

Approfondimento

Caratteristiche chimico-fisiche delle zeoliti

Le zeoliti sono “allumo-silicati ad impalcatura tetraedrica tridimensionale contenente cavità occupate da grossi ioni e molecole d’acqua dotati di elevata mobilità tale da permette lo scambio ionico e la disidratazione reversibile”.

Strutturalmente, le zeoliti costituiscono, con i feldspati ed i feldspatoidi, la classe dei tettosilicati in cui le unità “primarie” [i tetraedri (SiO₄)] sono unite per i quattro vertici a formare unità “secondarie” (catene, anelli singoli e doppi, poliedri) a loro volta collegate in diversi modi a formare differenti impalcature tridimensionali di carica elettrica negativa per la parziale sostituzione di Si⁴⁺ con Al³⁺. La loro formula chimica generale è:



dove, la parte tra parentesi quadre rappresenta il contenuto dell’impalcatura tetraedrica e il rimanente è il contenuto delle cavità extraimpalcatura.

Caratteristica che li distingue dagli altri tettosilicati è la loro singolare proprietà di gonfiare e di ribollire, se sottoposti a fusione. Tale comportamento, da cui deriva, dal greco, il nome di zeoliti, significa “pietra che bolle”, è dovuto alla trasformazione in vapore dell’acqua che contengono nei canali del reticolo sotto forma di acqua debolmente legata e quindi eliminabile con facilità.

A differenza degli altri tettosilicati, la bassa densità tetraedrica delle zeoliti comporta la presenza di pori strutturali (“cavità”) comunicanti tra loro mediante canali e quindi con l’esterno del cristallo mediante “finestre” di diametro libero molecolare (alcuni Å). I vuoti (cavità + canali) sono occupati da cationi (essenzialmente Na, K e Ca) in quantità necessaria per il bilanciamento delle cariche negative dell’impalcatura e da molecole d’acqua.

Ai diversi “modi” di interconnessione spaziale dei tetraedri corrispondono diversi tipi strutturali (40 nelle zeoliti naturali) caratterizzati da differenti volumi dei pori strutturali (dal 20 al 50% del volume del cristallo) e da differenti valori dei diametri dei canali (circa da 3 a 7 Å), a cui corrispondono 50 specie zeolitiche diverse

Schematicamente sono individuabili due porzioni con differenti caratteristiche, ma strettamente interdipendenti e quindi costituenti un unico complesso dotato di esclusive proprietà chimico-fisiche.

Una porzione (fig.1), definibile come ‘anionica rigida’, è costituita da un’impalcatura tridimensionale di tetraedri (TO_4) ai cui vertici si trovano gli atomi di ossigeno e al centro atomi(T) di Si^{4+} e Al^{3+} , e ha carica elettrostatica negativa proporzionale alla carica di Al.



Fig. 1. Rappresentazione schematica dell’impalcatura tetraedrica tridimensionale delle zeoliti: i pallini bianchi rappresentano gli atomi di ossigeno, quelli neri sono gli atomi di Si e Al

Cationi alcalini (essenzialmente Na e K) e alcalino-terrosi (essenzialmente Ca), in quantità necessaria per il bilanciamento della carica negativa dell’impalcatura, e molecole d’acqua occupano le porosità strutturali (cavità + canali), costituendo l’altra porzione, definibile come ‘cationica idrata mobile’. Infatti, senza alcuna o con minima variazione della porzione ‘rigida’, la porzione ‘mobile’ può essere modificata in seguito a due tipi di processi praticamente reversibili all’infinito:

- a) l’acqua può essere rimossa per semplice riscaldamento al di sotto di $300^{\circ}C$ (“disidratazione” o “attivazione”) e successivamente riacquistata (“reidratazione”) in seguito a raffreddamento in ambiente atmosferico o sostituita da altre molecole a polarità naturale o indotta purché di diametro cinetico inferiore al diametro libero dei canali (“adsorbimento selettivo” o “setacciamento molecolare”); le zeoliti disidratate offrono infatti un’ampia superficie interna ($600-800\ m^2$ per grammo di sostanza) raggiungibile attraverso finestre di dimensioni fisse, il che consente straordinarie proprietà catalitiche oltre alla già citata reidratazione e al setacciamento molecolare;
- b) i cationi possono essere sostituiti da altri cationi comportanti la stessa carica positiva (“scambio cationico”).

Capacità di scambio cationico

La capacità di scambio cationico (CEC: total cation exchange capacity) delle zeoliti arriva fino a valori di 2- 4 meq/g che non solo è nettamente superiore a quella degli altri composti inorganici naturali (montmorillonite 1 meq/g; sepiolite 0.1- 0.2 meq/g), ma si realizza in modo tipicamente selettivo in quanto da una soluzione policationica vengono maggiormente e primariamente rimossi i cationi a più bassa energia di solvatazione, ossia quelli con carica bassa ed elevato raggio cationico; tra questi i principali sono K e NH_4^+ . Questi ioni vengono scambiati con gli Na^+ della struttura cristallina.

La capacità di scambio è maggiore quanti più sono i cationi contenuti all'interno della zeolite; la carica elettrica dei cationi dipende dal rapporto tra silicio e alluminio: quanto minore è questo rapporto, tanto maggiore è il numero delle cariche elettriche da compensare e quindi aumenta la capacità di scambio.

Tra le zeoliti più selettive per l' NH_4 , ricche in K e povere in Na, ci sono la phillipsite, la chabasite e la clinoptilolite.