

ENTENDIENDO EL MECANISMO DE LA DEALUMINACIÓN EN MEDIO ÁCIDO EN ZEOLITAS: EL CASO DE LA CLINOPTILOLITA.

UNIDAD EJECUTORA PRINCIPAL DEL RESULTADO: Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana.

AUTORES: Dr. Karell Valdiviés Cruz^a, Dr. Claudio M. Zicovich-Wilson^b, Dra. Anabel Lam Barandela^a, Dra. Aramis Rivera Denis^a

FILIACIÓN:

a) Laboratorio de Ingeniería de Zeolitas, División de Química y Tecnología de Materiales, IMRE, Universidad de La Habana, Cuba.

b) Centro de Investigaciones en Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), México.

COLABORADORES:

Dra. Tania Farías Piñera (IMRE, Universidad de La Habana, Cuba)

Dr. Miguel Autié (IMRE, Universidad de La Habana, Cuba)

Dr. Louis Charles de Ménorval (Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR-5253 CNRS-UM2, Equipe Agrégats, Interface et Matériaux pour l'Energie (AIME), Université Montpellier 2, France)

AUTOR PARA LA CORRESPONDENCIA:

Dr. Karell Valdiviés Cruz,

IMRE, Universidad de La Habana, Zapata y G, Plaza de la Revolución, Código Postal 10400, La Habana.

Correo electrónico: karell@imre.uh.cu

RESUMEN

La clinoptilolita es la zeolita más abundante en la naturaleza y se emplea en diversas aplicaciones industriales. Sus propiedades químico-físicas tienen una gran dependencia con la composición química del enrejado. Sin embargo, el tamaño de sus poros limita la accesibilidad a su interior de moléculas orgánicas de mayor tamaño. Es por ello que en la literatura se reportan múltiples tratamientos químicos con el objetivo de aumentar el tamaño de sus poros y cavidades. En particular, el uso de tratamientos ácidos en zeolitas ha sido ampliamente usado para modificar sus propiedades adsorptivas, y de este modo, ampliar sus potenciales aplicaciones. Por ejemplo, en la remoción de contaminantes o como soporte de fármacos para la liberación controlada de los mismos.

Un procedimiento muy empleado con este objetivo es la dealuminación. Aunque este proceso fue establecido por Barrer hace más de medio siglo, [1] el mecanismo de esta reacción aún no ha sido reportado. De hecho, el empleo de técnicas experimentales no es suficiente para entender la dealuminación en zeolitas, debido a la complejidad estructural del material. Es por ello que el uso de métodos computacionales se convierte en una herramienta útil para conocer los pormenores del proceso de dealuminación.

En el presente trabajo postulamos, por primera vez en la literatura, el mecanismo de dealuminación en clinoptilolita en medio ácido a temperatura ambiente. El conjunto de resultados (obtenidos durante el período de 2013-2017) que respaldan la propuesta a premio se recogen en **4 publicaciones científicas de alto y reconocido impacto en la temática** (Factores de impacto: 4.77, 4.49 y 2.69), algunos de los cuales ya han sido citados por otros autores en revistas indexadas. La presentación de 14 trabajos en eventos internacionales. La **defensa exitosa de una tesis de doctorado** del primer autor de esta propuesta a premio, donde se estableció la metodología teórica desarrollada para el estudio. Además, el trabajo está avalado por un **proyecto internacional CONACYT**, cuyo jefe es el Dr. Claudio M. Zicovich Wilson. Los logros del trabajo han merecido **2 premios Universidad de La Habana: uno al mejor artículo científico en el año 2013 y otro a la Obra Científica en el año 2015.** Asimismo, vale la pena destacar que los artículos que conforman este premio han sido citados por otros autores en **10 ocasiones** y la Dra. Anabel Lam ha sido invitada a presentar los resultados de uno de los artículos en prestigiosos congresos internacionales.

Bibliografía

1. Barrer, R. M.; Makki, M. B.; *Canad. J. Chem.*, 1964, **42**, 1481.

Comunicación corta:

Introducción

Las zeolitas son sólidos con periodicidad topológica, pero desorden composicional. Su estructura microporosa les brinda la capacidad de ser empleadas como adsorbentes y tamices moleculares. [1] A pesar del creciente número de zeolitas sintéticas diseñadas para exhibir propiedades particulares orientadas hacia una amplia variedad de aplicaciones, el uso de las zeolitas naturales es económicamente competitivo. Sin embargo, el relativamente pequeño tamaño de poro exhibido por los materiales naturales no permite la incorporación de moléculas de tamaño medio. Consecuentemente, su uso potencial como tamices moleculares efectivos para la remoción selectiva de contaminantes orgánicos es extremadamente limitada, reduciéndose así el interés de tales materiales en aplicaciones tecnológicas. Como una manera de explotar las ventajas económicas de las zeolitas naturales adaptándolas a los requerimientos industriales, ha sido propuesto el desarrollo de nuevos materiales apropiados para procesos de interés a través de modificaciones químicas del material natural. [2,3] Estas modificaciones tienen el objetivo de obtener tamices moleculares de mayor tamaño de poro para asegurar la mejor difusión de moléculas medianas de un modo menos costoso.

Un procedimiento muy empleado con este objetivo es la dealuminación. Este proceso consiste en sucesivas extracciones de átomos de aluminio del enrejado a través de

tratamientos ácidos. Inicialmente, los protones del ácido empleado pueden intercambiarse con los cationes de compensación de la zeolita, creándose sitios ácidos de Brønsted. El empleo de nuevos tratamientos ácidos produce la hidrólisis de los cuatro enlaces Al-O, permitiendo así la extracción de los átomos de Al del enrejado zeolítico. La posterior disociación de moléculas de agua da lugar a cuatro grupos silanoles ($\equiv\text{SiOH}$). Finalmente, se produce la formación de un gel polimérico extrared donde el Al presenta coordinación octaédrica que, posteriormente es extraído mediante un ácido muy diluido.

La clinoptilolita (CLI) es uno de los candidatos que pudiera utilizarse como material de partida para el desarrollo de nuevos materiales, sobre todo, porque es la zeolita más abundante en la naturaleza y presenta bajos costos de extracción. La fórmula química nominal de esta zeolita es $(\text{Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_72)\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ y su estructura corresponde a una celda monoclinica con grupo espacial C 2/m. Pertenece al grupo HEU [4]; presenta una relación Si/Al > 4.0 y contiene tres tipos de canales conectados en dos dimensiones, en los cuales pueden ocluirse cerca de veinte moléculas de agua, así como varios tipos de cationes de compensación, como por ejemplo Na^+ , K^+ y Ca^{2+} .

En el presente trabajo se estudia la dealuminación de la CLI en medio ácido a temperatura ambiente utilizando una combinación de técnicas experimentales y teóricas. Los resultados obtenidos serán la base para el diseño de nuevos materiales a partir de la CLI natural modificada con novedosas y potenciales aplicaciones.

Metodología

Los materiales zeolíticos usados se obtuvieron a partir de la CLI natural purificada del depósito de Tasajeras. [5,6] Este material fue enriquecido con sodio mediante intercambio iónico con una solución de NaCl de concentración $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Las formas ácidas de la CLI natural y su forma sódica fueron preparadas tratando los sólidos con diferentes soluciones de HCl. Luego del tratamiento ácido, el material fue lavado varias veces con agua destilada hasta pH neutro para remover el exceso de ácido y las especies de Al extrared. Las muestras se caracterizaron empleando Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES), Difracción de Rayos X (DRX), RMN ^{27}Al y Adsorción de Nitrógeno.

Los estudios teóricos preliminares de la dealuminación en CLI natural y sódica se basaron en la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), como están implementados en el programa SIESTA. [7,8] La estructura de partida fue la celda convencional de la CLI sódica con seis átomos de Al localizados en posiciones T2 y T3 sugerida en la Ref [9]. Luego, los cationes Na^+ fueron sustituidos por protones, los cuales a su vez se enlazan a un oxígeno vecino al Al. En la estructura ácida, se removieron los átomos de Al secuencialmente y las valencias de los oxígenos vecinos fueron compensadas con protones, formando así cuatro grupos $\equiv\text{SiOH}$. La estructura del material dealuminado más estable se empleó como material de partida para el próximo paso de extracción. El funcional empleado fue el PBE [10].

A partir de los promisorios resultados obtenidos en los estudios preliminares decidimos establecer una metodología teórica que permitiera estudiar la dealuminación de materiales zeolíticos. Estos estudios también estuvieron basados en la DFT, pero esta vez como están implementados en el programa CRYSTAL'14. [11,12]. Se exploraron una serie de modelos periódicos de CLI: puro sílice, ácida monoluminada deshidratada, ácida

trialuminada deshidratada, ácida trialuminada trihidratada y ácida trialuminada decahidratada. Los enrejados HEU se construyeron con tres átomos de aluminio localizados en sitios T2 y T3 para describir la CLI ácida que mimetiza la sugerida en la Ref [9]. Asimismo, se empleó el conjunto de funcionales siguiente: los híbridos B3LYP [13,14], B3PW [13,15], PBE0 [16] y los puros, PBE [10] y BLYP [14,17].

El conjunto de base empleado fue del tipo gaussiano de valencia doble- ζ con polarización. En el estudio cinético de la dealuminación de CLI ácida se utilizó, además, un conjunto de base de tipo gaussiano de valencia triple- ζ con polarización [18], para refinar el cálculo de propiedades que requieren una evaluación precisa de la estructura electrónica. Asimismo, la corrección D2 de Grimme (PBE0-D2) fue considerada con el objetivo de incluir las fuerzas de dispersión a la energía total de todos los estados estacionarios. [19]

Se realizaron cálculos de la energía libre de Gibbs para los modelos de CLI ácida. Para computar esta magnitud fueron consideradas las contribuciones térmicas vibracionales y de punto cero a través del cálculo fonónico en el centro de la Primera Zona de Brillouin (punto Γ).

Resultados y discusión

Estudios experimentales y teóricos de la dealuminación en CLI natural y sódica

La estabilidad estructural de las muestras de CLI, tanto en sus formas natural como sódica, no fue afectada significativamente por los tratamientos ácidos. El porcentaje de cristalinidad estimado indica que la muestra sódica tiene mejor resistencia a los ataques ácidos que la natural. Se pudieron observar contracciones en el volumen de la celda unitaria y en los parámetros de red luego de tener lugar las transformaciones ácidas. Un análisis de los espectros de RMN ^{27}Al permite detectar un aumento en la cantidad de Al octaédrico y un decrecimiento simultáneo del Al tetraédrico; lo cual indica la remoción de Al del enrejado y la formación de las especies de Al en los canales de la CLI. En tanto, los resultados de las isotermas de adsorción de nitrógeno indican un incremento en el volumen de microporo de los materiales, debido a la creación de nuevos microporos.

Los estudios teóricos permitieron determinar que los átomos de Al en T2 son los más probables de ser extraídos. Por otra parte, en la estructura obtenida después de los primeros pasos de dealuminación aparece una microporosidad en forma de capa que explica el aumento del microporo observado en la isoterma de adsorción de nitrógeno.

En resumen, se demostró que para obtener una CLI ácida estructuralmente estable, el material zeolítico de partida debe ser primeramente

modificado a su forma sódica, y luego aplicar el tratamiento ácido. [20] Este tratamiento es un paso fundamental para obtener zeolitas modificadas dirigidas a aplicaciones concretas, como la adsorción y separación de parafinas lineales presentes en los procesos de craqueo catalítico del petróleo. [21]

Estudios teóricos de la dealuminación en CLI ácida - Modelos de CLI ácida

Entre los diferentes funcionales considerados, los híbridos reproducen mejor los datos experimentales conocidos, tanto los parámetros geométricos como las estabilidades relativas, que los puros. [19] Entre los híbridos, el funcional PBE0 presenta un mejor desempeño, lo cual se debe a que este funcional es el que mejor tiene en cuenta las interacciones de largo alcance de van der Waals. [19] Éstas últimas determinan tanto las estabilidades relativas de estos materiales respecto al α -cuarzo como parámetros globales como el volumen de la celda. Por tanto, el funcional híbrido PBE0 se empleará para optimizar el resto de los modelos, así como para realizar los estudios de dealuminación en CLI ácida.

En los modelos de CLI ácida deshidratada, la estabilidad relativa calculada está de acuerdo con resultados previos en los que el T2 es el sitio preferencial para la posición del Al. [9] Asimismo, el sitio ácido en T3 es ligeramente menos estable, lo cual es consistente con el hecho de que las relaciones experimentales están cercanas a 2:1 entre los sitios T2 y T3.

Los modelos de CLI ácida hidratada pueden presentar tres ó diez moléculas de agua en sus canales, las cuales permiten el establecimiento de diferentes tipos de enlaces por puente de hidrógeno entre éstas y el enrejado. Asimismo, se producen fenómenos como la coordinación entre las moléculas de agua a los átomos de Al de los sitios ácidos, transferencia protónica de los sitios ácidos al medio acuoso y formación de cúmulos de agua protonados. Estos hechos obedecen a una combinación de causales que involucran efectos relacionados con la topología del enrejado, la interacción de las moléculas de agua entre sí y con el enrejado, así como al efecto cooperativo que surge de la agregación de las moléculas de agua. [22,23]

- Estudio de la reacción de dealuminación en CLI ácida

La reacción de dealuminación de la CLI ácida se puede estudiar desde dos puntos de vista: termodinámico y cinético. El punto de vista termodinámico permite describir la energética de los diferentes intermediarios que intervienen en el proceso. En tanto, el punto de vista cinético permite dilucidar el mecanismo de esta reacción.

1. Termoquímica

Aunque el estudio preliminar de la dealuminación en CLI natural y sódica responde a un punto de vista termodinámico, presenta la limitación de que solo se explora una ruta de dealuminación. En este estudio de la dealuminación de la CLI ácida se exploran todas las posibles rutas de dealuminación en CLI ácida.

El modelo empleado presenta diez moléculas de agua ocluidas en sus canales. Se removieron los átomos de Al secuencialmente, así como tres moléculas de agua

cercanas al sitio ácido de Brönsted, y las valencias de los oxígenos vecinos fueron compensadas con protones, formando así cuatro grupos $\equiv\text{SiOH}$. De este modo, se obtienen estructuras dialuminadas, monoaluminadas y puramente silícicas, respectivamente (ver Fig. 1). Asimismo, las estructuras obtenidas en el primero, segundo y tercer pasos de extracción albergarán siete, cuatro y una moléculas de agua, respectivamente, en el interior de sus canales. Todas las rutas de dealuminación se comparan según los valores de las energías libre involucradas en cada reacción parcial, así como en las respectivas reacciones globales.

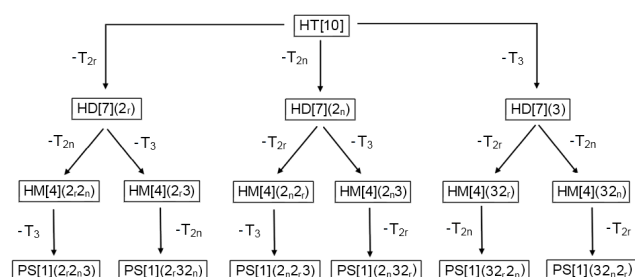


Fig. 1: Esquema de los posibles mecanismos involucrados en el proceso de dealuminación de CLI ácida. El modelo de partida y los intermediarios involucrados en la reacción de dealuminación se indica en las cajas. Las flechas apuntan en la dirección de los diferentes procesos considerados. El sitio T del cual se extrae el Al en cada evento se representa con flechas.

Las energías libre asociadas con el proceso de extracción de un Al del enrejado de la CLI ácida son muy similares si éste está en un sitio T2 o T3. [23] Sin embargo, extraer un segundo átomo de Al resulta menos costoso energéticamente si el primero de ellos es removido de la posición T2. [23] Estos resultados, unido al hecho de que la población de Al en los sitios T2 duplica la del T3 y que, además, los sitios T2 son los más accesibles desde ambos canales, nos permitieron concluir que los átomos de Al en sitios T2 son los más fáciles de extraer del enrejado durante el proceso de dealuminación.

Es importante notar, además, que en los diferentes modelos estudiados tienen lugar un grupo de procesos, tales como la coordinación entre las moléculas de agua a los átomos de Al de los sitios ácidos, transferencia protónica de los sitios ácidos al medio acuoso y formación de cúmulos de agua protonados.

2. Cinética

El modelo empleado para estudiar la dealuminación de la CLI ácida hidratada desde el punto de vista cinético posee un sólo átomo de Al en un sitio T2. Esta selección se basa en que ya ha sido demostrado que en este material los átomos de Al se extraen primero de los sitios T2. [20] Asimismo, es válido suponer que no todas las moléculas

de agua participan en la reacción, siendo necesaria la participación de una cantidad mínima de tres moléculas de agua en la hidrólisis de los cuatro enlaces Al-O. Por tanto, en el modelo de partida se colocó sólo una molécula de agua y otra de HCl, la cual aporta el medio ácido. Este esquema implica añadir secuencialmente moléculas de agua una vez que se produzca una ruptura de un enlace Al-O, por lo que considera a la dealuminación como una serie de reacciones de hidrólisis.

Inicialmente se produce la disociación parcial de la molécula de HCl, aunque ésta mantiene un enlace de hidrógeno fuerte entre sus átomos originales durante todo el proceso. [24] En los dos pasos iniciales, se hidrolizan los enlaces Al-O de los puentes OH. Las moléculas de agua juegan el rol de agentes estabilizantes, permaneciendo coordinadas al átomo de Al. En el tercer y cuarto pasos, esas moléculas participan activamente, disociándose parcialmente los puentes de O. [24] Estos procesos dan lugar a los dobles puentes de OH que son más débiles que los Al-O-Si que les dan origen y son capaces de permitir la separación del Al extrared.

En la Fig. 2 se muestra el perfil correspondiente a la reacción de dealuminación en CLI ácida. Los diferentes estados de transición e intermedios de este proceso han sido caracterizados y las barreras energéticas calculadas. La reacción global es exotérmica, lo cual es consistente con el hecho de que experimentalmente ésta ocurre a temperatura ambiente.

CONCLUSIONES

Los estudios experimentales y teóricos en clinoptilolita natural demostraron que para obtener una zeolita modificada estructuralmente estable, el material de partida se intercambia con sodio y luego se aplica el tratamiento ácido. Este tratamiento es un paso fundamental para obtener zeolitas modificadas dirigidas a aplicaciones como la adsorción y separación de parafinas lineales, [21] adsorción de colorantes y fármacos. Se desarrolló una metodología teórica que contribuyó a generar modelos de clinoptilolita ácida que permitieran explicar las reacciones involucradas en el proceso de dealuminación. De igual manera, se exploraron diferentes funcionales permitiendo proponer el mejor de ellos para los cálculos cuánticos periódicos llevados a cabo. Los cálculos desarrollados en los diferentes modelos de clinoptilolita permitieron entender el rol del agua en la estabilidad del aluminio en los sitios T2 y T3, así como el importante papel de los diferentes enlaces por puente de hidrógeno que se establecen en el sistema y la topología de los sitios estudiados.

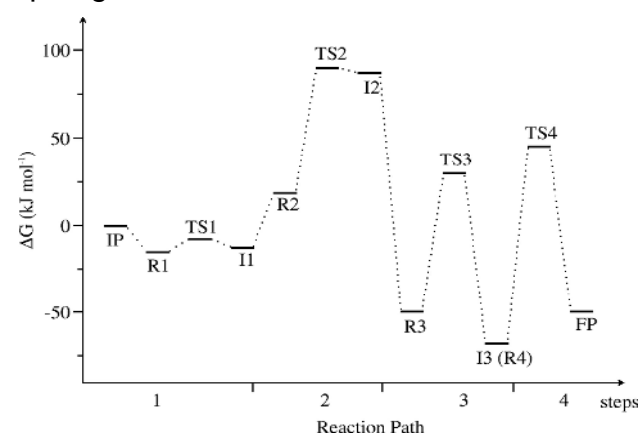


Fig. 2: Perfil de la energía libre de Gibbs de la dealuminación de CLI ácida a nivel PBE0- D2/VTZP.

La reacción de dealuminación en clinoptilolita ácida se estudió desde dos puntos de vista: termodinámico y cinético. Los primeros estudios termodinámicos realizados [20] sugirieron que extraer de forma paulatina átomos de Al de posiciones T2 creaban un material con un defecto en su estructura en forma de lámina, con un enrejado tipo arcilla. Posteriormente, se exploraron todas las rutas posibles de dealuminación corroborándose que extraer primero el Al de la posición T2 era la vía menos costosa energéticamente para sucesivas extracciones de este átomo del material. [23]

En tanto, el estudio cinético permitió establecer el mecanismo de dealuminación de la clinoptilolita ácida en medio ácido a temperatura ambiente. En los dos pasos iniciales, se produce la hidrólisis de los enlaces Al-O de los puentes OH. En el tercer y cuarto pasos, las moléculas de agua disocian parcialmente los puentes de O. [24] Estos procesos dan lugar a los dobles puentes de OH y son capaces de permitir la separación del Al extrared. La reacción de dealuminación es exotérmica, lo cual está de acuerdo con el hecho de que este proceso ocurre rápidamente a temperatura ambiente.

Bibliografía

1. Breck, D. W.; Zeolite Molecular Sieves, Wiley and Sons, New York, 1973.
2. Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramírez, J.; *Microporous Mesoporous*

Mater., 2004, **69**, 29.

3. Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramírez, J.; *Colloids Surf., A*, 2004, **241**,

53.

4. Baerlocher, C.; Meier, W. M.; Olson, D. H.; in Atlas of zeolite framework types; Elsevier: Amsterdam, 2001.

5. Rodríguez-Fuentes, G.; Barrios, M. A.; Iraizoz, A.; Perdomo, I.; Cedré, B. Enterex: Anti-Diarrheic Drug Based on Purified Natural Clinoptilolite. *Zeolites* 1997, **19**, 441.

6. Rivera, A.; Rodríguez-Fuentes, G.; Altshuler, E.;

Microporous Mesoporous Mater. 1998, **24**, 51.

7. Ordejón, P.; Artacho, E.; Soler, J. M.; *Phys. Rev. B*; 1996, **53**, 10441.

8. Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; García, A.; Junquera, J.; Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D. S. The SIESTA Method for ab initio Order-N Materials Simulation. *J. Phys.: Condens. Matter*,

2002, **14**, 2745.

9. Ruiz-Salvador, A. R.; Lewis, D. W.; Rubayo-Soneira, J.; Rodríguez-Fuentes, G.; Sierra, L. R.; Catlow, C. R. A.; *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**,

8417.

10. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.

11. Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Harrison, N. M.; Bush, I. J.; D'Arco, P.; Llunell, M.; Causa, M.; Noel, Y.; CRYSTAL14 User's Manual, University of Torino, Torino, 2014, See <http://www.crystal.unito.it>.

12. Dovesi, R.; Orlando, R.; Erba, A.; Zicovich-Wilson, C. M.; Civalleri, B.; Casassa, S.; Maschio, L.; Ferrabone, M.; De La Pierre, M.; D'Arco, P.; Noel, Y.; Causa, M.; Rerat, M.; Kirtman, B.; *Int. J. Quantum Chem.*, 2014, **114**,

1287.

13. Becke, A. D. ; *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.

14. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B*,

37:785, 1988.

15. Perdew, J. P.; *Electronic Structure of Solids*; Akademie Verlag: Berlin, 1991; Vol. 11, pp. 11-20.

16. Adamo, C.; Barone, V.; *J. Chem. Phys.*, 1999,

110, 6158.

17. Becke, A. D.; *Phys. Rev.*, 38:3098-3100, 1988.

18. Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R; *J. Chem. Phys.* 1992, **97**, 2571.

19. Grimme, S. *J. Comput. Chem.* 2006, **27**, 1787.

20. Rivera, A.; Farías, T.; de Ménorval, L. C.; Autié-Pérez, M.; Lam, A.; *J. Phys. Chem. C*, 2013,

117, 4079.

21. Rivera, A.; Farías, T.; de Ménorval, L. C.; Autié-Castro, G.; Yee-Madeira, H.; Contreras, J. L.; Autié-Castro, M. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2011, **360**, 220.
22. Valdiviés-Cruz, K.; Lam, A.; Zicovich-Wilson, C. M.; *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 5779.
23. Valdiviés-Cruz, K.; Lam, A.; Zicovich-Wilson, C. M.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 23657.
24. Valdiviés-Cruz, K.; Lam, A.; Zicovich-Wilson, C. M.; *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 2652.