



**Congreso Argentino de Fisicoquímica y
Química Inorgánica - La Plata 2021**



XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

DIVERSIDAD CATALÍTICA EN ZEOLITAS: INFLUENCIA DEL EFECTO DE CONFINAMIENTO EN LA ADSORCIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO Y SU RELACIÓN CON LAS CARACTERÍSTICAS TOPOLÓGICAS DEL CATALIZADOR

Romero Ojeda, Gonzalo D; Gomes, Glaucio; Peruchena, Nélide M. y Zalazar, María F

Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP), Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA, CONICET-UNNE), Av. Libertad 5460 (3400). Corrientes, Argentina. mfzalazar@conicet.gov.ar

En virtud de la presencia de microporos, las zeolitas presentan una elevada complejidad debido al efecto de confinamiento. La combinación entre el tamaño de los espacios confinados y la fuerza ácida de estos sólidos, determinan su actividad catalítica. En las reacciones de esterificación catalizadas por zeolitas se presenta la adsorción de ácidos carboxílicos como un paso relevante en el mecanismo¹. El objetivo de este trabajo es estudiar, desde el punto de vista de la distribución electrónica, el efecto de confinamiento sobre la adsorción de ácido acético (como molécula modelo de ácidos grasos libres) en las zeolitas H-ZSM-5, H-Beta, H-MOR y H-Y -considerando sus diferencias en relación a tamaño de poro, cavidad y estructura tridimensional- e inferir su contribución a la actividad catalítica. La estructura de los catalizadores se representó con un modelo de agregado 46T (T=Si,Al) para H-ZSM-5, 52T para H-Beta, 70T para H-MOR y 84T para H-Y. Los cálculos se realizaron con los programas Gaussian09 y AIMAll a nivel M06-2X/6-31++G(d,p)//M06-2X/6-31G(d). Se hallaron las estructuras más estables para la adsorción de ácido acético sobre el sitio ácido de Brønsted de cada uno de los modelos zeolíticos (Fig. 1). Se cuantificaron y discriminaron las interacciones debidas a la adsorción y al confinamiento (Fig. 2). Los resultados revelaron para ambos modos de adsorción de ácido acético (adsorción por carbonilo e hidroxilo sobre el sitio ácido) que en zeolitas monodimensionales (H-MOR) y aquellas tridimensionales con cavidades pequeñas (H-ZSM-5) la estructura de la zeolita permite una ubicación de la molécula huésped que favorece la presencia de una mayor cantidad de interacciones débiles adsorbato-catalizador, representando el 32.3% y 34.7% respectivamente del total de la densidad electrónica, por lo que su contribución a la energía de adsorción es importante y favorecen una mayor estabilidad del complejo adsorbido en relación a los otros modelos estudiados. En conclusión, el efecto de confinamiento en zeolitas juega un rol crucial y está relacionado con la estructura mono, di y tridimensional del catalizador que permite estabilizar al ácido acético en su interior.

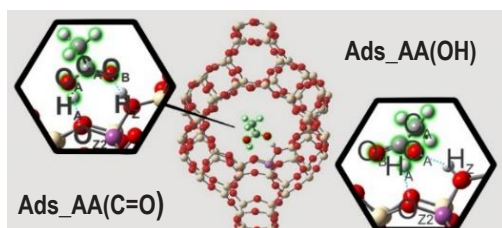


Fig. 1. Diferentes modos de adsorción de ácido acético en la cavidad de la zeolita H-Y (poro grande, cavidades de 0,74 nm x 0,74 nm).

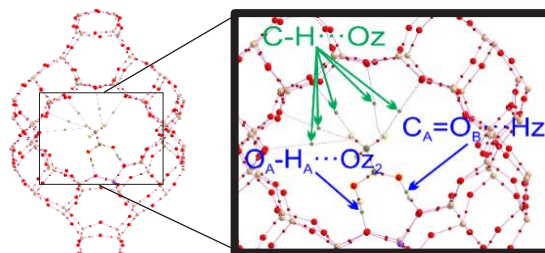


Fig. 2 Grafo molecular de la densidad electrónica $\rho(r)$ para el complejo Ads_AA(C=O).

1. Gomes, G.J.; Zalazar, M. F.; Lindino, C. A.; Scremin, F. R., Bittencourt, P. R.; Budke Costa, M.; Peruchena, N. M. *Microporous and mesoporous materials*. **2017**, *252*, 17-28