

ACCIÓN DE LA ZEOLITA EN CONTACTO DE COMPUESTOS DE AROMA EN VINOS PERUANOS USANDO QUÍMICA COMPUTACIONAL

María R. Sun-Kou

<https://orcid.org/0000-0002-0432-3013>

Henry Cárcamo Cabrera

<https://orcid.org/0000-0003-2229-2115>

Ana L. Paredes-Doig

<https://orcid.org/0000-0002-7180-2823>

Elizabeth Doig-Camino

<https://orcid.org/0000-0002-2407-0738>

Gino Picasso

<https://orcid.org/0000-0002-5553-5278>

Adolfo La Rosa-Toro Gómez

<https://orcid.org/0000-0001-8143-9936>

All content in this magazine is licensed under a Creative Commons Attribution License. Attribution-Non-Commercial-Non-Derivatives 4.0 International (CC BY-NC-ND 4.0).



Resumen: Se realizaron cálculos computacionales con el programa Gaussian 09 de la zeolita Y, tanto en una capa interna como en una capa externa usando el método ONIOM. Seguido de esto se hicieron modelamientos de diferentes alcoholes y diferentes compuestos volátiles del vino para evaluar su interacción con la zeolita, utilizando el cálculo a nivel B3LYP con la base LanL2DZ para la estructura central (cavidad) de la zeolita con el alcohol y, un cálculo a nivel semiempírico PM6 para la capa externa de la estructura. Esto dio como resultado que la zeolita actúa como un catalizador, e interactúa con el alcohol principalmente en los sitios ácidos de las zeolitas. El metanol mostró una interacción más fuerte, es el que se detectó mejor.

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas se encuentran entre los materiales inorgánicos más ampliamente estudiados. Sus aplicaciones industriales de gran alcance (por ejemplo, separaciones, catálisis) [1, 2] han estimulado el trabajo que tiene como objetivo la optimización las propiedades de las zeolitas existentes a través de modificaciones del átomo, o al diseñar nuevos materiales basados en zeolita para justamente sus aplicaciones[1, 3-5]. Las zeolitas son materiales cristalinos térmicamente estables, con una gran capacidad de intercambio iónico, alta área superficial, y con un tamaño de poro definido (selectividad de forma), lo que le proporciona una capacidad para separar gases o líquidos por tamaño molecular (tamiz molecular). Su alta reactividad y acidez superficial contribuye a su uso como catalizadores en muchos procesos industriales. En el caso de la zeolita-Y, ésta tiene además una relación Si/Al más alta en comparación con otras zeolitas, esto le da un carácter más ácido, y le da una mayor posibilidad de adsorción de

compuestos hidrófobos [6].

Hay varios enfoques computacionales que se han utilizado para estudiar zeolitas, y/o materiales similares a la zeolita: (i) modelos de clúster aislados que incluyen solo el centro activo (defecto, grupo hidroxilo, cationes estructurales adicionales, etc.), y su inmediato entorno en el mismo nivel computacional donde las interacciones a largo alcance no están consideradas; (ii) modelos de clúster incrustado, que modelan el centro activo con un alto nivel computacional, y una mayor parte del enrejado con un bajo nivel computacional. En este tipo de modelos los sitios activos están incrustados en una gran parte del clúster. Y (iii) modelos que usan condiciones de límites periódicos (PBC). En este tipo de modelos, los materiales zeolíticos tienen una estructura cristalina bien definida. Se busca modelar la estructura de estos sistemas y los procesos que ocurren en sus superficies, o dentro de los canales o cajas de la zeolita [7-9].

La evaluación computacional de sistemas químicos viene siendo hoy en día una herramienta de mucha utilidad; ya que, este análisis teórico permite predecir el posible comportamiento de estos sistemas al momento de realizarlos experimentalmente.

A modo de ilustración se menciona los trabajos asociados a este tema que se han publicado en los últimos años. Así en el 2015, Mathew et al [10], utilizaron la teoría funcional de densidad periódica (DFT) corregida por dispersión para construir un modelo micro cinético para estudiar la reacción de deshidratación del 1-butanol utilizando la zeolita H-ZSM-5, en este estudio se determinó el efecto de las condiciones de reacción sobre las velocidades de deshidratación, la selectividad del producto (1-butanol) y la etapa de reacción dominante. En el estudio realizado por Larin en el año 2016 [11], se utilizó el modelado DFT para evaluar las energías de interacción de CO₂

con zeolitas MeY que contenían diferentes cationes alcalinos (Me = Li, Na, K, Cs) con lo cual se pudo explicar el orden decreciente inusual de los calores de adsorción de CO₂ en la secuencia CsY > KY > NaY > LiY. Otro trabajo computacional realizado fue el de Pei et al. [12], estos investigadores estudiaron la variación de la acidez Brønsted (BA) de la zeolita tipo ferrierita que afectaba las propiedades ácidas y el rendimiento catalítico de los catalizadores a base de esta zeolita. Adicionalmente, un trabajo importante fue desarrollado por Susana Ramírez et al. [13], donde se mostró la interacción de la zeolita-Y con los productos del craqueo catalítico; en este estudio se encontró que, entre los productos del craqueo, el compuesto 1, 3, 5-triisopropil benceno presentó una interacción más fuerte con la zeolita-Y en comparación con la molécula del trimetilbenceno.

METODOLOGÍA

1. Estudio computacional de la estructura de la zeolita-Y activada

Se realizó el modelamiento computacional de la estructura interna de la cavidad de la zeolita-Y, utilizando el programa Gaussian 09, con el cual se determinó la conformación estructural más estable. Para este cálculo se utilizó el método ONIOM, el cual es un método híbrido que permite aplicar diversos métodos de cálculos a diferentes partes de la estructura de la zeolita. Se realizó el modelamiento en dos zonas de la estructura de la zeolita: una zona central (cálculo principal) y una en la capa externa (cálculo secundario). Se utilizó un cálculo a nivel B3LYP con la base LanL2DZ para la estructura central (cavidad) de la zeolita, el cual permitió obtener la energía y la distribución electrónica de cada sistema zeolita-alcohol estudiada y, un cálculo a nivel semiempírico PM6 (cálculo secundario) para la capa externa de la estructura, el cual fue un modelamiento diferente en comparación con

el realizado en la cavidad principal ya que la capa externa presentó mayor complejidad por tener un tamaño mayor, este cálculo permitió predecir la estructura más probable. Para este estudio se utilizó una computadora de 16 RAM con un sistema operativo LINUX.

Estudio computacional de la interacción zeolita-alcohol (metanol, etanol, 1-butanol, 1-propanol y 1-octanol).

Se realizó el estudio computacional de diferentes alcoholes con los centros activos ubicados en el interior de la cavidad de la zeolita-Y activada, utilizando el programa Gaussian 09. Para este estudio se dibujó cada molécula de alcohol (metanol, etanol, 1-butanol, 1-propanol y 1-octanol) en el interior de la cavidad de la zeolita-Y con el programa GaussView 5. Para el estudio computacional se siguió la misma metodología aplicada para el modelamiento de la estructura de la zeolita-Y, utilizando el mismo cálculo a nivel B3LYP con la base LanL2DZ para la estructura central (cavidad) de la zeolita con el alcohol y, un cálculo a nivel semiempírico PM6 para la capa externa de la estructura. Se obtuvo la distribución de carga de Mulliken para cada sistema zeolita-alcohol, el cual permitió observar en qué zona de la estructura de los alcoholes se encontraba concentrada la densidad de carga negativa, representada por una coloración roja.

2. Estudio computacional de la interacción zeolita-componentes volátiles presentes en el aroma de los vinos (geraniol, nerol, 1-feniletanol, 2-feniletanol y 2-metil-butanol)

Se realizó el estudio computacional de la interacción de algunos de los componentes volátiles presentes en el aroma de los vinos (geraniol, nerol, 1-feniletanol, 2-feniletanol y 2-metil-butanol) con los centros activos ubicados en el interior de la cavidad de la zeolita-Y, utilizando el programa Gaussian 09. Se dibujó cada molécula (geraniol, nerol, 1-feniletanol, 2-feniletanol y 2-metil-

butanol) en el interior de la cavidad de la zeolita-Y con el programa GaussView 5. Para el modelamiento computacional se aplicó la misma metodología indicada para el modelamiento de la estructura de la zeolita-Y, utilizando el mismo cálculo a nivel B3LYP con la base LanL2DZ para la estructura central (cavidad) de la zeolita con las moléculas y, un cálculo a nivel semiempírico PM6 para la capa externa de la estructura. Se obtuvo la distribución de carga de Mulliken para cada sistema zeolita-componente volátil, el cual permitió observar en qué zona de la estructura de las moléculas se encontraba concentrada la densidad de carga negativa, representada por una coloración roja.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Modelamiento de las interacciones zeolita - alcohol

Haciendo uso del programa GaussView 5, se dibujaron las estructuras de la zeolita-Y (Figura 1), y de las moléculas de los alcoholes (metanol, etanol, 1-butanol, 1-propanol y 1-octanol) en el interior de la cavidad de la zeolita-Y. En la Tabla 1 se presenta la identificación de color utilizada para representar cada átomo en el sistema zeolita-alcohol.

En la Tabla 2 se presentan las energías de adsorción para cada sistema zeolita-alcohol en estudio. Se obtuvo para el sistema zeolita-metanol una energía de adsorción de -96,23 kJ/mol; siendo el metanol la molécula que presenta una interacción más fuerte con el centro activo (H⁺) ubicado en el interior de la cavidad de la zeolita, el cual se observa en la estructura optimizada del sistema zeolita-metanol, donde el grupo OH⁻ del metanol está orientado hacia el hidrógeno activo de la zeolita. Esto puede ser debido a que la mayor distribución de carga negativa se encuentra en el OH⁻ del alcohol el cual interacciona eficazmente con los hidrógenos

activos ubicados en el interior de la cavidad de la zeolita, tal como lo indica la distribución de carga de Mulliken, donde se observa que el oxígeno del alcohol presenta la mayor densidad de carga negativa (coloración roja, Figura 2).

Para los sistemas: zeolita-etanol, zeolita-1-propanol, zeolita-butanol y zeolita-1-octanol, se observa que el grupo OH⁻ de cada alcohol no se orienta hacia el hidrógeno activo de la zeolita, por lo que estos alcoholes no son retenidos eficazmente en el interior de la cavidad de la zeolita, lo que puede estar asociado con sus bajas energías de adsorción (-15,38 kJ/mol; -19,79 kJ/mol; -9,06 kJ/mol y -5,11 kJ/mol, respectivamente). Esto puede ser debido a que la distribución de carga negativa ya no se centra en el oxígeno del grupo OH⁻ de los alcoholes, sino en la cadena carbonada; mientras más grande es la cadena este efecto puede incrementarse, tal como se observa en la distribución de carga de Mulliken de cada sistema zeolita - alcohol, donde la cadena carbonada de cada alcohol lleva parte de la densidad de carga negativa, esto se refleja en una baja interacción entre el alcohol y el hidrógeno activo de la zeolita.

En general, los resultados muestran que los alcoholes pueden ser retenidos en la estructura de la zeolita-Y, dependiendo de su grado de interacción, influyendo en su sensibilidad (Figura 3). Conforme aumenta la cadena carbonada de los alcoholes la energía de adsorción va disminuyendo debido a que las moléculas más grandes no logran ingresar fácilmente a la cavidad de la zeolita-Y, donde son finalmente retenidas.

2. Estudio computacional de la interacción zeolita - componentes volátiles presentes en el aroma de los vinos (1-feniletanol, 2-feniletanol, nerol, geraniol, 2-metil-butanol)

Se dibujó la estructura de los componentes volátiles presentes en el aroma de los vinos (1-feniletanol, 2-feniletanol, nerol, geraniol y

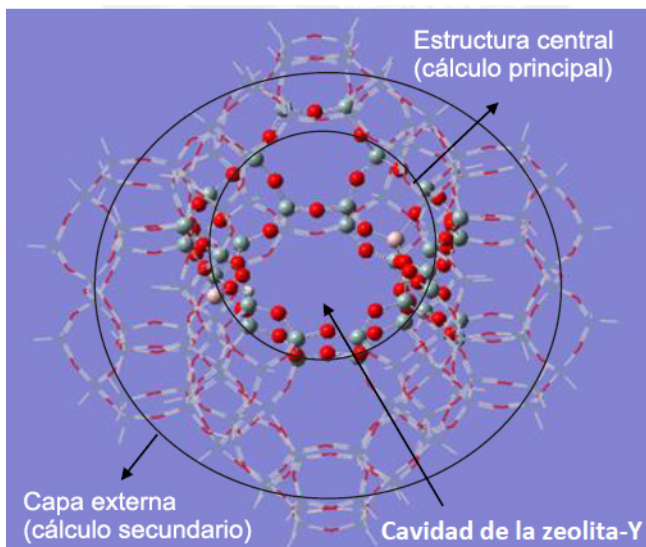


Figura 1. Estructura de la Zeolita Y

Color de la esfera	Átomo representado
Rojo	Oxígeno
Blanco	Hidrógeno
Plomo	Silicio
Rosado	Aluminio

Tabla 1. Nomenclatura de los átomos implicados

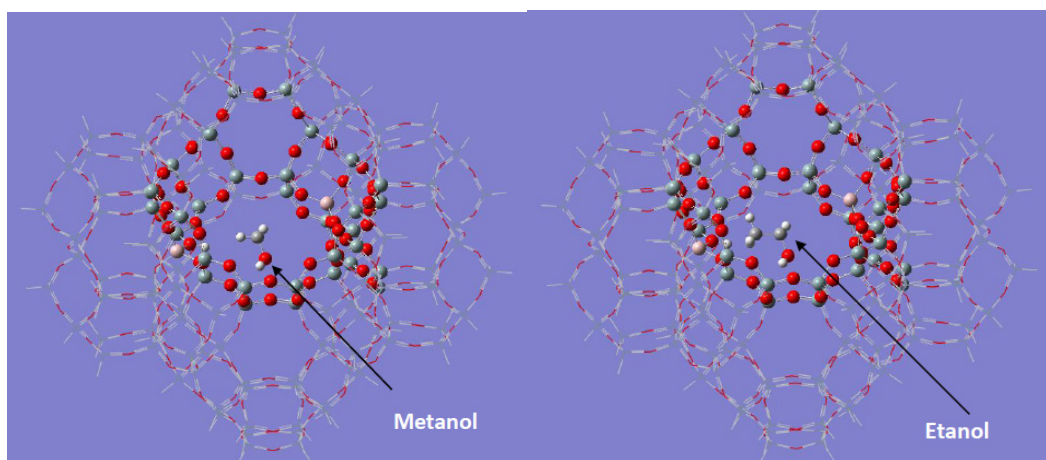


Figura 2. Representación del Metanol y Etanol

Alcohol	Energía de adsorción (kJ/mol)
Metanol	-96,23
Etanol	-15,38
1-propanol	-19,79
1-butanol	-9,06
1-octanol	-5,11

Tabla 2. Energía de adsorción para cada sistema zeolita-alcohol estudiado

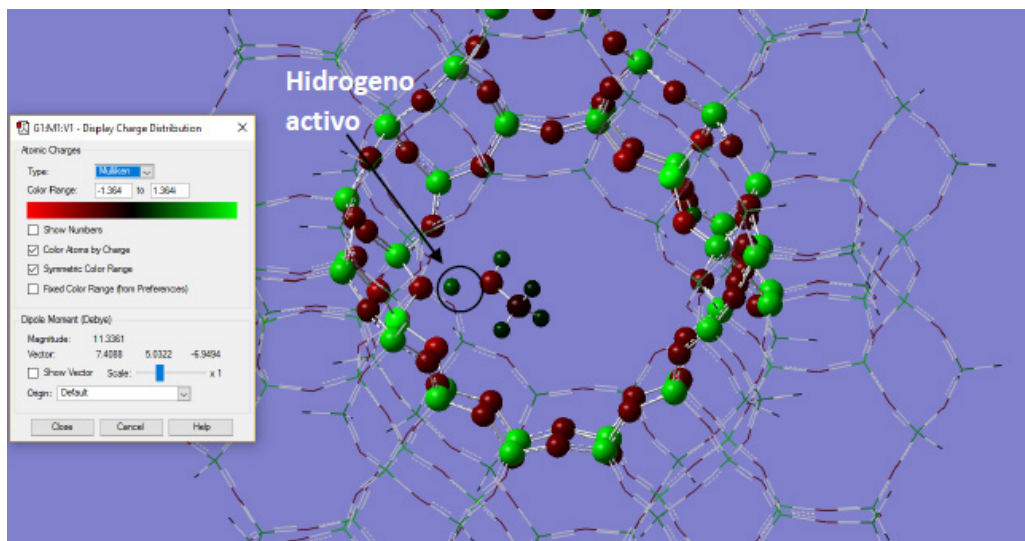


Figura 3. Interacción del alcohol con la zeolita

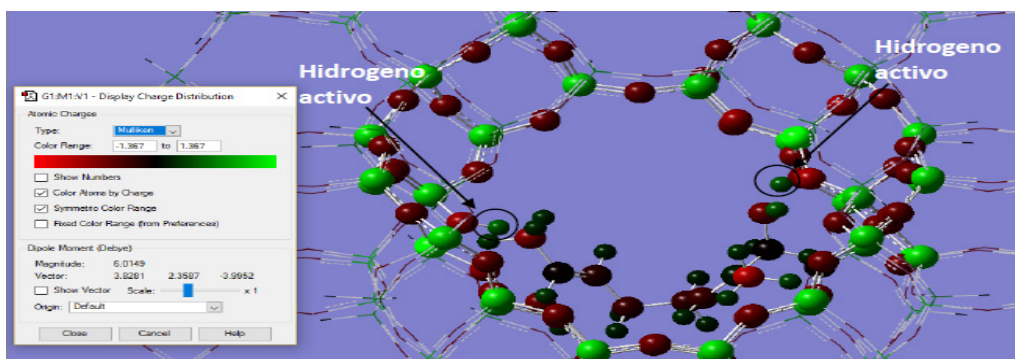
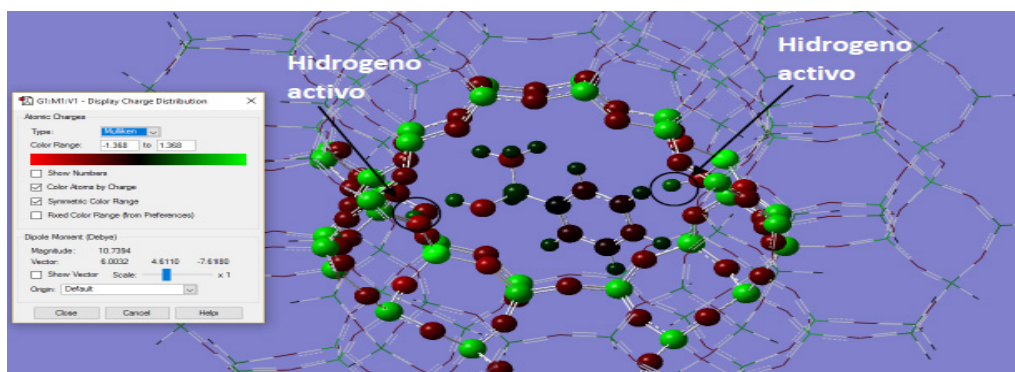


Figura 4. Representación de la interacción del 1-Fenil etanol y Geraniol con la zeolita

Componente volátil	Energía de adsorción (kJ/mol)
1-feniletanol	-13,50
2-feniletanol	-17,15
nerol	123,24
geraniol	-48,64
2-metilbutanol	141,30

Tabla 3. Energía de adsorción para cada sistema zeolita-componente volátil

2-metil-butanol) en el interior de la cavidad de la zeolita-Y utilizando el programa GaussView 5.

En la Tabla 3 se presentan las energías de adsorción para cada sistema zeolita – componente volátil en estudio. Para el sistema zeolita-geraniol se obtuvo una energía de adsorción de -48,64 kJ/mol; siendo el geraniol la molécula que presenta la mayor interacción con el centro activo de la zeolita (H⁺), lo cual se observa en la estructura optimizada del sistema zeolita – componente volátil de la Figura 4 , donde los grupos OH- y -CH₃ terminal del geraniol están orientados hacia el hidrógeno activo de la zeolita. Esto puede ser asociado probablemente a la mayor distribución de carga negativa que se encuentra en ambos grupos (OH- y -CH₃ terminal), los cuales interaccionan favorablemente con los hidrógenos activos ubicados en el interior de la cavidad de la zeolita, tal como se muestra en la distribución de carga de Mulliken, donde se observa que el oxígeno de los grupos OH- y el -CH₃ terminal presentan la mayor densidad de carga negativa (coloración roja).

En los sistemas zeolita-1-feniletanol y zeolita-2-feniletanol, se observa que las energías de adsorción son: -13,50 kJ/mol y -17,15 kJ/mol, respectivamente; esto puede estar asociado a que el anillo aromático del compuesto 77 volátil compite con el OH- presente en la misma molécula para la distribución de carga negativa (distribución de carga de Mulliken), debilitando la interacción con los hidrógenos activos ubicados en el interior de la cavidad de la zeolita, como se puede apreciar el valor es menor comparado con el obtenido con la molécula del geraniol, la cual no presenta un anillo aromático en su estructura. En general, al igual que en el caso de los alcoholes estudiados anteriormente, estas moléculas posiblemente quedarán retenidas en la cavidad de la zeolita-Y dependiendo del grado de su interacción.

En el caso de los sistemas zeolita-nerol y zeolita-2-metilbutanol, presentan energías de adsorción positivas muy grandes que parecen indicar que se produce una quimisorción de estos compuestos con la zeolita. De los resultados expuestos se puede establecer que algunos compuestos volátiles presentes en el aroma de los vinos pueden formar fuertes enlaces con los centros activos ubicados en el interior de la cavidad de la zeolita-Y, afectando en diferentes grados la sensibilidad de los sensores.

CONCLUSIONES

Se encontró que con el método ONIOM del Gaussian se puede simular bastante bien la estructura de las zeolitas y su interacción con compuestos volátiles. La interacción se da principalmente en los sitios ácidos de las zeolitas, ya que se observa una cercanía de los grupos OH- y -CH₃ de las moléculas en análisis con los H⁺ de los sitios activos de las zeolitas. El metanol fue el que mostró una interacción más fuerte con el sitio activo de la zeolita, donde el grupo OH- del metanol está orientado hacia el hidrógeno activo de la zeolita. Esto puede deberse a que la mayor distribución de carga negativa se encuentra en el OH- del alcohol el cual interacciona eficazmente con los hidrógenos activos ubicados en el interior de la cavidad de la zeolita.

REFERENCIAS

1. A. Corma, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 559–614.
2. K. Tanabe and W. F. Hölderich, *Appl. Catal., A*, 1999, 181, 399–434.
3. S. M. Csicsery, *Zeolites*, 1984, 4, 202–213.
4. M. Guisnet and P. Magnoux, *Appl. Catal.*, 1989, 54, 1–27.
5. M. E. Davis and R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, 1992, 4, 756–768.
6. Ryan E. Patet, Stavros Caratzoulas and Dionisios G. Vlachos. Adsorption in zeolites using mechanically embedded ONIOM clusters. *Phys Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 26094–26106.
7. James A. Kaduk and John Faber. Crystal structure of zeolite Y as a function of ion exchange. *The Rigaku Journal* vol. 12 / no. 2 / 1995.
8. Justin T. Fermann, Teresa Moniz, Oliver Kiowski, Timothy J. McIntire, Scott M. Auerbach, Thom Vreven, and Michael J. Frisch. Modeling Proton Transfer in Zeolites: Convergence Behavior of Embedded and Constrained Cluster Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* 2005, 1, 1232–1239.
9. Lung Wa Chung, W. M. C. Sameera, ‡ Romain Ramozzi, Alister J. Page, § Miho Hatanaka, Galina P. Petrova, Travis V. Harris, Xin Li, Zhuofeng Ke, Fengyi Liu, Hai-Bei Li, Lina Ding, and Keiji Morokuma. The ONIOM Method and Its Applications. *Chem. Rev.* 2015, 115, 5678–579.
10. Mathew, J.; Konstantinos, A.; Marie-Françoise, R.; Guy, M. (2015) Reaction path analysis for 1-butanol dehydration in H-ZSM-5 zeolite: Ab initio and microkinetic modeling. *Journal of Catalysis*, **330**, 28–45.
11. Larin, A.V. (2016) Role of cation size for hydrogen carbonate stabilization and modification of the zeolite–CO₂ interaction energy: Computational analysis in alkali Y zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **228**, 182–195.
12. Pei, F.; Xiao-Fang, Ch.; Xiu-Jie, L.; Dan, Z.; Su-Juan, X.; Long-Ya, X.; Guo-Zhong, H. (2016) The distribution analysis on the proton siting and the acid strength of the zeolite ferrierite: A computational study. *Microporous and Mesoporous Materials*, **239**, 354–362.
13. Ramírez, S.; Velasco, C.; Londoño, F.; Silva, W.; Sánchez, A. Análisis termodinámico del craqueo catalítico del 1,3,5-triisopropil benceno en la Zeolita Y. Comparación experimental y computacional. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis. Montevideo – Uruguay 2016.