

Zeolitas naturales y sintéticas

para las industrias petroquímica y agropecuaria

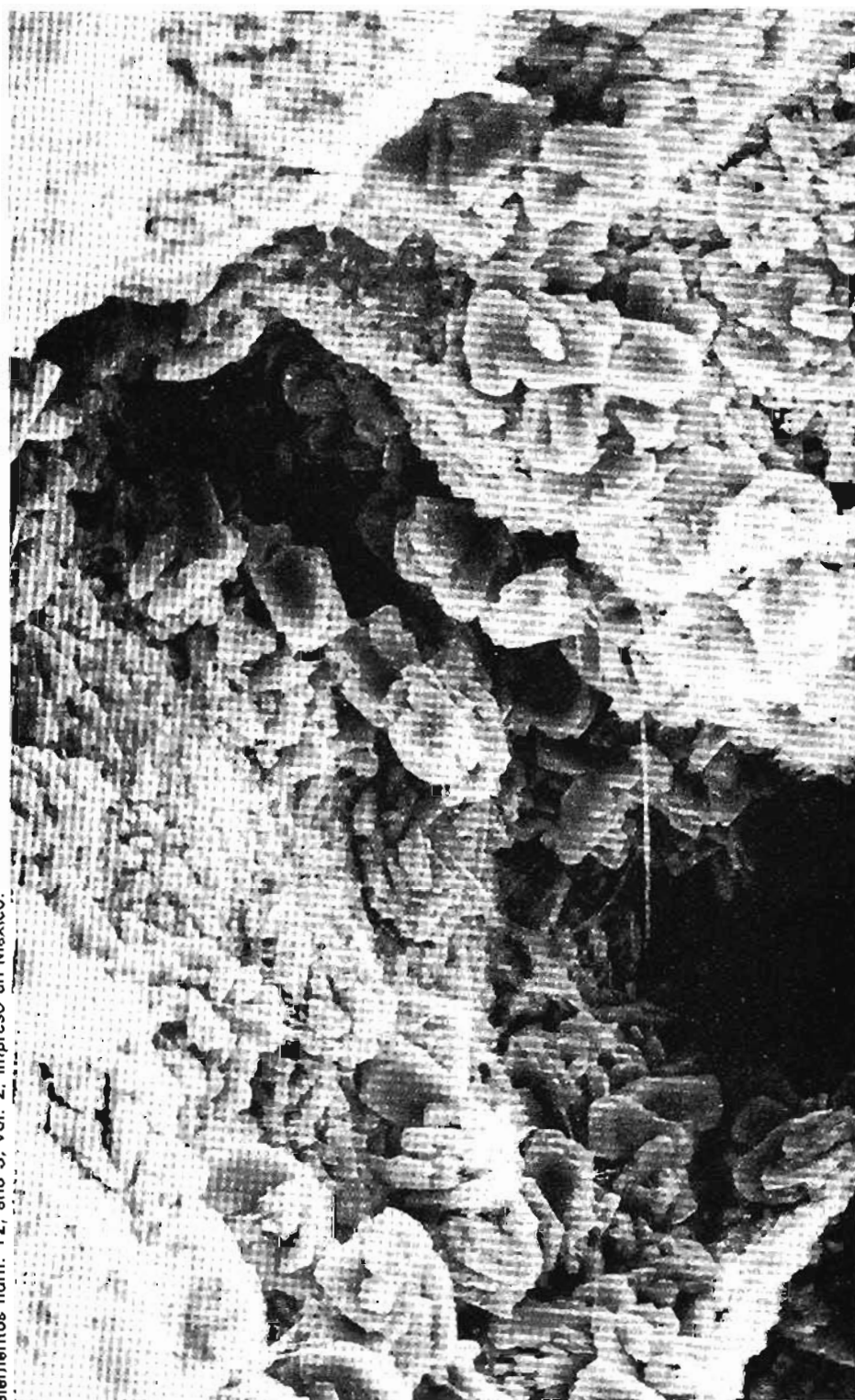
Carlos A. Bascuñán
Eduardo Campos-Reales

Las zeolitas tanto sintéticas como naturales, pertenecen a una nueva clase de materiales de carácter inorgánico formados por cristales porosos.

Un extraordinario interés hacia este tipo de materiales se observó después de los años 50, cuando se logró sintetizar una gran cantidad de zeolitas en condiciones comparativamente simples, que ha permitido que sean usadas en extracción y purificación de hidrocarburos parafínicos, reacciones catalíticas, desecado de gases, separación por adsorción de mezclas y de los componentes del aire, cromatografía, técnicas de vacío, en la extracción de cesio (Cs) y estroncio (Sr) radioactivos contenidos en desechos líquidos de la industria nuclear, en la extracción de fermentos y en la separación de los isótopos del hidrógeno.

Actualmente se conocen más de 40 zeolitas naturales y más de 100 sintéticas que en lo fundamental encuentran aplicación en la industria agropecuaria como soportes de fertilizantes en los suelos, conductores a un mayor incremento en las cosechas de tomate, cebada, pepinos, zanahorias, geranios. Las zeolitas naturales también encuentran aplicación en la cría de aves y ganado, permitiendo elevar el peso cárnico y bajar el peso en grasas. Esto conduce a una disminución también de la mortalidad de las crías tratadas con estos aluminosilicatos cristalinos.

Las zeolitas sintéticas encuentran cada vez mayores usos en la



Propiedades de zeolitas naturales

Las propiedades adsorptivas de las zeolitas depende principalmente de su estructura y composición química.¹ Así, por ejemplo, la clinoptelolita posee una capacidad de adsorción muy pequeña en relación al benceno, testimonio de que en su estructura existen poros efectivos con diámetros no mayores a 4 Å.² La faujasita por su parte se caracteriza por tener canales de entrada con diámetros de 9 Å y por lo tanto puede absorber moléculas cuyos diámetros no sean mayores de 9 Å. Se recomienda usarla en procesos de desecado de benceno, meta y paraxilenos, propano, isobutano y también para la extracción de buteno-1 de mezclas con isobutano y propano. Según datos reportados, la clinoptelolita con un diámetro del canal de entrada igual a 4 Å y una relación molar igual a 10,8 tiene una gran capacidad de adsorción en porcentaje respecto a sustancias tales como H_2O (3 %), CH_3OH (4.4 %) y C_6H_6 (5.7 %) igual a 13,5; 7,74; y 1,75, en tanto que no adsorbe $(C_4H_9)_3N$ (9,1 %).

Los poros de la clinoptelolita pueden ser sometidos a un proceso de ampliación mediante una dealuminación, es decir una extracción de los átomos de Al de la estructura zeolítica por medio de un tratamiento con ácido clorhídrico 0.25 N (se decationa totalmente). En caso de usar HCl 1 N, la zeolita se dealumina hasta una relación molar igual a $Al_2O_3/SiO_2 = 0,35/10,8$ en lugar de 1/10,8 de la zeolita inicial. En función de la concentración del ácido la capacidad de adsorción respecto a diferentes hidrocarburos en relación a la zeolita original en 1.5 a 3.0 veces. Se ha observado que la adsorción respecto al agua varía muy poco, en tanto que respecto al isopentano se incrementó en 10 veces, índice de que el diámetro efectivo tiene una dilatación de 4 a 7 Å.³

La mordenita tiene un volumen de las cavidades igual a 0.108 cm³/gr (determinado por los vapores de agua a 25°C). Mediante tratamientos ácidos, las zeolitas de canales estrechos pueden ser transformadas en zeolitas con poros más anchos y térmicamente más estables. La acción de los ácidos está dirigida a disolver el aluminio tetraédrico que forma parte del esqueleto aluminosilíceo (dealuminación).

La chabasita natural de Bulgaria luego de tratamientos con HCl (0.006 a 3.0 N) vio aumentada su relación molar SiO_2/Al_2O_3 de 4.3 a 15.

La clinoptelolita (85 % de fase cristalina) luego del tratamiento térmico a 750°C se destruye parcialmente, en tanto que en condiciones de mayor temperatura pasó a una fase amorfa, según lo atestiguan los datos de rayos X. La clinoptelolita pierde totalmente su agua a 700°C, observándose un efecto endotérmico en los límites de 80-450°C con un máximo en 70°C (pérdida de 13.25 % de agua).⁴

El volumen total de agua adsorbido por la zeolita fue de 13.79 %. Al someter a la zeolita a un tratamiento térmico a 750°C perdió su capacidad de rehidratarse. La alta termoestabilidad de la clinoptelolita (700°C) en comparación con otras zeolitas puede ser explicada por el alto contenido de óxido de silicio.⁵

La alta estabilidad térmica y química de la mordenita puede ser explicada a través de la distribución uniforme de los ciclos tetraédricos que componen

industria gracias a sus propiedades únicas de adsorción, a sus propiedades moleculares, catalíticas, de intercambio iónico y otras. Sin embargo, su aplicación choca con el alto costo de su síntesis.

Los primeros comunicados respecto a la existencia de enormes yacimientos de zeolitas de origen volcánico-sedimentario aparecieron en 1928. El carácter superficial de los yacimientos, su extracción comparativamente fácil y su relativamente bajo costo condicionaron su uso masivo. En un corto periodo de tiempo que comienza en 1977, se han realizado, para dar a conocer los resultados obtenidos respecto a los estudios de las zeolitas naturales de sedimentación, cinco conferencias y simposios en la URSS, un simposio en Bulgaria, dos conferencias en Estados Unidos.

Bulgaria es uno de los países en donde existen los mayores yacimientos de zeolitas naturales y se tiene una rica experiencia en sus estudios y experimentos. Pensamos que el tiempo nos dará la razón respecto a que México posee enormes yacimientos de zeolitas en Sonora, Oaxaca, San Luis Potosí, Puebla y Tlaxcala.

El nivel mundial de zeolitas sintéticas alcanzan en la actualidad varios cientos de miles de toneladas por año. En los EU en 1980 se utilizaron 145 millones de kg de zeolitas en la fabricación de detergentes (76 %), catalizadores (14 %) y adsorbentes (10 %), en tanto que en 1985 estas cifras fueron de 81, 11 y 8 %, respectivamente. Hay que hacer notar que en 1975 la industria norteamericana produjo sólo 26 millones de kg de zeolitas contra 215 millones en 1985.¹

Es indudable que las zeolitas poseen una gran perspectiva para su

¹ I.A. Belitski, Tesis doctoral, Novosibirsk, Univ. Estatal de Novosibirsk, 1968. Además, N.E. Shcherbatiuk, Tesis doctoral, Vladivostok, Univ. Estatal del Lejano Oriente, 1968.

² R.M. Barrer y M.B. Makki, *Canad. J. Chem.*, vol. 42, p. 1481, 1964.

³ *Op. cit.*

⁴ G.V. Guakharya, *Doklady de la Academia de Ciencias de la URSS*, vol. 205, núm. 1, p. 179, 1972.

⁵ E. E. Senderov, N. I. Khitarov, *Zeolitas, su síntesis y condiciones de formación en la naturaleza*, Moscú, Nauka, 1970, p. 283.

¹ P.L. Leyman, "Detergents Shift focus of zeolite market", *Chemical & Engineering News*, vol. 61, núm. 39, 10 (1982).

el esqueleto aluminosilíceo, formado por anillos de seis y cinco miembros que son desde el punto de vista energéticos los más ventajosos. Sin embargo, no obstante sus propiedades —únicas en su género—, las zeolitas son capaces bajo la acción de los ácidos de sufrir procesos de desaluminación, que van acompañados de cambios en la estructura zeolítica. A diferencia de éstas, las zeolitas poco estables con una empaquetadura menos densa y más móvil (laminar) pueden sufrir deformaciones estructurales en forma radical. Según la bibliografía, este tipo de zeolitas se formó en medios alcalinos o neutros, en tanto que las zeolitas resistentes a la acción de los ácidos se formaron en medios terrenales débilmente ácidos.⁶

Las zeolitas del grupo chabasita pueden ser usadas para purificar el cloruro de metilo de los compuestos insaturados como son el isopreno y el isobutileno; además con mucha eficacia adsorben amoníaco y CO₂. También pueden ser usadas, al igual que la mordenita y la erionita para el desecado y purificación de gases ácidos naturales y producidos por fábricas.

Las zeolitas del tipo de las clinoptelolitas se usan en calidad de intercambiadores iónicos para extraer el ¹³⁷Cs de los desechos radioactivos contenidos en las soluciones de las fábricas que maquilan el combustible nuclear, y para purificar aguas negras que contienen sales de amonio mediante intercambio iónico.⁷

En los estudios de criaderos de peces o camarones que se desarrollan en el CICTUS de la Universidad de Sonora se piensa utilizar zeolitas naturales del tipo de la clinoptelolita en la retención de los iones de NH₄, logrando incrementarse la población hasta 5 ó 6 veces por recirculación e intercambio iónico.

Mediante calcinación a 500-700°C se recomienda obtener a partir de clinoptelolita materiales refractarios con propiedades adsorptivas y capacidad de intercambio iónico, para posteriormente tratarlos con soluciones acuosas (fuertemente alcalinas) de aluminato de sodio a 50-85°C.⁸

Las zeolitas tipo chabasitas como adsorbentes de poros estrechos pueden ser usadas como tamices moleculares gracias al tamaño efectivo de sus poros con diámetro de 3.9 Å, capaces de separar las parafinas normales de las isoparafinas. Así por ejemplo el propano puede ser separado del isobutano a 150°C y este último del n-pentano a 200°C. El n-pentano puede ser separado del isooctano o del tolueno a 200°C.⁹

La chabasita puede ser usada también para separar olefinas de parafinas normales.¹⁰ Las mordenitas son capaces de separar mezclas: agua, alcohol, nitrógeno-argón, oxígeno-argón.¹¹

Las propiedades catalíticas de la mordenita y chabasita han sido determinadas en el *cracking* del n-pentano en sus formas catión-decatonadas con una velocidad de reacción diez veces mayor que en presencia de catalizadores aluminosilíceos amorfos.¹²

En calidad de cationes se usaron lantanoides trivalentes. El *cracking* de la fracción del decano permitió observar que la conversión en la chabasita alcanzó 95%, en tanto que en la mordenita la conversión no sobrepasó el 59%.¹³

uso práctico. Especialmente las de origen sintético que devienen objetivos interesantes para la investigación de sus propiedades y características. Si se tienen en cuenta sus características de ser cuerpos porosos con una determinada estructura de su esqueleto y una geometría regular de sus poros, representado por las cavidades y canales intracristalinos. Las zeolitas se caracterizan también por la posibilidad de variar la composición química de sus cristales y parámetros geométricos correspondientes a formas y tamaños de los poros intracristalinos mediante modificaciones de sus módulos representados por las relaciones existentes entre los átomos de Si y Al o bien mediante intercambios iónicos. Todas estas características y propiedades hacen que las zeolitas se conviertan en objetivos de fácil manejo para estudiar sus propiedades adsorptivas, el mecanismo y cinética de las reacciones catalíticas, los efectos de arneros moleculares, la difusión de las moléculas en poros finos de tamaños determinados.

En la URSS, EU, Hungría, Bulgaria, Cuba y otros países con el correr del tiempo aumenta el interés por las zeolitas con alto contenido de silicio de diferentes estructuras del tipo de las faujasitas, mordenitas, erionitas con módulos SiO₂/Al₂O₃ mayores de 5.

Las zeolitas de tipo A y X con contenidos bajos y medios de silicio, al igual que sus modificaciones obtenidas por intercambio iónico han encontrado un amplio uso en procesos industriales de adsorción y en la industria de detergentes.

Hace más de 200 años el minero sueco Crönsted llamó a las zeolitas naturales piedras hervientes (*zeo* = hervir, *lithos* = piedra), pues al calentarlas —observó— éstas hervían desprendiendo gases de sus poros. Según el investigador norteamericano Smith, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con

⁶ H. Minato, *Koatsu Gasu*, vol. 5, 1968, p. 536.

⁷ I.R. Frysingen, *Nature*, vol. 194, 1962, p. 351. Además: Pat. EU3287281, 1961.

⁸ J.L. Nelson, G.J. Alkire, B.W. Mercer, *I and EC, Ser. Proc. Desing. a Develop.*, vol. 46, núm. 35, 1964, p. 143. *Chem. Eng. News*, vol. 46, núm. 35, 1968, p. 23.

⁹ Pat. japonesa 43311, 1968.

¹⁰ R.M. Barrer, *Brennstoff-Chemie*, 35, núm. 21/22, 1954, S 325.

¹¹ Pat. EU 2971993, 1961.

¹² P.B. Weise, J.N. Miale, N.Y. Chen, *J. Catalysis*, vol. 4, núm. 4, 1965, p. 327. Véase también, P.B. Weise, J.N. Miale, N.Y. Chen, *J. Catalysis*, vol. 6, núm. 2, 1966, p. 278.

¹³ D.N. Stormont, *Trudy TsNII Teftegas*, serie neftepererabotka, ed. 6, p. 27.

La brusca disminución de la actividad de la mordenita natural puede ser explicada, al parecer, a través de la estrechez porosa de la estructura o de que existe una composición de fases no uniforme.

Sin embargo, la presencia en los minerales, por lo general, de fases extrañas, a la fase cristalina principal, crea dificultades para su uso práctico. Este defecto es superado por las zeolitas sintéticas. Los estudios preliminares de muestras zeolíticas de Sonora [1) Agua Prieta: erionita, chabasita, clinoptelolita, wairakita, montmorillonita; 2) Arizpe: clinoptelolita, mordenita, henlandita; 3) Rayón: clinoptelolita, henlandita, chabasita] nos inducen a desarrollar un amplio trabajo de investigación en su calidad de adsorbentes para la purificación de líneas de gases, fertilizantes de liberación programada de nitrógeno, intercambiadores para aguas de desecho radioactivo y de uso común. Una de las aplicaciones iniciales en la petroquímica es haber logrado convertir metanol a formaldehído con un rendimiento de 90% en una zeolita de la región modificada con iones de Ag⁺. La adaptación y desarrollo de procesos catalíticos de interés a la industria petroquímica nacional están siendo abordados en la actualidad con muchas posibilidades de implementación tecnológica.



Uso de zeolitas naturales en fertilización y acondicionamiento de suelos.

una estructura esquelética que contiene cavidades ocupadas por grandes iones y moléculas de agua que poseen una gran libertad de movimiento, conducentes a que tenga lugar el intercambio iónico y a una deshidratación reversible.²

Las primeras investigaciones de tipo industrial fueron realizadas en las empresas de la Union Carbide Corporation en 1948, y a fines de 1973 la cantidad de trabajos relacionados a estudios de zeolitas sobrepasaba los 8 mil. Tan sólo en los EU se habían registrado más de 2 mil patentes. En 1964, en Leníngrado, la Academia de Ciencias de la URSS organizó la segunda conferencia nacional de zeolitas y en ella se presentaron 82 trabajos dedicados a investigaciones y usos de las zeolitas. En 1967, en Londres, bajo la presidencia de Barrer R.M., fue organizada por la Sociedad de la Industria Química de Gran Bretaña una conferencia internacional sobre tamices moleculares, con la concurrencia de 200 científicos de más de 18 países, que presentaron 31 ponencias. En 1970 se realizó la segunda conferencia internacional sobre zeolitas bajo la



presidencia de Flanigen E. y Sand L., en EU, presentándose 77 ponencias.³ La tercera conferencia internacional sobre zeolitas se realizó en 1973 en Suiza bajo la presidencia de Mayer B. La última conferencia internacional tuvo lugar en Hungría y fue presidida por Mumpton F.A., en 1985. Las sesiones de trabajo abordaron los siguientes aspectos sobre el uso de zeolitas naturales: geología, mineralogía, estructura cristalina, minas y beneficiado, adsorción, intercambio iónico, reactividad biológica, emodálisis, aplicaciones agrónomi-

cas y de nutrición animal, acuicultura y energía solar, tratamiento de aguas de desecho animal, tratamiento de aguas radioactivas, purificación de aguas de desecho, aplicaciones petroquímicas y producción de oxígeno.⁴

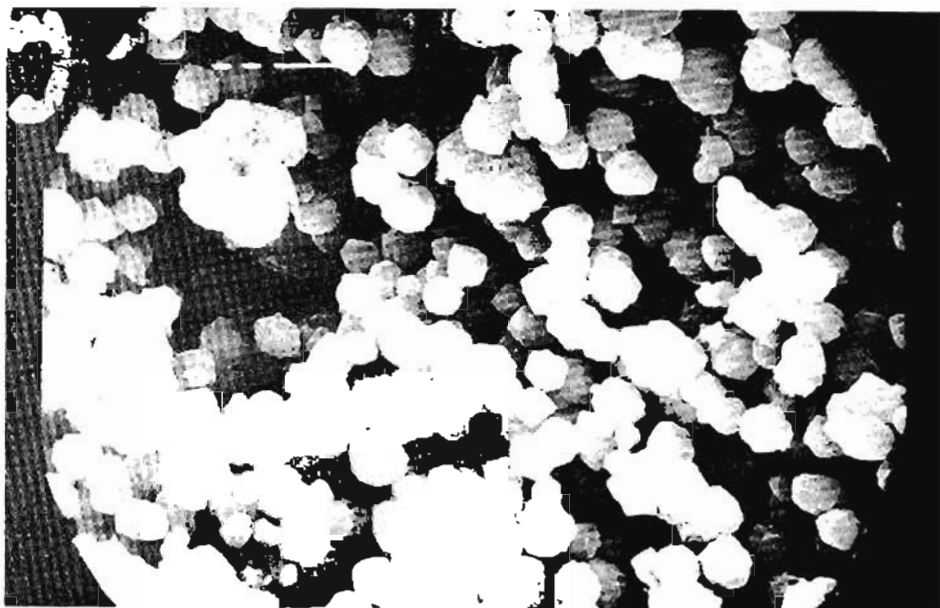
Las zeolitas fueron usadas como catalizadores por vez primera en los procesos de *cracking* catalítico en 1962.⁵ Cerca del 95% del *cracking* se realizó en este tipo de cataliza-

² D. Smith, *Zeolite chemistry and catalysis*, ed. Mir, Moscú, 1980.

³ "Molecular sieve zeolite", vol. 101, 102, *American Society*, Washington, D.C., 1971.

⁴ I.A. Mumpton, Deneskallo, *Zeolite '85*, Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, P.O. Box 17 H-1525 Budapest, Hungary.

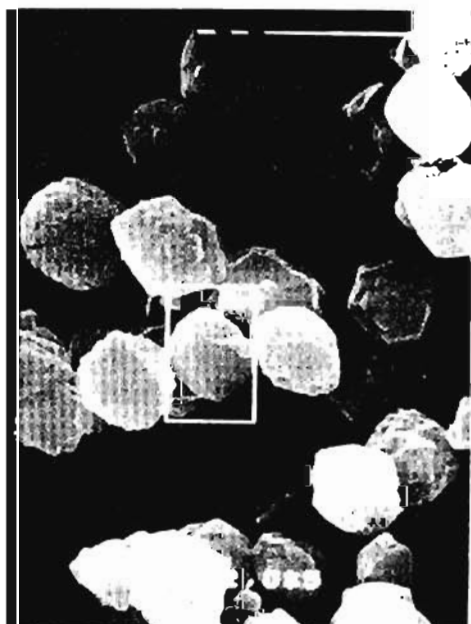
⁵ K.M. Elliott, S.C. Eastwood, *Oil Gas J.*, 60, 142, 1962. S.C. Eastwood, R.D. Drew, F.D. Hartzell, *Oil Gas J.*, 60, 152, 1962.



Producto de la síntesis de Zeolita Na X.
(Laboratorio de Catálisis
Orgánica)

Aumentos: a) 1 000x
b) 2 000x
c) 10 000x

—Aplicaciones como tamiz celular.



dores maquilando más de 600 toneladas de petróleo diariamente.⁶

Los primeros trabajos experimentales de adsorción de gases de zeolitas y estudios de las propieda-

des como tamices moleculares fueron realizados en muestras naturales de chabasita, por Barrer R. M., en 1945.⁷

El término tamices moleculares fue introducido por vez primera

por Mack-Ben G., para designar a los adsorbentes capaces de actuar como arneros en la separación de diversas moléculas.⁸

Las zeolitas manifiestan una determinada selectividad respecto a diferentes moléculas gracias a un sistema de canales o cavidades que atraviesan sus cristales, poseyendo una superficie interna bastante desarrollada de fácil acceso a las moléculas adsorbidas. La superficie externa de las zeolitas cubre sólo una parte muy pequeña de su superficie total. En función del diámetro y tamaño de las moléculas, unas pueden difundir al interior del cristal, en tanto que otras se ven impedidas en la realización de este movimiento. Si el diámetro de las ventanas de entrada a las cavidades es menor que el diámetro de las moléculas que difunden, entonces las fuerzas de repulsión adquieren una influencia predominante y, por lo tanto, para que la molécula pueda pasar a través de esta ventana es necesaria una energía de activación adicional. A medida que el tamaño de la molécula que difunde se acerca al tamaño del diámetro del poro de la zeolita, aumenta la energía de interacción entre las moléculas del adsorbato y los átomos que forman las ventanas de entrada a las cavidades de la zeolita.

Desde el punto de vista práctico, un gran valor tienen las zeolitas naturales resistentes a la acción de las altas temperaturas, pues al destruirse su estructura cristalina pierden su capacidad para separar las sustancias compuestas por moléculas de diferentes tamaños y formas.⁹

Otra cualidad muy importante

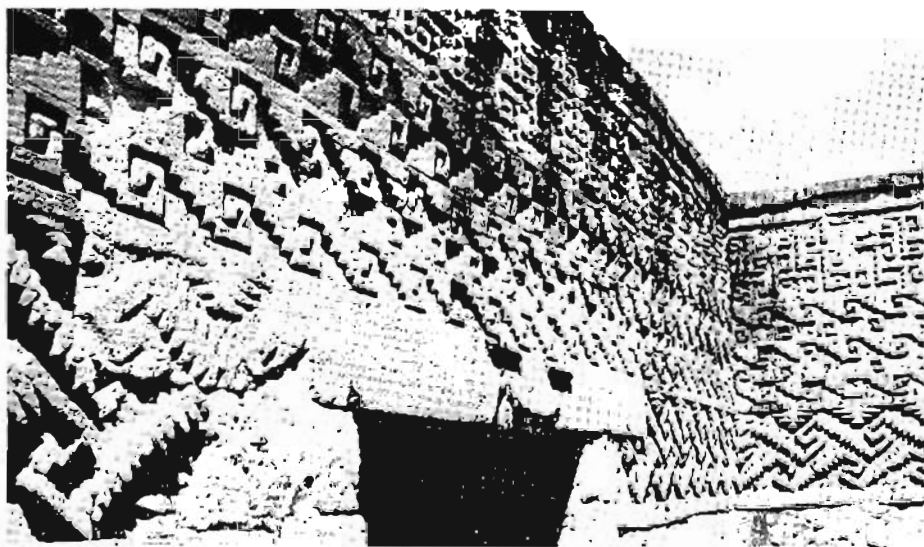
⁸ G. Mack-Ben, *Sorción de gases y vapores en cuerpos sólidos*, Moscú-Leningrado, Goskhimizdat, 1934.

⁹ R.M. Barrer, *Disc. Faraday Soc.*, núm. 7, 1949, p. 135. Además, R.M. Barrer, *Brit. Chem. Engng*, vol. 4, núm. 5, 1959, p. 269.

⁶ E.J. Dermmel, A.V. Perrella, W.A. Stover, J.P. Shambugh, *Oil Gas J.*, 64, 178, 1966.

⁷ R.M. Barrer, *J. Soc. Chem. Ind.*, 64, 130, 1945.

Muchos edificios actuales y monumentos prehispánicos en Oaxaca, están contruidos a base de materiales zeolíticos (Clinoptilolita + Mordenita): Zona arqueológica de Mitla.



de las zeolitas naturales es su resistencia a los ácidos: la estoicidad que poseen estos aluminosilicatos cristalinos a la acción de gases y líquidos de carácter ácido, tanto secos como húmedos. La capacidad de resistencia a los ácidos está condicionada por el nivel de destrucción o transformación de la fase cristalina a fase amorfa. La propiedad de las zeolitas naturales de deshidratarse en forma reversible y adsorber diferentes tipos de gases ácidos, por ejemplo cloro, bromo, óxido de nitrógeno y otros, permite aprovecharlas para desecar gases humedecidos y purificar líquidos ácidos que contienen mezclas indeseables como compuestos azufrados o bien otros tipos de sustancias de carácter agresivo. La capacidad de resistencia a los ácidos permite que en las zeolitas se pueda realizar, mediante tratamiento ácido, el intercambio de los cationes metálicos por hidrógeno (es decir, tiene lugar un proceso de decationización); o bien, permite que tenga lugar un proceso coincidente de decationización y dealuminación —consistente en la extracción de átomos de aluminio de la red cristalina de la zeolita, que conlleva a un enriquecimiento de la estructura zeolítica con silicio—, lo cual contribuye a que se eleve la estabilidad térmica de la zeolita.

Las zeolitas naturales pueden condicionalmente ser divididas en dos grupos:

1. Con una estructura estable (rígida) tridimensional.

2. Con una estructura laminar (móvil) relativamente poco estable.

Entre las zeolitas del primer gru-

po podemos citar las siguientes descubiertas en:

1842 faujasita $(\text{Na}, \text{Ca})_{32}(\text{Al}_{64}\text{Si}_{128}\text{O}_{384}) \cdot 256\text{H}_2\text{O}$.¹⁰

1864 mordenita $\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.¹¹

1872 chabasita $(\text{Ca}_{0.90}\text{Na}_{0.15})(\text{Al}_{1.95}\text{Si}_{4.05}\text{O}_{12})6\text{H}_2\text{O}$.¹²

1890 erionita $\text{Ca}_{4.5}(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$.¹³

Entre las que tienen una estructura laminar relativamente poco estable se encuentra la:

1932 clinoptilolita $(\text{Na}_2\text{O})_{0.70}(\text{CaO})_{0.1}(\text{K}_2\text{O})_{0.15}(\text{MgO})_{0.05}(\text{Al}_2\text{O}_3/8, 5-10, 5/\text{SiO}_2) \cdot (6-7)\text{H}_2\text{O}$

Las faujasitas se encuentran muy raramente en la naturaleza, en tanto la mordenita y la erionita están difundidas en forma bastante profusa en la URSS, Bulgaria, EU. Grandes yacimientos de clinoptilolita han sido descubiertos en la República de Georgia (URSS) y

en California (EU) y últimamente en el estado de Sonora (México). Los cristales de la mordenita tienen forma de agujas que semejan un algodón blanco y lanoso con un espesor de los filamentos (fibras) cercano a los 0.03 mm. La erionita por su parte se asemeja a hebras (fibras) de lana blanca (*erion* = lana). Las relaciones molares de la mordenita es cercano a 10, en tanto que para la chabasita oscila entre 3.5 y 5.2.

En el resumen de tres años de actividades del CIDESON (83-86), "Prioridades de Sonora hacia el siglo XXI", se notifica que Sonora dispone de un potencial grande de recursos zeolíticos, habiéndose establecido un plan maestro de investigación de alto nivel con el Laboratorio de Catálisis Orgánica del Departamento de Química del Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco y la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del IPN, que están realizando investigaciones de alto nivel para determinar la composición, características y procesamiento de las zeolitas sonorenses.¹⁴

¹⁰ Pat. EU 2988503, 1961. Véase también la nota 11.

¹¹ W.M. Meier, *Zeolite structures*, Proceedings of conference on molecular sieves in London, 1967.

¹² W.A. Deer, R.A. Howie, *Yacimientos de formación mineral*, Moscú, Mir, 1966.

¹³ L.I. Piguzova, *Sorbentes naturales*, Moscú, Nauka, 1967. Véase también la nota 11.

¹⁴ "Prioridades de Sonora hacia el siglo XXI", Hermosillo, Sonora, julio 86.