

Modelización computacional de la reacción de protólisis de la superficie de filosilicatos

María José Bentabol (1*), Carlos Pérez del Valle (2), Alexander E.S. Van Driessche (3), Alfonso Hernández-Laguna (3), F. Javier Huertas (3)

(1) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Málaga, 29071, Málaga (España)

(2) University of Grenoble Alpes, DCM, F-38058 Grenoble (France)

(3) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Universidad de Granada, 18100, Armilla, Granada (España)

* corresponding author: bentabol@uma.es

Palabras Clave: Filosilicatos, Estudio DFT, Protólisis. **Key Words:** Phyllosilicates, DFT study, Protolysis.

INTRODUCCIÓN

Los filosilicatos son los minerales más abundantes de la corteza terrestre. Estos minerales interactúan con los fluidos intersticiales experimentando reacciones de adsorción, disolución y re-precipitación. El principal escenario de estos procesos de interacción es la interfase mineral/solución, donde se produce una modificación de la estructura y/o composición tanto del sólido como de la solución por efecto de la interacción de ambas fases. Las características de esta región y sus propiedades físico-químicas condicionarán la evolución de los minerales y los flujos de materia entre las fases sólida y líquida, afectando a los ciclos de los elementos químicos en la corteza.

La mineralogía computacional se basa en la hipótesis de que todo fenómeno macroscópico es el resultado de una combinación de interacciones a nivel atómico, de cuyo estudio mediante modelos mecánicos se pueden extraer explicaciones de los procesos químicos y conclusiones a nivel macroscópico. Para el cálculo de sistemas de cierto tamaño, como es el caso de las celdas elementales de los minerales de las arcillas, se hace necesaria la introducción de funcionales de correlación-intercambio, ya que no es posible realizarlos mediante el método de la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset de segundo orden (MP2). Bajo la metodología de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) (Parr & Yang, 1989), los resultados previsibles explicarán mejor las posibles interacciones en la interfase mineral/solución, permitiendo proponer modelos mecánicos de las reacciones mencionadas, pudiendo hacer extrapolaciones más generales.

Este estudio forma parte de una investigación más extensa cuyo objetivo es ampliar nuestro conocimiento sobre los mecanismos y perfiles de reacción de hidrólisis sobre la superficie de modelos moleculares tipo clúster de los filosilicatos usando los cálculos de DFT.

METODOLOGÍA

En concreto, aquí se presentan los resultados derivados de los cálculos del mecanismo de hidrólisis sobre la superficie (010) de dos estructuras diferentes, una celda unidad similar a la de la pirofilita y otra a la de la palygorskita. Estos modelos se basaron en un clúster formado en los dos casos por dos cavidades tetraédricas con un anillo de unidades SiO₄ unidas a una capa octaédrica. La diferencia fundamental entre las dos disposiciones es la orientación de las unidades tetraédricas y la continuidad de la capa octaédrica. Los cálculos se realizaron utilizando el programa Gaussian 16 (Frisch et al., 2016). Los puntos críticos de energía potencial superficial de la reacción de hidrólisis de los modelos se calcularon utilizando el funcional B3LYP ya que proporciona un excelente compromiso entre la precisión y la eficiencia computacional de los espectros vibratorios para moléculas de tamaño grande o mediano (Stephens & Devlin, 1994), aplicando la base lanl2dz, con la que conseguimos acelerar los cálculos, ya que los electrones internos se reemplazan por pseudopotenciales, es decir, por un potencial efectivo que es agregado al potencial nuclear.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos muestran que, finalmente, la reacción de hidrólisis no se produce. En su lugar se observa una reacción de protólisis sobre la superficie (010) de los modelos. En los cálculos realizados, tomando la estructura

correspondiente a la pirofilita, el catión H_3O^+ ataca a uno de los enlaces del grupo Al-O-Al, obteniéndose dos estructuras protonadas estables. Posteriormente, se realizó un segundo ataque en otro de los enlaces puente que produce la ruptura total del modelo de la pirofilita. En estos cálculos, realizados haciendo reaccionar el H_3O^+ en el entorno de la superficie (010), no se encontró ningún estado de transición (TS) que llevara a estas estructuras estables protonadas obtenidas. Para la modelización del clúster de la palygorskita, se procedió de la misma manera y se consiguieron resultados similares, pero en este caso sí se llegó a observar un TS.

Por tanto, estos cálculos apoyan la hipótesis de que la superficie (010) parece ser más reactiva que la superficie (001) de los filosilicatos 2:1 que se deriva de trabajos realizados previamente por este grupo.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido realizado como parte del Proyecto PID2020-114355GB-100 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por “FEDER una manera de hacer Europa”.

REFERENCIAS

- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A.V., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J.A., Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M.J., Heyd, J.J., Brothers, E.N., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T.A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A.P., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B., Fox, D.J. (2016): Gaussian 16, Revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- Parr, R.G. & Yang, W. (1989): Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press. New York, 333 p.
- Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabalowski, C.F., Frisch, M.J. (1994): Ab initio Calculation of Vibrational and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.*, **98**, 11623-11627.