

ADSORCIÓN DE 1,4-DIOXANO SOBRE ZEOLITAS ÁCIDAS: EFECTO DEL CONFINAMIENTO EN LA ESTABILIDAD

Gonzalo D. Romero Ojeda^{1*}, Freddy Celis Bozo², Glaucio J. Gomes^{3,2}, Nélide M. Peruchena¹, María F. Zalazar^{1‡}

¹Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP). Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA, CONICET, UNNE). Av Libertad 5460 (3400) Corrientes, Argentina.

²Laboratorio de Procesos Fotónicos y Electroquímicos, Universidad de Playa Ancha (UPLA), Valparaíso, Chile

³ Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Av Presidente Tancredo Neves, 3838, 85870-650, Foz do Iguaçu, Brasil.

*gonzaloromerojeda@gmail.com; ‡fmzalazar@conicet.gov.ar

Resumo/Abstract

RESUMEN - Este trabajo estudió la adsorción de 1,4-dioxano sobre zeolitas ácidas de diferente topología para evaluar su potencial en la remediación de aguas residuales. Los cálculos teóricos mostraron que el 1,4-dioxano se adsorbe en el sitio ácido de las zeolitas, destacando que H-ZSM-5 presenta la mayor estabilidad por su capacidad de generar múltiples interacciones. Las interacciones de adsorción en H-Beta, H-MOR y H-Y son significativas, reflejando su importancia en la estabilidad. El análisis espectroscópico (ATR) reveló en H-Beta desplazamientos significativos de la banda O-Si-O y nuevas bandas asociadas al 1,4-dioxano, indicando interacciones más fuertes. H-MOR mostró desplazamientos menos significativos, pero estabilidad en la retención. En contraste, H-Y mostró menor adsorción y estabilidad, atribuible a su estructura de poros amplios. Las zeolitas ácidas tienen un alto potencial como adsorbentes para la separación de 1,4-dioxano de aguas residuales, regulando las interacciones y la energía de adsorción, sugiriendo que H-ZSM-5 podría superar a H-Beta y H-MOR en retención al combinar alta afinidad química y restricción espacial.

Palabras clave: Zeolitas ácidas, Adsorción de contaminantes, Confinamiento.

ABSTRACT - This study examined the adsorption of 1,4-dioxane onto different types of acidic zeolite to assess its potential for wastewater remediation. Theoretical calculations revealed that 1,4-dioxane is adsorbed onto the acidic sites of zeolites. Notably, H-ZSM-5 exhibited the greatest stability due to its capacity to form multiple interactions. Significant adsorption interactions were observed at H-Beta, H-MOR and H-Y, reflecting their importance in stability. Spectroscopic analysis (ATR) revealed significant O-Si-O band shifts and new bands associated with 1,4-dioxane in H-Beta, indicating stronger interactions. H-MOR exhibited less significant shifts but greater stability. In contrast, H-Y exhibited lower adsorption and stability due to its wide pore structure. Acid zeolites have high potential as adsorbents for separating 1,4-dioxane from wastewater by regulating interactions and adsorption energy. This suggests that, by combining high chemical affinity and spatial restriction, H-ZSM-5 could outperform H-Beta and H-MOR in retention.

Keywords: Acid zeolites, Adsorption of contaminants, Confinement

Introducción

El 1,4-dioxano (DX), un compuesto sintético usado en cosméticos y disolventes, es considerado un probable carcinógeno y un contaminante emergente en aguas por su alta movilidad. Recientes investigaciones han explorado un método que combina la adsorción de este compuesto en zeolitas ácidas con la posterior combustión catalítica, demostrando que zeolitas con canales de menor dimensión, como H-Beta y H-ZSM-5, exhiben una mayor capacidad de adsorción del 1,4-dioxano, lo cual se atribuye a una complementariedad estérica favorable entre sus microporos y la geometría molecular del adsorbato¹. No obstante, no garantiza una retención efectiva a largo plazo para aplicaciones como la separación o el almacenamiento del contaminante. En estos escenarios, la estabilidad del complejo adsorbato-adsorbente y su persistencia en el

tiempo son determinantes para la eficiencia del proceso. Por ello, el objetivo de este trabajo es estudiar desde una perspectiva teórico-experimental la adsorción de 1,4-dioxano sobre zeolitas ácidas de distinta topología (H-ZSM-5, H-Beta, H-MOR y H-Y), caracterizar las interacciones adsorbato-catalizador y determinar su relación con la energía de adsorción y estabilidad, con el fin de evaluar el potencial de estos catalizadores sólidos en la separación del dioxano de aguas residuales y aportar criterios fundamentales para el diseño racional de materiales más eficientes en su remediación.

Experimental

Las estructuras de los catalizadores se representaron con un modelo de agregado 46T (donde T= Si, Al) para H-ZSM-

5 ($\text{H}_{49}\text{O}_{68}\text{Si}_{145}\text{Al}$), 52T para H-Beta ($\text{H}_{63}\text{O}_{73}\text{Si}_{51}\text{Al}$), 84T para H-Y ($\text{H}_{73}\text{O}_{132}\text{Si}_{83}\text{Al}$) y de 112T para HMOR ($\text{H}_{69}\text{O}_{190}\text{Si}_{111}\text{Al}$). Las optimizaciones y análisis de frecuencias vibracionales de las especies involucradas se realizaron con el programa Gaussian16² a nivel M06-2X/6-31G(d). Las densidades electrónicas se obtuvieron a nivel M06-2X/6-31++G(d,p) y se analizaron con los programas AIMAll³ y Multiwfn. El estudio experimental de la adsorción de 1,4-dioxano en zeolitas ácidas se realizó mediante espectroscopía ATR (cristal de ZnSe, fuente cerámica, detector DLaTGS). Se obtuvieron espectros de referencia de los compuestos aislados. Las zeolitas impregnadas con 1,4-dioxano (tras evaporación del exceso) se analizaron a los 30 y 40 minutos utilizando un espectrómetro Jasco 4600 (rango 4000-500 cm^{-1} , resolución 0.7 cm^{-1} , 100 acumulaciones).

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra la superposición estructural de la estructura optimizada del complejo adsorbido DX/Zeolita en H-MOR y los puntos críticos de enlace de interés (PCE) asociados a las interacciones en estudio.

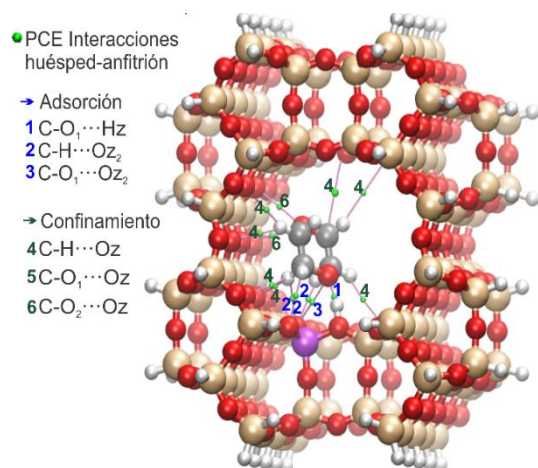


Figura 1. Superposición estructural de los puntos críticos de enlace (PCE) analizados y la estructura optimizada del complejo adsorbido DX/Zeolita en H-MOR.

Los estudios teóricos indican que el DX se adsorbe en los sitios ácidos de Brønsted de las zeolitas a través del oxígeno éter, con energías de adsorción (E_{ads}) que varían según su estructura siendo de -145,4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y -122,3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para H-ZSM-5 y H-Beta (tridimensional y cavidad pequeña), -120,6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para H-MOR (monodimensional) y -101,2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para H-Y (poro grande).

El análisis topológico de la densidad electrónica demostró Las interacciones de adsorción en H-Beta, H-MOR y H-Y representan el 72,9 %, 78,0 % y 78,8 % de la densidad electrónica total, destacando su importancia. En H-ZSM-5 representan solo el 32,9 %, pero su

estructura permite más interacciones asociadas al confinamiento (67,1 %) que la hacen el complejo más estable. El análisis del espectro ATR a los 30 min. revela cambios característicos tras la adsorción de 1,4-dioxano, dependientes de la topología zeolítica. En H-Beta se observa un desplazamiento Si-O-Si significativo ($\sim 30 \text{ cm}^{-1}$) y nuevas bandas (800–950 cm^{-1}), indicando distorsión estructural del 1,4-dioxano y múltiples entornos de adsorción. La disminución de la señal C-H sugiere una reducción del momento dipolar vibracional, posiblemente por confinamiento o interacciones débiles. Para H-Y, los desplazamientos menores ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$) y una banda C-H ancha e intensa apuntan a menor restricción vibracional e interacciones más débiles. H-MOR mostró un desplazamiento Si-O-Si similar a H-Y pero con mayor ensanchamiento de la señal (perturbación localizada) y un perfil C-H irregular (interacciones menos simétricas). El análisis temporal (30 vs 40 min) reveló cómo la arquitectura porosa afecta la retención. H-MOR mostró alta retención por sus canales 1D, mientras H-Y tuvo menor estabilidad por poros amplios. H-Beta presentó retención intermedia por su estructura 3D. Así, se elige H-MOR para retención prolongada y H-Beta para ciclos cortos

Conclusiones

Este estudio demuestra que las zeolitas ácidas, gracias a su topología porosa y sitios activos (Brønsted/Lewis), presentan un alto potencial como adsorbentes para la separación de 1,4-dioxano de aguas residuales. Los resultados teóricos y experimentales confirman que la estructura del material regula las interacciones adsorbato-catalizador y la energía de adsorción, determinando su capacidad para capturar y estabilizar el contaminante. Respecto a H-ZSM-5, los estudios teóricos —con mayor energía de adsorción y confinamiento que H-Beta y H-MOR— sugieren que podría superar a ambas en retención, al combinar alta afinidad química y restricción espacial.

Agradecimientos

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET y Secretaría General de Ciencia y Técnica, UNNE (Argentina).

Referencias

1. J. Zhang; Y. Huang; M. Sato; X. Zheng; S. I. Noro; R. Otomo; Y. Kamiya, *J. Water Process Eng.* **2024**, *64*, 105658.
2. Frisch, M. J., et al. *Gaussian 16*, 2016.
3. Keith, T. A. *AIMAll*, Version 13.05.06; TK Gristmill Software: Overland Park, KS, 2013.