La importancia de las zeolitas

ALEJANDRO CALLEJA CORTÉS¹ *Universidad de Salamanca*acalleja@usal.es

RESUMEN

Este artículo ofrece una vista general del mundo de las zeolitas. En él se puede encontrar un breve repaso a las propiedades básicas inherentes a este tipo de cristales, así como una introducción a la preparación selectiva de estos materiales. También se ofrecen dos puntos de vista, industrial y doméstico, sobre las distintas aplicaciones y usos que se puede dar a este tipo de materiales.

Palabras clave: cristales, estado sólido, zeolitas.

SUMMARY

This article provides a general view of the zeolitic world. It also offers a brief review about the useful properties of this kind of crystals, and also gives an introduction to the selective synthesis of zeolites. Two different points of view of the different applications and uses that zeolites have, industrial and domestic, are also provided.

Keywords: crystals, solid state, zeolites.

¹ Alejandro Calleja Cortés es estudiante de Ingeniería Química en la Universidad de Salamanca

1. INTRODUCCIÓN BÁSICA A LAS ZEOLITAS

Desde un punto de vista geológico, las zeolitas son minerales de origen volcánico, formados a partir de la deposición de ceniza volcánica en lagos de aguas de contenido alcalino. La interacción de la ceniza volcánica con las sales presentes en el agua de los lagos da lugar a las distintas zeolitas de origen natural.

Fue en 1756 cuando el geólogo y mineralogista Axel F. Crondstedt, conocido ya por ser el descubridor del elemento metálico níquel, distinguió las zeolitas como un grupo mineralógico en sí, con unas propiedades características comunes a todos los componentes de dicho grupo. Tras descubrir que la estilbita, de origen volcánico, al ser calentada, perdía agua y la desprendía en forma de vapor rápida y visiblemente, decidió nombrar al grupo de minerales como zeolitas, expresión procedente de las palabras griegas *zeo* (hervir) y *lithos* (piedra). Podríamos decir que las describió como "piedras hirvientes" debido al desprendimiento de vapor que observó en la estilbita.

Desde un punto de vista químico, las zeolitas son una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto aniónico rígido, con cavidades, canales y poros bien definidos. Las zeolitas tienen aluminio, silicio y oxígeno en su armazón estructural; y en los poros encontramos cationes metálicos y moléculas de agua. Esta agua presente en los poros es la que se desprende de las zeolitas al aumentar la temperatura.

Los átomos de aluminio y silicio que forman la estructura de las zeolitas tienen una coordinación tetraédrica entre ellos, a través de átomos de oxígeno compartidos por ambos. Las zeolitas tienen una composición similar a la de las arcillas, que también son aluminosilicatos porosos, pero existe una gran diferencia en su estructura cristalina, ya que las arcillas presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones, oxígeno e hidroxilos, en la que los grupos tetraédricos se unen, compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita, que constituyen la unidad fundamental.

Volviendo a las zeolitas, todas ellas tienen una fórmula general que viene dada por $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]$. mH_2O . La unidad primaria de construcción de estas estructuras, son los tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$ unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales. Los tetraedros que forma el silicio con el oxígeno son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí formando estructuras tridimensionales, como ocurre en el cuarzo. El reemplazo de algunos de estos tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ por los $[AlO_4]^{5-}$ (es decir, la sustitución de átomos de Si(IV) por Al(III)) provoca un desequilibrio eléctrico, que se compensa con los cationes M (metálicos), que neutralizan las cargas negativas provocadas por el esqueleto principal del aluminosilicato. Los tetraedros pueden combinarse compartiendo dos, tres o cuatro (todos) de sus vértices, dando lugar, así, a muchas

estructuras diferentes. La unión de dos tetraedros mediante puente de oxígeno se representa con una línea recta, de manera que la unión de seis tetraedros se representa mediante un hexágono, formando lo que se conoce como anillo-6. En cada vértice de un anillo-6 se encuentra un átomo de silicio o aluminio coordinado tetraédricamente.

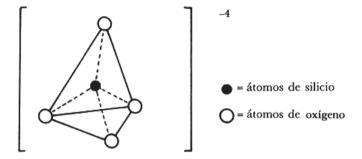


Fig. 1. Tetraedro de silicio y oxígeno

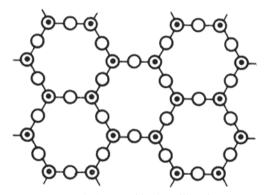


Fig. 2. Agrupación de anillos-6

Dejando atrás ya las unidades de construcción primarias, muchas zeolitas basan su estructura en una unidad de construcción más amplia, que consiste en 24 tetraedros de silicio y aluminio unidos entre sí. Aquí encontramos una estructura llamada octaedro truncado. Esta denominación se debe a que es la estructura resultante al hacer pasar un plano perpendicular que corte a cada uno de los vértices de dicho octaedro, dando lugar a un cuerpo geométrico con 6 caras cuadradas y 8 caras hexagonales (anillo-6), y en el que las caras cuadradas no comparten vértices entre sí².

² Figuras 1, 2 y 3 obtenidas de http://www.bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec_3.html (28/02/2009).



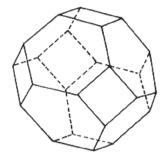


Fig. 3. Unidad sodalita o jaula β

Esta unidad secundaria de construcción se conoce como unidad sodalita o jaula β, y muchas de las estructuras más importantes de las zeolitas están basadas en esta clase de unidad secundaria. El propio mineral sodalita esta formado por estas unidades, cada una de ellas compartiendo sus caras cuadradas con otra unidad sodalita vecina. Además varias zeolitas de origen sintético también están formadas por este tipo de estructura.

2. PROPIEDADES A TENER EN CUENTA

Cuando hablamos de zeolitas, debemos tener en cuenta ciertas propiedades características que diferencian unas de otras y que confieren a cada una de ellas una utilidad característica. Las propiedades básicas que diferencian a una zeolita de otra, y que hay que tener muy en cuenta al hablar de sus aplicaciones son: la relación Si/Al, la facilidad de intercambio de cationes, y el tamaño y forma de sus canales, cavidades y poros.

2.1. R ELACIÓN SI/AL

Como hemos apuntado anteriormente, la sustitución de átomos de Si(IV) por átomos de Al(III) en el armazón estructural, es lo que provoca un desequilibrio eléctrico y la consiguiente presencia de cationes metálicos en la zeolita. Así que es obvio que la relación de Si/Al es determinante a la hora de conferir contenido catiónico a la zeolita. Es decir, si cambia la relación Si/Al de una zeolita, también cambiará su contenido catiónico.

La zeolita Linde A tiene una relación Si/Al de 1, es decir, silicio y aluminio se encuentran a partes iguales en su estructura, pero algunas zeolitas tienen relaciones

Si/Al bastante elevadas, como por ejemplo la ZK-4, que con el mismo armazón que la Linde A, tiene una relación Si/Al de 2,5. Las zeolitas sintéticas que se han desarrollado en los últimos tiempos tienen relaciones Si/Al que sobrepasan por mucho las relaciones Si/Al de las zeolitas naturales. Un ejemplo es la zeolita ZSM-5, cuya relación Si/Al es de 20 e∞, es decir, virtualmente no contiene aluminio. La diferencia es abismal, ya que, de las zeolitas naturales, la más silícea es la mordenita, cuya relación Si/Al es de 5,5.

Así, las zeolitas más silíceas contienen menos cationes intercambiables, tienen un carácter altamente hidrofóbico y tienen una tendencia muy alta a almacenar hidrocarburos en sus cavidades.

2.2. CATIONES INTERCAMBIABLES

Como hemos mencionado anteriormente, la estructura de silicio, aluminio y oxígeno de la zeolita es rígida, pero los cationes metálicos no son parte integrante de este armazón, sino que se encuentran fuera de él. Estos cationes son bastante móviles y fáciles de reemplazar por otros cationes, por eso se les llama cationes intercambiables.

Esta propiedad de los cationes es francamente importante, ya que, al modificar el tamaño, carga o cantidad de éstos, se modifican también la sección transversal y la dirección de los canales y cavidades de la zeolita. Y esto supone que modifica la capacidad de la zeolita de absorber determinadas moléculas. Además, un cambio en la ocupación de estos cationes modifica enormemente las propiedades catalíticas propias de cada zeolita.

Por estas razones resulta vital determinar la ubicación de dichos cationes en la estructura zeolítica, y gran parte de las investigaciones realizadas en los últimos años se han dedicado a esta materia en particular. Y es que, los cationes de equilibrio de carga (o intercambiables) pueden tener varias posibles ubicaciones en la estructura. La ubicación de los cationes en unas posiciones u otras puede reducir el tamaño de los anillos y jaulas respecto a cualquier molécula entrante. Por ejemplo, si estamos intentando que nuestra zeolita hospede moléculas orgánicas, podemos cambiar dos cationes monovalentes por uno divalente, hecho que dejaría canales libres permitiendo la entrada de nuestra molécula orgánica.

Los cationes también pueden cambiar de posición en las zeolitas cristalinas normales mediante un calentamiento al vacío. Haciendo esto, las estructuras zeolíticas se deshidratan (pierden las moléculas de agua coordinadas con los cationes) dando lugar al movimiento de los cationes a otras posiciones, a menudo con menor número de coordinación.

2.3. Poros, canales, cavidades

Cuando hablamos de poros, canales o cavidades, estamos haciendo referencia a la propiedad más determinante de una zeolita en cuanto a su destino para diferentes aplicaciones. La estructura zeolítica tiene una red de cavidades de tamaño molecular, formando un sistema de canales a lo largo de toda la estructura. Estas redes son las que posibilitan la adsorción de moléculas huéspedes por parte de las zeolitas. El factor que determina si una molécula puede o no ser adsorbida por una zeolita es el tamaño o apertura de poro hacia el interior. Todas las zeolitas son microporosas, con un tamaño de poro³ del orden de Ángstroms.

Zeolita	Diámetro de la ventana (pm)	Diámetro de la cavidad (pm)
Sodalita	260	
Linde A	410	1140
Erionita A	360 x 520	
ZSM-5	510 x 550	
	540 x 560	
Faujasita	740	1180
Mordenita	670 x 700	
	290 x 570	

Figura 4. Tamaño de cavidad y ventana de algunas zeolitas

Las ventanas o poros hacia el interior forman así un tamiz molecular tridimensional, que confiere a las zeolitas unas áreas superficiales⁴ internas muy grandes que les hacen ser adsorbentes muy potentes de moléculas que sean lo suficientemente pequeñas para pasar a través de los poros hacia el interior de las cavidades.

Según la posición de los canales de la estructura, las zeolitas pueden clasificarse en distintos grupos. El factor que determina la pertenencia a un grupo u otro es el paralelismo de los canales con las direcciones cristalográficas. En caso de que los canales sean paralelos a una dirección única, los cristales se denominarán fibrosos; si son paralelos a dos direcciones dispuestas en planos, los cristales se

³ Para elaborar la tabla hemos utilizado L. Smart y E. Moore, *Química del estado sólido, una introducción*, Wilmington, Delaware 1995.

⁴ Área superficial interna: superficie interna disponible para la adsorción en un sólido poroso, que aumenta a medida que disminuye el tamaño de poro y medida en unidades de superficie.

denominan laminares; y por último, si son paralelos a tres direcciones, habrá enlaces fuertes en las tres direcciones. Esta clasificación es más bien orientativa, ya que ni mucho menos todas las zeolitas se ajustan a uno u otro grupo, sino que existen zeolitas con canales estructurados de tal manera que no se ajustan a ninguna de las opciones anteriores.

3. SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Las zeolitas pueden sintetizarse a partir de disoluciones que contengan silicatos de sodio y aluminatos, a alto pH. Estas soluciones se consiguen utilizando un hidróxido alcalino, una base orgánica o ambas cosas. El proceso comienza con una copolimerización de los iones silicato y aluminato que da lugar a un gel⁵. Este gel se calienta inmediatamente en un recipiente cerrado hasta alcanzar una temperatura entre 60 °C y 100 °C durante dos días. Este proceso da lugar a una zeolita condensada. El producto obtenido puede variar dependiendo de las condiciones de nuestra síntesis; es decir, modificaciones en el pH de la disolución, la temperatura, el sometimiento del recipiente a cierto movimiento y el tiempo que hayamos mantenido la disolución en el recipiente, pueden variar el producto obtenido. También influye en el producto obtenido el hecho de utilizar o no una base orgánica en el proceso de síntesis ya que si la hemos utilizado, obtendremos una zeolita rica en silicio (alta relación Si/Al).

La obtención de zeolitas ricas en silicio se ve facilitada por el uso de determinadas plantillas, como los cationes grandes de amonio cuaternario en lugar de cationes de sodio. El armazón del aluminosilicato se estructura alrededor de estos grandes cationes, eliminables después por descomposición térmica o química. El proceso se basa en que sólo un número determinado de cationes de gran tamaño es hospedable dentro del armazón de una zeolita. Así que se reduce sensiblemente la cantidad de tetraedros de aluminio que puede haber, obteniéndose entonces una estructura rica en silicio.

También es posible sintetizar zeolitas ricas en silicio eliminando el aluminio de los armazones mediante un tratamiento químico consistente en la extracción del aluminio, bien sea con ácido mineral o con agentes acomplejantes.

4. ZEOLITAS NATURALES Y ZEOLITAS SINTÉTICAS

Existen en la naturaleza numerosos tipos de zeolitas. Se han contabilizado más de 60 clases distintas que han surgido de manera natural. Pero en los laboratorios se han sintetizado muchas más clases a lo largo del tiempo que se llevan estudiando estos cristales. Hoy en día se siguen descubriendo zeolitas de origen natural, y a la vez se sigue trabajando en los laboratorios para sintetizar nuevas zeolitas acordes a las nuevas necesidades que puedan surgir a los químicos alrededor del mundo. Todas y cada una de ellas, naturales o sintéticas, tienen una estructura única. En este sentido es muy importante conocer qué características posee cada zeolita para poder elegir las adecuadas para determinadas necesidades.

Una de las diferencias entre las zeolitas originadas naturalmente y las zeolitas sintéticas es que éstas son sintetizadas a partir de reactivos químicos consumiendo energía, mientras que las naturales se originan a partir de la deposición de cuerpos minerales de origen volcánico en lagos cuyas aguas tuvieran contenido alcalino. Otra diferencia es que las zeolitas sintéticas se descomponen en un medio ligeramente ácido, mientras que las zeolitas naturales tienen más resistencia a medios ácidos.

5. CRONOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN CON ZEOLITAS

Como consta en el inicio de este artículo, el primer mineral de zeolita (estilbita) fue descrito en Suecia por el Barón Axel F. Cronstedt en 1756, que era conocido por su descubrimiento del níquel. Cronstedt analizó y revisó algunas de las propiedades de este tipo de materiales, y las clasificó como un grupo propio dentro de los minerales⁶.

En 1926, en unos estudios acerca de las propiedades de la chabacita, se atribuyeron sus propiedades como adsorbente a los microporos presentes en dicho material. Esos microporos tenían un diámetro menor a 5 Å, y permitían a moléculas de pequeño tamaño penetrar en los canales de su estructura, pero excluía a moléculas de mayor tamaño. Fue en este momento cuando se acuñó el término de "tamiz molecular" para hacer referencia a las zeolitas.

En 1945, R. M. Barrer clasificó las zeolitas en tres clases dependiendo del tamaño de las moléculas y si éstas se adsorbían rápidamente, lentamente, o inapreciablemente a temperatura ambiente.

6 Para la elaboración de este apartado se ha consultado el artículo J. D. Sherman, "Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves", *Prod. Natl. Acad. Sci.* USA, V. 96, 3471-3478, (marzo 1999). Las fechas y autores de los distintos avances citados en este apartado se basan en las aportaciones de dicho artículo.

Las zeolitas carecían de interés comercial hasta las investigaciones de Barrer, quien logró sintetizar mordenita a alta temperatura y presión, anunciando así el comienzo de la era de las zeolitas sintéticas. A partir de aquí las zeolitas fueron adquiriendo cierta importancia a escala comercial, apoyándose en la investigación y en el desarrollo de las zeolitas sintéticas, ya que los grandes yacimientos de zeolitas naturales no comenzaron a descubrirse hasta finales de los años 50.

Entre finales de los 40 y principios de los 50, Milton y Breck, realizaron grandes avances en la síntesis de zeolitas en sus laboratorios de Tonawanda, Nueva York, para la Linde Air Products División (División Linde), perteneciente entonces a la macrocorporación Union Carbide, pero que en la actualidad es independiente.

Milton y Breck desarrollaron las zeolitas sintéticas A, X e Y (también llamadas Linde A, Linde X y Linde Y). Estas zeolitas fueron sintetizadas a partir de materias primas ya disponibles, a mucha menor temperatura y presión que cualquier otra síntesis de zeolitas realizada con anterioridad. La mayoría de las zeolitas que sintetizaron tenían mayor tamaño de ventana que casi todas las zeolitas naturales conocidas, permitiendo que las zeolitas se utilizasen para aplicaciones en las que se vieran envueltas moléculas de un tamaño mayor. Además estas zeolitas eran capaces de adsorber un número mayor de moléculas, aunque fueran de mayor tamaño.

En 1953, la zeolita Linde A se convirtió en la primera zeolita sintética en ser comercializada como adsorbente, en particular para eliminar impurezas de oxígeno presentes en el argón en una planta de la Union Carbide. Fue esta compañía la que introdujo las zeolitas sintéticas de la División Linde en el mercado como una nueva clase de adsorbentes industriales en 1954, y posteriormente como catalizadores (otra de las aplicaciones más importantes de las zeolitas) en 1959.

En los años 60 aparecieron nuevos tipos de zeolitas, tanto naturales como sintetizadas en laboratorio. Así mismo, nuevos usos y aplicaciones se fueron añadiendo a la ya larga lista de aplicaciones de estos cristales.

A mediados de los años 70 se sintetizaron algunas estructuras de zeolitas completamente novedosas que condujeron a nuevos desarrollos de gran importancia. Tomando como punto de partida los estudios que inició Barrer con la mordenita, algunos laboratorios como los de la compañía Mobil, capitaneados por Plank y Rosinski, efectuaron la síntesis de zeolitas mediante el uso de macromoléculas orgánicas como plantilla. La síntesis se efectuó usando TPA o TBA (tetrapropilamonio y tetrabutilamonio), que son macromoléculas cuaternarias del amonio.

Este descubrimiento dio lugar a toda una nueva familia de zeolitas, denominadas con las siglas ZSM (Zeolite Socony Mobil), y también se les dio el nombre genérico de pentasil. También pertenecen a esta familia de zeolitas la silicalita y algunas zeolitas naturales.

Esta familia de zeolitas tiene la peculiaridad de que se generan a partir de una unidad de construcción secundaria propia, llamada unidad pentasil. Estas unidades se conectan en cadenas, las cuales se agrupan para formar láminas. Un apilamiento adecuado de estas láminas produce los distintos tipos de estructuras de pentasil. Los sistemas de poros de zeolitas como ZSM-5 y ZSM-11 no conectan grandes cavidades, pero sí intersecciones donde existe mucho espacio disponible para la realización de interacciones moleculares (de ahí su gran capacidad catalítica). Estas dos zeolitas presentan una gran diferencia en la estructura de sus canales. Mientras que la ZSM-5 tiene un sistema de poros con canales casi circulares que se intersecan con canales rectos de sección elíptica, la ZSM-11 sólo tiene canales rectos de sección circular que intersecan entre sí. Estas dos estructuras son las

extremas, pero existen casi infinitas variantes de estructuras de canales para las zeolitas pentasil⁷.



Fig. 5. Unidad pensátil

En las décadas de los 80 y los 90, se comenzó a avanzar en la investigación de los tamices moleculares más allá de las estructuras exclusivamente zeolíticas. Se pasó de los aluminosilicatos zeolíticos a compuestos microporosos polimórficos de sílice, y de ahí se pasó a compuestos microporosos de aluminofosfatos y compuestos de metalosilicatos. Ahora los tamices moleculares prestan un gran servicio en campos como el refinado de compuestos petrolíferos y siguen dando un excelente rendimiento como catalizadores selectivos, sustancias adsorbentes e intercambiadores de iones.

6. APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

Como se ha apuntado anteriormente, las zeolitas tienen muchas y muy útiles aplicaciones. Cada una de ellas puede recibir varios usos dependiendo de su estructura. Estas son las más importantes propiedades de estos compuestos.

6.1. Intercambiadores de iones

Los cationes metálicos estabilizadores de carga, que están en la estructura de la zeolita, son fácilmente sustituibles por otros cationes, de manera que podemos variar las propiedades de nuestra zeolita sustituyendo dichos cationes. Pero esta propiedad tan interesante nos sirve, por ejemplo para ablandar⁸ aguas que sean demasiado duras⁹. La zeolita A es la zeolita que se utiliza para este fin, ya que puede intercambiar los cationes Na⁺ de su estructura, con los cationes Ca²⁺ presentes en las aguas duras. En la actualidad esta zeolita se añade a los detergentes con este propósito, produciendo además menor daño ecológico que los compuestos anteriormente añadidos a los detergentes con este fin.

Esta propiedad de las zeolitas también sirve para producir agua potable a partir de agua de mar, pero es un proceso muy costoso que requiere la utilización de zeolitas de Ag y Ba. Por eso únicamente es una opción reservada a situaciones de emergencia. Otra aplicación de esta propiedad viene propiciada por el hecho de que algunas zeolitas tienen una afinidad específica por determinados cationes, como la clinoptilolita, que se utiliza para eliminar ¹³⁷Cs de residuos radiactivos mediante el intercambio de sus iones Na⁺ con iones Cs⁺.

6.2. Agentes deshidratantes

Como ya se explicó anteriormente, las zeolitas tienen moléculas de agua coordinadas con los cationes intercambiables de su estructura. Estas moléculas de agua se desprenden con facilidad si se somete la estructura a un calentamiento al vacío. Al deshidratarse, los cationes cambian de posición hacia posiciones con menor número de coordinación.

Las zeolitas que han perdido agua actúan como agentes desecantes de manera muy efectiva, ya que tienden a adsorber agua para volver a su punto inicial, una situación que es más favorable, en la que los cationes ocupan posiciones con mayor número de coordinación.

6.3. Adsorbentes

Las zeolitas que han perdido agua tienen estructuras porosas muy abiertas, con áreas superficiales internas muy extensas. Estas zeolitas deshidratadas tienen la capacidad de adsorber muchas otras sustancias en gran cantidad, aparte del agua que han perdido. Como ya se ha explicado, es el tamaño de las ventanas o poros el que determina qué clase de sustancias son las que van a poder ser adsorbidas por cada zeolita. Cada zeolita posee una capacidad de tamizado muy específica y selectiva, que se aprovecha para la separación, secado y purificación de sustancias.

8 Ablandamiento de aguas: NaZ + Ca²+ (aq) CaZ + Na+ (aq), donde Z es nuestra zeolita.

La dureza de un agua viene determinada por la cantidad de calcio que contengan las sales del agua. Cuanto más calcio tenga el agua más dura será. Las aguas blandas, se caracterizan por tener unas sales disueltas en las que el potasio y el cloro tienen mayor presencia.

Después de su uso, las zeolitas pueden regenerarse mediante calentamiento, purga con gases puros o evacuación.

Las zeolitas que son útiles como tamices moleculares no presentan un gran cambio estructural en su armazón a la hora de perder agua, pero los cationes permutan de posición como se explicó anteriormente. Algunas zeolitas se mantienen estables tras la deshidratación y son resistentes a temperaturas elevadas (hasta más de 700 °C). Las cavidades de estas zeolitas deshidratadas constituyen, así, una gran parte del volumen total del cristal, como en el caso de la zeolita Linde A deshidratada, en cuyo caso estas cavidades constituyen aproximadamente la mitad del volumen total de la estructura.

Como ya dijimos, es posible adecuar hasta cierto punto las propiedades de la zeolita para diferentes necesidades. Por ejemplo, cambiando cationes de Na⁺ por cationes de Ca²⁺ en la zeolita Linde A hasta una tercera parte de los mismos, podemos lograr que esta zeolita adsorba toda clase de alcanos lineales, dejando excluidos el resto de hidrocarburos (de cadena ramificada, cíclicos y aromáticos) debido a su tamaño. Este hecho es muy útil en la mejora de las gasolinas ya que estos alcanos de cadena lineal presentes en la gasolina son responsables de pequeñas detonaciones que dañan los mecanismos de propulsión de los vehículos.

Otro método para ajustar el tamaño de poro de las zeolitas es cambiar la relación Si/Al, ya que un aumento en la proporción de Si produce una reducción en el tamaño de las celdas unitarias que constituyen las zeolitas, y por tanto una reducción de las cavidades. A su vez, este aumento en la proporción de Si, provoca que los canales queden libres de cationes y pasen a estar completamente desocupados, con lo que aumentaría la capacidad de absorción de la zeolita. Y por último, un aumento en la proporción de Si, como ya se explicó anteriormente, hace que la zeolita evite la aceptación de moléculas de agua del exterior, lo que hace que estas zeolitas ricas en Si sean útiles para la eliminación selectiva de ciertas sustancias, como el alcohol en la fabricación de bebidas no alcohólicas o la cafeína en la fabricación de cafés descafeinados.

6.4. CATALIZADORES

Las zeolitas son extremadamente útiles en varias reacciones importantes relacionadas con moléculas orgánicas. Las más importantes son el "cracking"¹⁰, la isomerización y la síntesis de hidrocarburos. Las zeolitas pueden mejorar un

¹⁰ El "cracking" o *craqueo químico* es un proceso químico por el cual se quiebran moléculas de un compuesto produciendo así compuestos más simples. En este caso, hablamos de un "cracking" catalítico, ya que estamos utilizando un catalizador.

inmenso número de reacciones catalíticas, incluyendo reacciones ácido base y algunas reacciones con metales.

Las zeolitas pueden ser catalizadores con selectividad de forma. Las reacciones tienen lugar dentro de la estructura de cavidades de la zeolita, lo que nos permite tener un enorme grado de control sobre el producto que vamos a obtener.

La catálisis selectiva de forma constituye un método con un abanico de posibilidades amplísimo y que se basa en el control sobre las moléculas que tienen acceso al interior de la estructura de cavidades de la zeolita, que es donde se produce la reacción que estamos tratando de mejorar.

Esta propiedad catalítica de las zeolitas, unida a su capacidad de ser reproducida en gran cantidad sin variar ni un ápice sus propiedades catalíticas, es lo que hace que los catalizadores zeolíticos sean los más importantes y valiosos de la industria petroquímica en todo el mundo.

7. APLICACIONES PRÁCTICAS DE LAS ZEOLITAS EN NUESTRO ENTORNO

Desde un punto de vista práctico en nuestro entorno, las zeolitas pueden adaptarse a una gran variedad de usos. En agricultura, podemos utilizar las zeolitas como controladoras de olores, reductoras de emisiones de vapores e incluso para mejorar los alimentos destinados al ganado. En Europa del Este, Japón y Cuba, las zeolitas se han utilizado tradicionalmente para estos fines. La NASA también ha utilizado zeolitas, pero en este caso como fertilizantes.

Las zeolitas también pueden ser utilizadas para la purificación del agua en piscifactorías, pues la gran población de especies acuáticas en un espacio reducido deriva en una rápida contaminación del agua y un aumento de la concentración de sustancias tóxicas en ella. Las zeolitas pueden participar en varios pasos del proceso de purificación del agua: como una segunda unidad de filtrado tras una primera purificación del agua, como un tamiz para eliminar iones no deseados o sólidos suspendidos en el agua, y por último, como un material de apoyo para las bacterias encargadas de purificar el agua.

Por último, en la vida doméstica, las zeolitas pueden ser también de gran utilidad. Principalmente, son útiles sus propiedades como absorbentes de ciertos gases y líquidos. En los EEUU, se añaden zeolitas a los filtros de aire para absorber determinados gases y reducir posibles problemas alergénicos. También pueden ser utilizadas para secar calzado deportivo, reducir la humedad en todo tipo de instalaciones y más comúnmente para eliminar los olores producidos por el humo del tabaco. Forman parte de potentes detergentes y limpiadores y también se utilizan para reducir el exceso de grasa en braseros y parrillas.

Como se puede adivinar, las zeolitas son un grupo de compuestos con infinidad de aplicaciones y usos, tanto a escala doméstica, como a escala industrial o de investigación. Sus propiedades características las hacen ser unos materiales muy versátiles en cuanto a la finalidad de su uso.

Sus propiedades químicas y su estructura única les hacen ser unos compuestos que despiertan gran interés en la química contemporánea. Este hecho hace que nunca se deje de investigar para formar y descubrir nuevas estructuras zeolíticas, que consigan adaptarse a todas las necesidades que puedan surgir en un laboratorio o en la propia vida.

En definitiva, las zeolitas constituyen un grupo fascinante, sobre el que nunca se dejarán de descubrir nuevas y únicas cualidades y el cual seguirá fielmente sirviendo a los investigadores, en los laboratorios de todo el mundo.

ANEXO

En este anexo aparecen diversos tipos de zeolitas. Las zeolitas de carácter sintético están marcadas en cursiva.

Zeolita	Fórmula
Afghanita	(Na,Ca) ₃₂ (Si, Al) ₄₈ O ₉₆ (SO ₄) _{5,3} CO ₃ Cl ₂ ·4H ₂ O
Analcima	$Na(AlSi_2O_6) \cdot H_2O$
Amicita	$K_2Na_2Al_4Si_4O_{16}$ · $5H_2O$
Barretita	$(K,Na,Ca)Al_2Si_7O_{18}\cdot 7H_2O$
Bellbergita	$(K,Ba,Sr)_2Sr_2Ca_2(Ca,Na)_4Al_{18}Si_{18}O_{72}$
Bikitaita	LiAlSi ₂ O ₆ ·6H ₂ O
Boggsita	$Ca_8Na_3(Si,Al)_{96}O_{192}\cdot 70H_2O$
Brewsterita	$(Sr,Ba,Ca)_2Al_2Si_6O_{16}\cdot 5H_2O$
Cancrinita	$Na_{6}Ca_{2}(Al_{6}Si_{6}O_{24})(CO_{3})_{2}$
Clinoptilolita	$(Na,K,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36}\cdot 12H_2O$
Cowlesita	$CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 5-6H_2O$
Chabazita	$(Ca,Na)_2(Al_2Si_4O_{12})\cdot 6H_2O$
Deschiardita	$(Ca,Na_2,K_2)_5Al_{10}Si_{38}O_{96}\cdot 35H_2O$
Edingtonita	$BaAl_2Si_3O_{10}\cdot 4H_2O$
Epistilbita	CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ ·5H ₂ O
Erionita	(Ca,Na,Mg,K) _{4,5} (Al,Si ₂₇ O ₇₂)·27H ₂ O
Estilbita	$NaCa_2Al_5Si_{13}O_{36} \cdot 14H_2O$
Escolecita	CaAl ₂ Si ₇ O ₁₀ ·3H ₂ O
Faujasita	$Na_{58}Al_{58}Si_{134}O_{384} \cdot 240H_2O$
Ferrierita	$(Na,K)_2Mg(Si,Al)_{18}O_{36}(OH)\cdot 9H_2O$
Garronita	$Na_{2}Ca_{5}Al_{12}Si_{20}O_{64} \cdot 27H_{2}O$
Gismondina	$\mathrm{Ca_2Al_4Si_4O_{16}}$ ·9 $\mathrm{H_2O}$
Gmelinita	$(Na_2,Ca)Al_2Si_4O_{12}\cdot 6H_2O$
Gobbinsita	$Na_4(Ca,Mg,K_2)Al_6Si_{10}O_{32}\cdot12H_2O$
Gonnardita	$\mathrm{Na_{2}CaAl_{4}Si_{6}O_{20}}$ $\cdot \mathrm{7H_{2}O}$
Goosecreekita	CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ ·5H ₂ O
Harmotoma	$(Ba,K)_{1-2}(Si,Al)_8O_{16}\cdot 6H_2O$
Heroinita	$(K_2, Ca, Na_2)_2 Al_4 Si_{14} O_{36} \cdot 15H_2 O$

Herschelita	(Ba,K), ,(Si,Al),O,6(OH)·6H,O	
Heulandita	$\operatorname{Ca(Al,Si_{2}O_{18})} \cdot \operatorname{6H_{2}O}$	
Laumontita	$Ca(Al,Si_4O_{12})\cdot 4H_2O$	
Leucita	$K_{16}(Al_{16}Si_{32}O_{96})$	
Levynita	(Ca,Na,,K ₂)Al,Si ₄ O ₁₂ ·6H ₂ O	
Li-ABW	2 2 2 4 12 2	
Lin de tipo A	$Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \cdot 27H_2O$	
Linde tipo F	12 12 12 40 2	
Linde tipo L		
Linde tipo N		
Linde tipo W		
Linde tipo X	$Na_{86}(Al_{86}Si_{106}O_{384}) \cdot 264H_2O$	
Linde tipo Y	$Na_{56}(Al_{56}Si_{136}O_{384}) \cdot 264H_2O$	
Liotita	$(Na,K)_{16}Ca_{8}(Si_{18}Al_{18}O_{72})(SO_{4})_{5}Cl_{4}$	
Losod	10 0 10 12 13 1	
Maricopaita	$Pb_{7}Ca_{2}Al_{12}Si_{36}O_{100}\cdot 32H_{2}O$	
Mazzita	K ₂ CaMg ₂ (Al,Si) ₃₆ O ₇₂ ·28H ₂ O	
Merlionita	(K,Ca,Na,Ba) ₇ Si ₂₃ Al ₉ O ₆₄ ·23H ₂ O	
Mesolita	$Na_2Ca_2(Al_2Si_3O_{10})\cdot 3H_2O$	
Montesommaita	$(K,Na)_{9}Al_{9}Si_{23}O_{64}\cdot 10H_{2}O$	
Mordenita	$Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$	
NaP		
Natrolita	$Na_2(Al_2Si_3O_{10})\cdot 2H_2O$	
Ofrerita	$(K_2,Ca)_5Al_{10}Si_{26}O_{72}\cdot 30H_2O$	
Paranatrolita	$Na_2Al_2Si_3O_{10}\cdot 3H_2O$	
Paulingita	$(K,Na)_2Ca(Si_{13}Al_4)O_{34}\cdot 13H_2O$	
Perlialita	K_9 Na(Ca,Sr)A 1_{12} S 1_{24} O $_{72}$ ·15 1_{24} O	
Phillipsita	$(K,Na,Ca)_{1-2}(Si,Al)_8O_{16}\cdot 6H_2O$	
Pollucita	$(Cs,Na)_2Al_2Si_4O_{12}\cdot H_2O$	
Ro ()	$Na_{12}Al_{12}Si_{36}O_{96}\cdot 44H_2O$	
Scolecita		
Silicalita-1		

Sodalita	$Na_6Al_6Si_6O_{24}\cdot 2H_2O$
Sodio dachiardita	$(Na_2, Ca, K_2)_{4-5}Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 26H_2O$
SSZ-32	
Stellerita	$\text{Ca}_4(\text{Si}_{28}\text{Al}_8)\text{O}_{72}\cdot28\text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$Ca(Al_2Si_7O_{18})\cdot 7H_2O$
Tetranatrolita	$Na_2Al_2Si_3O_{10}\cdot 2H_2O$
Thompsonita	$NaCa_2(Al,Si)_{10} O_{20} \cdot 6H_2O$
Tschernichita	(Ca,Na)(Si ₆ Al ₆)O ₁₆ ·4-8H ₂ O
Wairakita	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$
Wellsita	$(Ba,Ca,K_2)Al_2Si_6O_{16}\cdot 6H_2O$
Willhendersonita	KCaAl ₃ Si ₃ O ₁₂ ·5H ₂ O
Yugawaralita	CaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ ·4H ₂ O
ZK-4	
ZK-5	
ZSM-5	
ZSM-11	

Fig. 6. Diversos tipos de zeolitas y sus respectivas fórmulas