##### CAPITULO 1

**1. ZEOLITAS NATURALES**

Las zeolitas naturales son minerales del tipo Tectosilicatos porosos. La estructura de estos minerales está constituida por tetraedros (TO4), que se unen a través de los cuatro átomos de oxígeno, formando una red tridimensional. Su porosidad se debe a la importante fracción de volumen vacío respecto del volumen total del cristal que las conexiones de estos tetraedros definen (7).

Los átomos T de los tetraedros que constituyen estos materiales pueden ser silicio (Si), aluminio (Al), galio (Ga), boro (B), germanio (Ge), titanio (Ti), etc, dependiendo del estado de oxidación del elemento que sustituye parcialmente al silicio (7).

**Figura 1.1:** Representación convencional de la zeolita



Fuente: Pedro Bosch, Isaac Schifter, 1997.

La estructura puede pasar de neutra, cuando solo hay silicio, a tener una carga neta negativa que es necesario compensar para mantener la electroneutralidad. Por esta razón se encuentra en el interior de éstas estructuras porosas cationes alcalinos y/o alcalinotérreos hidratados, compensando la carga de estos tetraedros. La fórmula general de estos materiales es:

M2/nO Al2O3 . xSiO2 yH2O

Donde:

M = es generalmente un catión inorgánico de carga n.

X = es la relación SiO2/ Al2O3 que es simplemente igual o superior a dos.

Cabe indicar que no existen zeolitas que posean dos tetraedros de aluminio continguos. Esto se conoce como regla Lowenstein (7).

Los cationes presentes en el interior de las zeolitas, se pueden intercambiar al menos parcial y reversiblemente sin que en ese proceso la estructura colapse (7).

También se dice, que una zeolita es un mineral aluminosilicato cuya estructura forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el cambio iónico y la deshidratación reversible (15).

* 1. **Propiedades físico-químicas de las zeolitas**

Las propiedades físicas de una zeolita deben de considerarse de dos formas:

1. Una descripción mineralógica de la zeolita desde el punto de vista de sus propiedades naturales, incluyendo la morfología, hábitos del cristal, gravedad específica, densidad, color, tamaño del cristal o grano, el grado de cristalización, resistencia a la corrosión y abrasión (24).
2. Desde el punto de vista de su desempeño físico como un producto para cualquier aplicación específica, tomando en cuenta las características tales como brillantés, color, viscosidad de Broockfield, viscosidad de Hércules, área superficial, tamaño de partícula, dureza, resistencia al desgaste (24).

Las aplicaciones de las zeolitas naturales hacen uso de uno o más de sus propiedades químicas, que generalmente incluye el intercambio de iones, adsorción o deshidratación y rehidratación. Estas propiedades están en función de la estructura del cristal de cada especie, su estructura y composición catiónica (17).

* + 1. **Capacidad de intercambio catiónico**

Esta capacidad está determinada por la presencia de cationes de compensación de la carga de los tetraedros de aluminio en el interior de la zeolita. La capacidad de intercambio se puede modificar variando la relación silicio-aluminio de la zeolita, aumentando al disminuir esta relación. Así mismo depende en mayor o menor grado de la relación carga/radio de los cationes presentes en el interior y de los que se pretende intercambiar (7).

Por los procedimientos clásicos de intercambio catiónico de una zeolita se puede describir como la sustitución de los iones sodio de las zeolitas faujasitas por cationes de otros tamaños y otra carga. Esta es una de las características esenciales de las zeolitas. En efecto, así se consigue modificar considerablemente las propiedades y ajustar la zeolita a los usos más diversos. El intercambio catiónico se puede efectuar de varios modos (17).

-Intercambio en contacto con una solución salina acuosa (intercambio hidrotérmico) o con un solvente no acuoso (17).

-Intercambio en contacto con una sal fundida. Por ejemplo, una zeolita A, originalmente con Ca, se pone en contacto con nitratos de litio, potasio o rubidio fundidos hacia 350ºC (17).

-Intercambio en contacto con un compuesto gaseoso. Por ejemplo, una zeolita faujasita, originalmente en su forma Na, se pone en contacto con HCl anhidro o NH3, hacia 250ºC (17).

* + 1. **Capacidad de adsorción**

Las zeolitas cristalinas son los únicos minerales adsorbentes. Los canales centrales de entrada y las cavidades de las zeolitas se llenan de moléculas de agua que forman las esferas de hidratación alrededor de dos cationes cambiables. Si el agua es eliminada y las moléculas tienen diámetros seccionales suficientemente pequeños para que estas pasen a través de los canales de entrada entonces son fácilmente adsorbidos en los canales deshidratados y cavidades centrales. Las moléculas demasiado grandes no pueden pasar dentro de las cavidades centrales y se excluyen dando origen a la propiedad de tamiz molecular una propiedad de las zeolitas (17).

* + 1. **Propiedades ácido-base**

La presencia en el interior de las zeolitas de cationes de compensación de carga de los tetraedros de aluminio origina centros básicos, cuya abundancia y fortaleza es mayor cuanto menor sea la relación Si/Al y la relación carga/radio del catión en cuestión. Además estos cationes se pueden intercambiar por protones, mediante intercambio iónico con cloruro de amonio (NH4CI) y posterior calcinación del material, con lo que se elimina NH3 y queda un protón unido a átomos de oxígeno de la red tetraédrica. Esto origina centros ácidos, cuya abundancia depende de la relación Si/Al. Cuanto menor sea el contenido en aluminio, menor será el número total de centros pero mayor su fortaleza. La presencia de este tipo de centros, así como la posibilidad de introducir elementos metálicos como titanio, vanadio o metales nobles, permite disponer de mayor variedad de materiales zeolíticos susceptibles de utilización en reacciones como la catálisis básica, ácida o redox (7).

* + 1. **Caracterización mineralógicas de las zeolitas naturales del Bloque tecnológico experimental de la zeolita (BTEZ) de la ESPOL**

Las zeolitas naturales encontradas dentro del Campus de la Prosperina-Espol, específicamente en el BTEZ, fueron sometidas a estudios de caracterización. El análisis por rayos DRX de las diferentes muestras de zeolitas indican que todas tienen una estructura muy similar, que corresponde a los tipos de zeolita clinoptilolita y heulandita además de cuarzo y feldespato (albita) como fases mayoritarias, y de arcillas y calcita como fases minoritarias (16).

La clinoptilolita y la heulandita pertenecen a la familia heulandita del grupo de las zeolitas (1).

La Clinoptilolita tiene una capacidad de intercambio catiónico entre 100 y 300 meq/100 g. Retiene amonio (NH4) en sus canales estructurales, previniendo su oxidación y ayuda a reducir las pérdidas de fertilizantes de tipo amoniacal (20).

La clinoptilolita es una de las zeolitas naturales [más útiles,](http://216.239.37.104/translate_c?hl=es&ie=UTF-8&oe=UTF-8&langpair=en%7Ces&u=http://mineral.galleries.com/minerals/silicate/zeolites.htm&prev=/language_tools) se utiliza en muchos usos tales como, tamiz químico, amortiguador del gas, aditivo alimenticio, agente del control del olor y como filtro del agua potable y en los acuarios. Este mineral se lo usa en esas aplicaciones, debido a su gran cantidad de espacio dentro del poro, de alta resistencia a las temperaturas extremas y de estructura básica químicamente neutral. La clinoptilolita puede absorber fácilmente el amoníaco y otros gases tóxicos del aire y del agua y se puede utilizar así en filtros, por razones de la salud y para el retiro del olor (1).

La clinoptilolita también se lo encuentra en las vesículas de rocas volcánicas tales como basaltos, rhyolitas y andesitas. Clinoptilolita, que significa en griego “*la piedra oblicua de la pluma* " (1).

La diferencia de heulandita con la clinoptilolita es su enriquecimiento en potasio (1).

La fórmula química teórica de la clinoptilolita es:

(Na, K)6(Al6Si30O72).20H2O

La fórmula química teórica de la heulandita es:

(Na, K)6(Al8Si28O72).24H2O (15).

A continuación se observa la figura 1.2, muestra de campo del BTEZ, en donde se pudo apreciar minerales de zeolitas (16).

**Figura 1.2:** Muestra MF22, foto x2000, 10u, #24859



Fuente: Fernando Morante Carballo, 2004

En la tabla 1.1, se muestran los datos de análisis por Fluorescencia de rayos x (FRX), tomadas de las muestras analizadas en el BTEZ del Campus de la Prosperina de la ESPOL. (16).

**Tabla 1.1**

**Datos de análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX)**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Muestra** | **SIO2****(%)** | **Al2O3****(%)** | **Fe2O3****(%)** | **CaO****(%)** | **Na2O****(%)** | **MgO****(%)** | **K2O****(%)** | **Si/Al****(%)** | **PPC****(%)** |
| **BTEZ-1** | 58.15 | 14.12 | 6.57 | 3.68 | 1.54 | 1.99 | 1.28 | 3.61 | 11.80 |
| **BTEZ-2** | 63.18 | 11.28 | 5.47 | 3.44 | 1.19 | 1.63 | 1.09 | 4.92 | 11.83 |

PCC: Pérdidas por calcinación

Fuente: Fernando Morante Carballo, 2004

* 1. **Clasificación de las zeolitas**

Hay cerca de 40 minerales naturales que son miembros reconocidos del grupo de la zeolita, las cuales se describen a continuación en la tabla 1.2 (1).

## TABLA 1.2

## CLASIFICACIÓN PARA LAS ZEOLITAS. BRECK (1974)

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Nombre | Contenido Típico de la celda-unidad | **Tipo de caja poliédrica** | Densidad**(g/cm3)** | **F. de poro** | **Tipo****de canal** | **Apertura libre de** **canales principales (Å)** |
| ***Grupo 1*** ***(S4R)***AnalcimaHarmotomaPhillipsitaGismondinaPPaulingitaLaumontitaYugawaralia | Na16[(AlO2)16(SiO2)32].16H2OBa2[(AlO2)4(SiO2)12].12H2O(K,Na)10[(AlO2)10(SiO2)22].20H2OCa4[(AlO2)8(SiO2)8].16H2ONa6[(AlO2)6(SiO2)10].15H2OK2,Na,Ca,Ba)76[AlO2)152(SiO2)520].700H2OCa4[(AlO2)8(SiO2)46].16H2O(K,Na)10[(AlO2)10(SiO2)22].20H2O | α,β,δ(10-hedron) | 1.851.591.581.521.571.541.771.81 | 0.180.310.310.460.410.490.340.27 | 13333312 | 2.64.2 x 4.44.2 x 4.4, 2.8 x 4.83.1 x 4.43.53.94.6 x 6.33.6 x 2.8 |
| ***Grupo 2*** ***(S6R)***ErionitaOffretitaTLevynitaOmegaSodalita hidratada | Ca,Mg,K2,Ca2)4.3[(AlO2)9(SiO2)27].27H2O(K2,Ca)2.7[(AlO2)5.4(SiO2)12.6].15H2O(Na1.2,K2.8)[(AlO2)4(SiO2)14].14H2OCa3[(AlO2)6(SiO2)12].18H2O(Na6.8TMA1.6)[(AlO2)8(SiO2)28].21H2ONa6[(AlO2)6(SiO2)6].7.5H2ONa12[(AlO2)12(SiO2)12].19H2O | ε,23-hedronε,14-hedronε,23,14-hedron elips17-hedron14-hedron βε,17-hedron | 1.511.551.501.541.651.721.58 | 0.350.400.400.400.380.350.33 | 3332133 | 3.6 x 5.23.6 x 5.2, || a;6.4,||c3.6 x 4.83.2 x 5.17.52.22.2 |
| ***Grupo 3*** ***(D4R)***AN-aZK-4 | Na12[(AlO2)12(SiO2)12].27H2O(Na4TMA3)[(AlO2)7(SiO2)17].21H2O(Na8TMA1.6)[(AlO2)8(SiO2)15].28H2O | α,βα,βα,β | 1.271.31.3 | 0.470.50.47 | 333 | 4.24.24.2 |
| ***Grupo 4*** ***(D6R)***FaujasitaXYChabazitaGmelinitaZK-5LR | (Na2,K2,Ca,Mg)29.5[(AlO2)59(SiO2)133].235H2ONa86[(AlO2)86(SiO2)105].264H2ONa56[(AlO2)56(SiO2)136].250H2OCa2[(AlO2)4(SiO2)8].13H2ONa8[(AlO2)8(SiO2)16].24H2O(R,Na2)15[(AlO2)30(SiO2)66].98H2OK9[(AlO2)9(SiO2)27]. 22H2O | β,26-hedron(II)β,26-hedron(II)β,26-hedron(II)20-hedron14-hedron(II) | 1.271.311.271.451.461.461.61 | 0.470.50.480.470.440.440.32 | 3333331 | 7.47.47.43.7 x 4.2 3.6 x 3.9, || a;7.0,||c3.97.1 |
| ***Grupo 5*** ***(T5O10)***NatrolitaScolecitaMesolitaThomsonitaGonnarditaEdingtonita | Na16[(AlO2)16(SiO2)24].16H2OCa8[(AlO2)16(SiO2)24].16H2O(Na16Ca16)[(AlO2)48(SiO2)72].64H2O(Na4Ca8)[(AlO2)20(SiO2)20].24H2O(Na4Ca2)[(AlO2)8(SiO2)12].14H2OBa2[(AlO2)4(SiO2)6].8H2O |  | 1.761.751.751.761.741.68 | 0.230.310.300.320.310.36 | 222222 | 2.6 x 3.92.6 x 3.92.6 x 3.92.6 x 3.92.6 x 3.93.5 x 3.9 |
| ***Grupo 6*** ***(T8O16)***MordenitaDachiarditaFerrieritaEpistilbitaBikitaita | Na8[(AlO2)8(SiO2)40].24H2ONa5[(AlO2)5(SiO2)19].12H2O(Na1.5,Mg2)[(AlO2)5.5(SiO2)30.5].18H2OCa3[(AlO2)6(SiO2)18].18H2OLi2[(AlO2)2(SiO2)4].2H2O |  | 1.701.721.761.762.02 | 0.280.320.280.250.23 | 22221 | 6.7 x 7.0, || c;2.9 x 5.7;||b3.7 x 6.7, || b;3.6 x 4.8;||c4.3 x 5.5, || c;3.4 x 4.8;||b3.2 x 5.3, || a;3.7 x 4.4;||c3.2 x 4.9 |
| ***Grupo 7******(T10O20)***HeulanditaClinoptilolitaStilbitaBrewsterita | Ca4[(AlO2)8(SiO2)28].24H2ONa6[(AlO2)6(SiO2)30].24H2OCa4[(AlO2)8(SiO2)28].28H2O(Sr,Ba,Ca)2[(AlO2)4(SiO2)12].10H2O |  | 1.691.711.641.77 | 0.390.340.390.26 | 2?22 | 4.0 x 5.5, || a;4.0 x 7.2;||c?4.1 x 6.2, || a;2.7 x 5.7;||c2.7 x 4.1, || c;2.3 x 5.0;||a |

* 1. **Usos de las Zeolitas Naturales**

Las zeolitas naturales debido a sus principales propiedades, tales como capacidad de intercambio catiónico, adsorción y sus propiedades ácido-bases, se las aprovechado para darles usos en diferentes campos, como en la industria, en la medicina, en la agricultura, en la acuacultura, etc. A continuación describiremos algunas de las aplicaciones más importantes de las zeolitas comprobadas hasta la actualidad:

En la **Industria:**

**-Tamices moleculares.-** La Primera aplicación de las zeolitas, fue la de tamiz, si uno las visualiza como un colador de cocina. Es obvio que si un gas o un líquido están compuestos por dos tipos de moléculas, unas más grandes que las otras, y si disponemos de una zeolita cuyos poros o ventanas tengan un tamaño intermedio entre las moléculas pequeñas y las grandes, sólo las primeras entrarán en la zeolita, mientras que las segundas seguirán su camino. Así se habrá separado un componente de otro: la zeolita actúa como un tamiz de moléculas. Fue Barrer quien en 1940, Inglaterra, demostró por primera vez esta aplicación. Así la compañía Union Carbide lanzó al mercado, a principios del 54, adsorbentes a base de zeolitas y, la División Linde, implantó su uso industrial para obtener argón de alta pureza. En efecto, la molécula de argón es ligeramente mayor que el oxígeno y no consigue entrar en la zeolita tipo 4 A a baja temperatura. Otra de las primeras separaciones a nivel industrial fue la utilización de zeolita 4 A para separar trazas de agua en la sustancia congelante de los refrigeradores caseros, aplicación que aún se mantiene. Así mismo aprovechando este uso de la zeolita, se han elaborado filtros domésticos e industriales (5).

-**Tratamiento de residuos nucleares.-** Las zeolitas adsorben de manera selectiva Cesio 134. Cesio 137 y Estroncio 90, cuando pasan fluidos radioactivos por columnas de filtrado y constituidas por dichos minerales (21).

-**Tratamientos de residuos metalúrgicos y mineros.-** Las zeolitas han demostrado una gran aptitud para el tratamiento de los efluentes de plantas de tratamiento de metales férricos y básicos, fundiciones y refinerías (21).

-**Control de malos olores.-** La excelente capacidad de intercambio iónico y la selectividad por el amoniaco, hace que las zeolitas sean especialmente aptas para la eliminación de malos olores (21).

-**Adsorción de gases.-** Ciertas zeolitas poseen aptitud en la purificación de gas natural (eliminación de dióxido de carbono y H2S) y del metano procedente de vertederos (21).

**-Adsorción y deserción de agua.-** La elevada afinidad de las zeolitas ha demostrado su utilidad en el control de los niveles de humedad en el control allí donde los otros desecantes son menos eficaces (21).

**-Empleo de la zeolita en producción de papel y goma.-** Desarrollada a escala de laboratorio, se utilizó la zeolita como relleno en la obtención de papel de buena calidad para impresión y como papel filtro (11).

-**Sistemas de enfriamiento con Zeolitas.-** Es factible, utilizando las zeolitas seleccionadas como adsorbentes, ésta actúa como líquido refrigerante (zeolita+agua). No produce contaminación ambiental (11).

-**Tecnología de modificación de la zeolita para uso en pinturas.-** Se utiliza zeolita molida por debajo de 44 micras, sustituyendo hasta un 20% del TiO2 en la elaboración de pinturas (11).

-**Tratamiento de residuales con amonio y plomo.-** La zeolita natural y modificada permite eliminar el amonio y el plomo de aguas residuales para su vertimiento, contribuyendo de forma económica a la solución de problemas ambientales (11).

-**Planta potabilizadora de agua.-** Se potabiliza el agua por medio del método de carbón activado, pero se utiliza la zeolita para aprovechar su micro porosidad que tendrá como objetivo retener en el influente los metales pesados como mercurio, cadmio y plomo, esta captura se hace por intercambio iónico (8).

En la **medicina**:

**-**Tecnología de modificación de zeolitas para tratamiento de la hiperpotasemia (11).

**-**Tecnología de micro pulverización de zeolita para usos médicos (11).

-Tecnología para obtener zeolita modificada para su aplicación en hemodiálisis (11).

En la **acuacultura:**

-**Tratamiento de piscinas acuícola.-** Se ha demostrado que las zeolitas y en especial la clinoptilolita y la mordenita pueden eliminar entre 97% y un 99% del amoniaco en aguas de piscina con un contenido de tan solo 0.3 mg/l (21).

-**Tratamiento de agua para cría y transportación de peces.-** En Cuba, 1989, se desarrolló la tecnología de modificación de zeolitas para el mejoramiento de la calidad del agua para la cría de algunas especies piscícolas, disminuyendo en un 10% la mortalidad y la morbilidad de los peces y permitiendo aumentar al doble la capacidad de transporte de los mismos (11).

Así mismo las zeolitas naturales se han probado en aplicaciones agropecuarias, las que detallaremos a continuación.

* + 1. **Aplicación agropecuaria de las zeolitas**

**-Nutrición animal.-** La adición de 1-5% de clinoptilolita a la dieta animal mejora el crecimiento, reduce la incidencia y severidad de diarreas en cerdos, pollos, ganado vacuno y ovejas. Mejora las funciones en el tracto digestivo de los animales. Mejora la calidad de la cáscara de huevos en gallinas ponedoras. Reduce la incidencia de Dyscondroplasia tibial en broilers (20).

La suplementación de clinoptilolita a la dieta de los rumiantes altera el metabolismo del rumen incrementando las fuentes de nitrógeno aprovechable por el animal, esta alteración en la práctica se refleja en una mayor producción de leche y carne (20).

**-Explotación pecuaria.-** En las explotaciones pecuarias existe la presencia del amoniaco que se desprende de los excrementos y orinas en el almacenamiento de pollos y cerdos afectando la producción, es aquí cuando se puede utilizar zeolita que mediante su adsorción captura las sustancias.

**-Eliminación de olores.-** Las zeolitas son eficaces en la eliminación de olores de NH3 y H2S que producen irritación en los animales (21).

**-Aplicación agrícola.-** El interés agrícola por el uso de las zeolitas naturales se ha incrementado en los últimos años. Algunos estudios demuestran que existe una relación entre la utilización de este mineral y el incremento de producción. Basados en las propiedades de las zeolitas como capacidad de intercambio iónico, adsorción y propiedades de hidratación, demuestran un potencial tanto de enmienda del suelo, como de liberación lenta de fertilizante. Se ha experimentado con proporciones de 20% a 30% respecto a la cantidad de fuente de fertilizante (21).

-**Tratamiento de suelos.-** Las zeolitas han resultado beneficiosas en el tratamiento de suelos, por sus propiedades de intercambio iónico y retención de agua (21).

**-Sustratos para semilleros.-** Las zeolitas en un 25%-30%, mezclada con tierra, le confiere al sustrato condiciones físicas adecuadas, evitando la compactación y favoreciendo al drenaje y la aireación (21).

**-Retención del nitrógeno.-** La elevada selectividad de las zeolitas frente a algunos estados del Nitrógeno, puede reducir el uso de fertilizantes químicos y puede dosificar los nutrientes y el agua cuando lo requiera el cultivo. La zeolita disminuye las pérdidas de fertilizantes (NH4), fósforo y otros componentes, por la solubilización con agua, por filtración, por descomposición del amonio, etc. (21).

Basados en las propiedades de adsorción, hidratación y en la capacidad de intercambio iónico, las zeolitas muestran potencial tanto de enmienda del suelo, como de liberación lenta del fertilizante. La clinoptilolita y otras zeolitas, por ejemplo tienen una capacidad de intercambio iónico entre 100 y 300 meq/100 g, y una alta selectividad del K y NH4. Suelos con alto contenido de arcilla poseen una capacidad de intercambio iónico de entre 11 a 50 meq/100 g. La retención de NH4 en los canales estructurales del mineral, previenen su oxidación a NO3 por bacterias y ayudan a reducir la pérdida de fertilizantes del tipo amoniacal (20).

**-En la elaboración de abonos orgánicos.-** Las zeolitas añadidas en un 10%-20% al abono orgánico, reducen las pérdidas de nitrógeno por lixiviación y escurrimientos que se producen durante procesos bio-orgánicos. Mantiene la temperatura del compost, lo que ayuda a su descomposición. Además que disminuye malos olores producidos por el amoniaco y el ácido sulfhídrico (21).

Podemos citar en ésta aplicación a la tecnología para la producción de abonos organo-minerales (zeolita más roca fosfórica y turba) en Cuba. Esta tecnología garantiza la asimilación del 90% del fósforo presente en las rocas fosfóricas cubanas. Se obtuvo un abono de bajo costo y alta eficiencia en dosis de hasta 14 toneladas por Ha. Y granulometría de 1-3 mm (11).

**-Adsorción y desorción de agua.-** La elevada afinidad de las zeolitas, ha demostrado su utilidad en el control de los niveles de humedad, esto es una propiedad aplicable en los cultivos agrícolas ya que mantiene la zeolita la humedad en el suelo (21).

Las zeolitas son capaces de adsorber hasta un 70% de su peso en agua, manteniendo la humedad sin producir charcos. De esta aplicación se desprenden otras como:

-En suelos secos o semi-secos, la aplicación de zeolita puede retener el agua y la humedad.

-Mejoramiento de suelos erosionados por sequía y desgaste.

-Las zeolitas mejoran la estructura física de los suelos (21).