



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

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS VOLUMINOSOS EN H-MOR: RELACIÓN DEL AMBIENTE CONFINADO CON LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Gomes Glaucio José^{1,2}, Arroyo Pedro Augusto² y Zalazar María Fernanda¹.

¹Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel (LCHBio), Universidade Estadual de Maringá (UEM), Avenida Colombo, 5790 - Jardim Universitário, (87020-900) Maringá – Paraná, Brasil. (glaucio@uem.br; paarroyo@uem.br)

²Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP), Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino, IQUIBA-NEA, CONICET-UNNE, Avenida Libertad 5460, 3400, Corrientes, Argentina. (mfzalazar@conicet.gov.ar)

Se ha demostrado que la adsorción es la etapa determinante de la velocidad en reacciones de esterificación que ocurren en la superficie de sistemas zeolíticos[1], en estos catalizadores los espacios vacíos confinados forman un ambiente de solvatación clave que permite formular numerosas estrategias dedicadas a entender los mecanismos de reacción y optimizar la estructura de nuevos catalizadores. Sin embargo, no se ha estudiado aún el efecto de la adsorción de diferentes ácidos carboxílicos de cadena larga sobre el sitio activo en la zeolita ácida tipo MOR, de interés en la síntesis de ésteres para una infinidad de aplicaciones. El objetivo de este trabajo es analizar el efecto del sistema de canales monodireccionales de la zeolita tipo MOR sobre la etapa de adsorción de diferentes ácidos carboxílicos (ácido acético, palmítico y oleico) usados como modelos para la esterificación de ácidos grasos libres. Así utilizamos cálculos DFT (*Density Functional Theory*) combinados con el método híbrido ONIOM a nivel M06-2X/6-31G(d):PM6 y el programa Gaussian 09. Nuestros cálculos teóricos utilizando un modelo de agregado 10T/126T (T=Si o Al) para H-MOR muestran que la extensa cadena alifática disminuye la movilidad para la formación del intermediario y en el caso de la molécula insaturada (ácido oleico) la estructura orgánica puede sufrir una rotación dentro del canal para acomodar la molécula linealmente, sin afectar drásticamente el doble enlace. Ese mismo efecto no ocurre en estructuras con sistemas de canales tridimensionales con diámetros de poros similares como se evidencia en H-FAU. Sin embargo, la adsorción de ácidos palmítico y oleico en H-MOR no ocurre de manera espontánea, en la cual se puede observar un aumento significativo en la energía libre de Gibbs de 78.7 a 113.4 kJ mol⁻¹ con el aumento de la cadena alifática y la insaturación presente en la molécula de ácido oleico. Se observa que el modo de adsorción es diferente entre los tres ácidos estudiados. Sin embargo, la flexibilidad y rotación en el espacio de confinamiento es extremadamente limitada, lo que resulta en una mayor energía del sistema adsorbato-catalizador para el complejo de ácido oleico adsorbido en H-MOR, ($\Delta S^{\circ}_{ads} = 49,1$ kJ mol⁻¹) en comparación con el complejo adsorbido de ácido palmítico ($\Delta S^{\circ}_{ads} = 16,4$ kJ mol⁻¹). En consecuencia, las propiedades termodinámicas indican que el proceso de adsorción para moléculas voluminosas es muy inestable, lo que limita la formación de intermediarios y contribuye así a la menor velocidad de reacción observada experimentalmente para la esterificación de ácido oleico en H-MOR.

Referencias

1) Gomes G. J., Zalazar M. F., Arroyo P. A., Scremin F. R., Costa M. B., Bittencourt P. R. S., Lindino C. A., Peruchena N. M., *ChemistrySelect*, **2019**, 4, 3031-3041.