NUCLEUS

Líneas de resonancia protónica del agua en heulandita, mordenita y clinoptilolita

C. Cruz Inclán y D. Díaz Quintanilla

Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear La Habana, Cuba

> y A. Díaz Ruano

Centro de Investigaciones Biológicas La Habana, Cuba

Resumen

Se reportan por primera vez los espectros de resonancia protónica en la clinoptilolita y mordenita en el rango de 220 K a 440 K. En la mordenita se observó que todas las moléculas de agua se encuentran en un movimiento difusivo tal, que se hallan no localizadas. En la clinoptilolita por debajo de 390 K, solo una parte de las moléculas de agua se encuentra no localizada; el resto de las moléculas pasa a este estado por encima de 390 K. Se confrontan los resultados aquí obtenidos con los modelos estructurales de la clinoptilolita y mordenita propuestos por D. W. Breck y se introduce el concepto de estado cuántico no enlazado para explicar las diferencias observadas con los modelos estructurales.

Proton Resonance Lines of Water in Heulandite, Mordenite and Clinoptilolite

Abstract

It is reported for the first time the proton magnetic resonance spectra of the clinoptilolite and mordenite between 220 K and 440 K. In mordenite it was observed that all water molecules have so an intensive diffusive movement, that they are completely delocalized. In clinoptilolite below 390 K, only a part of the water molecules are completely delocalized. Over 390 K all water molecules become delocalized. This particular behavior of the water molecules in clinoptilolite and mordenite is confronted with those structural models proposed by D. W. Breck. The concept of non-localized quantum state is introduced in order to explain the difference observed with the structural models.

INTRODUCCION

En el presente trabajo se reportan las primeras observaciones de las líneas de absorción de la resonancia protónica de la heulandita, mordenita y clinoptilolita en el intervalo de temperaturas entre 220 K y 440 K.

Hasta el momento no se han reportado estudios por resonancia magnética nuclear del agua en zeolitas del tipo mordenita y clinoptilolita, y solo se han reportado para la heulandita en [1] con temperaturas inferiores a la ambiente.

El trabajo está orientado a esclarecer aspectos relacionados con el movimiento interno de las moléculas de agua en la heulandita, mordenita y clinoptilolita a través de la resonancia magnética protónica y su comparación con el modelo propuesto por D. W. Breck en [2] en estas zeolitas para la ubicación de las moléculas de agua en la estructura cristalina, el cual ha resultado inconsistente en la clinoptilolita con los resultados reportados en [3] por medio de la resonancia magnética nuclear de alta resolución en el ²⁹Si.

MATERIALES Y METODOS

Se estudiaron muestras naturales en polvo de heulandita (Camagüey, Cuba), de mordenita (Palmarito de Cauto, Cuba; Hungría) y de clinoptilolita (Campo Florido, Cuba; Hector, California, EE.UU.; Hungría). En todos los casos las muestras resultaron ser monozeolíticas, con más de un 80% en peso de pureza.

Los espectros de resonancia magnética nuclear se midieron en un espectrómetro Bruker CXP-90, y se utilizó la unidad de temperatura variable VT-1000 de la firma Bruker.

RESULTADOS

Heulandita. En todo el intervalo de temperaturas medido hasta 400 K, se observó un doblete con un valor de la separación entre los picos de 4,3 x 10^{-4} T. A partir de la temperatura de 400 K aparece una contribución central en el espectro, como nuestra la figura 1a). Esta contribución central presenta un ancho a la mitad de la altura del pico de

16/

NUCLEUS

 $1,2 \times 10^{-4}$ T. Con el subsiguiente aumento de la temperatura se eleva la intensidad de la contribución central y disminuye la intensidad del doblete, desapareciendo este último a la temperatura de 440 K.

Mordenita. En todo el intervalo de temperaturas medido se observa una sola línea estrecha, como muestra la figura 1b). En la figura 2 se manifiesta la disminución continua del segundo momento M₂ de la señal de resonancia protónica con la temperatura en la mordenita, la cual en el intervalo entre 220 K y 340 K es aproximadamente exponencial.

Clinoptilolita. En el intervalo de temperaturas de 220 K a 420 K, el espectro consiste en la superposición de un doblete y una contribución central, como muestra la figura 1c). La separación de las líneas del doblete se mantiene aproximadamente constante e igual a $3,3 \times 10^{-4}$ T. La contribución central es una línea estrecha, con un ancho de línea a la mitad de la altura del pico de $0,75 \times 10^{-4}$ T.

La intensidad del doblete se mantuvo aproximadamente constante hasta que comienza a disminuir a la temperatura de 390 K, para desaparecer a partir de 420 K. Por encima de esta temperatura solo se observa la contribución central. La figura 3 representa la variación de la relación del área de la contribución central con respecto al área total del espectro, la cual disminuye hasta la temperatura de 390 K y aumenta de nuevo a partir de esta temperatura hasta 420 K.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Heulandita. El comportamiento observado en el intervalo de 220 K a 390 K coincide con el reportado en [1], en particular la separación de las líneas del doblete. El surgimiento de una contribución central a partir de 390 K no había sido ni predicho ni reportado anteriormente para la heulandita, y solo es explicable en los marcos de la teoría desarrollada por G. E. Pake, H. S. Gutowsky, Y. Ayant y S. P. Gabuda [4, 5, 6, 1], en lo adelante PGAG, bajo el supuesto de que las moléculas de agua a partir de esta temperatura comienzan a orientarse libremente en el espacio y a difundirse libremente en las cavidades y canales de la heulandita, como lo reafirma el valor pequeño de la anchura de la línea a la mitad de la altura del pico. A esta temperatura, las moléculas de agua no se encuentran retenidas en sitios fijos, como ocurre por debajo de 390 K.

Mordenita. La existencia de un espectro formado por un solo singlete en todo el intervalo de temperaturas medido indica que las moléculas de agua no se encuentran retenidas en sitios fijos, pudiendo orientarse libremente en el espacio. En este intervalo de temperaturas, y de acuerdo con lo expresado anteriormente, las moléculas de agua poseen un movimiento difusivo amplio, como lo pone de manifiesto la disminución exponencial que se observa del segundo momento M₂ con la temperatura [1].

Una discusión de los resultados aquí obtenidos, sobre la base del modelo propuesto por D. W. Breck en [2], resulta imposible, ya que este parte del supuesto de que las moléculas de agua ocupan sitios de retención fijos en la estructura. Al menos, en el intervalo de temperaturas medido no se observan sitios de retención fijos para la totalidad de las moléculas de agua. Dicho comportamiento contrasta con el de otras zeolitas con estructura tridimensional de los tetraedros de Si y Al, como es el caso de la chabazita, en el que se contempla un doblete [7].

Clinoptilolita. La existencia de dos contribuciones independientes al espectro, una de ellas formada por un singlete, pone de manifiesto, según la teoría PGAG, que en el intervalo de temperaturas de 220 K a 390 K una parte de las moléculas de agua en la clinoptilolita no se encuentra retenida en sitios fijos en la estructura y puede moverse y orientarse libremente en el espacio de sus cavidades y canales.

La transición que se observa a partir de 390 K indica que el resto de las moléculas de agua que se encontraban retenidas en sitios fijos de la estructura pasa igualmente a moverse y orientarse libremente, de manera semejante a lo ocurrido en la mordenita.

La existencia de moléculas no enlazadas en la clinoptilolita había sido predicha por L. L. Ames [8], sobre la base de estudios de intercambio iónico. En el modelo propuesto por D, W. Breck [2] para la clinoptilolita, aunque todas las moléculas de agua se suponen retenidas en sitios fijos de la estructura, algunas de ellas ocupan lugares bastante distantes, tanto de los cationes como de los aniones de oxígeno de la estructura, por lo que es de esperar que estas moléculas de agua se encuentren más débilmente enlazadas.

Acorde con los resultados aquí expuestos, estas moléculas de agua más débilmente enlazadas responden por la contribución central del espectro, poseen la propiedad de orientarse libremente y tienen, además, un movimiento difusivo amplio. De manera que el modelo propuesto por D. W. Breck en el caso de la clinoptilolita solo se corresponde parcialmente con los experimentos de resonancia magnética nuclear en el intervalo de temperaturas de 220 K a 390 K. Para temperaturas superiores a 390 K, como se ha indicado anteriormente, no existe concordancia entre el modelo de D. W. Breck y los resultados aquí obtenidos.

CONCLUSIONES

- El modelo de estructura cristalina propuesto por D. W. Breck en [2] se corresponde solo parcialmente con los resultados aquí presentados por resonancia magnética nuclear en el caso de la clinoptilolita, encontrándose una divergencia absoluta en la mordenita en todo el rango de temperaturas medido.
- 2. En las muestras estudiadas existen estados a altas temperaturas (en la mordenita y clinoptilolita por encima de 220 K), en los cuales las moléculas de agua no se encuentran localizadas en sitios determinados de la estructura de estas zeolitas. En particular, se confirmó la hipótesis planteada por L. L. Ames [8] de la existencia de moléculas débilmente enlazadas en la clinoptilolita.
- Las divergencias puestas aquí de manifiesto entre la mordenita y la clinoptilolita y los modelos estructurales propuestos en [2] son difíciles de explicar sobre la base de algún modelo que parta del supuesto de situar

18/

las moléculas de agua en sitios determinados de la estructura cristalina. Los resultados expuestos evidencian la existencia de estados cuánticos ocupados por las moléculas de agua a altas temperaturas, en los cuales estas no se encuentran enlazadas a un sitio particular sino más bien a toda la estructura. De acuerdo con esta hipótesis, en la clinoptilolita las moléculas de agua se hallan tanto ocupando estados localizados en sitios dados de la estructura y fuertemente enlazadas, como ocupando estados no localizados. La transición que ocurre a partir de 390 K en la clinoptilolita se interpreta, en correspondencia con este esquema, como una transición de los estados enlazados a los estados no localizados. En cuanto a la mordenita, en el intervalo de temperaturas medido todas las moléculas de agua se encuentran ocupando estados no localizados. En la heulandita, en cambio, todos los estados a la temperatura ambiente son del tipo enlazado, observándose solo a altas temperaturas la ocupación de estados no localizados.

RECOMENDACIONES

Realizar mediciones por resonancia magnética nuclear a más bajas temperaturas (por debajo de 220 K) para observar el comportamiento del singlete en la mordenita y de la contribución central en la clinoptilolita, con vista a detectar una posible desaparición de ellos en el espectro y la formación de espectros formados solo por la superposición de dobletes. Evaluar el modelo de D. W. Breck por la fórmula de Van Vleck para el segundo momento de la línea de absorción.

a) Heulandita a 400 K.

Fig. 1. L íneas de absorción protónica.

c) Clinoptilolita a 300 K.

b) Mordenita a 300 K.



NUCLEUS

NUCLEUS



SR ATE IN

300

BIBLIOGRAFIA

- [1] GABUDA, S. P., LUNDIN, A. G., Zh. Ehksp. Teor. Fiz., 55 (1968) 1067.
- [2] BRECK, D. W., Zeolites and Molecular Sieves. J. Wiley & Sons, New York (1974).
- [3] LIPMAA, E., MAGI, M. y otros, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4992.
- [4] PAKE, G. E., J. Chem. Phys., 18 (1948) 327.
- [5] GUTOWSKY, H. S., PAKE, G. E., J. Chem. Phys., 18 (1950) 162.
- [6] AYANT, Y., J. Phys. (Paris), 25 (1964) 699.
- [7] DUCROS, P., PASE, X., C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. A-B, 25 (1964) 696.
- [8] AMES, L. L., Am. Mineral., 48 (1963) 696.

Fig. 3. Relación del área de la línea central con respecto al área total en clinoptilolita vs. temperatura (K).

400

T(K)

350