



XXVII Comunicaciones Científicas y Tecnológicas

Orden Poster: CE-005 (ID: 2206)

Autor: Esquenazi, Eduardo Nicolas

Título: Estudio de Interacciones Huésped-Anfitrión en la Adsorción de Ácido Levulínico en Zeolitas Microporosas

Director: Zalazar, María Fernanda

Palabras clave: Zeolitas, Catálisis Heterogénea, Adsorción, Interacciones moleculares, densidad electrónica

Área de Beca: Cs. Naturales Y Exactas

Tipo Beca: Evc - Cin

Periodo: 01/09/2021 al 01/09/2022

Lugar de trabajo: Iquiba Nea - Inst. De Química Básica Y Aplicada Del Nordeste Argentino

Proyecto: (18V002) Modelado de reacciones catalíticas sobre materiales micro-mesoporosos en procesos químicos relevantes de interés industrial.

Resumen:

El ácido levulínico (AL) derivado de la biomasa es identificado como una de las principales plataformas químicas para la obtención de moléculas amigables para el ambiente y sustituto de productos derivados del petróleo, como la síntesis de ésteres de levulinato a partir de biomasa, mediante reacciones de esterificación. La necesidad de nuevos procesos y métodos más eficientes y a la vez sostenibles con el ambiente, plantea el uso de las zeolitas ácidas como catalizadores heterogéneos sólidos, para llevar a cabo la reacción. Aunque la cinética de esterificación en zeolitas se ha estudiado (involucra una primer etapa de adsorción de reactantes), pocos estudios han demostrado la estabilización de reactivos voluminosos dentro de la estructura aniónica. En este trabajo se estudia la adsorción de ácido levulínico en la superficie de la zeolita H-ZSM-5. Se busca identificar complejos adsorbidos y relacionar las energías involucradas en el proceso con las interacciones catalizador-especie reactiva.

La zeolita H-ZSM-5 presenta canales rectos y en zigzag que van desde 0,51 nm hasta 0,56 nm de diámetro. Se tomó la estructura cristalina del catalizador HZSM-5 de la base de datos de zeolitas, el recorte formado por 46 átomos T(Si,Al) se saturó con átomos de hidrógeno para evitar enlaces colgantes, para generar el sitio ácido se reemplazó un átomo de Si por Al. La composición total es $H_{48}O_{67}Si_{45}Al(OH)$, y el sitio activo se ubica en la intersección del canal. Las optimizaciones geométricas y cálculo de frecuencia a nivel M06-2X/6-31G(d) se realizaron empleando el programa Gaussian 16. El análisis topológico de la densidad electrónica se realizó en el contexto de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, QTAIM. Las densidades electrónicas se obtuvieron a nivel M06-2X/6-31++G(d,p).

Se estudiaron varios modos de adsorción del AL con la zeolita, la adsorción más favorable se da por interacción del oxígeno carbonílico del grupo carboxílico con sitio ácido de Bronsted de la Zeolita (Hz) y a su vez a través del hidrógeno hidroxílico con el oxígeno adyacente (Oz1) de la zeolita formando el complejo adsorbido [Ads_AL(C=O)]. La energía de adsorción a nivel M06-2X/6-31G(D) arroja valor de -138,62 kJ/mol. En el análisis de los puntos críticos de la estructura más estable del complejo adsorbido pueden notarse dos interacciones principales con el sitio activo del catalizador, ellas son del tipo $C=O \cdots H_z$ y $O-H \cdots Oz_1$ y representan un 73,70% del total de la densidad asociado a las interacciones adsorbato-catalizador. En este caso ambas interacciones presentan carácter covalente ($H(r) < 0$). El adsorbato también presenta interacciones en otros sitios con el catalizador, a través de su cadena carbonada. En particular presenta 7 interacciones del tipo $Cx-H \cdots Oz$, 1 interacción del tipo $O \cdots Oz$ y 3 interacciones del tipo $C=O \cdots Oz$. Todas ellas son interacciones muy débiles, las mismas se relacionan con el efecto de confinamiento y representan el 28,48% del total de densidad electrónica.

En conclusión, para el complejo adsorbido se encuentran dos interacciones principales relacionadas a la adsorción, donde tanto el grupo carbonilo como hidroxilo del AL interaccionan con los sitios ácido y básico del catalizador, y las interacciones de la cadena están involucradas en el efecto confinamiento, pero éstas solo contribuyen a disminuir la energía del complejo en un 28,48%.