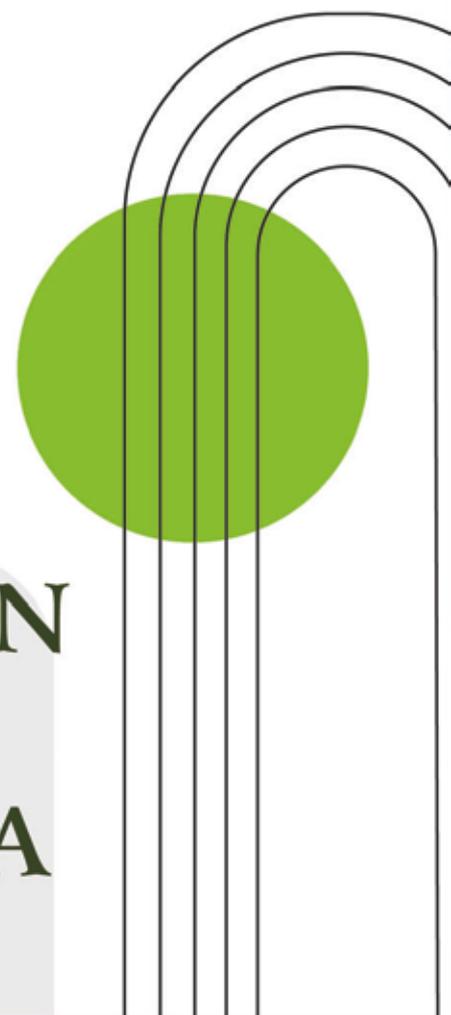




INVESTIGACIONES EN FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA



INVESTIGACIONES EN FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA

ISSN:1853-6662

Número 10

Diciembre de 2024

PROPIEDAD:

Esta publicación es propiedad del Consejo de Decanos de Ingeniería del NOA (CODINOA)

PUBLICACIÓN Y COMPAGINACIÓN:

Secretaría de Investigación y Posgrado -
Editorial Científica Universitaria - Universidad
Nacional de Catamarca - Av. Belgrano N° 300
Edif. Pab. Variante I - 2do. Piso - Predio
Universitario. C. P. 4700 - San Fernando del
Valle de Catamarca - Catamarca - República
Argentina.

DISEÑO Y DIAGRAMACIÓN:

María Noelia Ariza (Editorial Científica Universitaria)
Juan José Salas (Editorial Científica Universitaria)
Guillermo Blanco

AUTORIDADES DE CODINOA

Facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas - Universidad Nacional de Catamarca

Ingeniero Agrimensor Carlos Humberto Savio

Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de Jujuy

Ingeniero Informático Luis Alejandro Vargas

Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de Salta

Ingeniero en Construcciones Héctor Raúl Casado

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnologías - Universidad Nacional de Santiago del Estero

Ingeniero Vial Pedro Juvenal Basualdo

Facultad de Agronomía y Agroindustrias - Universidad Nacional de Santiago del Estero

Doctora Ingeniera en Industrias Agrícolas y Alimentarias Myriam Elizabeth Villarreal

Facultad de Ciencias Forestales - Universidad Nacional de Santiago del Estero

Doctor Ingeniero en Industrias Forestales Juan Carlos Medina

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología - Universidad Nacional de Tucumán

Doctor Ingeniero Electricista Miguel Ángel Cabrera

COMITÉ EDITORIAL

EDITOR RESPONSABLE:

Martha Susana Cañas

ASISTENTES DE EDICIÓN:

Paola Inés Beltramini
María Isabel Korzeniewski
Ivanna Maricruz Lazarte
Andreana Sergo Cañas

COMITÉ CIENTÍFICO EVALUADOR

Alvis Rojas, Hernán Luis
Aramburu, Víctor Miguel
Aranda, Marcos Darío
Arrua, Eva Carolina
Auvieux, Nicolás Guillermo
Barrera, María Alejandra
Barrionuevo, Omar T.
Beltramini, Paola Inés
Benac, María José
Bevacqua, Cristian Ignacio
Blundo, Cecilia
Cadena, Carlos Alberto
Cañas, Martha Susana
Carabús, Olga Nélica
Cavallo, María José
Carnevale, Matías Emanuel
Cheeín de Auat, Nori
Cisternas, Miriam Ysabel
Comelli, Nieves Carolina
Del Prado, Ana
Diez, Patricia Alejandra
Doria, María Vanesa
Falagüerra, Tomás
Fidelis Marinho, Claudia
Flores, Carola Victoria
Fuentes, Ana Silvana
Furque, Gabriela
Gallina, Sergio Hilario
Gallo, Humberto Gabriel
Giuliano Raimondi, Gabriela María del Carmen
Giunta, Sandra Adriana
Gómez, José Ismael
Gómez, Sofía Gabriela
Gómez Kamenopolsky, Patricia Elizabeth
Gómez López, María de los Ángeles
Guillén, Federico Nicolás
Gutiérrez Cacciabue, Dolores
Hernández, Juan Martín
Herrera, Carlos Gabriel Rosa
Herrera, Walter Edgardo
Korzeniewski, María Isabel
Lazarte, Ivanna Maricruz
Ledesma, Ana Estela
Lencina, Agustina Inés
Lobo, Ada Patricia
Lobo Maza, Flavia Emilia
López, Gloria del Valle
Luque, Víctor Hugo del Valle
Machin Ferrero, Lucas Maximiliano
Manzano, Eduardo R.
Medina, Liliana Mabel
Montivero, Marcela Elizabeth
Navarro, Silvia Inés del Valle
Nieva, Nancy Eugenia
Nieva, Enrique Nicolás
Ocampo, Alejandra Irupé
Orce, Ingrid Georgina
Ortiz, Erlinda del Valle
Pajot, Hipólito
Paz Zanini, Verónica Irene
Podazza, Griselda
Pérez, Hugo Alejandro
Pucheta, Julián Antonio
Quiroga, Viviana del Valle
Ramos, Ramón Julio Argentino
Rodríguez, María Rosa
Rodríguez, Sergio Antonio
Salas, Liliana Beatriz
Saluzzo, Luciana
Salvador, Ricardo Pablo
Santapaola, Julia Eleonora
Serra, Malvina
Tálamo, Esteban
Torres, Fernando
Trillo, Cecilia
Vilallonga, Gabriel Domingo
Zapata, María Cecilia
Zutara, María Silvana

INDICE

AMBIENTE

Análisis de cloratos en aguas de riego, del departamento Banda, Santiago del Estero Ramos, Martín E.; Acosta, Carina A.; González Crevillén, Agustín	15
Comparación de la huella de carbono del biometano bovino y el gas natural en la movilidad de pasajeros. Una perspectiva ambiental Almaraz, Agustín; Ferraro, Santiago; Machin Ferrero, Lucas M.; Mele, Fernando D.	23
Comprender las características sonoras de entornos rurales y urbanos: un enfoque bioacústico en las Yungas tucumanas Díaz, Walter; Gomez Marigliano, Ana; Vázquez, Juan.; Corrales Chahar, Fernanda	33
Diseño óptimo de cadenas de suministros de biometano. Caso de estudio provincial (Tucumán) Ferraro, Santiago; Almaraz, Agustín; Machin Ferrero, Lucas M.; Mele, Fernando D.	41
Estimación de la huella hídrica de una cervecería artesanal de la ciudad de Salta: hacia un uso eficiente del agua Mainardi-Remis, Juan M.; Murillo, María A.; Gutiérrez-Cacciabue, Dolores	53
La huella hídrica como indicador de sustentabilidad de un proceso de obtención de carbonato de litio (Li₂CO₃) de salmueras: un estudio preliminar Maccario-Massino, María E.; Gutiérrez, Juan P.; Gutiérrez-Cacciabue, Dolores	65
Nidos de hormigas cortadoras (Formicidae: Myrmicinae) en remanentes de bosque en el centro oeste de Santiago del Estero Hurtado-Ferraté, Sara M.; Monmany Garzia, Ana C.; Gómez, Deborah M.; Garavaglia, Agustina L.; Mancilla Trejo, María A.; Fuster, Andrea	75
Tratamiento de láminas delgadas de polietileno con diferentes agentes de degradación Alonso, María S.; Madregal, Sergio O.; Burgos, Lía M.; Escalier, Víctor I.; Viturro, Carmen I.	85
CIENCIAS BÁSICAS DE INGENIERÍA	
Análisis y simulación de un modelo matemático simple de neurona Camazano, María I.; Gramajo, María E.; Real, Silvina C.; Saavedra Fresia, Cecilia E.; Lucianna, Facundo A.	95

Definición de la altura de operación para el secado de soja en lecho fluidizado cónico tridimensional
Salcedo, Gustavo A.; Tarifa, Enrique E.; Lescano, Lara V.; Juárez, Inés A.; Coronel, Eve L.103

Fluidodinámica del lecho fluidizado cónico tridimensional con soja en función de la temperatura y la humedad

Salcedo, Gustavo A.; Tarifa, Enrique E.; Lescano, Lara V.; Tkachuk, Vladimiro N.; Coronel, Eve L.111

Respuesta de la membrana lipídica de diferente composición y estado de fase a poliaminas de plantas

Arias, Juan M.; Disalvo, Edgardo A.; Pérez, Hugo A.119

CIENCIAS DE LA TIERRA

Aspectos relevantes hidrológicos en un año húmedo del río Salado en la provincia de Santiago del Estero

Olmos, Luis; Prieto Villarroya, Jorge; Darelli, Matías; López, Mauricio; Pilán, María129

Caracterización de las sequías en la provincia de Tucumán

Comba, Anibal141

Caracterización de materia orgánica natural en un río serrano de Córdoba y su relevancia en el proceso de potabilización

Medina, Analía; Ledesma, Ana; Herrera, Elisa; León, José151

Caracterización del departamento Pomán mediante teledetección: herramientas de planificación territorial y desarrollo sostenible

Serra, Malvina; Carrizo, Ramón A.; Castro, Félix A.; Lamas, Cinthia A.; Savio, Marcelo E.; Ortiz, Erlinda del V.; Montivero, Marcela E.159

Estimación del flujo subterráneo transversal proveniente del faldeo occidental de la Sierra de Ambato, Salar de Pipanaco, Catamarca

Tálamo, Esteban167

Estudio de erosión y sedimentación en el río de las Vueltas para optimización del diseño de obras de aprovechamiento hidroeléctrico

Farias, Héctor D.; Prieto Villarroya, Jorge; Álvarez, Juan; Reuter, Alfredo173

Procesamiento interferométrico de productos de franja ancha del sensor Sentinel-1

Gutiérrez, Carlos A.; Balbarani, Sebastian; Goldar, Eduardo.183

COMPUTACIÓN E INFORMÁTICA

Implementación de un repositorio digital mediante DSpace como sistema web para la gestión del conocimiento

Scaglione, Sebastian I.; Lopez Gustavo; Rios, Miriam193

FORESTAL, AGRONOMÍA Y ALIMENTOS

Análisis de protocolos de extracción de ADN para detectar eventos transgénicos en alfalfa (Medicago sativa L.)

Paz, Florencia A.; Parellada, Eduardo A.; Cornacchione, Mónica V.; Palma, Gustavo A.; Coria, María S. ...
.....211

Calidad microbiológica de leche y leche de cabra cruda y pasteurizada de productores locales en la provincia de Jujuy

Zutara, María S.; Morales, Julieta; Maita, Pablo S.; Giunta, Sandra A.; Luna Pizarro, Patricia223

Comparación de variables de crecimiento de tres biotipos de Amaranthus hybridus L. en Santiago del Estero

Torres, Valeria S.; Olivera, Nair A.; Ochoa, María del C.; Grimaldi, Pablo A.; Céspedes, Fernando N. ..231

Diversidad y etnobotánica de plantas parásitas en la flora de Santiago del Estero, Argentina

Palacio, Manuel O.; Roger, Enrique241

Efecto del tipo de corte y radiación UV-C sobre compuestos con actividad antioxidante de zanahorias de la variedad Chantenay

Gutiérrez, Diego R., Ruiz, Silvana, Benites, Federico, Rodríguez, Silvia del C.255

Exploración del uso de extractos de Vachellia aroma de Santiago del Estero. Evaluación de su potencial farmacológico

Paez, Kemuel P.; Carreras, Rocío; Sueiro, Erika Y.; Alcaide, Mercedes; Castelli, Victoria; López, Silvia N.; Hollmann, Axel; Cutró, Andrea C.263

Identificación de cepas nativas de Trichoderma spp. asociadas a suelos forestales de Neltuma alba en Santiago del Estero

Godoy, Andrea S.; Ledesma, Dominga V.; Coria, María S.; Ewens, Mauricio; Garnica, Carla M.; Parra, María V.275

Preferencias y posibles formas de consumo del zapallo anco elaborado como vegetal mínimamente procesado

Benites, Julio F.; Gutiérrez, Diego R.; Rodríguez, Silvia del C.283

Relevamiento de artrópodos en nuevas variedades de algodón (*Gossypium hirsutum*), en Santiago del Estero, campaña 2021/22

Maldonado, Cristian G.; Ceraolo, Agustin; Lozano Coronel, Anabell A.291

Utilización de polímeros naturales para el diseño de biopelículas en bioempaque

Chaves Vilardi, Consuelo; Hero, Johan S.; Sineli, Pedro E.; Morales, Andrés H.; Romero, Cintia M.299

GESTIÓN DE LA EDUCACIÓN EN INGENIERÍA

Aplicación pedagógica del Chat GPT en el aula de Inglés para Ingenierías

Gómez, Sofía G.; Gordillo, Eugenia G.; Coronel, Rafael E.311

Competencias docentes autopercebidas y las implicancias en una planificación de formación continua del docente

Reyes, Elsa; José, Gustavo A.; Auvieux, Nicolás G.; Soria, Marcos E.G.; Torres Auad, Lía F.319

El uso de Google Docs para informes de campo agronómicos grupales

Ianna, Nadia J.; Brunás, Ana M.; Viale, Sixto R.329

Estrategia didáctica innovadora para la resolución de problemas en Ingeniería Industrial

Ríos, Miriam E.1; Scaglione, Sebastián I.1; González Paz, Sabrina E.1; López, Laura A.1; López, Gustavo J.1339

Implementación del software libre Octave en la enseñanza de Cálculo Numérico

Salcedo, Gustavo A.; Chaillou, Lucrecia L.349

Interpretación geométrica de autovalores y autovectores utilizando software de geometría dinámica

Carabús, Paola A.; Herrera, Carlos G.359

INGENIERÍA, SOCIEDAD Y CULTURA

Diseño de microcápsulas de aceite esencial de citronela para su aplicación como biorepelente

Medina, Bernarda H.; Hero, Johan S.; Morales, Andrés H.; Rodríguez, Andrea P.; Romero, Cintia M. ..369

Metodología de relevamiento con LiDAR terrestre

Sandez, Daniel; Infante, Claudia; Del Cogliano, Daniel; Duro, Javier; Amalfi, Santiago; Gómez, Diego; Bernasconi, Federico; Alaniz, Belen; Moya, Luis381

TECNOLOGÍAS BÁSICAS Y APLICADAS

Análisis comparativo de heat pipe comerciales y de tubo de cobre relleno con agua, para calentar aire

Cattaneo, Carlos A.; Togo, Pablo S.; Villalba, Gustavo A.; Gómez Khairallah, Aníbal O.; BIASONI, Enrique M.; Larcher, Ledda I.391

Análisis y pronóstico de tendencia de anomalías para predicción de eventos climáticos severos del noroeste argentino: estudio del caso de Catamarca

Pucheta, Julián; Salas, Carlos; Herrera, Martín; Arrieta, Fernando; Laboret, Sergio; Patiño, Héctor D.; Rodríguez Rivero, Cristian399

Aproximación de niveles de energía para deposición de superficies modificadas. Un primer análisis

Pena-Ausar, Joaquín E.; Pinto, Oscar A.409

Cartografía a partir de drones

Carelli, Javier A.; Corral, Sandra M.; Canevaro, Sebastián; Durand, Jorge M.415

Comparación de simuladores para un proceso de captura de CO₂

Riveros Ale, César E.; Ale Ruiz, Elisa L.; Torres, Fabiana B.; Lezama, Juan R.; Gutiérrez, Juan P.423

Desarrollo de un elemento finito jerárquico para la evaluación de las características dinámicas de vigas laminadas

Nallim, Liz G.; Godoy, Lautaro; Oller, Sergio431

Desarrollo y evaluación de formulaciones farmacéuticas flotantes de ivermectina mediante impresión 3D

Briones Nieva, Cintía A.; Armentano, Estrella A.; Campos, Santiago N.; Marín, Aylén R.; Villegas, Mercedes; Romero, Analía I.; Cid, Alicia G.; Llanos, Claudia E.; Gonzo, Elio E.; Bermúdez, José M. ..443

Dimensionamiento de un intercambiador de calor bajo condiciones de incertidumbre

Martínez, Julieta; Domínguez, Orlando J.; Vega, Judith M.; Zamora, Silvia E.; Copa, Beatriz453

Diseño, implementación y caracterización de antenas microstrip en 915 MHz para aplicaciones IoT con tecnología LoRa

Morinigo, Pablo D.; Herrera, Walter; Arjona, Lucas M.459

Ensayos para utilizar PPP-Ar en la georreferenciación de parcelas rurales en Santiago del Estero

Goldar, Jose E.; Gerez, Gonzalo N.; Ayunta, Leonel E.; Gulotta, José L.; Corbalán, Sandra D.; Moya, Joel A.; Becker, Martin L.; Diaz, David E.469

Estudio comparativo de datos de radiación solar en San Fernando del Valle de Catamarca – Argentina	
Filippin, Francisco A.; Watkins, Marcelo E.; Ortega, Raúl G.	479
Estudio estructural de la molécula de osilodrostat empleando métodos de la química computacional	
Lopez, Marta F.; Medina Alarcón, Rodolfo A.; Thames Cantolla, Martín I.; Corregidor, Pablo F.	483
Estudio teórico de la adsorción de hidrógeno sobre catalizadores de un solo átomo (SAC) de Ni soportado en MgO	
Corregidor, Pablo F.; Ruggera, José F.; Ferullo, Ricardo M.; Pis Diez, Reinaldo	493
Hidrogeles termosensibles de formación in situ basados en poloxamer para liberación prolongada de fluconazol	
Campos, Santiago N.; Marín, Aylén R.; Briones Nieva, Cintia A.; Armentano, Estrella A.; Villegas, Mercedes; Romero, Analía I.; Cid, Alicia G.; Gonzo, Elio E.; Bermúdez, José M.	501
Identificación de parámetros de sistemas lineales a partir de mediciones de la respuesta al escalón	
Pucheta, Julián; Salas, Carlos; Herrera, Martín; Laboret, Sergio; Rodríguez Rivero, Cristian	509
Influencia de la esbeltez en las propiedades físicas de probetas cerámicas elaboradas con arcilla del departamento capital de Santiago del Estero	
Cattaneo, Carlos A.; Gomez Khairallah, Aníbal O.; Juarez Borrás, Lucas; Gallo, Rocio	519
Integración energética en una torre de destilación	
Domínguez, Orlando J.; Martínez, Julieta; Vega, Judith M.; Murgia, Viviana	527
Métodos ab initio aplicados a la reacción de acilación con cloruro de acetilo catalizada por zeolita H-ZSM-5	
Medina, Rodolfo A.; López, Marta F.; Corregidor, Pablo F.	535
Modelado y simulación del proceso de permeación de humedad en materiales biopoliméricos	
Saravia Rajal, Pablo; Bertuzzi, María A.	543
Unidad Didáctica para el aprendizaje de Estructuras de Control Secuencial en Ambientes Ubicuos con Realidad Aumentada	
Fernández-Reuter, Beatriz; Acosta, Denis; Álvarez, Margarita	553

Métodos ab initio aplicados a la reacción de acilación con cloruro de acetilo catalizada por zeolita H-ZSM-5

Medina, Rodolfo A.¹; López, Marta F.²; Corregidor, Pablo F.³

(1) Laboratorio de Estudios Computacionales (LabECom), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta (UNSa), Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
rodolfomedina1997@gmail.com

(2) Laboratorio de Estudios Computacionales (LabECom), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta (UNSa), Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI)
mlopez@ing.unsa.edu.ar

(3) Laboratorio de Estudios Computacionales (LabECom), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta (UNSa), Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
pablocorregidor@ing.unsa.edu.ar

RESUMEN

Se estudió la interacción entre la forma ácida de zeolita ZSM-5 y cloruro de acetilo, que permite generar un intermediario de tipo zeolita acetilada, utilizando métodos ab initio de cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Para ello, se empleó un modelo finito de clúster formado por 72 tetraedros, con la finalidad de simular la superficie de la zeolita. Se realizaron cálculos de optimización de geometría empleando el método ω B97XD/6-31G(d,p):AM1. A continuación, se simuló la adsorción de cloruro de acetilo sobre un centro ácido de Brønsted y su posterior transformación en un ion acetilo que permanece interactuando covalentemente con la superficie del catalizador. Posteriormente, se realizó la búsqueda de la geometría del respectivo estado de transición (TS) y se realizaron cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC) para corroborar la conexión entre las geometrías del complejo de adsorción (zeolita-cloruro de acetilo), el estado de transición (TS) y los productos (zeolita acetilada y HCl). Finalmente, se calcularon propiedades termodinámicas (ΔG° , ΔH° y ΔS°) y parámetros cinéticos (k , $\Delta^\ddagger G$, $\Delta^\ddagger H^\circ$, $\Delta^\ddagger S^\circ$ y E_{act}) asociados con el paso estudiado.

ABSTRACT

The interaction between the acid form of a ZSM-5 zeolite and acetyl chloride has been studied, allowing the generation of an acetylated zeolite intermediate by using ab initio methods based on Density Functional Theory (DFT). A cluster model of 72 tetrahedral units has been employed to simulate the zeolite's surface. Geometry optimization calculations have been implemented with the ω B97XD/6-31G(d,p):AM1 method. Following that, the adsorption of acetyl chloride has been simulated over a Brønsted acid center and its transformation into an acetyl ion that stays interacting covalently with the surface of the catalyst. Subsequently, the search for the respective transition state (TS) geometry has been realized. Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) calculations have been implemented to corroborate the connection between the geometries of the adsorption complex (zeolite-acetyl chloride), the transition state (TS), and the products (acetylated zeolite and HCl). Finally, the thermodynamic properties (ΔG° , ΔH° y ΔS°) and kinetics parameters (k , $\Delta^\ddagger G^\circ$, $\Delta^\ddagger H^\circ$, $\Delta^\ddagger S^\circ$ and E_{act}) have been calculated.

Palabras claves: DFT – zeolita – acilación – cloruro de acetilo

Keywords: DFT – zeolite – acylation – acetyl chloride

1. INTRODUCCIÓN

Desde que comenzó a incorporarse la catálisis a los procesos químicos industriales hace más de un siglo, se ha comprendido que el desarrollo eficiente de un proceso puede necesitar determinados requerimientos relacionados con el diseño de un catalizador. En particular, se reconoce desde hace tiempo que el uso de catalizadores sólidos es más conveniente frente a sus análogos moleculares (catalizadores homogéneos), ya que presentan una manipulación sencilla y pueden separarse de la mezcla de reacción empleando métodos físicos sencillos, los que permiten su recuperación y posterior reutilización (Mukhtar et al., 2022). De esta manera, los catalizadores heterogéneos simplifican el diseño de los procesos. Por otro lado, los catalizadores sólidos ofrecen ventajas adicionales, tales como buena estabilidad, baja toxicidad y la capacidad de resolver inconvenientes de incompatibilidad asociados con la solubilidad y funcionalidad (Weiha et al., 2018).

Dentro de este grupo se encuentran los materiales nanoporosos, los cuales surgen como catalizadores heterogéneos altamente activos, debido a sus elevadas superficies internas, las cuales permiten una elevada densidad de sitios con actividad catalítica (Kadja et al., 2022). Además, la presencia de nanoporos es responsable de la conocida selectividad de estos materiales favoreciendo la formación del producto deseado. Las reacciones catalíticas que ocurren en los materiales nanoporosos tienen una naturaleza compleja y fascinante que es difícil de comprender tanto desde el punto de vista experimental como teórico. En la última década, se han logrado avances significativos en la comprensión de la acción catalítica gracias a los grandes avances en los métodos de caracterización, empleando métodos operando, estudios cinéticos detallados y métodos de simulación molecular (Chen et al., 2021). Sin embargo, aún hoy sigue siendo un desafío formidable poder comprender la complejidad de los sólidos catalíticos en condiciones industriales relevantes (Van Speybroeck et al., 2023).

Las zeolitas, definidas como aluminosilicatos cristalinos y microporosos (poros < 2 nm), están compuestas por unidades de construcción primarias formadas por tetraedros TO_4 (donde T = Si, Al). La actividad catalítica de las zeolitas se origina por la presencia de sitios activos de dos

tipos: sitios ácidos de Brønsted y sitios ácidos de Lewis, de la cual los primeros son originados por la incorporación de aluminio en la red. Por otra parte, las zeolitas también muestran una elevada selectividad tanto al tamaño como a la forma de reactivos, productos y estados de transición, debido a la distribución uniforme y arquitectura bien definidas de microporos.

Las zeolitas han sido reportadas como catalizadores con excelentes propiedades en reacciones químicas que requieren de una catálisis ácida (Chizallet et al., 2023), entre ellas, las reacciones de transferencia de grupos acilos (Corregidor et al., 2020). Las reacciones de acilación son consideradas una importante herramienta de síntesis en la química orgánica, permitiendo la obtención de diferentes compuestos, tales como cetonas aromáticas. Para ello, el grupo de Corma y col. (1989) han propuesto que las reacciones de acilación catalizadas por zeolitas deben ocurrir mediante un mecanismo que involucra la formación de un intermediario zeolita acilada. Por otra parte, Kresnawahjuesa y col. (2004) han podido justificar la generación de un intermediario del tipo zeolita acetilada empleando técnicas experimentales como la desorción a temperatura programada, análisis termogravimétrico, FTIR y RMN- ^{13}C luego de adsorber vapores de diferentes agentes acilantes (ácido acético, anhídrido acético y cloruro de acetilo) sobre centros ácidos de una zeolita H-ZSM-5.

Se han realizado diversas especulaciones sobre el posible mecanismo de reacción que involucra la generación del intermediario zeolita acetilada a partir de la interacción de agentes acilantes y una zeolita H-ZSM-5. En el presente trabajo, nos proponemos estudiar la interacción entre cloruro de acetilo y zeolita H-ZSM-5 empleando métodos ab initio de cálculos, basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Estos métodos nos permitirán dilucidar la ruptura y formación de enlaces, que ocurren tras la reacción del cloruro de acetilo con un sitio ácido de Brønsted de la superficie del catalizador, permitiendo generar un intermediario zeolita acetilada. Finalmente, se reportan los parámetros cinéticos y termodinámicos asociados con el paso de reacción estudiado, y se lo compara con un estudio previo, en donde se utilizó ácido acético como agente acilante.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Selección del clúster de zeolita ZSM-5

De manera similar al trabajo de Medina y col. (2022), se utilizó un modelo de clúster 72T obtenido a partir de recortes realizados en la estructura de una zeolita ZSM-5 tomada de la base de datos IZA (Baerlocher, 2007). Se añadieron átomos de hidrógeno en los extremos con la finalidad de evitar un excedente de carga electrónica, y se colocó un átomo de Al en el sitio cristalográfico T12 con el objetivo de modelar el sitio ácido de Brønsted (Wang, 2021).

2.2. Optimización de geometría y cálculo de frecuencias vibracionales

Dentro del clúster seleccionado, se consideró un fragmento de 22 tetraedros (22T) para representar el sitio activo de la zeolita. Esto se realizó con la finalidad de implementar la metodología ONIOM del paquete computacional Gaussian 16 (Frisch, 2016), el cual consiste en realizar una subdivisión “imaginaria”, es decir, no involucra cambios energéticos en la estructura molecular, con el fin de poder aplicar conjuntamente metodologías de distinto costo computacional, manteniendo un elevado nivel de precisión sobre aquel fragmento del sistema que sea de especial interés. Para ello, el clúster 72T se dividió en 2 capas: 1) capa alta, formada por los átomos del fragmento 22T y 2) capa baja, que incluye los otros átomos del clúster 72T más externos, cuyas coordenadas atómicas permanecen congeladas en sus valores iniciales. El estudio de las estructuras en donde el cloruro de acetilo interactúa con el clúster 72T se realizó incluyendo a esta última dentro de la capa alta.

De esa manera, la capa alta se modeló empleando DFT, con el funcional ω B97XD y el conjunto de bases 6-31G(d,p); es decir, una metodología de elevado costo computacional. Por otra parte, la capa baja se estudió empleando un método semiempírico de cálculo (AM1), de bajo costo computacional. En adelante, esta metodología será mencionada como ω B97XD/6-31G(d,p):AM1.

2.3. Búsqueda de la geometría del estado de transición (TS)

Para encontrar la geometría correspondiente al punto de ensilladura en la superficie de energía potencial (es decir, el Estado de Transición) se recurrió a una búsqueda manual, basado en el

conocimiento previo para la interacción entre el mismo clúster de zeolita y ácido acético (Medina et al., 2022). Inicialmente, las posibles estructuras del TS se modelaron con un nivel AM1 de cálculo, inspeccionando los autovalores de la matriz hessiana hasta encontrar una geometría que presente una frecuencia negativa, confirmando así que se trata de un punto de ensilladura de primer orden. Posteriormente, se realizaron cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC) (explicado en la siguiente sección) y la estructura del TS se optimizó mediante el método ω B97XD/6-31G(d,p):AM1.

2.4. Cálculos de coordenada intrínseca de reacción (IRC)

Una vez encontrada la estructura del TS, se realizaron cálculos de Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC), los cuales consisten en descender a ambos lados en la superficie de energía potencial (tomando a la geometría del TS como punto de partida) hasta llegar a los mínimos, correspondientes a las estructuras de los complejos reactivo CR (cloruro de acetilo + clúster 72T) y complejo producto CP (cloruro de hidrógeno + zeolita acetilada). Debido a que los cálculos IRC demandan un elevado costo computacional, los mismos se realizaron empelando el método semiempírico AM1. De este modo, se logra trazar un camino de reacción para el paso en cuestión. Posteriormente, las estructuras del complejo reactivo (CR) y complejo producto (CP) se optimizaron a un mayor nivel de cálculo (ω B97XD/6-31G(d,p):AM1).

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Optimización del clúster de zeolita ZSM-5

En la Fig. 1 se observa la estructura optimizada para el clúster 72T, en donde el color de las esferas rojas, grises, blancas, y rosas corresponden a átomos de Oxígeno, Silicio, Hidrógeno y Aluminio, respectivamente. Además, el modelo de bolas pertenece a la capa alta; mientras que el modelo de varillas a la capa baja. Se puede observar también el sitio ácido de Brønsted dentro de la cavidad, en el sitio donde se colocó el átomo de Aluminio.

En la Tabla 1 se presentan los valores de energía electrónica calculados.

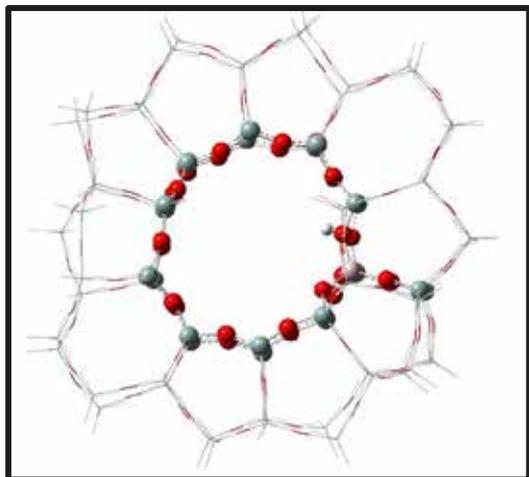


Figura 1. Clúster 72T optimizado a nivel ONIOM (ω B97XD/6-31G(d,p):AM1).

3.2. Optimización y cálculos de frecuencias vibracionales del estado de transición (TS)

En la Fig. 2 se observa la geometría del TS optimizada por metodología ONIOM, en donde se muestra el modelo de clúster 72T empleado (Fig. 1) y en cuyo interior se encuentra el cloruro de acetilo reaccionando con el sitio ácido de Brønsted.

En la Tabla 2 se muestran los valores de energía electrónica.

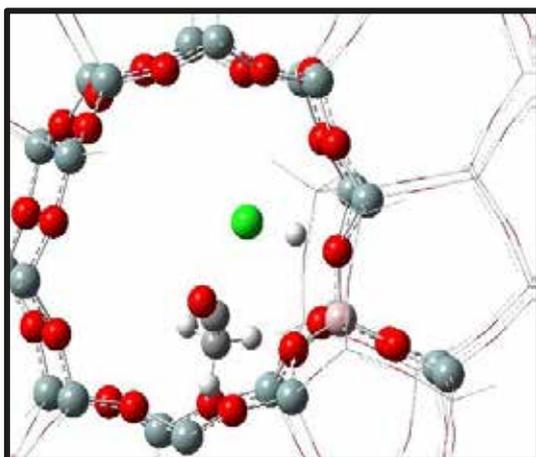


Figura 2. Estado de transición (TS) para la reacción entre el cloruro de acetilo (donde la esfera verde corresponde a un átomo de Cloro) y el clúster 72T optimizado a nivel ONIOM (ω B97XD/6-31G(d,p):AM1).

Tabla 1. Energía electrónica para el clúster 72T y para el TS (cloruro de acetilo + clúster 72T).

Estructura	Método	Energía (kcal/mol)
Clúster 72T	ONIOM (ω B97XD/6-31G(d,p):AM1)	-5170666,70
TS	ONIOM (ω B97XD/6-31G(d,p):AM1)	-5555574,38

Las energías obtenidas en estos cálculos de optimización son elevadas debido a que las mismas incluyen las energías internas y de movimiento (traslación, rotación y vibración), además de las energías de atracción y repulsión de cada especie atómica que integra todo el sistema en estudio.

3.3. Cálculos IRC

En la Fig. 3 se presentan los resultados para el cálculo IRC, en donde se muestra una curva de coordenada de reacción con un total de 180 pasos. Cada paso corresponde a una geometría, en donde por ejemplo el paso de color rojo pertenece a la geometría del TS encontrado (Fig. 2). Por otra parte, en la Tabla 2 se detallan las variaciones en las longitudes de enlaces y distancias entre los átomos involucrados (cada 20 pasos), cuyas referencias se presentan en la Fig. 4.

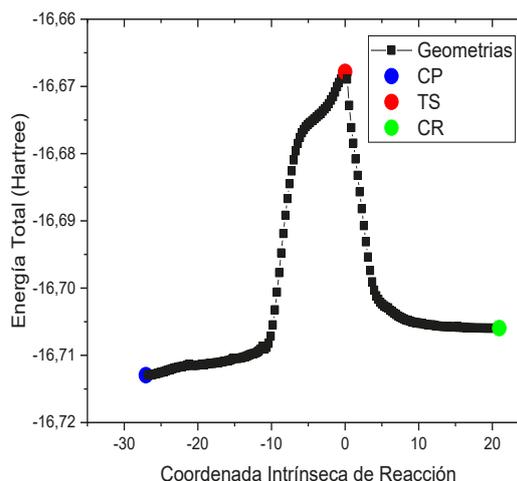


Figura 3. Curva IRC para la reacción entre el cloruro de acetilo y el clúster 72T de zeolita H-ZSM-5. El TS corresponde al punto 101.

Tabla 2. Distancias (Å) entre átomos del cloruro de acetilo y el clúster 72T.

Paso	Long. enlace O1H	Long. enlace CO-Cl	Long. enlace Cl-H	Long. enlace C1-O2
1	1,003	1,796	2,105	3,190
20	1,004	1,796	2,094	3,081
40	1,007	1,800	2,078	2,910
60	1,009	1,810	1,955	2,652
79	1,476	2,421	1,452	2,397
100	1,964	2,879	1,319	2,022
120	2,009	3,199	1,305	1,457
140	2,066	3,427	1,303	1,439
160	2,061	3,629	1,303	1,435
180	2,070	3,797	1,309	1,430

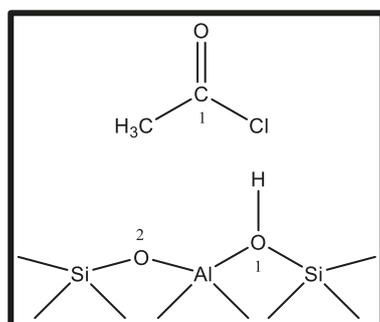


Figura 4. Numeración de los átomos mencionados en la Tabla 3.

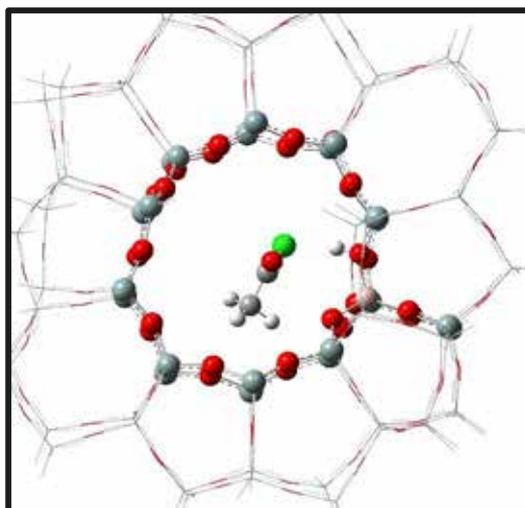
De la Tabla 2 se puede observar que la longitud de enlace O1H (Fig. 4) de la zeolita incrementa a medida que el átomo de Cloro se disocia del C1 (del cloruro de acetilo) y se va acercando al Hidrógeno unido al O1 perteneciente a la zeolita. Como resultado, se obtiene una molécula de cloruro de hidrógeno y el ion acetilo. Este último se acerca al O2 de la zeolita hasta formar un enlace y culminar en la formación del intermediario zeolita acetilada.

3.4. Geometrías optimizadas del complejo reactivo y complejo producto

A partir de los resultados obtenidos para la curva IRC, se seleccionaron los pasos correspondientes al CP y CR de la Fig. 3 (el azul y el verde, respectivamente) y se optimizaron a nivel ω B97XD/6-31G(d,p):AM1. Los resultados se detallan en las Figs. 5 y 6.

3.5. Propiedades termodinámicas y parámetros cinéticos

La determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos se realizó aplicando la metodología previamente reportada (Medina et al., 2023); es decir, utilizando los valores de energía electrónica total (ϵ_0) junto a la corrección térmica para la energía libre de Gibbs (G_{corr}) (Ochtersky, 2000). Los valores de ΔG° , ΔH° y ΔS° se presentan en la Tabla 4, en donde se lo comparó

Figura 5. Complejo reactivo (cloruro de acetilo + clúster 72T) optimizado a nivel ONIOM (ω B97XD/6-31G(d,p):AM1).

En la Tabla 3 se presentan los valores de energías electrónicas obtenidos para los cálculos de optimización del complejo reactivo, TS y complejo producto.

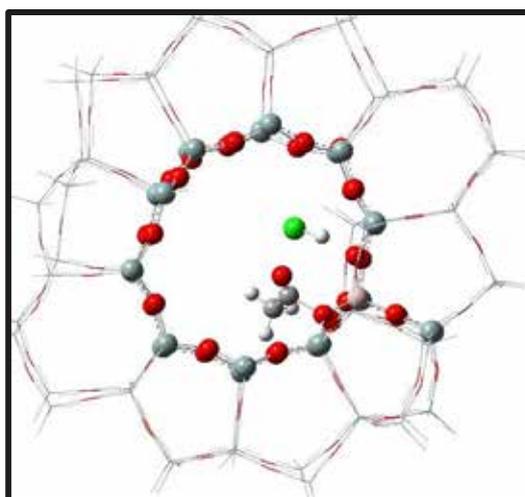
Figura 6. Complejo producto (clúster 72T acetilado + cloruro de hidrógeno) optimizado a nivel ONIOM (ω B97XD/6-31G(d,p):AM1).

Tabla 3. Energía electrónica para el complejo reactivo, TS y complejo producto.

Estructura	Método	Energía (kcal/mol)
Complejo reactivo	ONIOM (ωB97XD/6-31G(d,p):AM1)	-5555584,60
Estado de Transición	ONIOM (ωB97XD/6-31G(d,p):AM1)	-5555574,38
Complejo producto	ONIOM (ωB97XD/6-31G(d,p):AM1)	-5555580,41

Tabla 4. Parámetros termodinámicos para el cloruro de acetilo y el ácido acético (kcal/mol)

	Cloruro de Acetilo	Ácido Acético
ΔG°	3,75	17,40
ΔH°	2,46	18,46
ΔS°	-0,00432	0,00357

con los obtenidos para el ácido acético (Medina et al., 2022).

Por otra parte, se calcularon las variaciones para la energía libre de Gibbs de activación ($\Delta^\ddagger G^\circ$) y la entalpía de activación ($\Delta^\ddagger H^\circ$), de acuerdo a las Ecuaciones (1) y (2). En la Tabla 6 se presentan los resultados obtenidos.

$$\Delta^\ddagger G^\circ = (\epsilon_0 + G_{corr})_{TS} - (\epsilon_0 + G_{corr})_{CR} \quad (1)$$

$$\Delta^\ddagger H^\circ = (\epsilon_0 + H_{corr})_{TS} - (\epsilon_0 + H_{corr})_{CP} \quad (2)$$

El valor de la barrera energética ($\Delta^\ddagger G^\circ$) necesaria para pasar del complejo reactivo al estado de máxima energía (estado de transición) es de 8,23 kcal/mol; mientras que el valor de $\Delta^\ddagger H^\circ$ es de 6,06 kcal/mol. De esta manera, estos valores se obtienen a partir del mecanismo microscópico para la reacción en estudio.

Para el cálculo de la constante cinética se utilizó la ecuación de Eyring (Vos, 2001-2003), expresada mediante la Ecuación (3).

$$k = \frac{k_b T}{h c^\circ} e^{\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}} \quad (3)$$

Donde k es la constante cinética en s^{-1} , k_b es la constante de Boltzmann ($3,299 \cdot 10^{-27}$ kcal/K), T es la temperatura absoluta (se trabajó a 298K), h es la constante de Planck ($1,584 \cdot 10^{-37}$ kcal*s), c° es la concentración en estado estándar (1 mol/L) y R es la constante universal de los gases (0,00198 kcal/mol*K).

Por otro lado, la energía de activación (E_{act}) relacionada con un comportamiento

macroscópico, se calculó a partir de la entalpía de activación $\Delta^\ddagger H^\circ$ según la Ecuación (4).

$$E_{act} = \Delta^\ddagger H^\circ + 2RT \quad (4)$$

También se determinó la entropía de activación $\Delta^\ddagger S^\circ$ despejando en la Ecuación (5).

$$\Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger H^\circ - T\Delta^\ddagger S^\circ \quad (5)$$

Se compararon los resultados para la acilación con cloruro de acetilo con aquellos obtenidos para el ácido acético (Medina et al., 2022). Estos se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros cinéticos para el cloruro de acetilo y el ácido acético.

	Cloruro de Acetilo	Ácido Acético
k (s^{-1})	$5,71 \cdot 10^6$	0,003
E_{act} (kcal/mol)	7,25	19,60
$\Delta^\ddagger G^\circ$ (kcal/mol)	8,23	20,44
$\Delta^\ddagger H^\circ$ (kcal/mol)	6,06	19,26
$\Delta^\ddagger S^\circ$ (cal/mol)	-3,97	-0,00397

Se puede observar que los resultados concuerdan con lo esperado, ya que el cloruro de acetilo es un mejor agente acilante que el ácido acético, puesto que tiende a dar reacciones de sustitución nucleofílica del acilo más rápidamente que este último. En parte, este comportamiento puede atribuirse a la mayor electrofilia del carbono carbonílico (cloruro de acetilo) y a que se genera un anión cloruro (grupo saliente), el cual según lo observado en el cálculo IRC, se mantiene estable durante un breve período de tiempo antes de unirse al protón ácido del clúster; a diferencia del comportamiento para el ácido acético, en el cual se genera un ion OH^- , cuyo comportamiento como grupo saliente no es tan bueno, ya que se trata de una base más fuerte.

De este modo, se logró poner en evidencia la preferencia por el cloruro de acetilo, en vez del ácido acético como agente acilante a nivel industrial. Sin embargo, esto es a la vez un inconveniente porque como producto secundario se genera cloruro de hidrógeno, el cual es nocivo para el medio ambiente. Por lo tanto, cada vez más investigadores están estudiando alternativas más "verdes" en lo que respecta a reacciones de acilación (Gutiérrez-Rubio et al., 2021).

4. CONCLUSIONES

Se pudo proponer el mecanismo de reacción que permitió llegar al producto del paso estudiado, el

intermediario zeolita acetilada, partiendo de cloruro de acetilo como agente acilante. Aunque el empleo de cloruro de acetilo conlleva ciertos riesgos, como la generación de cloruro de hidrógeno como producto secundario, en este trabajo se hizo énfasis en su versatilidad como agente acilante en reacciones catalizadas por zeolita H-ZSM-5, en comparación con el ácido acético.

Se logró proponer el reordenamiento atómico y seguir el curso de la reacción hasta llegar al producto deseado. En particular, se observa la ruptura de los enlaces entre el protón de la zeolita y C-Cl del agente acilante. Por otro lado, se generan los enlaces H-Cl y O-C entre el clúster y el incipiente catión acetilo.

De esta manera, se demuestra de esta manera la eficiencia de los métodos computacionales para predecir parámetros cinéticos y termodinámicos que, respaldados con los resultados experimentales, proporcionan información valiosa sobre los sistemas químicos de interés.

Se propone seguir estudiando dicho catalizador utilizando otros agentes acilantes que permitan complementar los resultados obtenidos hasta ahora, con el fin de conseguir aquel que propicie una producción de compuestos acilados más efectiva y amigable con el medio ambiente.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta (CIUNSa) por el apoyo brindado mediante el subsidio correspondiente del Proyecto tipo A N° 2717/0, que permitió la ejecución exitosa de este trabajo. P. Corregidor es miembro de la Carrera del Investigador Científico de CONICET. Para realizar los cálculos se utilizaron los recursos y servicios implementados en el portal SeaGrid, <https://seagrid.org/>.

6. REFERENCIAS

Araújo Silva, D. S.; Castelblanco, W. N.; Piva, D. H.; Vinícius de Macedo, Carvalho, K. T. G.; Urquieta-González, E. A.; Tuning the Brønsted and Lewis acid nature in HZSM-5 zeolites by the generation of intracrystalline mesoporosity—Catalytic behavior for the acylation of anisole, *Molecular Catalysis*, 492, 111026, 2020.

Baerlocher Ch. y McCusker, L. B. *Database of Zeolite Structures*: <http://www.iza-structure.org/databases/>

Bejblová, M., Procházková, D. and Čejka, J., Acylation Reactions over Zeolites and Mesoporous Catalysts. *ChemSusChem*, 2: 486-499, 2009.

Chen, Benjamin W. J.; Xu, Lang and Mavrikakis, Manos. Computational Methods in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* 2021 121 (2), 1007-1048.

Chizallet, C., Bouchy, C., Larmier, K., & Pirngruber, G. Molecular Views on Mechanisms of Brønsted Acid-Catalyzed Reactions in Zeolites. *Chemical Reviews*, 123(9), 6107-6196, 2023.

Corma, A., M. J. Climent, H. García, J. Primo. Design of synthetic zeolites as catalysts in organic reactions: Acylation of Anisole by Acyl Chlorides or Carboxylic Acids Over Acid Zeolites. *Applied Catalysis*, 49(1), 109-123, 1989.

Corregidor, P. F., Tolaba, E. N., Acosta, D. E. y Destéfani, H. A, The effect of mesoporosity in the reaction of vinyl acetate and isoamyl alcohol catalyzed by H-ZSM-5 zeolites based on natural Perlite, *Applied Catalysis A: General*, 602, 117717, 2020.

Frisch, M. J.; y col. *Gaussian*, Inc., Wallingford CT, 2016.

Gutiérrez-Rubio, S., Shamzhy, M., Čejka, J., Serrano, D., Moreno, I., Coronado, J. Vapor phase acylation of guaiacol with acetic acid over micro, nano and hierarchical MFI and BEA zeolites. *Appl. Catal. B: Environ.* **2021**, 285, 119826.

Grucarevic, S.; Merz, V. Zur synthese der ketone. *Chem. Ver*, 6, 60, 1873.

HyperChem(TM) Professional 8.0, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA. 2007.

Kadja, G. T. M., Ilmi, M. M., Azhari, N. J., Khalil, M., Fajar, A. T. N., Subagjo, . . . Wenten, I. G. Recent advances on the nanoporous catalysts for the generation of renewable fuels. *Journal of Materials Research and Technology*, 17, 3277-3336, 2022.

Kresnawahjuesa, O., R. J. Gorte y D. White. Characterization of acylating intermediates formed on H-ZSM-5. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 208(1-2), 175-185, 2004.

- Medina Alarcón, R. A. y Corregidor, P. F. Coordinada intrínseca de reacción para una transferencia de grupo acetilo catalizada por zeolita H-ZSM-5. *Investigaciones de las Facultades del NOA*, 8, 318-325, 2022.
- Mukhtar, A., et al., *Current status and challenges in the heterogeneous catalysis for biodiesel production*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 157, 112012, 2022.
- Ochtersky, J.W. Thermochemistry in Gaussian. *Gaussian Inc.* 2000. <https://gaussian.com/thermo/>
- Pamidighantam, S.; Nakandala, S.; Abeysinghe, E.; Wimalasena, C.; Rathnayakae, S.; Marru, S. y Pierce, M. Community Science Exemplars in SEAGrid Science Gateway: Apache Airavata Based Implementation of Advanced Infrastructure, *Procedia Computer Science*, 80, 1927–1939, 2016.
- Sartori, G y Maggi, R. Use of Solid Catalysts in Friedel–Crafts Acylation Reactions. *Chemical Reviews*, 106, 1077-1104, 2006.
- Van Speybroeck, V., Bocus, M., Cnudde, P., & Vanduyfhuys, L. Operando Modeling of Zeolite-Catalyzed Reactions Using First-Principles Molecular Dynamics Simulations. *ACS Catalysis*, 13(17), 11455-11493, 2023.
- Vos, A.M., y col., Reactivity Descriptors and Rate Constants for Electrophilic Aromatic Substitution: Acid Zeolite Catalyzed Methylation of Benzene and Toluene. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, 2026-2034, 2002.
- Vos, A.M., et al., Reactivity Descriptors and Rate Constants for Acid Zeolite Catalyzed Ethylation and Isopropylation of Benzene. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 2001-2008, 2003.
- Vos, A.M., et al., Calculation of reaction rate constants for hydrogen–deuterium exchange reactions of methane catalysed by acid zeolites. *Chemical Communications*, 12, 1108-1109, 2001.
- Wang, S.; Li, Z.; Qin, Z.; Dong, M.; Li, J.; Fan, W. y Wang, J., Catalytic roles of the acid sites in different pore channels of H-ZSM-5 zeolite for methanol-to-olefins conversion, *Chinese Journal of Catalysis*, 42, 1126-1136, 2021.
- Weihan Bing, Min Wei, Recent advances for solid basic catalysts: Structure design and catalytic performance, *Journal of Solid State Chemistry*, 269, 184-194, 2019.