ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción

"Adsorción de Contaminante Orgánico por medio de Zeolitas Naturales de la Provincia del Guayas"

TESIS DE GRADO

Previo la obtención del Título de:

INGENIERO MECÁNICO

Presentada por:

Armando Xavier Briz Quintero

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2007

AGRADECIMIENTO

A la ETSI de Minas de Madrid y Benjamín Calvo Pérez que hicieron posible el desarrollo de este trabajo. Al Centro Superior de Investigaciones Científicas de Madrid, con Ricardo Castelló y Carmina Vizcayno por sus valiosas tutorías. A Cecilia Paredes V. y Fernando Morante C. por brindarme su efectiva colaboración.

DEDICATORIA

A Dios.

A Susy, Eduardo, Carmen y familia, por brindarme total apoyo y confianza en mis proyectos.

A todos aquellos que hicieron posible este trabajo.

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Ing. Eduardo Rivadeneira P.
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE

Dra. Cecilia Paredes V.
DIRECTORA DE TESIS

Dr. Fernando Morante C.
VOCAL

Ing. Mauricio Cornejo M.
VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA

"La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, me corresponden exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL"

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)

Armando Xavier Briz Quintero

RESUMEN

El presente trabajo estudió el uso de materiales naturales modificados como potencial técnica en la descontaminación de aguas. El material a usar fue zeolita natural de la Provincia de Guayas y los estudios de investigación se realizaron en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas de la ciudad de Madrid, España.

La contaminación de aguas por compuestos orgánicos como fenol, benceno, tolueno, xilenos, etc., provenientes de residuos hospitalarios, industriales, refinerías, empresas de explotación de hidrocarburos, etc., pueden ser remediados con el uso de nuevas técnicas de descontaminación, usando recursos naturales disponibles en el Ecuador. Para iniciar el desarrollo de un nuevo proceso de remediación de aguas contaminadas, se propuso un estudio inicial sobre los fenómenos de retención de contaminantes.

Los objetivos principales de este proyecto fueron investigar los fenómenos de adsorción de zeolitas modificadas como materiales de retención de contaminantes orgánicos. Para ello se estudió primero la identificación de muestras de zeolitas y se seleccionó una de ellas para realizar los ensayos de adsorción. El contaminante orgánico elegido fue el fenol.

Se utilizaron técnicas disponibles de caracterización del material y en la fase de adsorción de fenol se estudió la modificación de la zeolita natural por medio de un compuesto orgánico cuaternario de cadena larga y posteriormente se realizaron isotermas de adsorción de fenol en zeolita natural y modificada para su comparación.

Se espera identificar la mejor muestra para evaluación de la adsorción y conocer los fenómenos de adsorción del contaminante orgánico por medio de la modificación de zeolitas naturales.

INDICE GENERAL

Pág.

ABREVIATURAS

ATD	Análisis térmico diferencial
CCMA	Centro de Ciencias Medioambientales
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
DRX	Difracción de rayos X
DTG	Derivada de termogravimetría
ETSI	Escuela Técnica Superior de Ingenieros
FRX	Fluorescencia de rayos X
FTIR	Espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier
HDTMA-Br	Bromuro de hexadecilmetilamonio
ICP Plasma	Espectroscopía de plasma (Inductivity coupled plasma)
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
TG	Termogravimetría
UV/VIS	Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible

SIMBOLOGÍA

$C_{absorbida}$	Concentración de fenol absorbida
$C_{f\text{-}zm}$	Concentración final de fenol en zeolita modificada
$C_{f\text{-}zn}$	Concentración final de fenol en zeolita natural
Ci	Concentración inicial de fenol
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
cm^{-1}	unidades de vibraciones de enlaces moleculares
m^2/g	unidades de absorción en superficie
meq/100 g	miliequivalentes por cada cien gramos
mg/g	unidades de capacidad de adsorción de fenol en zeolita
mg/l	unidades de concentración en soluciones
mM	unidades de concentración (molar)
N	unidades de concentración (normal)
t	toneladas métricas

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

INTRODUCCIÓN

El presente estudio pretende caracterizar una serie de muestras de zeolitas recolectadas en la región costera del Ecuador, y con esta información seleccionar una de ellas para estudiar la absorción de un contaminante orgánico. Este estudio de absorción consiste de dos fases, la primera, modifica químicamente la superficie externa de la zeolita natural, y la segunda, usa esta zeolita modificada para realizar una isoterma de adsorción con el contaminante orgánico. Estos objetivos se sintetizan en:

- Caracterizar química, física, mineralógica y morfológicamente un grupo de muestras de rocas zeolitizadas.

- Seleccionar una muestra de interés y modificar sus propiedades de adsorción por medio de un compuesto orgánico cuaternario de cadena larga.

- Estudiar los fenómenos de adsorción de fenol (contaminante orgánico) en muestras de zeolita natural y modificada.

- Establecer un análisis económico de la investigación.

Estos objetivos lograrán evaluar el comportamiento de adsorción de la zeolita natural y modificada con relación al fenol.

En el diseño de la metodología en su parte experimental abarca los estudios de caracterización y adsorción. La caracterización de las muestras de zeolita natural incluyen análisis químicos, físicos, morfológicos y mineralógicos. Se utilizaron las técnicas de difracción y fluorescencia de rayos X, espectroscopía de absorción infrarroja, superficie específica BET, microscopía electrónica de barrrido y transmisión, granulometría láser y capacidad de intercambio catiónico. Todos los análisis de caracterización fueron realizados en la ciudad de Madrid en el Centro de Ciencias Medioambientales del CSIC, excepto la fluorescencia de rayos X que fue realiza en el Laboratorio Centralizado de la ETSI de Minas y la superficie específica realizada en el Centro de Ciencia de los Materiales de Madrid. Los estudios de adsorción de fenol abarcan la realización de isotermas de adsorción del compuesto modificante en zeolita natural y las isotermas de adsorción de fenol en zeolita natural y modificada. La totalidad de estos ensayos se realizaron en el Centro de Ciencias Medioambientales del CSIC de Madrid.

La tesis está dividida en 5 capítulos, los cuales en orden abarcan el marco teórico de las zeolitas; la metodología y materiales utilizados en la investigación; la presentación de los resultados; una discusión de todos los resultados unificados; y las conclusiones y recomendaciones.

CAPÍTULO 1

1. GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS

El presente capítulo desarrolla los fundamentos teóricos de las zeolitas, detallando sus características, propiedades, aplicaciones y mercados. Se presenta el marco geológico de la región en cuestión y se describe un estado del arte del conocimiento en Ecuador.

1.1 Marco Teórico

Antecedentes

El estudio de las propiedades y el comportamiento de diversos materiales y su aplicación, han permitido el avance tecnológico de las actividades humanas. Entre estos materiales, las zeolitas naturales y sintéticas presentan importantes características fisicoquímicas, y su estudio, un valioso aporte al desarrollo de aplicaciones industriales. Gran parte de estas aplicaciones se basan en la adsorción, catálisis e intercambio catiónico. Otras aplicaciones desarrolladas son: la manufacturación de papel, cementos puzolánicos, agregados ligeros, fertilizantes y acondicionadores de suelos, suplemento dietético en la nutrición animal, etc. Por sus características estructurales, las zeolitas son utilizadas como tamices moleculares y entre sus aplicaciones como tal, están la separación de oxígeno y nitrógeno del aire, secado y purificación como adsorbentes ácido-resistentes, e intercambio iónico en procesos de eliminación de contaminantes.

Por otro lado, se han realizado importantes investigaciones sobre las zeolitas naturales y sintéticas en muchos países durante algunas décadas. Las zeolitas sintéticas, manufacturadas según las necesidades presentes, cuentan con un alto grado de pureza en su composición y por lo tanto sus estudios y resultados pueden ser generalizados. En cambio las zeolitas naturales, son minerales que entre sus constituyentes presentan además de zeolitas en sí, impurezas (cuarzo, arcillas, feldespatos, etc.) que hacen que sus estudios presenten un interés local.

En el Ecuador las investigaciones relacionadas a zeolitas se iniciaron hace unos 10 años. Desde entonces se ha proporcionado información sobre reservas explotables, características, propiedades y aplicaciones. Las zeolitas naturales son un grupo mineral que alberga a más de 40 especies distintas, y en la costa ecuatoriana existen predominantemente la heulandita, clinoptilolita y mordenita.

Actualmente existen estudios que incluyen la utilización de zeolitas en aplicaciones agrícolas y pecuarias, en la retención de algunos metales y compuestos inorgánicos, como materiales puzolánicos para la construcción y otros. La mayor parte de estudios anteriores se han realizado con rocas zeolitizadas encontradas en afloramientos de la cordillera Chongón-Colonche en la ciudad de Guayaquil y principalmente, los ubicados en el Campus Gustavo Galindo de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL).

En septiembre del 2006, investigadores de la ESPOL, la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), continuando con proyectos de cooperación científica, realizaron la recolección de muestras de rocas zeolitizadas pertenecientes a la Formación Cayo, a lo largo de la cordillera en mención. Parte de estas muestras se han usado para el presente trabajo y se involucran en una nueva aplicación, la adsorción de contaminantes orgánicos.

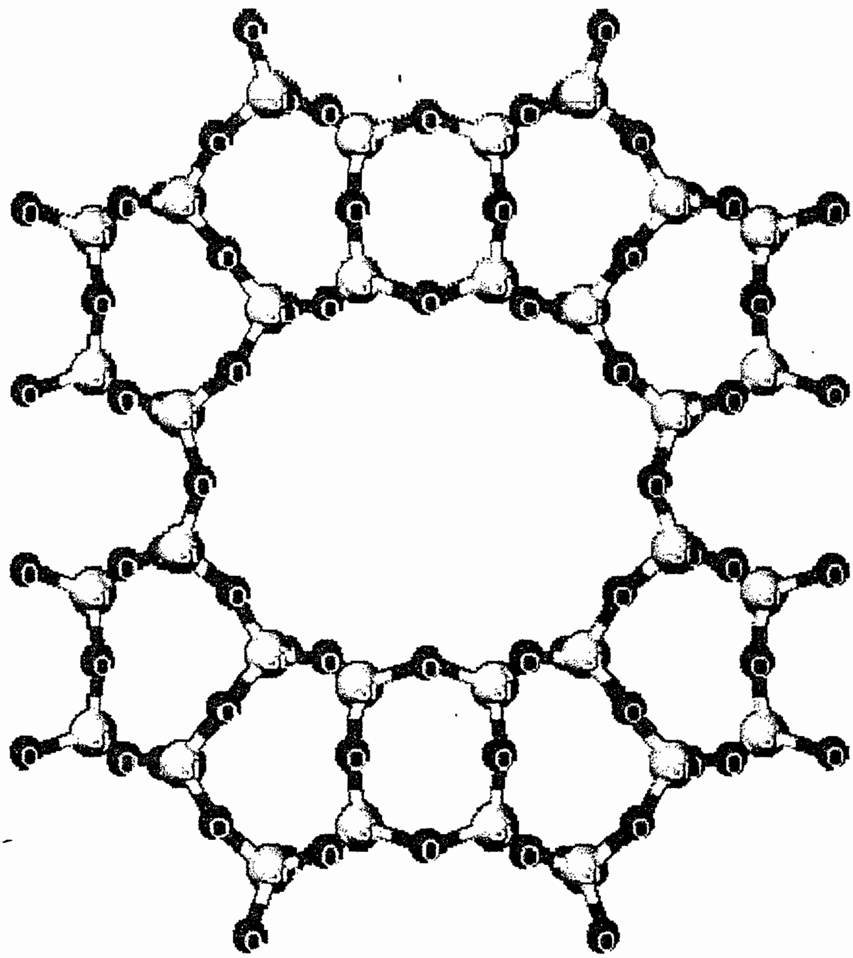
En Ecuador se hace necesario contar con tecnologías alcanzables, efectivas y económicas en los temas de descontaminación, en virtud de la utilización sostenible de recursos naturales. Condiciones de gran disponibilidad de zeolitas, bajo costo de producción y crecientes contaminaciones de una variedad de compuestos en aguas y suelo ecuatoriano, han motivado el desarrollo de la presente investigación, que pretende dar un primer paso en el conocimiento de los efectos de las zeolitas ecuatorianas en procesos de adsorción de contaminantes orgánicos.

Definición de Zeolita

En 1998, La International Mineralogical Association (COOMBS et al., [12]) define a una zeolita como una sustancia cristalina con una estructura caracterizada por una red de tetraedros entrelazados, los cuales consisten de cuatro átomos de oxígeno que rodean a un catión. Esta red contiene cavidades abiertas en forma de canales y cajas. Estas cavidades usualmente están ocupadas por moléculas de H_2O y otros cationes que comúnmente son intercambiables. Los canales son lo suficientemente amplios para permitir el paso de distintas especies. En la fase hidratada de este mineral la deshidratación ocurre a temperaturas por debajo de los 400 °C y su rehidratación es reversible.

Además, Ming y Dixon, [19], observando los elementos constituyentes de las zeolitas la describen como alumino-silicatos hidratados con cationes alcalinos y alcalino-térreos que poseen una estructura tridimensional (tectosilicatos). La carga negativa creada por el reemplazo de Si^{4+} por Al^{3+} en la estructura tetraédrica es equilibrada por cationes (Na^{+}, K^{+} y Ca^{2+}, Mg^{2+}). Estas cargas se sitúan a lo largo de los canales y cavidades de la estructura.

La figura 1-1 muestra de forma esquemática una celda unitaria de zeolita. Esta representación muestra una estructura formada sólo por átomos de silicio sin el reemplazo de éstos por átomos de aluminio.



Tomado de http://crystals.ethz.ch/IZA-SC/3D-images/FWviewer.php#

Figura 1.1: Esquema de las moléculas que forman una celda unitaria de una mordenita

Dado que se conocen más de 40 especies de zeolitas (ver tabla 1) y éstas presentan diferencias tanto por su estructura cristalina como por sus cationes asociados, una fórmula general que defina en su conjunto a una zeolita, se puede expresar como:

$$(Na,K)_x(Ca,Mg,Sr,Ba)_y[Al_{(x+2y)}Si_{2-(x+2y)}O_{2z}].nH_2O$$

Donde:

$0.0 \leq x \leq 0.5z$

$0.0 \leq y \leq 0.25z$

$0.12 \leq x+2y \leq 0.5z$

$0.29 \leq n \leq 1.33z$

La fórmula química de la celda unitaria de una zeolita según la más reciente definición puede escribirse como:

$$xM^{+}{}_{1/n}[(T_{(1)}O_2)_{y(1)}(T_{(2)}O_2)_{y(2)}\ldots]_m\ X^{-}.zA$$

Donde:

M: catión de valencia n (x>0)

T: T(1), T(2),......: elementos del esqueleto cristalino

A: agua, moléculas diversas, pares iónicos (z>0) y esta fórmula resulta más completa, respondiendo mejor a los conocimientos científicos actuales. (GIANNETTO G. et al., [14]).

TABLA 1
VARIEDADES DE ZEOLITAS JUNTO A SU FÓRMULA QUÍMICA

Zeolita	Fórmula Química	Zeolita	Fórmula Química
Natrolita	Na2Al2Si3O10•2H2O	Herschelita	(Ba,K)1-2(Si,Al)8O16(OH)•6H2O
Chabazita	CaAl2Si4O12•6H2O	Amicita	K2Na2Al4Si4O16•5H2O
Heulandita	CaAl2Si7O18•6H2O	Levyna	(Ca,Na2,K2)Al2Si4O12•6H2O
Estilbita	NaCa2Al5Si13O36•14H2O	Maricopaita	Pb7Ca2Al12Si36O100•32H2O
Harmotoma	(Ba,K)1-2(Si,Al)8O16•6H2O	Mazzita	K2CaMg2(Al,Si)36O72•28H2O
Analcima	NaAlSi2O6•H2O	Merlinoita	(K,Ca,Na,Ba)7Si23Al9O64•23H2O
Laumontita	CaAl2Si4O12•4H2O	Mesolita	Na2Ca2Al6Si9O30•8H2O
Barrerita	(K,Na,Ca)Al2Si7O18•7H2O	Montesommaita	(K,Na)9Al9Si23O64•10H2O
Bellbergita	(K,Ba,Sr)2Sr2Ca2(Ca,Na) 4Al18Si18O72•7H2O	Mordenita	(Ca,Na2,K2)Al2Si10O24•7H2O
Bikitaita	LiAlSi2O6•6H2O	Offretita	(K2,Ca)5Al10Si26O72•30H2O
Boggsita	Ca8Na3(Si,Al)96O192•70H2O	Paranatrolita	Na2Al2Si3O10•3H2O
Brewsterita	(Sr,Ba,Ca)2Al2Si6O16•5H2O	Paulingita	(K,Na)2Ca(Si13Al4)O34•13H2O
Clinoptilolita	(Na,K,Ca)2- 3Al3(Al,Si)2Si13O36•12H2O	Perlialita	K9Na(Ca,Sr)Al12Si24O72•15H2O
Cowlesita	CaAl2Si3O10•5-6H2O	Phillipsita	(K,Na,Ca)1-2(Si,Al)8O16•6H2O
Dachiardita	(Ca,Na2,K2)5Al10Si38O96•35H2O	Pollucita	(Cs,Na)2Al2Si4O12•H2O
Edingtonita	BaAl2Si3O10•4H2O	Escolecita	CaAl2Si7O10•3H2O
Epistilbita	CaAl2Si6O16•5H2O	Sodio dachiardita	(Na2,Ca,K2)4- 5Al8Si40O96•26H2O
Erionita	(K2,Ca,Na2)2Al4Si14O36•15H2O	Estellerita	CaAl2Si7O18•7H2O
Faujasita	(Na2,Ca)Al2Si4O12•8H2O	Tetranatrolita	Na2Al2Si3O10•2H2O
Ferrierita	(Na,K)2Mg(Si,Al)18O36(OH)•9H2O	Thomsonita	NaCa2Al5Si5O20•6H2O
Garronita	Na2Ca5Al12Si20O64•27H2O	Tschernichita	(Ca,Na)(Si6Al6)O16•4-8H2O
Gismondita	Ca2Al4Si4O16•9H2O	Wairakita	CaAl2Si4O12•2H2O
Gmelinita	(Na2,Ca)Al2Si4O12•6H2O	Wellsita	(Ba,Ca,K2)Al2Si6O16•6H2O
Gobbinsita	Na4(Ca,Mg,K2)Al6Si10O32•12H2O	Willhendersonita	KCaAl3Si3O12•5H2O
Gonnardita	Na2CaAl4Si6O20•7H2O	Yugawaralita	CaAl2Si6O16•4H2O
Goosecreekita	CaAl2Si6O16•5H2O		

Estructura de las Zeolitas.

Las zeolitas son sólidos que presentan estructuras porosas. Estas estructuras se presentan en forma cristalina. De forma general una estructura cristalina se puede definir como el arreglo espacial de los átomos en la celda unitaria y su relación entre ellos, esto significa las distancias y los ángulos interatómicos.

Una esquematización elemental de la estructura cristalina de una zeolita tipo faujasita es como la que se muestra en la figura 1.2.

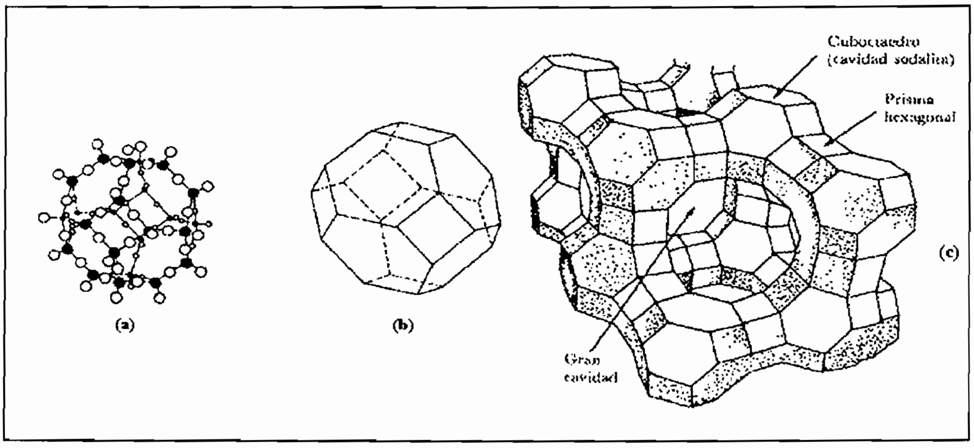


***Figura 1.2:* Estructura de una zeolita faujasita. (b) representación simplificada del cuboctaedro (a), en el que aparecen los átomos de oxígeno (o) y los de aluminio o silicio (•). Estos cuboctaedros unidos forman a la zeolita faujasita (c)**

En las zeolitas la unidad estructural básica o "unidad primaria de construcción" es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de Si y Al. Estos átomos se representan con la letra T, así ésta configuración se escribe como TO_4.

Las unidades estructurales comunes o "unidades secundarias de construcción" (SBU por sus siglas en inglés) son concepciones teóricas que permiten visualizar más fácilmente una estructural espacial continua. Estas unidades secundarias que pueden contener hasta 16 átomos T son resultado de considerar que la estructura de una celda unitaria de la zeolita ésta formada de un solo tipo de éstas. La figura 1.3 muestra un registro de las unidades secundarias de construcción.

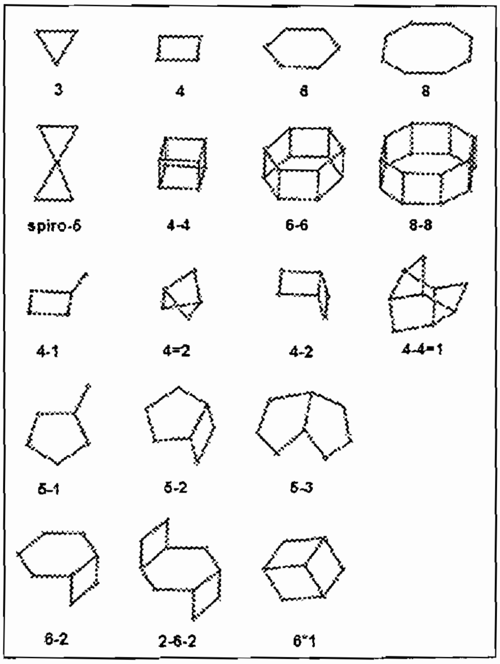


Figura 1.3: Unidades secundarias de construcción, SBU

La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA por sus siglas en inglés) por medio de su Comisión de Estructuras, (BAERLOCHER et. al, [2]), propone en el 2001 un documento llamado *Atlas of Zeolite Framework Types* y designa los nombres de las distintas especies de zeolitas con tres letras mayúsculas. En este documento las estructuras tipo no dependen de la composición, distribución de especies químicas (Si, Al, P, Ga, Ge, B, Be, etc.) en los tetraedros, dimensiones de la celda o simetría. Las estructuras interrumpidas se indican con un guión que precede a las tres letras código.

Los parámetros que definen las estructuras de una zeolita son: su máxima simetría topológica, tetraedros topológicamente diferentes (átomos T), el número de tetraedros por celda unitaria y el máximo punto de simetría de los respectivos sitios T. Otros parámetros importantes son: la densidad estructural, definida como número de átomos T por 1000 $Å^3$; el lazo de configuración de átomos T, que muestra el número de anillos de dos o cuatro miembros ligados a un átomo T; la secuencia de coordinación, que permite obtener información de cómo los átomos T se conectan con los átomos T vecinos, y estos con los siguientes y así sucesivamente; y, *los canales*, atendiendo a la dirección relativa a los ejes de la estructura, números de átomos T y O (oxígeno) que forman el anillo y controlan la difusión, y el diámetro cristalográfico libre de los canales en ángstroms.

Clasificación Estructural de las Zeolitas

A lo largo del tiempo se han propuesto distintas clasificaciones de las zeolitas de acuerdo al entendimiento de su estructura cristalina. La primera clasificación fue propuesta por W. L. Bragg, en 1937, quien las dividió en tres grupos de acuerdo a su hábito cristalino:

- Estructura tridimensional con enlace uniforme en cada dirección.
- Estructura laminar con capas de aluminosilicato débilmente enlazadas entre sí.
- Estructura fibrosa con enlaces débiles entre las cadenas.

Esta clasificación no tuvo mayor aceptación, pues el hábito cristalino de una zeolita no necesariamente se corresponde con su estructura interna. Un ejemplo de esto es la zeolita tipo erionita, que presenta un hábito de fibras aunque su estructura cristalina es tridimensional. En 1968, W. M. Meier, [18], por medio de estudios cristalográficos, y basado en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción propuso una clasificación estructural de las zeolitas. Esta clasificación se muestra en la tabla 2.

En la actualidad, la Asociación Internacional de Zeolitas propone una nueva clasificación basándose solamente en la topología idealizada de la estructura, ignorándose la relación Si/Al, los cationes y las moléculas de agua presentes en los canales zeolíticos. Esta clasificación aparece en la quinta edición de Atlas of Zeolite Framework Types.

TABLA 2

CLASIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS ZEOLITAS SEGÚN MEIER, 1968

ZEOLITAS	TO_4	Si/Al	ZEOLITAS	TO_4	Si/Al
Grupo C4			***Grupo C4-C4***		
Grupo de la Filipsita			***Grupo de la Analcita***		
Li-ABW	8		Analcita	48	
Filipsita	16		Leucita	48	1-3
Harmotoma	16		Wairakita	48	
Gismondita	16		Pollucita	48	
Na-P	16		A	192	
Amicita	16	1-3			
Garronita	16		***Grupo C5-T1***		
Yugawaralita	16		***Grupo de la Mordenita***		
Merlinoita	32		Bikitaita	9	
			Deschiardita	24	
Grupo C4=T1			Epistilbita	24	
Grupo de la Natrolita			Ferrierita	36	4-7
Edingtonita	10		Mordenita	48	
Gonnardita	20		ZSM-5	96	< 20
Thomsonita	40	1-2	ZSM-11	96	
Natrolita	40				
Scolecita	40		***Grupo C6-C6***		
Mesolita	120		***Grupo de la Faujasita***		
			Linde	24	
Grupo C6			Rho	46	
Grupo de la Chabazita			ZK5	96	1-3
Sodalita	12		Faujasita	192	
Cancrinita	12		Paulingita	672	
Ofertita	18		Linde N	768	
Losod	24				
Gmelinita	36				
Liotita	36	2,5-4			
Chabazita	36		***Grupo C4-C4=T1***		
Mazzita	36		***Grupo de la Heulandita***		
Heroinita	36		Brewsterita	16	2,5-5
Aghatita	48		Heulandita	36	
Levynita	54		Stilbita	72	
			Stellerita	72	
Grupo C8			Barretita	72	
Grupo de la Laumontita					
Laumontita	24	1-2			

Fuente: W. M. Meier, 1968

Dada la diversidad de estructuras cristalinas de las zeolitas, a modo de ejemplo, se presenta a continuación la descripción de la zeolita tipo

mordenita, constituyente principal de las rocas zeolitizadas del presente proyecto de investigación.

Estructura de la Mordenita (MOR)

La mordenita natural es una zeolita de estructura ortorrómbica, de poro pequeño y con parámetros de celda:

a = 18.052 – 18.168, b = 20.404 – 20.527, c = 7.501 – 7.537.

Su estructura fue determinada por Meier, [18]. La fórmula química es:

$$(Na_2,Ca,K_2)_4[Al_8Si_{40}O_{96}]\cdot 28H2O.$$

Según la clasificación de Meier, la mordenita pertenece al grupo estructural C5-T1. La construcción de su estructura puede visualizarse a través de unidades básicas formadas por anillos de cinco tetraedros unidos entre sí por anillos de cuatro tetraedros. La unión de estas unidades básicas forman cadenas que al combinarse entre si originan láminas características. La combinación de estas láminas genera la estructura tridimensional de la mordenita. Ver figura 1.4.

La unión de las cadenas conduce a la formación de dos sistemas de canales de abertura elíptica que se interceptan entre sí (BAERLOCHER et. al, [2]):

Un sistema de canales grandes, paralelo al eje c, al cual se ingresa por anillos de 12 átomos de oxígeno con un diámetro de 6,5 x 7,0 Å.

Un sistema de canales pequeños, paralelo al eje b, al cual se penetra por anillos de 8 átomos de oxígeno con un diámetro de 2,6 x 5,7 Å. Ver figura 1.5.

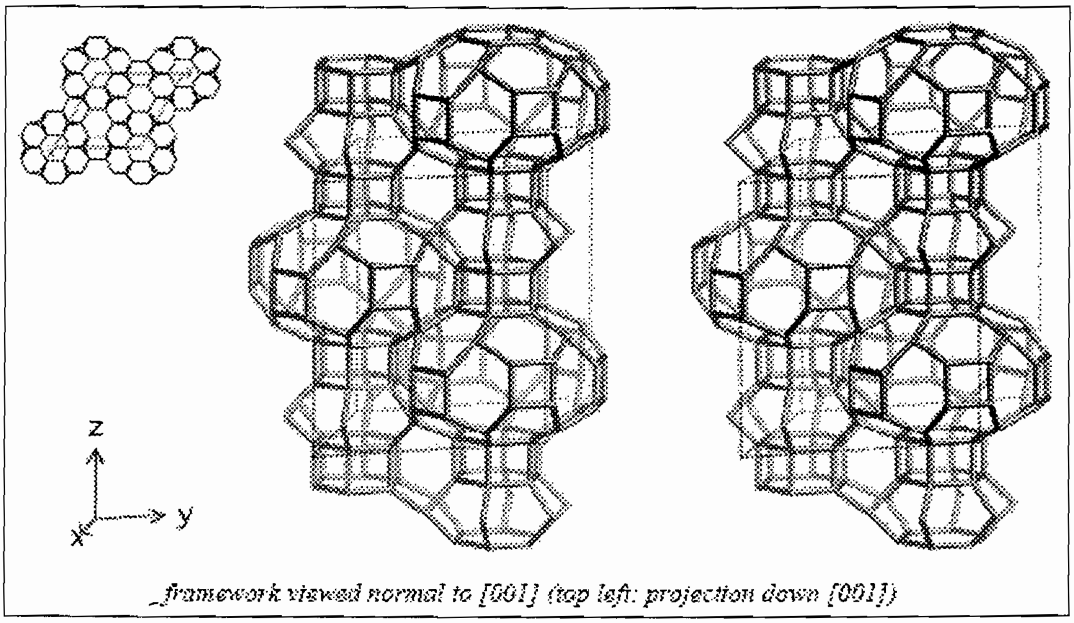


Figura 1.4: Esquematización tridimensional de la estructura cristalina de una mordenita

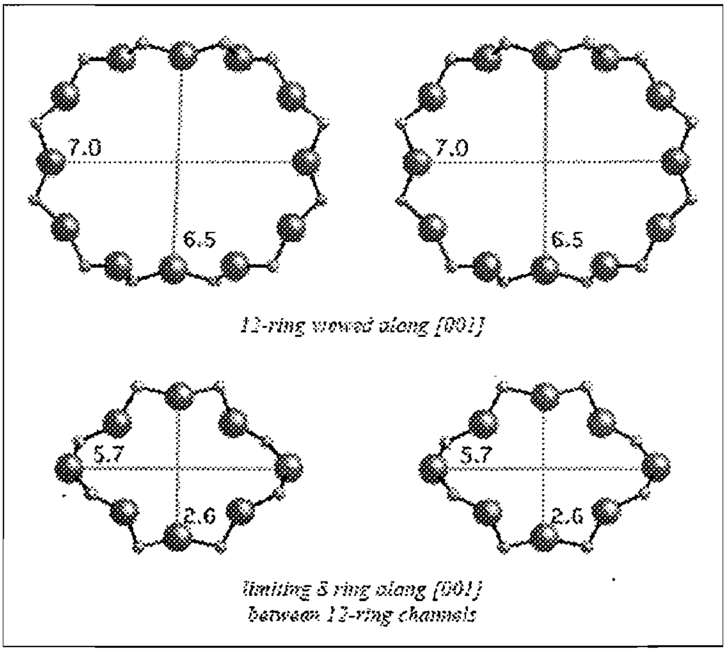


Figura 1.5: Espaciamiento de anillos de la estructura cristalina de una mordenita

Propiedades de las zeolitas

Según Breck, [9], las zeolitas son caracterizadas por las siguientes propiedades:

- Alto grado de hidratación.
- Baja densidad y un gran volumen de vacíos cuando es deshidratado.
- La estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidrata.
- Las propiedades de intercambio del catión.
- Presenta canales moleculares uniformes clasificados en los cristales deshidratados.

- Por su capacidad de absorber gases y vapores.
- Por sus propiedades catalíticas.

Algunas características generales de las zeolitas se resumen en la tabla 3. Estas características dependen esencialmente de la estructura y de la composición química de los sólidos. (REED et. al, [24])

TABLA 3

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS ZEOLITAS

Características generales de las zeolitas
Diámetro de poro: 2 a 12 Å Diámetro de cavidades: 6 a 12 Å Superficie interna: varios cientos de m^2/g Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq/100 g Capacidad de adsorción: < 0,35 cm^3/g Estabilidad térmica: 200 °C hasta más de 1000 °C

La descripción de algunas propiedades físicas y químicas se presenta a continuación.

Propiedades mecánicas: son resistentes a la pulverización, tienen baja resistencia al desgaste por fricción (abrasión) y no se convierten en terrones. Tienen un bajo peso volumétrico (menor de 1,7 – 1,8 g/cm3). (PAÉZ et al.,[23]).

Deshidratación e hidratación: la deshidratación y la hidratación de estos minerales no producen cambios en su estructura, por lo que pueden llenarse de líquidos o gases en ciclos repetidos. (PAÉZ et al., [23]).

Estabilidad térmica: la estabilidad térmica de las zeolitas varía a lo largo de la temperatura. La temperatura de descomposición de zeolitas con contenidos bajos en silicio es alrededor de 700 ºC, mientras que zeolitas completamente silíceas, son estables hasta 1300 ºC.

Estabilidad química: las zeolitas bajas en silicio son inestables en medio ácido, mientras que las de contenido alto son estables en medio ácido caliente, pero no en soluciones básicas. Zeolitas bajas en silicio son hidrofílicas, mientras las de contenido alto son hidrofóbicas y la transición ocurre alrededor de una razón Si/Al de 10.

Selectividad catiónica: La concentración catiónica, localización y selectividad de intercambio varían significativamente con la relación Si/Al y juegan un importante rol en aplicaciones de adsorción, catálisis e intercambio catiónico. Así mientras la concentración de sitios ácidos decrecen con el aumento de la relación Si/Al, los coeficientes de fuerza ácida y actividad de protones se incrementan con la disminución de esta relación. Las zeolitas también se caracterizan por la propiedad de que su superficie interna es altamente accesible y se puede componer de más del 98 % del área de superficie total. Las áreas superficiales son típicamente del orden de 300 a 700 m^2/g.

Propiedades catalizadoras: las zeolitas pueden ser catalizadores ácidos sólidos. Pueden funcionar como un ácido fuerte (aunque se mantienen como sólidos) cuando la hidratación sustituye un hidrógeno por un electrón de valencia adicional, o por intercambio isoelectrónico de silicio por aluminio. (SERVIN, [25]).

Propiedades de intercambio catiónico: debido a su rígida estructura tridimensional, las zeolitas no sufren ningún cambio dimensional apreciable durante el intercambio catiónico. El comportamiento que presentan las zeolitas, frente al intercambio catiónico, dependen en particular de:

1. la naturaleza de las especies catiónicas, la carga y el tamaño del catión(anhidro e hidratado);
2. la temperatura;
3. la concentración de las especies catiónicas en solución;
4. la especie aniónica asociada al catión en solución;
5. el solvente (la mayoría de los intercambios se realizan en medio acuoso; sin embargo, algunos trabajos reportan solventes orgánicos);

6. las características estructurales de la zeolita.

El intercambio catiónico, en algunos casos, está acompañado de importantes modificaciones en estabilidad, capacidad de adsorción, selectividad y propiedades catalíticas. (GIANNETTO G. et al., [14]). La tabla 4 muestra la capacidad de intercambio catiónico esperada para diferentes zeolitas naturales, expresada en miliequivalentes por gramo de zeolita.

TABLA 4

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO ESPERADA PARA DIFERENTES ZEOLITAS NATURALES

Zeolita natural	CIC* (meq/g)
Analcima	4,5
Chabacita	3,9
Clinoptilolita	2,2
Faujasita	3,6
Heulandita	3,2
Laumontita	4,3
Mordenita	2,2
Natrolita	5,3
Filipsita	4,5

* CIC: Capacidad de intercambio catiónico.

Propiedades de adsorción: las zeolitas cristalinas son los principales minerales adsorbentes. Los grandes 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 fijados en los canales deshidratados y cavidades centrales. Las moléculas demasiado grande no pasan dentro de las cavidades centrales y se excluyen dando origen a la propiedad de tamiz molecular una propiedad de las zeolitas. (SERVIN, [25]).

Intercambio catiónico y adsorción

Este apartado resulta de gran importancia citarse en detalle debido a que la investigación se efectúa en este campo.

Intercambio y selectividad iónica: El intercambio iónico es una de las propiedades más importantes de las zeolitas debido a que por un lado se pueden llevar a cabo modificaciones de las zeolitas, para cambiar sus propiedades superficiales (afinidad por compuestos orgánicos) y por otro lado, esta propiedad de intercambio iónico es útil en más de un proceso industrial, en la agricultura, en la acuacultura y en usos ambientales. El comportamiento del intercambio iónico en una zeolita depende de:

- La topología de la red
- El tamaño del ión y su carga

- La densidad de carga de la zeolita

- La concentración del electrolito en solución.

Para un intercambio iónico binario en el que se involucran los iones A^{XA+} y B^{XB+} la reacción química se puede expresar de la siguiente forma:

$$X_B\, A_{(s)}^{XA+} + X_A\, B_{(Z)}^{XB+} \Leftrightarrow X_B\, A_{(Z)}^{XA+} + X_A\, B_{(S)}^{XB+}$$

Donde:

A y B: Cationes de intercambio,

X_A y X_B: Cargas de los cationes de intercambio A y B,

z y s: Cationes en el material sólido (zeolita) y en solución, respectivamente.

Los aniones también están presentes en la solución acuosa y mantienen la electroneutralidad en dicha fase.

El equilibrio de intercambio binario se describe mediante isotermas de intercambio, las cuales se construyen al graficar la concentración en el equilibrio del ión que se intercambia y que se encuentra en solución como una función de la concentración en el equilibrio de este mismo