

¿Heulandita o Clinoptilolita? Identificación de dos zeolitas naturales isoestructurales

Heulandite or Clinoptilolite? Identification of two natural isostructural zeolites

Damián Díaz-Guzmán^a, Felipe Legorreta-García^a, Nelly K. Pérez-González^a
María I. Flores-Zamora^b, Marissa Vargas-Ramírez^a, Víctor E. Reyes-Cruz^a

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184, México.

^bFacultad de Ingeniería, UACH, Circuito No. 1, Campus Universitario 2, Chihuahua, Chih., 31125.

Abstract:

Two samples of natural zeolite provided by the company Molinos y Moliendas de Pachuca S.A. de C.V., were characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM – EDS), X-ray fluorescence (XRF) and adsorption of N_2 to 77 K, with the purpose of identifying the nature of these, since, both present the same crystalline structure but different chemical composition. The identification of the mineralogical phases present was carried out and the type of isomorphism in each zeolite was determined based on relations Si/Al , their chemical nomenclatures and, applying to both the support criteria proposed by Mumpton together with the empirical parameter Γ (both supported by the Alietti classification), and in turn, their respective porosymmetries.

Keywords:

Clinoptilolite, Heulandite, Mumpton's method, Si/Al ratio, Isotherms, Diffraction, gamma parameter.

Resumen:

Dos muestras de zeolita natural proporcionadas por la empresa Molinos y Moliendas de Pachuca S.A. de C.V., fueron caracterizadas por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB - EDS), fluorescencia de rayos X (FRX) y adsorción de N_2 a 77 K, con el propósito de identificar la naturaleza de estas, ya que, ambas presentan la misma estructura cristalina pero diferente composición química. Se realizó la identificación de las fases mineralógicas presentes y, se determinó el tipo de isomorfismo en cada zeolita en base a sus relaciones Si/Al , a sus nomenclaturas químicas y, aplicando a ambas el criterio de apoyo propuesto por Mumpton junto con el parámetro empírico Γ (ambos apoyados con la clasificación de Alietti), y su vez, sus respectivas porosimetrías.

Palabras Clave:

Clinoptilolita, Heulandita, método de Mumpton, relación Si/Al , Isotermas, Difracción, parámetro gamma,

1. Introducción

El centro nacional de información sobre minerales del Servicio Geológico de los Estados Unidos, en sus estadísticas e informes sobre zeolitas notifica que, en el año 2018, seis empresas de los Estados Unidos explotaron nueve minas de zeolita produciendo 95 000 toneladas, de las cuales, se vendieron 93 000 toneladas, siendo el 75 % utilizadas en aplicaciones de alimentación animal,

control de olores y purificación de agua [1]. Sin embargo, su aplicación tiene diferentes usos, tales como, acondicionador de suelos, medicinas, talcos para bebés y pies, crema corporal, mascarilla facial y corporal, pasta de dientes, jabón, toallas sanitarias y pañales, suplemento de desintoxicación, complemento en la fabricación de hormigón, así como, de mortero, de lechada de pintura, de yeso, de asfalto, de cerámica, de revestimientos, de adhesivos, de cementos, entre otros [2-4]. En

Autor para la correspondencia: lestamian@gmail.com

Correos electrónicos: profe_974@uaeh.edu.mx (F. Legorreta-García), genk.pez@gmail.com (N. K. Pérez-González), exitomifz@gmail.com (M.I. Flores-Zamora) marissav@uaeh.edu.mx (M. Vargas-Ramírez), reyesacruz16@yahoo.com (V. E. Reyes-Cruz).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6968-199X> (F. Legorreta-García), <https://orcid.org/0000-0002-5968-6196> (M. Vargas-Ramírez), <https://orcid.org/0000-0003-2984-850X> (V. E. Reyes-Cruz).

Fecha de recepción: 30/06/2020, Fecha de aceptación: 13/09/2020, Fecha de publicación: 05/10/2020

<https://doi.org/10.29057/aactm.v7i7.6205>



consecuencia, las zeolitas naturales son empleadas ampliamente en la actualidad, y debido a las diversidades mencionadas de su uso existe una oferta y demanda en su producción, así como, un gran interés en su amplia gama de investigaciones. Costafreda y col [5], indican que, en el mismo año, el país con mayor producción de zeolita es China con 1 700 000 toneladas por año, a su vez, México ocupa el lugar número veintiuno en producción a nivel internacional, con 1000 toneladas al año [6].

La primera identificación de zeolitas en rocas sedimentarias en México fue registrada por Frederick A. Mumpton en 1973, quien por medio de difracción de rayos X y SEM caracterizó al mineral como zeolita tipo Clinoptilolita y Mordenita [7]. Aquino [8], Resendiz [9], Tomas Candelaria [10], caracterizaron zeolita tipo Clinoptilolita en diferentes regiones del estado de Oaxaca, las cuales fueron, Xochimilco, Valle de Etlá y Santiago Laollaga, respectivamente. Calderón [11] caracterizó zeolitas de las comunidades del estado de Oaxaca, siendo estas, Tulancingo, Etlá, Mitla, Laollaga y Rayón, entre los tipos de zeolita que reportó se encuentra la Clinoptilolita y Heulandita. Mikhail Ostrooumov [12] reportó diversos depósitos de minerales zeolíticos encontrados en México hasta el año 2006. De los cuales, referentes al tipo Clinoptilolita hace mención a los hallazgos en los estados de Chihuahua, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Tlaxcala y Veracruz. Para el tipo Heulandita, hace mención a los hallazgos en Baja California Sur, Guerrero, Jalisco y Oaxaca.

Este tipo de zeolitas, la Heulandita y la Clinoptilolita, presentan la misma estructura cristalina, sin embargo, su composición química es diferente y de esta depende que algunas de sus aplicaciones tengan mayor eficacia, por lo que, desde la década de los años 30 han sido objeto de investigación y han surgido propuestas para poder diferenciar entre ambas [13]. Entre los criterios que se han aplicado para diferenciarlas se encuentran, el llamado criterio de estabilidad térmica propuesto por Mumpton en 1960, el cual, consiste en localizar los cambios que sufre la estructura cristalina de estas zeolitas en las temperaturas de 450° C y 700° C [14]. Andrea Alietti se basó en este criterio para proponer una clasificación donde distingue entre tres tipos, el tipo 1: Heulandita, tipo 2: Intermedia, es decir, Heulandita-Clinoptilolita, y el tipo 3: Clinoptilolita [15]. Valueva plantea una relación empírica denominada parámetro T , el cual ayuda a distinguir entre los tres tipos mencionados anteriormente [16]. En el año 2012, Mikhail Ostrooumov [17] caracterizó otro depósito de mineral tipo Heulandita-Clinoptilolita utilizando los criterios de Mumpton, Alietti y Valueva, localizado alrededor de la laguna de Cuitzeo y cerca de Morelia, capital del estado de Michoacán. Cabe mencionar que al criterio de estabilidad térmica de Mumpton, el Subcomité en Zeolitas de la Asociación Internacional Mineralógica recomienda que se utilice como un criterio de apoyo, mas no de definición [18], por lo que, en este documento nos referiremos a él como: el criterio de apoyo de estabilidad térmica de Mumpton. Además, recomienda guiarse en mayor medida a la relación Si/Al .

El objetivo de este trabajo es identificar a qué tipo de zeolita pertenecen dos muestras, al tipo Heulandita o Clinoptilolita, ya que, cuando se caracterizan por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX) su estructura cristalina es idéntica. La distinción se basará principalmente en la relación Si/Al y se apoyará en los criterios sugeridos por los autores: Mumpton, Alietti y Valueva. Además, especificar sus características de porosidad.

2. Metodología

Las muestras de zeolita natural fueron proporcionadas en forma de roca por la empresa Molinos y Moliendas de Pachuca S.A. de C.V., ubicada en Singuilucan Hidalgo. Fueron sometidas a un proceso de disminución de tamaño, el cual, consiste en colocar cada muestra en una trituradora de quijadas, y posteriormente, en una quebradora de rodillos. El material ya molido es tamizado, haciéndolo pasar por las mallas tipo Tyler -#16 y +#40. Posteriormente se sometieron a un proceso de lavado con agua desionizada y después fueron secadas a 90 °C durante 24 horas. Las muestras ya secas fueron analizadas por las técnicas que se describen a continuación.

2.1 Difracción de rayos X (DRX).

Se pulverizaron las muestras M1 y M2 por separado en un mortero de ágata, para después tamizarse cada una en una malla #200. Del material que pasó a través de la malla se tomaron 5 g de cada una para exponerse a una calcinación a temperaturas de 500° C y 700° C en una mufla con una rampa de calentamiento de 10°C/min, por un tiempo de 4 horas, y de 2 horas para su enfriamiento a temperatura ambiente. Estas se etiquetaron como: M1- 500, M1 – 700, M2 – 500 y M2 – 700.

De cada una, tanto de las muestras origen como de las calcinadas, se tomaron 2 g para someterse al análisis de difracción de rayos X (DRX), que se realizó en un difractómetro marca INEL modelo Equinox 2000. Con las condiciones de operación: 20 mA de corriente, un voltaje de 30 kV y una distancia entre canales de 0.03 2 θ . La fuente de irradiación fue de Co ($\lambda = 1.789010 \text{ \AA}$) con un detector curvo, empleando un tiempo de irradiación de 20 minutos para cada muestra.

Los análisis mineralógicos cualitativos de M1 y M2 se determinaron por medio de la identificación de fases de los patrones de difracción por comparación con las tarjetas PDF – 02 a través del software de búsqueda Match 3.0. Así mismo, para los análisis mineralógicos semicuantitativos de ambas muestras se tomaron en consideración los porcentajes de conteos con el software mencionado.

El criterio de apoyo sugerido por Mumpton para distinguir entre una zeolita tipo Heulandita y una tipo Clinoptilolita se basa en los cambios que sufre la estructura al ser expuestas a temperaturas de 450°C y 700°C [14]. Si en la primera temperatura sufre un cambio brusco se considera una Heulandita o de tipo 1, de acuerdo a la clasificación propuesta por Alietti [15]. Si en esa misma temperatura el cambio solo es parcial o ligero, se considera una zeolita intermedia, es decir: Clinoptilolita-Heulandita o de tipo 2. Si a los 700 °C no ha sufrido ningún

cambio estructural se considera una Clinoptilolita o de tipo 3. Para la aplicación de este criterio se compararon los patrones de difracción de las muestras M1 y M2 con las muestras calcinadas y etiquetadas como M1- 500, M1 – 700, M2 – 500 y M2 - 700, respectivamente.

2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB – EDS) y fluorescencia de rayos X (FRX).

Se tomaron 21 g de muestra seca de M1 y de M2 para el análisis microestructural y de composición química, con el propósito de describir la morfología, así como su composición elemental localizada. Las muestras fueron examinadas en un microscopio electrónico marca Jeol con detector de rayos X modelo $X - Max^N$, con una resolución teórica del orden de $10 \mu m$, lo que permite obtener microfotografías bien definidas hasta por los x2000 aumentos con funcionamiento a alto vacío. Está dotado también de detectores de electrones secundarios y retro dispersados para la obtención de imágenes de morfología. Además, para el análisis semicuantitativo de composición química se complementa con un equipo de microanálisis EDS de la casa Oxford Instruments, con una resolución teórica de 40 keV.

De acuerdo al Subcomité en Zeolitas de la Asociación Internacional Mineralógica, específicamente en la regla 3, señala que para distinguir entre las zeolitas tipo Clinoptilolita y tipo Heulandita se hace una excepción, por lo que, recomienda utilizar la siguiente relación: $Si/Al < 4.0$ se define como Heulandita, en caso de que $Si/Al \geq 4.0$ se definirá como Clinoptilolita [18]. Se asume que la composición de la celda unidad es de 72 Oxígenos [17], para así, determinar de cada muestra sus relaciones Si/Al , sus nomenclaturas químicas y los valores del parámetro empírico Γ (1), propuesto por Valueva [1] para relacionar las composiciones químicas de los minerales con los tres comportamientos térmicos distintos mencionados anteriormente con Mumpton. De acuerdo a los valores de Γ en conjunto con la clasificación de Alietti [15] se tiene: $\Gamma > 1.15$ es tipo 1, $1.0 < \Gamma < 1.15$ es tipo 2 y si $\Gamma < 1.00$ es tipo 3.

$$\Gamma = \frac{Ca}{Al} + 0.115 * Al \quad (1)$$

Los análisis cuantitativos de elementos mayores fueron obtenidos por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), con un espectrómetro RIGAKU ZSX Primus II. El método de preparación empleado para los elementos mayores fue el de fusión con 50 % $Li_2B_4O_7$ – 50 % $LiBO_2$, con pérdida por calcinación (P x C) a $950^\circ C$.

2.3. Adsorción de N_2 a 77 K.

Los análisis de porosidad y textura fueron obtenidos usando un instrumento Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments. Los cálculos de estos resultados se llevaron a cabo usando el software Quantachrome Instruments versión 11.03 ©1994-2013. La cantidad de muestra utilizada para M1 fue de 0.3829 g y 0.2941 g para M2. La desgasificación de la muestra se realizó a una temperatura de $300^\circ C$ por un tiempo de 12 horas. Las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K fueron medidas en el intervalo de presiones $0.0574 < p/p_o < 0.948$ para M1, y $0.0584 < p/p_o < 0.944$ para M2, en un sistema

de adsorción/desorción volumétrica para determinar los parámetros texturales de las muestras. Los valores para el área de superficie específica se llevaron a cabo usando el método BET. La evaluación de microporosidad se analizó mediante el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH), Dollimore y Heal (DH), y el método de Density Functional Theory (DFT).

3. Análisis y resultados

3.1. Difracción de rayos X (DRX)

En el patrón de difracción de M1, ver figura 1, se identificaron las siguientes fases: Clinoptilolita, Feldespato de Potasio y Óxido de Hierro. Las fases fueron identificadas con las tarjetas PDF: 01-070-1859, 01-089-8572 y 01-076-0955, respectivamente. El porcentaje de conteos correspondiente al material cristalino es aproximadamente de: 12.54 % de Clinoptilolita, 4.49 % de Feldespato de Potasio, 1.16 % de Óxido de Hierro y 1.7% de área no identificada. El ruido de fondo pertenece al 80.72%, este último sugiere la presencia de silicatos amorfos en la muestra [2]. Se puede observar que en el patrón de difracción de M2, ver figura 2, se identificaron las mismas fases, sin embargo, las intensidades relativas de la fase de Clinoptilolita en esta última son menores. Con un porcentaje de conteos correspondiente al material cristalino de: 5.64% Clinoptilolita, 8.50% de Feldespato de Potasio, 1.01% de Óxido de Hierro y 3.31% de área no identificada. Por último, de ruido de fondo con 81.54%.

Se aprecia que las dos muestras tienen la misma fase de Clinoptilolita, ver figuras 1 y 2. Sin embargo, pueden no ser del mismo tipo, ya que, es posible que pertenezcan al tipo Heulandita o Clinoptilolita, ambas con la misma estructura cristalina. Esta situación ha sido motivo de discusión e investigación desde la década de 1930 [13], por lo que, al paso del tiempo se han sugerido métodos para distinguir entre ambas. Un método de apoyo recomendado por el Subcomité en Zeolitas de la Asociación Internacional Mineralógica [18] es el criterio de apoyo de estabilidad térmica de Mumpton [14], el cual, consiste en identificar los cambios que sufre la estructura cristalina al someterse a temperaturas de $450^\circ C$ y $700^\circ C$ con ayuda de sus respectivos patrones de difracción.

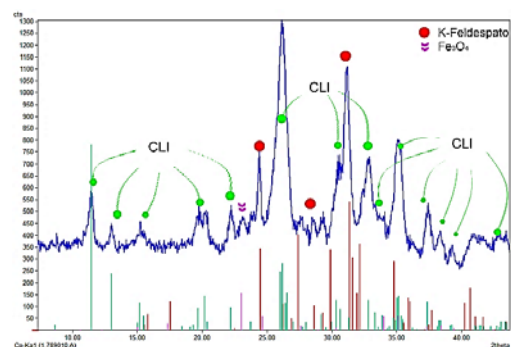


Figura 1. Patrón de difracción de la muestra M1. Se identificaron las fases de Clinoptilolita (verde), Feldespato de Potasio (rojo) y Óxido de Hierro (rosa).

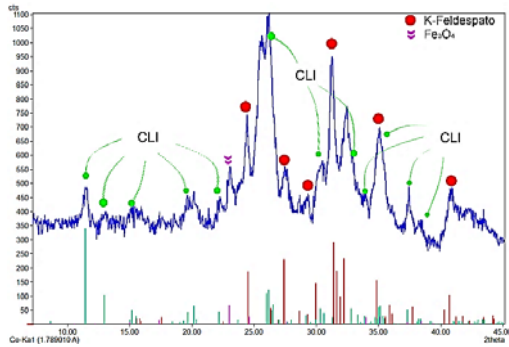


Figura 2. Patrón de difracción de la muestra M2. Se identificaron las fases de Clinoptilolita (verde), Feldespato de Potasio (rojo) y Óxido de Hierro (rosa).

En los patrones de difracción de M1, M1-500 y M1-700, ver figura 3, se señalan los picos de la fase Clinoptilolita que exhiben un cambio brusco al pasar de 25°C a 500°C, lo que da evidencia de una zeolita tipo 1: Heulandita, de acuerdo con la clasificación de Alietti [15]. Así mismo, los patrones de difracción M2, M2 – 500 y M2 – 700, ver figura 4, al pasar de 25°C a 500°C exhiben un cambio parcial principalmente en los picos de los planos (010), (201), (311), (530), (261), lo que da evidencia de una zeolita tipo 2: Heulandita-Clinoptilolita, de acuerdo con la clasificación de Alietti.

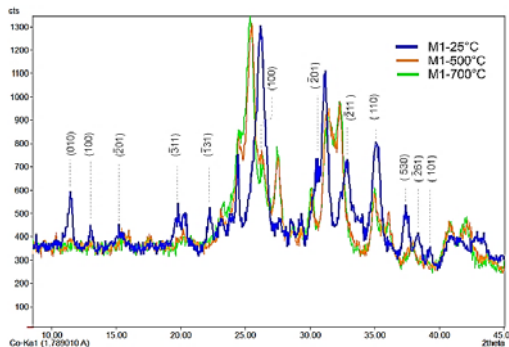


Figura 3. Patrones de difracción de M1 (azul) a 25°C, M1-500 (naranja) a 500°C y M1 – 700 (verde) a 700°C. Se observa que los picos más representativos (010), (100), (201), (311) y (131) de la fase Clinoptilolita sufren un cambio brusco entre las temperaturas de 25°C a 500°C.

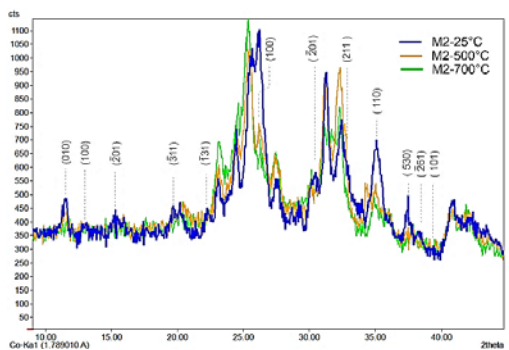


Figura 4. Patrones de difracción de M2 (azul) a 25°C, M2-500 (naranja) a 500°C y M2 – 700 (verde) a 700°C. Se observa que los picos más representativos (010), (100), (201),

(311) y (131) de la fase Clinoptilolita sufren un cambio parcial entre las temperaturas de 25°C a 500°C.

3.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB – EDS) y fluorescencia de rayos X (FRX)

El estudio morfológico realizado con MEB para M1 se aprecia en la Figura 5, fue realizado con electrones retrodispersados. Se observan agregados de criptocristales que se encuentran sobre cristales de un tamaño de 8 – 10 μm, aproximadamente. Así como cristales granulares no uniformes, que miden alrededor de 2 μm. El análisis semicuantitativo químico fue obtenido mediante la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS), ver figura 6, este fue tomado de la partícula marcada en la figura 5 (a). Asumiéndose 72 oxígenos para la celda unidad [17] se obtuvo una relación de Si/Al = 2, una nomenclatura química de Ca₄KNa₄[Si₂₅Al₁₃O₇₂] y un parámetro Γ= 1.75; los cuales nos indican una zeolita tipo 1: Heulandita.

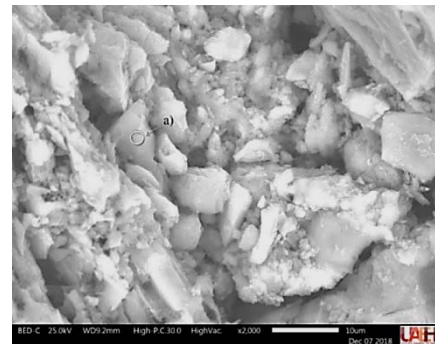


Figura 5: Micrografía con electrones retrodispersados, se señala el área utilizada (a) para obtener el análisis EDS.

El estudio morfológico de M2 se presenta en la figura 7, fue realizado con electrones secundarios. Exhibe una topografía conformada por una pared del lado izquierdo que parece tener criptocristales, y otra del lado derecho con forma superficial de escamas. Entre ellas se encuentra en la pared del lado derecho una partícula alargada de 25 μm de largo, por aproximadamente, 4 μm de ancho; y así mismo, en la pared opuesta una partícula unida de aproximadamente 5 μm de ancho por 12 μm de largo. El análisis EDS, ver figura 8, fue tomado del área (b) en la figura 7. De este se obtuvo una relación de Si/Al = 5.6, una nomenclatura química Ca_{0,2}K₅[Si₃₃Al_{5,5}O₇₂] y un parámetro Γ= 0.67; los cuales nos indican una zeolita tipo 3: Clinoptilolita.

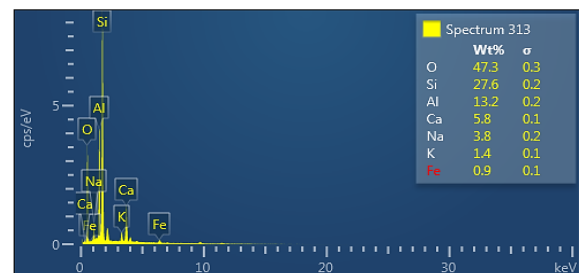


Figura 6. Análisis EDS obtenido del área (a) de la figura 5.

Complementariamente, en la Tabla 1, se incluye el estudio de FRX para determinar la composición elemental en bruto de las muestras M1 y M2. Cada una registró una pérdida de masa por ignición del 9.1% y 9.55%, respectivamente. Comparativamente, cabe señalar que las masas de todos los elementos de ambas muestras difieren solo por centésimas.

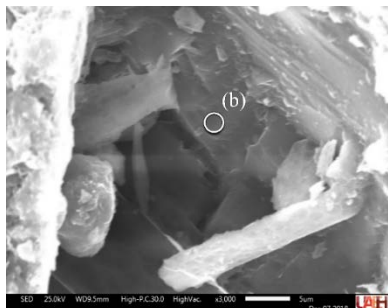


Figura 7. Micrografía con electrones secundarios de la muestra M2. Se señala el área (b) utilizada para obtener el análisis EDS.



Figura 8. Análisis EDS obtenido del área (b) de la figura 7.

Tabla 1. Composición elemental en bruto realizada con FRX de M1 y M2.

Elemento	M1 (%masa)	M2 (%masa)
O	44.71	44.54
Si	31.52	31.38
Ti	0.15	0.15
Al	6.61	6.60
Fe	1.71	1.66
Mn	0.03	0.03
Mg	0.94	0.93
Ca	1.83	1.81
Na	0.75	0.72
K	2.61	2.59
P	0.03	0.03
H2O	9.1	9.55

3.3. Adsorción de N₂ a 77 K

De acuerdo a la clasificación aprobada por la IUPAC [20] y mejorada por K. W. Sing y col. [21] las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en las muestras M1 y M2, ver figuras 9 y 10, respectivamente, son de tipo II(b), debido a que se componen de cuatro etapas. La primera etapa ocurre a bajas presiones relativas junto con bajas cantidades adsorbidas, la segunda es una meseta que no es totalmente horizontal, sino con una pendiente positiva. Mientras que la tercera etapa se indica con una desviación ascendente de la isoterma, que concluye en altas

presiones relativas muy cercanas a $P/P_0 = 1$. La cuarta y última etapa es la curva de desorción que no es reversible y forma una histéresis. Además de presentar una adsorción monocapa-multicapa, presentan una desorción de una condensación capilar retardada, ver figura 9 y 10. Esta desorción en ambas formas una histéresis tipo H3 [22], la cual aparece cuando hay sólidos que consisten en partículas agregadas no rígidas tipo placa, por ejemplo, las arcillas [21-24]. En un poro con forma de placa, el menisco solo se forma a una alta presión relativa, esta formación retardada del menisco es proporcionada por muchas arcillas y óxidos. Es decir, se forma una isoterma tipo II(b), ya que, es señal de que el mineral en su mayoría está constituido de materiales macroporosos, como las presentadas por algunos investigadores, tal como Mohammad Mahdi Labani [23], Navid Saeidi [25] y Jean Rouquerol [21]. En cambio, no se formaron isotermas tipo I o tipo IV, las cuales, describen materiales microporos y mesoporos, respectivamente, tal como las zeolitas mostradas por Jeffrey Kevin [26] y Francisco J. Sotomayor [27], ya que, como se mostró con el porcentaje por conteos en el análisis por DRX el porcentaje de zeolita oscila entre el 5.64 % en M2 y 12.54 % en M1. Por este motivo, se realizaron los cálculos de los datos texturales del diámetro y volumen del poro, así como del área superficial, que se muestran en las tablas 2, 3 y 4, respectivamente. Para el diámetro de poro, ver tabla 2, los métodos BJH y DH arrojan para M2 un valor de diámetro de poro mayor que M1, con los valores de 31.26 Å para M2 y 30.96 Å para M1, que son del orden de mesoporos [22], sin embargo, el método DFT arrojó el mismo diámetro de poro para ambas muestras con valor de 37.94, el cual, es superior a los datos anteriores. Los datos para el volumen de poro, ver tabla 3, son similares para ambas muestras, por los mismos métodos mencionados anteriormente, con una diferencia de $\pm 0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$. La muestra M2 revela una mayor área de superficie específica BET que M1, ver tabla 4, con valores de $28.47 \text{ m}^2/\text{g}$ y $23.85 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, así mismo, con los valores de área obtenidos con los métodos BJH, DH, y DFT se corrobora que M2 tiene mayor área superficial.

Tabla 2. Diámetro de poros en Å de M1 y M2, obtenidos con los métodos BJH, DH y DFT.

Muestra	Diámetro de poro (Å)		
	D _{BJH}	D _{DH}	D _{DFT}
M1	30.96	30.96	37.94
M2	31.26	31.26	37.94

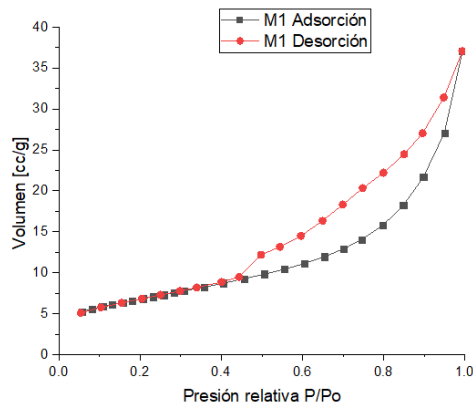


Figura 9. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la muestra M1.

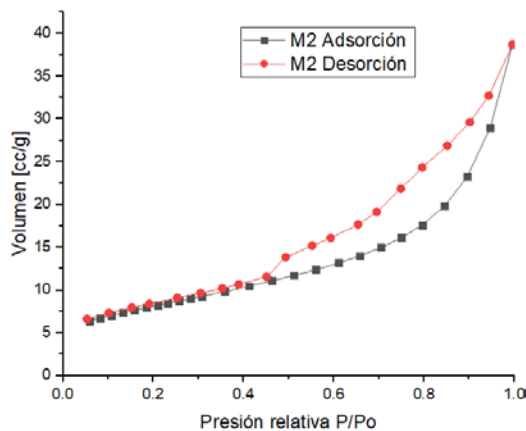


Figura 10. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la muestra M2.

Tabla 3. Volumen de poro en cm^3/g de M1 y M2, obtenidos con los métodos BJH, DH y DFT.

Muestra	Volumen de poro ($\frac{cm^3}{g}$)			
	V_{Σ}	V_{BJH}	W_{DH}	W_{DFT}
M1	0.057	0.052	0.051	0.046
M2	0.059	0.053	0.051	0.048

Tabla 4. Área superficial de M1 y M2. Obtenidos por los métodos BET, BJH, DH y DFT.

Muestra	Área superficial ($\frac{m^2}{g}$)			
	A_{BET}	A_{BJH}	A_{DH}	A_{DFT}
M1	23.85	15.01	15.28	18.37
M2	28.47	15.97	16.27	22.78

Conclusiones

Se identificó de acuerdo a la regla No. 3 para la nomenclatura en zeolitas, que la muestra M1 pertenece a la zeolita tipo Heulandita y la muestra M2 al tipo Clinoptilolita. Los criterios de apoyo y las nomenclaturas químicas corroboraron estas clasificaciones. Los datos de porosidad nos indicaron que el material es principalmente meso-macro poroso.

Referencias

- [1] D. M. Flanagan, «Zeolites (Natural),» U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, February 2019. [En línea]. Available: <https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs-2019-zeoli.pdf>.
- [2] Silva G, Galeano E, Correa J. Compliance with the treatment. Acta Médica Colombiana 2005; 30(4): 268-73.
- [3] L. Bacakova, . M. Vandrovcova, . I. Kopova y I. Jirka, «Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review,» *Biomaterials Science*, vol. 6, pp. 974-989, 2018.
- [4] «Rota Mining Corporation,» 2020. [En línea]. Available: <https://www.rotamining.com/?lang=fr>.
- [5] J. L. Costafreda Mustelier, D. A. Martín Sánchez y J. L. Costafreda Velázquez, Las zeoLit as naturales de Iberoamérica, Fundación Gómez Pardo, 2018.
- [6] D. M. Flanagan, «USGS Mineral Commodity Specialist, National Minerals Information Center,» [En línea]. Available: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/zeolites-statistics-and-information>.
- [7] F. A. Mumpton, «First reported occurrence of zeolites in sedimentary rocks of Mexico,» *American Mineralogist*, pp. 287-290, 1973.
- [8] A. Aquino, *Estudio de caracterización mineralógica de la cantera oaxaqueña*, Fomento minero, 1991.
- [9] L. F. Resendiz, «Canteras oaxaqueñas, ¿Algo más que un material de construcción?.,» *Revista CONACYT*, pp. 5-10, 1992.
- [10] T. M. Candelaria , *Informe final de la exploración realizada en el proyecto: Zeolitas Laollaga, municipio de Santiago Laollaga*, Consejo de recursos minerales, 1994.
- [11] M. d. C. Calderón Velázquez, *Mineralogía, petrografía y química de las rocas volcánicas zeolitizadas del estado de Oaxaca: implicación económica.*, México, D.F., 2004.
- [12] M. Ostrooumov, *Zeolitas de México: diversidad mineralógica y aplicaciones.*, 2006.
- [13] D. L. Bish y J. M. Boak, «Clinoptilolite-Heulandite Nomenclature,» *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, pp. 207 - 216, 2001.
- [14] F. A. Mumpton , «Clinoptilolite redefined,» *The American mineralogist*, vol. 45, pp. 351 - 369, Marzo - Abril 1960.
- [15] A. Alietti, «Polymorphism and crystal-chemistry of Heulandites and Clinoptilolites,» *The American Mineralogist*, vol. 57, pp. 1448 - 1462, 1972.
- [16] G. P. Valueva , «Chemical parameters for classification of heulandites,» *Russian Geol. Geophys.*, pp. 1-4, 1994.
- [17] M. Ostrooumov, P. Cappelletti y R. de'Gennaro, «Mineralogical study of zeolite from New Mexican deposits, (Cuitzeo area, Michoacan, Mexico),» *Applied Clay Science*, vol. 55, pp. 27-35, 2012.
- [18] D. S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J. D. Gice, F. Liebau, J. A. Mandarino, H. Minato, E. H. Nickel, E. Passaglia, D. R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Ross, R. A. Sheppard, E. Tillmanns y G. Vezzalini, «Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, commission on new Minerals and Mineral names,» *The Canadian Mineralogist*, vol. 35, pp. 1571-1606, 1997.
- [19] S. J. Chipera y J. A. Apps, «Geochemical Stability of Natural Zeolites,» de *Natural zeolites: Occurrence, properties, applications*, vol. 45, 2001, pp. 117 - 161.
- [20] K. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul , L. Moscou , R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity,» *Pure & Appl. Chem.*, pp. 603-619, 1985.
- [21] F. Rouquerol , J. Rouquerol y K. W. Sing, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, Francia: Academic Press, 1999.
- [22] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol y K. S. W. Sing, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),» *Pure Appl. Chem.*, pp. 1051 - 1.69, 2015.
- [23] M. Mahdi LabanI, R. Rezaee, A. Saeedi y A. Al Hinai, «Evaluation of pore size spectrum of gas shale reservoirs using low pressure nitrogen

adsorption, gas expansion and mercury porosimetry: A case study from the Perth and Canning Basins, Western Australia.» *Journal of Petroleum Science and Engineering*, pp. 7 - 16, 2013.

[24] R. Bardestan, G. S. Patience y . S. Kaliaguine, «Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH and DFT,» *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, pp. 2781 - 2791, 2019.

[25] N. Saeid y M. Parvini, «Accuracy of Dubinin-Astakhov and Dubinin-Radushkevich Adsorption Isotherm Models in Evaluating Micropore Volume of Bentonite,» *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, pp. 123 - 129, 2016.

[26] J. Kenvin , *Characterization of Powders and Porous Materials with Pharmaceutical Excipient Case Studies*, 2008.

[27] F. J. Sotomayor, . K. A. Cychosz y M. Thommes, «Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies,» *Accounts of Materials & Surface Research*, vol. 3, n° 2, pp. 34 - 35, 2018.

[28] E. Galli, G. Gottardi, H. Mayer, A. Preisinger y A. Passaglia, «Acta Crystallogr. Sect. B 39,» 1983, pp. 189-197.

[29] V. K. Pecharsky y P. Y. Zavalij, «Fundamentals of Powder Diffraction and Structural,» de *Characterization of Materials*, Binghamton, New York, Springer, 2005, pp. 171-182.

[30] D. Rosentha, *Surface area determination - physisorption and chemisorption*, Germany.