

Sitios de sustitución de Si por Al más probables en la zeolita tipo M^{2+} – Clinoptilolita: estudio de la DFT

Alvarez Valencia Lucia Ariana¹, Hernández Pérez Isaías², García Cruz Raúl¹,
González Torres Julio César¹, Olvera Neria Óscar¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Física Atómica Molecular Aplicada, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química de Materiales, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

*Autor para correspondencia: ihp@azc.uam.mx

Recibido:
21/junio/2021

Aceptado:
27/julio/2021

Palabras clave:
Clinoptilolita,
Teoría de funcionales de la
densidad,
VASP,
sitios tetraédricos,
Química Cuántica

Keywords:
Clinoptilolite,
Density functional theory,
VASP,
tetrahedral sites,
Quantum Chemistry

RESUMEN

Esta es la primera parte de una serie de trabajos en los que se estudia la interacción electrónica del fluoruro con los contraiones, y los átomos estructurales, de la zeolita tipo M^{2+} - Clinoptilolita ($M = Fe, Mg$ y Ca), con el fin de proponer modificaciones al material que favorezca la remoción de iones F^- -causantes de fluorosis- presentes en aguas subterráneas, sin comprometer su posterior regeneración. En este trabajo se examina, a través de la teoría de funcionales de la densidad, la estructura, tanto geométrica como electrónica, de la clinoptilolita y el papel que tiene la distribución de los iones Al en la reactividad de los oxígenos estructurales. Se determinaron las posiciones de sustitución más probables de Si por Al en los sitios T_2 y T_5 , y se verificó la congruencia con datos experimentales. Todo esto para generar un modelo que permita el posterior estudio de la adsorción de contaminantes.

ABSTRACT

This is the first of a set of studies in which the electronic interaction of fluoride with the counterions, and the framework atoms, of the zeolite M^{2+} Clinoptilolite ($M = Fe, Mg$ and Ca) is discussed. The aim is to propose a material that enhances the removal of F^- -which causes fluorosis- from groundwater without compromising its later regeneration. In this work the structure, both geometrical and electronic, of the clinoptilolite is studied by means of the density functional theory. As well as the role that the distribution of Al ions has in the reactivity of the oxygen atoms in the SiO_2 framework. Furthermore, it was determined with accuracy the substitution of Si with Al atoms in T_2 and T_5 sites. The resulting structural models are consistent with experimental studies. With these results we generate a model which allow us to study the adsorption of pollutants on M^{2+} - Clinoptilolite.

Introducción

Las aguas subterráneas abastecen de agua potable a más del cincuenta por ciento de la población mundial. La presencia de iones, generados tanto de manera natural – fluoruro, arsénico, selenio, sulfato, hierro, manganeso y cloruro– como por la industria –nitratos, metales pesados y materiales radioactivos–, comprometen la calidad del agua y provocan severos daños a la salud. El agua, al ser un excelente disolvente, actúa como un sumidero para muchos de estos iones. Del conjunto de estos iones, los que ocasionan un mayor impacto en la salud humana debido a la concentración que hay en el agua subterránea, son: el arsénico y el fluoruro (Ayoob, Gupta, y Bhat, 2008; Thompson et al., 2007). Se han reportado altas concentraciones de iones fluoruro en el agua principalmente en India, África, China, Argentina y México (Ayoob & Gupta, 2006; Fawell et al., 2006).

El flúor es el elemento más ligero del grupo de los halógenos, al ser uno de los elementos más reactivos, no se encuentra en la naturaleza en su estado elemental. Debido a su alta electronegatividad, posee una fuerte tendencia a ganar electrones, y en disolución, forma iones fluoruro F^- (Vithanage y Bhattacharya, 2015). El comportamiento de estos iones en el cuerpo humano es un ejemplo de un arma de doble filo (Gazzano et al., 2010); a bajas concentraciones protegen los dientes de la formación de caries, pero a concentraciones mayores de 1.5 mg/L (World Health Organization. Water & Team, 2004) los efectos adversos varían, desde la fluorosis dental leve hasta fluorosis esquelética paralizante. La fluorosis es una enfermedad crónica, aún sin tratamiento médico, que se manifiesta por manchas y picaduras en los dientes, ablandamiento de los huesos y en casos severos daño neurológico (Akuno et al., 2019; Jagtap et al., 2012; Miretzky y Cirelli, 2011; Wang y Reardon, 2001).

Existen muchos métodos para la remoción de iones fluoruro presentes en el agua —columnas de intercambio iónico (Chubar, 2011), coagulación y electrocoagulación (Graça, Ribeiro, y Rodrigues, 2019; Ingallinella, et al., 2011), absorción con membranas (Richards, Vuachère, y Schäfer, 2010), etc., sin embargo, el alto costo tanto energético como económico de estas tecnologías, así como la generación de lodos altamente tóxicos los hace inviables, principalmente para países en desarrollo. La técnica de remoción por adsorción ha demostrado ser efectiva, económica y amigable con el medio ambiente (Miretzky y Cirelli, 2011).

Unos de los materiales adsorbentes más usados debido a su alta área específica son las zeolitas, las cuales son aluminosilicatos cristalinos de estructura microporosa con canales y cavidades de tamaño molecular (Meier y Olson, 2001). Partiendo de un material de sílice puro, la

sustitución de un átomo de silicio tetravalente por un átomo de aluminio trivalente en un sitio tetraédrico introduce una deficiencia de carga, la cual se compensa con un catión fuera de la estructura —contraión—. Las propiedades de la adsorción de las zeolitas están fuertemente relacionadas con la posición de dichos cationes (Fang et al., 2016).

La clinoptilolita es la zeolita natural más abundante en la tierra (Valdiviés Cruz, Lam, y Zicovich-Wilson, 2014), es utilizada ampliamente debido a su capacidad de intercambio catiónico (Johnson et al., 2003). Dicha propiedad se debe a la facilidad que poseen los cationes —enlazados débilmente—, que se encuentran fuera de la red, de ser reemplazados por otros cationes (Ruiz-Salvador et al., 1998). Sin embargo, se han realizado pocos intentos para evaluar la remoción de fluoruro empleando diversas zeolitas a pesar de que poseen todas las propiedades necesarias de un buen adsorbente.

Actualmente, y a pesar de las investigaciones realizadas, no es posible determinar con exactitud la posición de las unidades tetraédricas de Al en la estructura de la zeolita clinoptilolita. Los átomos de Al se encuentran distribuidos parcialmente a lo largo de cinco sitios topológicos distintos en la estructura, etiquetados como T_i ($i = 1-5$). El promedio de ocupación de átomos de Al por sitio es mayor en T_2 (hasta el 40%), seguido de T_3 , con menor cantidad en T_5 y T_1 y casi nula en T_4 (Alberti, 1975), como se muestra en la figura 1.

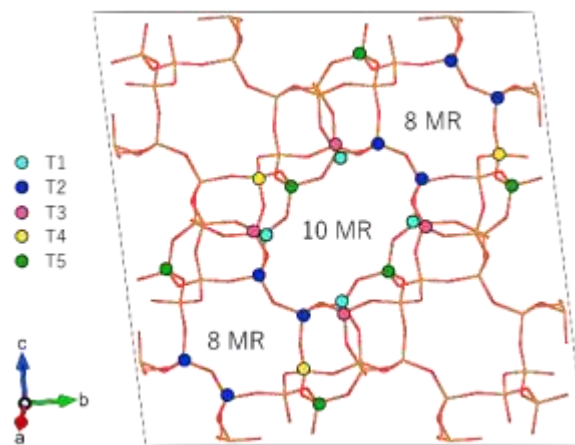


Figura 1. Estructura heulandita, los ángulos amarillos y rojos corresponden a átomos en sitios T –Si, Al– y O, etiquetados de acuerdo con la notación usual, también se muestran los canales correspondientes a anillos de 10 y 8 miembros, respectivamente.

En la presente investigación, a partir de un estudio teórico, se establece la posición y geometría de menor energía de los átomos de Al en los sitios tetraédricos más probables de la M^{2+} – Clinoptilolita.

Metodología

Para determinar los sitios de sustitución Si por Al en la estructura de la clinoptilolita (Kazutoshi y Takeuchi, 1977) proveniente de la localidad de California (EU), con parámetros de red $a=17.662 \text{ \AA}$, $b=17.911 \text{ \AA}$, $c=7.407 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=116.40^\circ$ y grupo espacial C2/m, utilizaremos el software Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) (Kresse y Furthmüller, 1996b, 1996a; Kresse y Hafner, 1993, 1994a, 1994b; Kresse y Joubert, 1999), el cual incorpora la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y hace uso extensivo de las propiedades periódicas de un cristal. La metodología empleada es:

- Conversión de la celda unitaria convencional de la clinoptilolita en la celda reducida de Niggli (celda primitiva).
- Analizar la estructura de la celda primitiva y limpiar el canal de la clinoptilolita para partir de sílice puro.
- Encontrar la geometría de mínima energía para el cristal de clinoptilolita.
- Encontrar los sitios de sustitución –Si por Al– de menor energía de una celda unitaria, con base en los resultados reportados por Ruiz et al. (Ruiz-Salvador et al., 1999; Ruiz-Salvador et al., 1998).
- Construir una supercelda de $2 \times 1 \times 1$ para modelar el canal de la clinoptilolita, y encontrar los sitios de sustitución de los átomos de Al más estables.

Para obtener una proporción Si/Al = 5 en la celda primitiva de $\text{SiO}_2\text{-HEU}$ se necesitan 3 Al^{3+} sustituidos en 18 sitios T para los cuales se tienen 816 ($18!/3!15!$) combinaciones posibles. Notablemente, la construcción y optimización de todas esas combinaciones no es factible, es decir, se requiere un método para limitar los arreglos posibles. De acuerdo con Ruiz et al. (Ruiz-Salvador et al., 1998) los sitios de menor energía son T_2 y T_3 , siendo el último el más estable.

En este trabajo se optó por estudiar los sitios tetraédricos T_2 , T_4 y T_5 por lo siguiente:

- (i) El sitio T_3 ya ha sido ampliamente estudiado.
- (ii) El sitio T_1 tiene poco porcentaje de ocupación y es simétricamente similar al sitio T_3 .
- (iii) Excluyendo los sitios T_1 y T_3 se limitan las posibilidades de construcción de los modelos.
- (iv) Ruiz et al. (A R Ruiz-Salvador et al., 1999) reportó presencia significativa de Al^{3+} en el sitio T_5 en los arreglos más estables de una zeolita tipo heulandita-Ca deshidratada.

Para toda esta serie de cálculos utilizaremos el funcional de la densidad propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhoff (PBE) (Perdew, Burke, & Ernzerhof, 1997), el cual da cuenta de la interacción entre los electrones del sistema en la ecuación de Kohn-Sham. Los criterios de convergencia de la energía —ya que cada uno de los cálculos es un ciclo iterativo— son de $1 \times 10^{-4} \text{ eV}$ y de $1 \times 10^{-4} \text{ eV/\AA}$ en las fuerzas. Además, se utilizará un enmallado que involucra un número de puntos K de $3 \times 3 \times 3$.

Equipo de Cómputo

Clúster Fismol8 con un nodo maestro y 9 nodos de trabajo, bajo el sistema operativo Rocks (x86-64bits SMP, sobre el sistema operativo CentOS 4.2) con 60 núcleos AMD Phenom II a 1.2 GHz y 64 GB en memoria RAM, así las estaciones de trabajo Molphys con 4 procesadores físicos (64 cores) AMD Interlagos Opteron 6200 a 1.4 GHz y 148 GB en memoria RAM, con el sistema operativo CentOS 5.1, Pople con 64 cores AMD Interlagos Opteron a 2.4 GHz y 256 GB memoria RAM. Además del acceso a la supercomputadora de la UAM Yoltla, que cuenta con 2,160 procesadores y 6,912 GB de memoria RAM, todos ellos con procesadores Intel Xeon.

Programas de Química Computacional

Para estudiar sistemas periódicos, se cuenta con licencia a perpetuidad de los programas **VASP4.6** y **VASP5.**, también se emplearon los siguientes programas gratuitos para uso no comercial: para visualizar estructuras cristalinas en 3D se empleó **VESTA**, la distribución de carga de los átomos en el cristal se obtuvo mediante **CHARGEMOL**, finalmente, para visualizar estructuras en 3D y generar mapas de potencial electrostático molecular el programa **JMOL**.

Resultados y discusión

La celda unitaria convencional de clinoptilolita (Kazutoshi & Takeuchi, 1977), compuesta por átomos de Si, O, Na, K y Mg, posee 152 átomos; esta cantidad de átomos dificulta los cálculos de estructura electrónica. Sin embargo, mediante una representación más pequeña de esta estructura posee ventajas computacionales debido al bajo número de electrones por celda unitaria (Valdiviés Cruz et al., 2014). Es decir, convertir la celda convencional en la primitiva —celda reducida de Niggli— mostrada en la figura 2, permite la descripción electrónica del sistema.

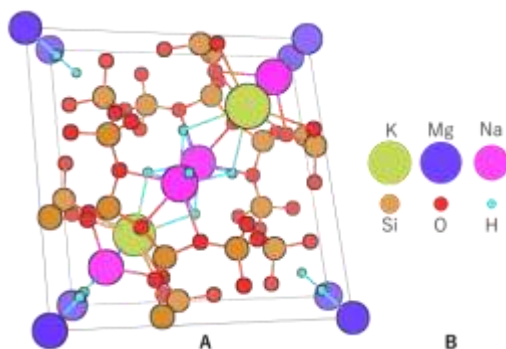


Figura 2. Celda reducida de Niggli de la zeolita tipo clinoptilolita compuesta por 76 átomos -Si, O, Na, K, H, y Mg- (A) y correspondencia con los colores de cada átomo (B). Las líneas marcan los límites de la celda unitaria.

Partiendo de la celda reducida se limpió la estructura dejando únicamente átomos de silicio y oxígeno, como se muestra en la figura 3. La celda primitiva de sílice puro SiO₂-HEU (Tabla 1) presenta 18 sitios tetraédricos (54 átomos) en su estructura. Valdiviés-Cruz y colaboradores concluyeron (Valdiviés-Cruz, Lam, & Zicovich-Wilson, 2017) que dicho modelo es suficiente para representar a la H-Clinoptilolita. Se realizó la optimización de la geometría -relajación completa de la posición de los iones, la forma y el volumen de la celda- para la celda. En la tabla 1 se muestra el volumen de la celda obtenido utilizando la DFT, los valores experimentales reportados previamente para una clinoptilolita natural y el valor hipotético para una estructura ideal de sílice pura.

La figura 3 muestra la estructura idealizada de la clinoptilolita con tetraedros solo compuestos por SiO₂. El anillo central de ocho miembros es el más pequeño y lo etiquetaremos como canal B. A los extremos, tanto en la esquina inferior izquierda como en la superior derecha, se encuentra el anillo de diez miembros, en la imagen solo se muestra la mitad del anillo, sin embargo, la periodicidad del sistema construye al anillo completo, denominado como canal A.

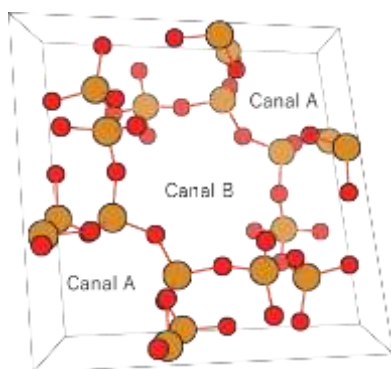


Figura 3. Celda primitiva de sílice puro SiO₂ (54 átomos).

Tabla 1. Volumen (V) de estructura de SiO₂-HEU en comparación con los resultados experimentales para la clinoptilolita natural [A], la estructura ideal de sílice pura [B] y la reportada por Valdiviés-Cruz con el nivel de teoría PBE [C].

Trabajo	V [Å ³]	Tipo de trabajo
Actual	1014.7	Teórico
ref [A]	1046.1	Experimental
ref [B]	1027.4	Experimental
ref [C]	1036.3	Teórico

*Referencias: [A] (Alberti, 1975), [B] ("Database of Zeolite Structures," 2007), [C] (Valdiviés Cruz et al., 2014).

Solamente se ha reportado el volumen para la celda convencional, de tal forma que, para compararlos con el trabajo actual, se consideró que el volumen de la celda primitiva es la mitad del volumen de la celda convencional, encontrando que el reportado en este trabajo se encuentra dentro de un intervalo aceptable. La discrepancia con los resultados se debe a que:

- (i) La clinoptilolita natural, tiene una cantidad de defectos no controlados -vacancias de oxígeno, átomos dopantes-, inclusive algunas presentan propiedades ácidas y otros contaminantes como feldespato, mica y cuarzo.
- (ii) La estructura de la clinoptilolita idealizada es independiente de la composición química. Por lo tanto, los datos de la estructura idealizada -los parámetros de la celda, y las coordenadas de los átomos en las posiciones T_i- son obtenidas, a través del refinamiento DSL (Baerlocher et al., 1978) los cuales buscan que el material tenga la más alta simetría, asumiendo composiciones de SiO₂ con distancias interatómicas definidas.
- (iii) Los datos obtenidos en (Valdiviés Cruz et al., 2014), utilizan un modelo teórico similar al usado en este trabajo, pero para una clinoptilolita ácida, insertando átomos hidrógeno en los sitios con una mayor densidad electrónica para modelar la acidez (Oxígenos en los vértices de los espacios tetraédricos), alargando los parámetros de la celda debido al incremento del tamaño de los poros.
- (iv) La mayoría de las clinoptilolitas estudiadas experimentalmente se encuentran hidratadas, o con una cantidad baja de agua en los poros. Esto hace que los poros sean más grandes.

A pesar de las diferencias en el volumen de la celda, las distancias interatómicas promedio Si-O calculadas aquí 1.619 Å, coinciden con el valor experimental de 1.610 Å (Alberti, 1972).

Cabe resaltar que, la introducción de impurezas en los materiales modifica sensiblemente las distancias interatómicas, con lo cual los valores promedio nos dan no solo la distancia de los oxígenos con los átomos de silicio, sino que tomarán en cuenta las interacciones con las impurezas a primeros y segundos vecinos.

Sustitución de átomos de Si por Al

Para modelar la estructura de la clinoptilolita natural $\text{SiO}_2\text{-HEU}$ se sustituyeron átomos de Si por Al en los sitios tetraédricos en forma de defectos, siguiendo la metodología Mott-Littleton. Mediante el cálculo de las energías se identificó el arreglo más estable, utilizando el modelo optimizado, se construyeron estructuras tipo heulandita, con una relación Si/Al = 5, incorporando tres átomos de Al ubicados en los sitios T_2 , T_4 o T_5 (Fletcher, Ling, & Slater, 2017; Ruiz-Salvador et al., 1999). Adicionalmente se tomaron dos criterios: la regla de Löwenstein y Dempsey, que prohíbe enlaces Al-O-Al, aunque Slaughter et al. (Ruiz-Salvador et al., 1998) reportan que la regla puede romperse para heulanditas únicamente en sitios T_2 . La segunda regla afirma que los átomos se deben sustituir maximizando las distancias Al-Al. Los arreglos y posiciones de los átomos de Al propuestos se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Configuraciones propuestas de Al sustituido en la estructura clinoptilolita obtenidas con el funcional PBE. Los valores que se encuentran en negritas corresponden a sitios T_2 .

Arreglo	Regla Löwenstein	Regla Dempsey	Posición de los átomos de Al
A	✓	✓	T_2, T_5, T_5
B	✓	✓	T_2, T_4, T_5
C	✗	✗	T_2, T_4, T_5

Se realizó la optimización de geometría para cada arreglo manteniendo fijo el volumen y la forma de la celda (variando únicamente la posición de los iones), ver figura 4. En la tabla 3 se presentan las distancias interatómicas Al-O para los sitios tetraédricos sustituidos.

Tabla 3. Distancias interatómicas promedio Al-O [Å] para cada arreglo.

Arreglo	$\langle d_{\text{Al-O}} \rangle T_i$ ($i = 2, 4 \text{ y } 5$)
A	1.746
B	1.749
C	1.744

Comparando la geometría local de las estructuras optimizadas alrededor de los sitios T_i (ocupados por Al), las distancias de enlace Al-O coinciden con el valor experimental de 1.75 Å reportado por (Alberti, 1975). Es

decir, la sustitución de átomos de Si por Al resulta en enlaces Al-O más largos (con respecto a los Si-O) y el acortamiento de las distancias Si-O de átomos vecinos (1.598 Å). Esto se explica con la electronegatividad de Pauling, el Si (1.90) tiene más fuerza de atracción que el Al (1.60) lo que se traduce en las diferencias entre las distancias de enlaces antes descritas.

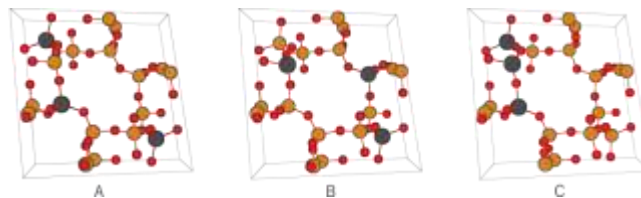


Figura 4. Arreglos propuestos de sustitución Si \rightarrow Al (en sitios T_2 , T_4 y T_5) en la estructura previamente optimizada cumpliendo los criterios de la Tabla 2.

La estabilidad de los sistemas se favorece cuando se cumplen ambas reglas: no hay enlaces tipo Al-O-Al y se maximizan las distancias entre átomos de Al en la estructura, tal como se muestra en la tabla 4. Aunado a esto, se favorecen los sistemas con sitios de sustitución tetraédricos T_5 , los cuales pertenecen a los anillos de diez miembros, mientras que los sitios T_4 tienen más restricciones estructurales al encontrarse en anillos de ocho miembros (Ruiz-Salvador et al., 1999), ver figura 1.

La estabilidad energética del sistema es sensible a las posiciones de las sustituciones, en particular cuando ambas reglas no se cumplen, la energía se incrementa en 7.25 kcal/mol . Si bien la diferencia de energía entre el arreglo A y B es de 2.58 kcal/mol –valor que algunos consideran dentro del error de cálculo de nuestra metodología– en este trabajo se tomaron solamente las estructuras del arreglo A y B por los siguientes motivos: la cantidad de variaciones a realizar para ubicar las posiciones de los aluminios crece exponencialmente con la cantidad de arreglos y la síntesis en condiciones diferentes –pH, temperatura, presión, etc.– modifican la estructura.

Tabla 4. Diferencia de energía de los arreglos optimizados para las diferentes sustituciones de Si por Al, ΔE es la energía relativa con respecto al más estable.

Arreglo	ΔE [kcal/mol]
A	0.00
B	2.58
C	7.25

En la estructura cada átomo de silicio está coordinado a cuatro átomos de oxígeno. El enlace que se forma, debido a las electronegatividades, es un enlace covalente dativo;

los átomos de oxígeno atraen densidad electrónica hacia su núcleo dejando parcialmente positivo al átomo de silicio. La configuración electrónica del Si es $[\text{Ne}]3s^23p^2$, puede formar cuatro enlaces y su estado de oxidación es Si^{4+} . Al sustituir a un átomo de silicio por uno de aluminio se genera una redistribución de densidad electrónica ya que la configuración del Al es $[\text{Ne}]3s^23p^1$ es decir puede formar tres enlaces y el estado de oxidación es Al^{3+} ; al colocar el átomo de aluminio en el sitio tetraédrico del silicio, los oxígenos se quedan con mayor carga negativa, lo que dejaría a la densidad electrónica de un oxígeno sin formar enlace y la densidad electrónica –del electrón del oxígeno que no se utilizó para enlazarse– se distribuirá en los demás átomos de oxígeno. Esta diferencia en la distribución electrónica es la que le confiere la reactividad a la clinoptilolita, y que le diferenciará de las estructuras de SiO_2 puro.

Para compensar esta redistribución de densidad electrónica en la estructura existen átomos de Ca, Mg, Mn y Fe entre otros, que al interactuar con los átomos estructurales adquirirán una valencia de 2^+ . Un contraión divalente estabiliza a dos sitios tetraédricos con Al^{3+} en la posición T₁. Por tal motivo, la construcción de una supercelda de $2 \times 1 \times 1$, garantiza la compensación de carga y la estequiometría del sistema. Esta supercelda no es más que la repetición periódica a lo largo de los ejes, es decir nuestra supercelda se repitió una vez a lo largo de eje *a*, siendo esta nuestra nueva unidad de repetición periódica. Las celdas que se usaron para construir las superceldas fueron los arreglos A y B, es decir, las que cumplen con las reglas de Löwenstein y Dempsey, dando como resultado cuatro arreglos distintos, como se muestran en la figura 5.

Las superceldas $2 \times 1 \times 1$ etiquetadas como A1 y A2 se generaron a partir del arreglo A y las etiquetadas como B1 y B2 se generaron a partir del arreglo B-, variando las posiciones de los Al^{3+} sustituidos. Estos sistemas contienen seis átomos de Al^{3+} , lo cual permite agregar tres contraiones divalentes.

Se realizó la optimización de geometría para cada supercelda y de nuevo, se observó mayor estabilidad energética para los sistemas con sitios de sustitución T₅, con una diferencia de energía de 5.19 kcal/mol, ver tabla 5. Además, el sistema parece no ser sensible a las posiciones de las sustituciones que se extienden a lo largo del eje *a* de la matriz aumentada. En los arreglos A1 y B1 los átomos se sustituyen en las mismas posiciones –eclipsando unos a otros– mientras que, en los arreglos A2 y B2 los átomos se sustituyen en posiciones contrarias –alternados–. Para el arreglo más estable, la diferencia entre estas dos configuraciones (A1 y A2) fue tan solo de 0.19 kcal/mol. La densidad electrónica dicta las propiedades físicas y químicas del material. No obstante,

resulta de gran utilidad reemplazar esta función complicada por el concepto más simple de una carga única asociada a cada átomo del sistema (Manz y Sholl, 2010).

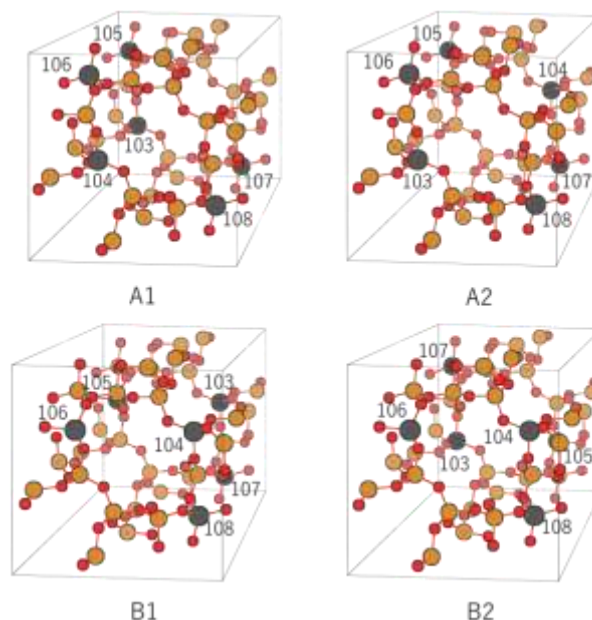


Figura 5. Supercelda $2 \times 1 \times 1$ de clinoptilolita con seis átomos de Al^{3+} sustituidos que cumplen con las reglas de Löwenstein y Dempsey compuesta por 108 átomos.

Tabla 5. Diferencia de energía de los arreglos optimizados para las diferentes sustituciones de $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ en la supercelda $2 \times 1 \times 1$, en A1 y B1 los átomos se eclipsan unos a otros y en A2 y B2 están alternados a lo largo del eje *a*. ΔE es la energía relativa con respecto al más estable.

Arreglo	ΔE [kcal/mol]
A1	0.00
A2	0.19
B1	5.19
B2	6.26

En este trabajo se optó por utilizar el método DDEC6 (Density Derived Electrostatic and Chemical, versión 6), ya que permite asignar cargas atómicas netas a átomos individuales a partir de la densidad electrónica. Estas cargas atómicas deben ser químicamente consistentes para así, describir de manera precisa la dirección de transferencia de los electrones en el sistema. De tal forma que, sea posible comparar las cargas atómicas antes y después de un proceso de adsorción, es aplicable a sistemas periódicos e independiente de la base (ondas planas, orbitales de Slater, funciones gaussianas, etc.).

Se aplicó el método DDEC6 a la estructura de mínima energía (A1). La figura 6 y la tabla 6 muestran tanto la numeración de los átomos en la supercelda, como la carga asignada a cada átomo de la estructura.

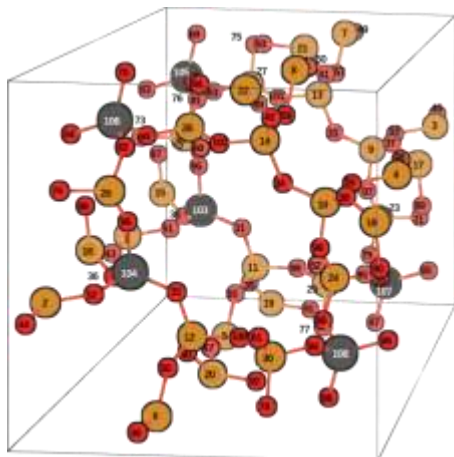


Figura 6. Estructura más estable (A1) con los átomos enumerados de la supercelda 2x1x1 de la clinoptilolita.

En la tabla 6 se asocia el átomo de aluminio (106–108) con los oxígenos coordinados, los que forman el tetraedro y mediante este esquema, los átomos de aluminio quedan con una carga de +1.733 e⁻ recordemos que el número de oxidación es un esquema clásico, en el modelo cuántico no se ganan ni se pierden electrones solo se redistribuye la densidad electrónica por lo tanto no tiene que apegarse al número de oxidación. De hecho, cuando las cargas atómicas netas son menores en magnitud que los estados de oxidación es señal de la presencia de enlaces covalentes (Manz y Sholl, 2010). A diferencia del enlace iónico, en el cual las cargas atómicas netas son aproximadamente iguales o menores que los estados de oxidación correspondientes.

La suma de la carga de los oxígenos coordinados a cada sitio T_i es en promedio -3.712 e. La unidad AlO₄Si, tiene una carga total promedio de -0.082 e, ligeramente negativa. Para el caso de las unidades SiO₄ Si la carga total promedio es de -0.044 e. Es decir, si bien cada uno de los átomos de Si y Al quedan parcialmente positivos, y los átomos de oxígeno coordinados a estos parcialmente negativos, el sistema en general queda neutro. Esto no descarta que haya polaridad en el sistema, la densidad electrónica se concentra en los átomos de oxígeno, como se ve en la figura 7. Cuando se hace la sustitución de silicio por aluminio en los sitios T_i los oxígenos coordinados a estos quedan en promedio más negativos (-0.155 e) que en los sitios donde no hay sustitución, debido a la discusión previa de las electronegatividades. Esto hace que los contraiones se coordinen a estos sitios con polaridad negativa. Si los contraiones jugaran un papel decisivo en la estructura, la remoción de estos

provocaría un colapso en la estructura de la clinoptilolita, hecho que no está reportado. Lo que sabemos es que este material se utiliza por sus propiedades de intercambio iónico, esta facilidad de cambiar contraiones se debe a que estos, si bien determinan las propiedades reactivas o químicas del material, no son pilares en la estructura.

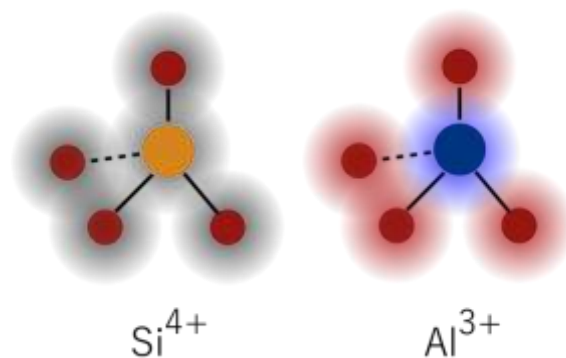


Figura 7. Esquema de la redistribución de la densidad electrónica luego de la sustitución Si por Al. Del lado izquierdo la nube grisácea representa la densidad electrónica distribuida de manera homogénea y del lado derecho la nube rojiza representa la carga negativa deslocalizada en los oxígenos que coordinan al Al. El átomo de silicio es amarillo, los oxígenos rojos y el aluminio azul.

Tabla 6. Carga atómica neta [e] de los oxígenos en la supercelda de mínima energía (A1) con los seis Al sustituidos.

Al (103)	1.733	Al (104)	1.733	Al (105)	1.739
O(31)	-0.928	O(32)	-0.928	O(63)	-0.948
O(35)	-0.902	O(36)	-0.902	O(69)	-0.923
O(51)	-0.874	O(52)	-0.874	O(83)	-0.940
O(95)	-0.898	O(96)	-0.898	O(81)	-0.877
Al (106)	1.738	Al (107)	1.740	Al (108)	1.740
O(64)	-0.948	O(65)	-0.920	O(66)	-0.920
O(70)	-0.923	O(67)	-0.933	O(68)	-0.933
O(82)	-0.877	O(79)	-0.925	O(80)	-0.925
O(84)	-0.939	O(85)	-0.934	O(86)	-0.934

Consideremos ahora el potencial electrostático molecular (MEP por sus siglas en inglés) el cual, -a diferencia de la carga atómica- es una propiedad de la mecánica cuántica (Cox y Williams, 1981).

El potencial electrostático, $V(\vec{r})$, es exactamente igual en magnitud a la energía de interacción electrostática (coulómbica) entre la distribución de carga estática y una carga puntual positiva localizada en \vec{r} . Al calcular mapas de contorno de potencial en varios planos a lo largo de una molécula o clúster, se pueden comparar las regiones

del espacio en el que el potencial es negativo –y un electrófilo será más fácilmente atraído– (Poltzer y Truhlar, 1981). En el presente trabajo se generaron los mapas de potencial electrostático con el programa **JMOL** (“Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D,” n.d.), que se muestran en la figura 8, en donde, los oxígenos coordinados a los sitios tetraédricos en los que se sustituyeron los Al (región roja), atrajeron la densidad electrónica de los electrones desapareados – consecuencia de la sustitución de los Si^{4+} por Al^{3+} .

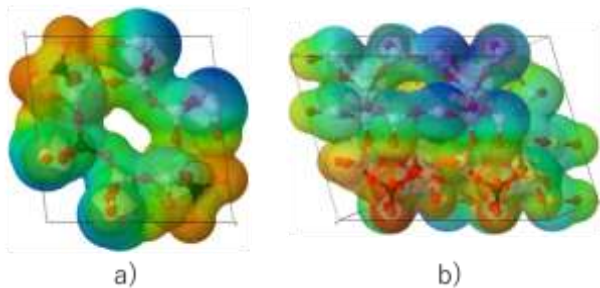


Figura 8. Mapa MEP con los Al sustituidos en los sitios más estables. El esquema de color usa un gradiente que va del rojo <naranja < amarillo < verde < azul, donde el rojo representa valores mínimos negativos y el azul valores máximos positivos. Los átomos de oxígeno son de color rojo, los de silicio blanco y los de aluminio negro. La orientación de la celda es a lo largo de **a)** el eje *a* y **b)** el eje *c*.

Cabe mencionar también, que los oxígenos vecinos a estos sitios de sustitución poseen mayor densidad de carga negativa (región verde) que los que se encuentran más alejados (región azul). Por otra parte, el potencial electrostático (PE) negativo de los oxígenos coordinados a los sitios T_5 es mayor que en aquellos que coordinan al sitio T_2 . Esto último se debe a que la carga atómica neta del Al del sitio T_5 –perteneciente al anillo de 10 miembros– es mayor (+1.740 e) que la del Al en el sitio T_2 (+1.733 e). De tal forma que la carga deslocalizada en los oxígenos coordinados al Al del sitio T_5 tendrán mayor carga negativa y por tanto mayor potencial electrostático negativo, por lo que se esperaría que en estos sitios se lleve a cabo la incorporación de los contraiones.

Conclusiones

El estudio de la celda reducida de Niggli –celda primitiva– de la zeolita tipo M^{2+} –Clinoptilolita permite describir las propiedades electrónicas del sistema usando la teoría de funcionales de la densidad con el nivel de teoría PBE.

Siguiendo la metodología Mott–Littleton, se encontró la posición y la geometría exacta de los átomos de Al en los sitios de sustitución T_2 y T_5 , evitando enlaces tipo Al–O–Al y maximizando las distancias entre los átomos de Al. Los cálculos de la supercelda $2 \times 1 \times 1$ –en los que se sustituyeron 6 átomos de Si por Al– mostraron que el

sistema es poco sensible a las posiciones que se extienden a lo largo del eje *a*, es decir, resulta indistinto si los átomos se encuentran eclipsados o en posiciones contrarias.

El estudio de las cargas atómicas netas y los mapas de potencial electrostático mostraron que la sustitución Si^{4+} por Al^{3+} provocó una redistribución de la densidad electrónica, causando que la carga negativa se deslocalizara en los oxígenos coordinados a los Al estructurales.

En la segunda parte del presente estudio se propone una distribución inicial probable de los contraiones –que se comportarán como electrófilos– basada en los mapas de potencial electrostático. Adicionalmente se estudia la interacción del fluoruro con los átomos estructurales y los contraiones de la clinoptilolita; con el fin de proponer el mecanismo de adsorción–desorción más eficiente.

Referencias

- Akuno M. H., Nocella G., Milia E. P., Gutierrez L. (2019). Factors influencing the relationship between fluoride in drinking water and dental fluorosis: a ten-year systematic review and meta-analysis. *Journal of Water and Health*, 17(6), 845–862. <https://doi.org/10.2166/wh.2019.300>
- Alberti A. (1972). On the crystal structure of the zeolite heulandite. *Tschermaks Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen*, 18(2), 129–146. <https://doi.org/10.1007/BF01081798>
- Alberti A. (1975). The Crystal Structure of Two Clinoptilolites. *Tschermaks Mineral Petrogr. Mitt.*, 22, 25.
- Ayoob S., Gupta A. K. (2006). Fluoride in Drinking Water: A Review on the Status and Stress Effects. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(6), 433–487. <https://doi.org/10.1080/10643380600678112>
- Ayoob S., Gupta A. K., Bhat V. T. (2008). A Conceptual Overview on Sustainable Technologies for the Defluoridation of Drinking Water. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 38(6), 401–470. <https://doi.org/10.1080/10643380701413310>
- Baerlocher C., Hepp A., Meier W. M., Züric E.T.H., Petrographie I., für K. und. (1978). DLS-76: a program for the simulation of crystal structures by geometric refinement. Zürich: Institute of Crystallography and Petrography - ETH.
- Chubar N. (2011). New inorganic (an)ion exchangers based on Mg–Al hydrous oxides: (Alkoxide-free) sol–gel synthesis and characterisation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357(1), 198–209.

- Cox S. R., Williams D. E. (1981). Representation of the molecular electrostatic potential by a net atomic charge model. *Journal of Computational Chemistry*, 2(3), 304–323. doi.org/10.1002/jcc.540020312
- Database of Zeolite Structures. (2007). Retrieved from <http://www.iza-structure.org/databases/>
- Fang H., Kulkarni A., Kamakoti P., Awati R., Ravikovitch P. I., Sholl, D.S. (2016). Identification of High-CO₂-Capacity Cationic Zeolites by Accurate Computational Screening. *Chemistry of Materials*, 28(11), 3887–3896. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01132>
- Fawell J., Bailey K., Chilton J., Dahi E., Fewtrell L., Magara Y., Organization W. H. (2006). Fluoride in drinking-water. Retrieved from <https://apps.who.int/iris/handle/10665/43514>
- Fletcher R. E., Ling S., Slater B. (2017). Violations of Löwenstein's rule in zeolites. *Chemical Science*, 8(11), 7483–7491. <https://doi.org/10.1039/c7sc02531a>
- Gazzano E., Bergandi L., Riganti C., Aldieri E., Doublier S., Costamagna C., ... Ghigo D. (2010). Fluoride Effects: The Two Faces of Janus. *Current Medicinal Chemistry*, 17, 2431–2441. doi.org/10.2174/092986710791698503
- Graça N. S., Ribeiro A. M., Rodrigues A. E. (2019). Removal of Fluoride from Water by a Continuous Electrocoagulation Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(13), 5314–5321. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00019>
- Ingallinella A. M., Pacini V.A., Fernández R. G., Vidoni R. M., Sanguinetti G. (2011). Simultaneous removal of arsenic and fluoride from groundwater by coagulation-adsorption with polyaluminum chloride. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46(11), 1288–1296. <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.598835>
- Jagtap S., Yenkie M. K., Labhsetwar N., Rayalu, S. (2012). Fluoride in Drinking Water and Defluoridation of Water. *Chemical Reviews*, 112(4), 2454–2466. <https://doi.org/10.1021/cr2002855>
- Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. (n.d.). Retrieved from <http://www.jmol.org/>
- Johnson M., O'Connor D., Barnes P., Catlow C. R. A., Owens S. L., Sankar G., ... Stephenson R. (2003). Cation Exchange, Dehydration, and Calcination in Clinoptilolite: In Situ X-ray Diffraction and Computer Modeling. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(4), 942–951. <https://doi.org/10.1021/jp021672+>
- Kazutoshi K., Takeuchi Y. (1977). Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, 145, p. 216. <https://doi.org/10.1524/zkri.1977.145.16.216>
- Kresse G., Furthmüller J. (1996a). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1), 15–50. doi.org/[https://doi.org/10.1016/0927-256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-256(96)00008-0)
- Kresse G., Furthmüller J. (1996b). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16), 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
- Kresse G., Hafner J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1), 558–561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
- Kresse G., Hafner J. (1994a). Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal--amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 49(20), 14251–14269. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
- Kresse G., Hafner J. (1994b). Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(40), 8245–8257. doi.org/10.1088/0953-8984/6/40/015
- Kresse G., Joubert D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
- Manz T. A., Sholl D. S. (2010). Chemically meaningful atomic charges that reproduce the electrostatic potential in periodic and nonperiodic materials. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6(8), 2455–2468. <https://doi.org/10.1021/ct100125x>
- Meier W. M., Olson D. H. (2001). ATLAS OF ZEOLITE.
- Miretzky P., Cirelli A. F. (2011). Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. *Journal of Fluorine Chemistry*, 132(4), 231–240. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.02.001>
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. (1997). Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Physical Review Letters*, 78(7), 1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>
- Politzer P., Truhlar D. (1981). Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials (1st ed.; P. Politzer y D. Truhlar, Eds.). <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9634-6>
- Richards L. A., Vuachère M., Schäfer A. I. (2010). Impact of pH on the removal of fluoride, nitrate and boron by

nanofiltration/reverse osmosis. *Desalination*, 261(3), 331–337. doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.025

Ruiz-Salvador A. R, Gómez A., Lewis D. W., Rodríguez-Fuentes G., y Montero L. A. (1999). Silicon–Aluminium Distribution in Dehydrated Calcium Heulandite. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 1679.

Ruiz-Salvador A Rabdel, Lewis D. W., Rubayo-Soneira J., Rodríguez-Fuentes G., Sierra L. R., Catlow C. R. A. (1998). Aluminum Distribution in Low Si/Al Zeolites: Dehydrated Na–Clinoptilolite. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(43), 8417–8425. https://doi.org/10.1021/jp982211k

Thompson T., Fawell J., Kunikane S., Jackson D., Appleyard S., Callan P., ... Organization W. H. (2007). Chemical safety of drinking water: assessing priorities for risk management.

Valdiviés-Cruz K., Lam A., Zicovich-Wilson C. M. (2017). Full Mechanism of Zeolite Dealumination in Aqueous Strong Acid Medium: Ab Initio Periodic Study on H-Clinoptilolite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(5), 2652–2660. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09794

Valdiviés Cruz, K., Lam A., Zicovich-Wilson C. M. (2014). Periodic Quantum Chemical Studies on Anhydrous and Hydrated Acid Clinoptilolite. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(31), 5779–5789. https://doi.org/10.1021/jp410754a

Vithanage M., Bhattacharya P. (2015). Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation. *Environmental Chemistry Letters*, 13(2), 131–147. https://doi.org/10.1007/s10311-015-0496-4

Wang Y., Reardon E. J. (2001). Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water. *Applied Geochemistry*, 16(5), 531–539. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00050-0

World Health Organization. Water, S., Team, H. (2004). Guidelines for drinking-water quality. Vol. 1, Recommendations (3rd ed). 3rd ed. World Health Organization.