

DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE ZEOLITAS PROCEDENTES DE LOS ESTADOS DE GUERRERO Y VERACRUZ

A. Delgadillo-García¹, Y. I. Olgún-Martínez¹, L. Corona-Hernández¹,
F. R. Barrientos-Hernández¹, E. Salinas-Rodríguez¹, M. García-Ramírez^{1,*}

¹ Área académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

*Autor de correspondencia: dimadi903@gmail.com

RESUMEN

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados que contienen cationes de la familia de los alcalinos y alcalinotérreos. De las 40 zeolitas naturales, la heulandita y clinoptilolita son las más abundantes en México, ambas tienen la misma estructura cristalina, lo cual se torna difícil identificarlas. Una alternativa para su caracterización es la estabilidad térmica. La experimentación del presente trabajo consistió en coleccionar muestras con potencial zeolítico en los estados de Veracruz y Guerrero, conminución de las mismas, identificar muestras zeolitizadas mediante DRX, calentar las muestras a diferentes temperaturas (200°-800°C) con un intervalo de 100°C y caracterizar mediante DRX los calcinados. En los resultados se obtuvo 1 muestra zeolítica de Veracruz y 2 de Guerrero, identificadas como V-3, G-4 y G-5 respectivamente, las muestras revelan que V-3 contiene clinoptilolita, con una estabilidad térmica categoría III e índice de estabilidad 4, G-4 presenta heulandita y clinoptilolita, la primera se puede clasificar como categoría II y un índice 2 y la última de categoría III e índice de 4, por último G-5 presenta 2 tipos de heulanditas; la primera es de baja relación Al/Si, con categoría I e índice de 1 y la otra de alta relación Si/Al, con categoría II e índice de 2.

Palabra Clave: zeolita natural, heulandita, estabilidad térmica, DRX, estructura cristalina.

1. INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que contienen cationes de la familia de los alcalinos y alcalinotérreos [1]. De las 40 zeolitas naturales, la heulandita y clinoptilolita son las más abundantes en México [2]. Las cuales son utilizadas como canteras en la construcción, en la suavización de aguas duras, adsorbentes, mejorador de suelo, entre otras aplicaciones [3].

La heulandita y la clinoptilolita son muy similares en los parámetros de red, cristalizan en el sistema monoclinico [4], se diferencian uno del otro por la relación Si/Al, por los cationes intercambiables que contienen en su estructura y por estabilidad térmica. El tratamiento térmico es una gran herramienta para identificar materiales que contienen minerales complejos, la identificación de especies se lleva a cabo sabiendo la temperatura de transformación de fases, pérdida de agua y destrucción de la red. Se han hecho varios estudios respecto a la clasificación de la estabilidad térmica de las zeolitas, en la Tabla 1 se citan algunos trabajos, dichos investigadores hacen una clasificación en 3 categorías; Boles [5] y Gottardi [6] estudian zeolitas del grupo de la heulandita, Bish y Carey abarcan todas las zeolitas [7]. El comportamiento de la estabilidad térmica es afectado por varios factores; la primera es la relación Al/Si, la alta estabilidad de zeolitas tales como mordenita, ferrierita, clinoptilolita y erionita es atribuida a su alto contenido de sílice, debido a que se requiere más energía para romper el enlace Si-O comparado con el enlace Al-O.

Tabla 1. Clasificación de la heulandita-clinoptilolita en función de la estabilidad térmica

Referencia	Categoría I	Categoría II	Categoría III
[5]	Formación de fase I de 212°-250°C. Destrucción total de la estructura a 450°C.	Formación de la fase I $\geq 255^\circ\text{C}$. Destrucción parcial de la estructura a 450°C.	Estabilidad de la estructura a 450°C, presenta una reducción en la intensidad de 450°-650°C.
[6]	Pequeña contracción de la estructura y deshidratación reversible a $<230^\circ\text{C}$. Cambios irreversibles en la estructura e hidratación de 230°-260°C. La estructura colapsa a $>450^\circ\text{C}$.	Pequeña contracción de la estructura y deshidratación reversible a $<280^\circ\text{C}$. Cambios irreversibles en la estructura e hidratación de 280°-400°C. La estructura colapsa a $>550^\circ\text{C}$.	Deshidratación reversible continúa con pequeños cambios en la contracción de la estructura. La estructura colapsa a $>750^\circ\text{C}$.
[7]	Deshidratación reversible. Nuevo arreglo de los cationes y moléculas de agua residual sin notables cambios en la estructura y volumen de la celda.	Deshidratación reversible completa o casi completa. Mayor distorsión de la estructura y gran decremento del volumen de la celda.	Deshidratación Cambio topológico de la estructura como consecuencia de la rotura de los enlaces T-O-T.

También son influenciados por los cationes de compensación presentes en las cavidades, las zeolitas que contienen cationes alcalinos monovalente (Na^+ , K^+) son en general más estables comparadas con las que presentan cationes divalentes (Ca^{2+}), además, la coordinación de los cationes de compensación con moléculas de agua tiene en algunos casos efecto en la estabilidad, ya que, al deshidratarse las zeolitas, en el caso de la heulandita, el catión Ca^{2+} pierde números de coordinación con moléculas de agua por debajo de un límite crítico y desencadena una transición de colapso de la fase, por último, la geometría de la red cristalina (densidad de estructura, ángulos T-O-T, tetraedros en los anillos y presencia de subunidades) perjudica la estabilidad, por ejemplo, las estructuras más densas proveen una mayor estabilidad.

Crusiani [8] establece un criterio para cuantificar la estabilidad térmica de las zeolitas, correlacionando algunos factores que afectan dicha propiedad descrita anteriormente (ver Tabla 2), la cual la nombra “índice de estabilidad (SI)”.

Tabla 2. Índice de estabilidad térmica para zeolitas [8].

SI (u.a)	T _{colapso} (°C)
1	<350
2	350-410
3	430-550
4	600-800
5	>800

La heulandita y clinoptilolita son materiales microporosos, los cuales presentan canales intercomunicados, que consiste en un sistema de dos dimensiones, con tres tipos de canales: dos paralelos, A y B de 10 y 8 miembros respectivamente en el plano (001), además de un canal perpendicular C de 8 miembros en el plano (100), dichos canales se encuentran ocupados por cationes y agua. La posición de los cationes se le conoce como sitios catiónicos, dichas zeolitas exhiben 4 sitios; M(1) está localizado en el canal A, este sitio es ocupado por Ca^{2+} y preferentemente por Na^+ , M(2), situado en el canal B, es ocupado por Na^+ y preferentemente por Ca^{2+} , M(3) se encuentra en el canal C, este sitio es ocupado por átomos de K^+ y probablemente por Ba^{2+} , como esta posición está muy próxima al sitio M(1) no es posible que ambos sitios estén ocupados simultáneamente y M(4) está localizado en el canal A junto al sitio M(1), pero con un centro de inversión, es una posición que en general está poco ocupada y cuando lo está, la ocupa el Mg^{2+} [9,10].

Debido a que las tobas zeolitizadas provienen de la alteración de materiales ígneos, a menudo contienen diferentes fases mineralógicas (polimorfos de la sílice, feldespatos, micas, arcillas, etc.) dificultando su identificación mediante las técnicas ya mencionadas, por lo anterior, el objetivo principal del presente trabajo es determinar la estabilidad térmica de las muestras para identificar los tipos de zeolitas contenidas en dichas muestras.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para ubicar las zonas de muestreo se consultaron los estudios previos realizados por el Servicio Geológico Mexicano, el informe del Inventario físico de los recursos minerales del municipio de Huayacocotla, Veracruz [9] y la Carta geológico-minera Taxco E14-A68 [10]. La toma de muestra se realizó de la siguiente forma: en un área de 100 cm de largo y 10 cm de ancho, se retiró una capa superficial de 10 cm para eliminar la meteorización de la roca y así obtener muestras frescas, con la ayuda de un pico se obtuvieron esquirlas de las rocas de interés, este procedimiento se repitió en varias secciones de los depósitos para abarcar el total del área de interés, se colocaron en una bolsa de plástico plenamente identificadas. Las muestras fueron trituradas en una quebradora de quijada marca Allis Mineral hasta obtener un tamaño de partícula de 100% a $-\frac{1}{4}$ ", posteriormente en un pulverizador marca Holmes se redujo el tamaño del 80% a $\#100$ (serie Tylor), con el cuarteador Jones se fueron homogenizando y cuarteando hasta obtener la muestra representativa, posteriormente todas las muestras se redujeron de tamaño 100% a $\#200$ mallas ($-74 \mu\text{m}$) con un mortero de ágata y por último, dichas muestras se secaron en una estufa a 60°C durante 24 horas.

La identificación de las especies mineralógicas existentes se determinó mediante la técnica de difracción de rayos X, se analizaron con un difractómetro marca INEL modelo Equinox 2000, los difractogramas se obtuvieron en un intervalo 2θ de 5° – 100° , la fuente de irradiación fue Co ($\lambda=1.789010 \text{ \AA}$), con un detector curvo, la distancia entre canales fue de $0.03 2\theta$, aplicando 20 mA de corriente y un voltaje de 30 kV, el tiempo de irradiación fue de 20 minutos por muestra. Los patrones de difracción de rayos X se indexaron con el programa Match y se compararon con las tarjetas PDF-02. Se seleccionaron muestras en donde se detectaron minerales zeolíticos para la prueba posterior.

Para la prueba de estabilidad térmica se pesan 5 gramos de muestra, se coloca en un crisol de alúmina, se introduce en una mufla y se calienta a diferentes temperaturas; desde 200° – 800°C con intervalos de 100°C , la rampa de calentamiento fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y el tiempo de permanencia de 6 horas, posteriormente las muestras se analizaron por DRX.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se colectaron 3 muestras en el ejido El Zapote, municipio de Huayacocotla, Veracruz y 5 muestras en las localidades de El Huixteco, Acamixtla y Tehuilotepec, pertenecientes al municipio de Taxco, Guerrero, todas las muestras son tobas con cierto grado de alteración. Las pruebas de difracción de rayos X revelaron que una muestra del estado de Veracruz y 2 del estado de Guerrero identificadas como V-3, G-4 y G-5 respectivamente contiene zeolita como fase mayoritaria, las demás especies mineralógicas que coexisten en las muestras están indicadas en la tabla 3.

Tabla 3. Especies mineralógicas

Muestra			Mineral	PDF-02	Símbolo	Fórmula
V3	G4	G5				
Ok			Heulandita-Ca	77-0339	Z	$\text{Ca}_{4.48}\text{Al}_{8.96}\text{Si}_{27.04}\text{O}_{72} \cdot 24.5\text{H}_2\text{O}$
	Ok	Ok	Heulandita	53-1176		$\text{Ca}_{3.6}\text{K}_{0.8}\text{Al}_{8.8}\text{Si}_{27.4}\text{O}_{72} \cdot 26.1\text{H}_2\text{O}$
Ok			Sanidina	80-2107	S	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
		Ok	Sanidina férrica	77-0992	F	$\text{KFe}_{0.28}\text{Al}_{0.72}\text{Si}_3\text{O}_8$
Ok			Cristobalita baja	76-0939	C	SiO_2
		Ok	Cuarzo- α	89-8937	Q	SiO_2
Ok	Ok		Ilita	70-3754	I	$\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9)(\text{OH})_3$
		Ok	Moscovita	80-0743	M	$\text{K}_{0.82}\text{Na}_{0.18}(\text{Fe}_{0.03}\text{Al}_{1.97})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Ok	Anortita	85-1660	A	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$

En las 3 muestras se observan reflexiones típicas de zeolita de la variedad Heulandita (ver figura 1 S/C, 2 S/C y 3 S/C), según Treacy [4] los picos representativos de dicha especie son; $I(100\%)= 8.979 \text{ \AA}$, $I(64\%)= 7.989 \text{ \AA}$, $I(60.2\%)= 4.003 \text{ \AA}$, $I(53.8\%)= 3.979 \text{ \AA}$, $I(50.8\%)= 3.433 \text{ \AA}$, $I(43.6\%)= 2.82 \text{ \AA}$, $I(41.6\%)= 2.990 \text{ \AA}$ e $I(34.7\%)=3.995 \text{ \AA}$, en todas las muestras las reflexiones a bajos ángulos presentan corrimientos hacia la derecha en mayor o menor proporción, que pueden ser atribuido a la deshidratación de las muestras durante el secado [13] y a la misma estructura, además de picos anchos (FWHM) causado por tamaños de cristales pequeños [14], también se observan traslapes de picos (4.003 \AA , 3.995 \AA , 3.979 \AA), formando el pico de mayor intensidad (3.96 \AA).

En la muestra V-3 (ver figura 1), los difractogramas no presentan cambios significativos hasta los 400°C , sin embargo, en el rango de $500^\circ\text{-}700^\circ\text{C}$ se observa una disminución progresiva de las intensidades de los picos de la zeolita (Z); 8.69 \AA , 3.96 \AA , 3.43 \AA , 2.98 \AA y 2.80 \AA , acompañada de un incremento del ruido de fondo en el rango de $24^\circ\text{-}34^\circ 2\theta$, lo cual es un indicador de la presencia de materiales amorfos por la destrucción de la estructura de la zeolita [15], además de la formación de un nuevo pico identificado como cuarzo (Q) con PDF-02 85-1780, por último es notorio el incremento de las intensidades de los picos de la cristobalita (C) y la sanidina (S). El difractograma a 800°C se observa el colapso total de la zeolita, por tanto, esta muestra, se puede clasificar como categoría III y con un índice de estabilidad (SI) de 4.

Con estos datos se infiere que la zeolita tiene una alta relación Al/Si, lo cual es típica de una clinoptilolita. Por otra parte, la zeolita contiene cationes monovalentes en su estructura, es evidente que V-3 contiene cationes de K^+ ubicados en el canal C, esto hace que la estructura no colapse a

temperaturas inferiores a 600°C [13], el contenido de K es notorio ya que incrementa las reflexiones de la sanidina al colapsar la clinoptilolita.

En los difractogramas de la muestra G-4 (ver figura 2) no se aprecia modificaciones hasta los 300°C, a los 400°C empiezan pequeñas disminuciones en las intensidades de los picos de la zeolita (Z); 8.67 Å, 3.96 Å, 3.42 Å, 3.00 Å y 2.81 Å, además, se percibe la formación de nuevos picos, los cuales se identificaron como cuarzo (Q) con PDF-02 89-8939, cristobalita (C) con PDF-02 76-0937, anortita con PDF-02 73-0265 y sanidina (S) con PDF-02 80-2107, también se evidencia un incremento del ruido de fondo en el rango de 24°-39° 2θ, debido a la presencia de materiales amorfos por la destrucción de la estructura de la zeolita, a los 500°C se ha destruido la mayor parte de la estructura, aún se perciben pequeños picos de zeolita los cuales ya no están presentes a los 800°C. Con lo antes dicho los resultados nos indican que existen 2 tipos de zeolita; siendo en su mayoría heulandita (baja relación Si/Al) que colapsa antes de los 500°C y una pequeña proporción de clinoptilolita (alta relación Si/Al) que se destruye antes de los 800°C, la primera se puede clasificar como categoría II y un índice de estabilidad (SI) de 2 y la última de categoría III e índice de 4.

La muestra G-4 es una mezcla de heulandita y clinoptilolita, la heulandita contiene cationes divalentes (Ca^{2+}) ubicado en los sitios catiónicos M(1) y M(2), la cual colapsó entre los 400°-500°C [8] ya que se notan picos de anortita a esa temperatura. Sin embargo, la clinoptilolita con catión monovalente (K^+) colapsó antes de los 800°C.

Para los difractogramas de la muestra G-5 (ver figura 3) se nota la disminución en la intensidad de los picos de la zeolita (Z); 8.63 Å, 3.96 Å, 3.42 Å, 2.98 Å y 2.81 Å a partir de los 300°C y un colapso total de la estructura a los 500°C. En el rango de 500°-800°C los difractogramas muestran anortita (A), sanidina férrica (F) y cuarzo (Q) como especies mineralógicas iniciales, sin embargo, se forma un pico de anortita de intensidad considerable con PDF-02 10-0393 desde los 500°C producto del colapso de la estructura zeolítica. Las muestras calcinadas indican 2 tipos de heulandita; la primera es una zeolita de baja relación Al/Si [3], clasificada con categoría I e índice de estabilidad de 1 y la otra de alta relación Si/Al, clasificada con categoría II e índice de 2.

G-5 muestra una baja estabilidad térmica (300°-500°C), se observa el incremento en la intensidad de la anortita después de los 500°C, comprobando que los sitios catiónicos están ocupados por cationes divalentes (Ca^{2+}).

Las 3 tobas zeolitizadas muestran picos muy similares, siendo imposible diferenciar las 2 especies mediante la técnica de difracción de rayos X, sin embargo al colapsar la estructura cristalina de las zeolitas cuando se incrementa su temperatura, podemos inferir su relación Si/Al y los cationes intercambiables que poseen ya que estos, se transforman a feldespatos potásicos o cálcicos según sea el caso, sus parámetros de red la prueba de estabilidad térmica mostró ser una herramienta de mucha ayuda para identificar las variedades de zeolita del grupo heulandita-clinoptilolita.

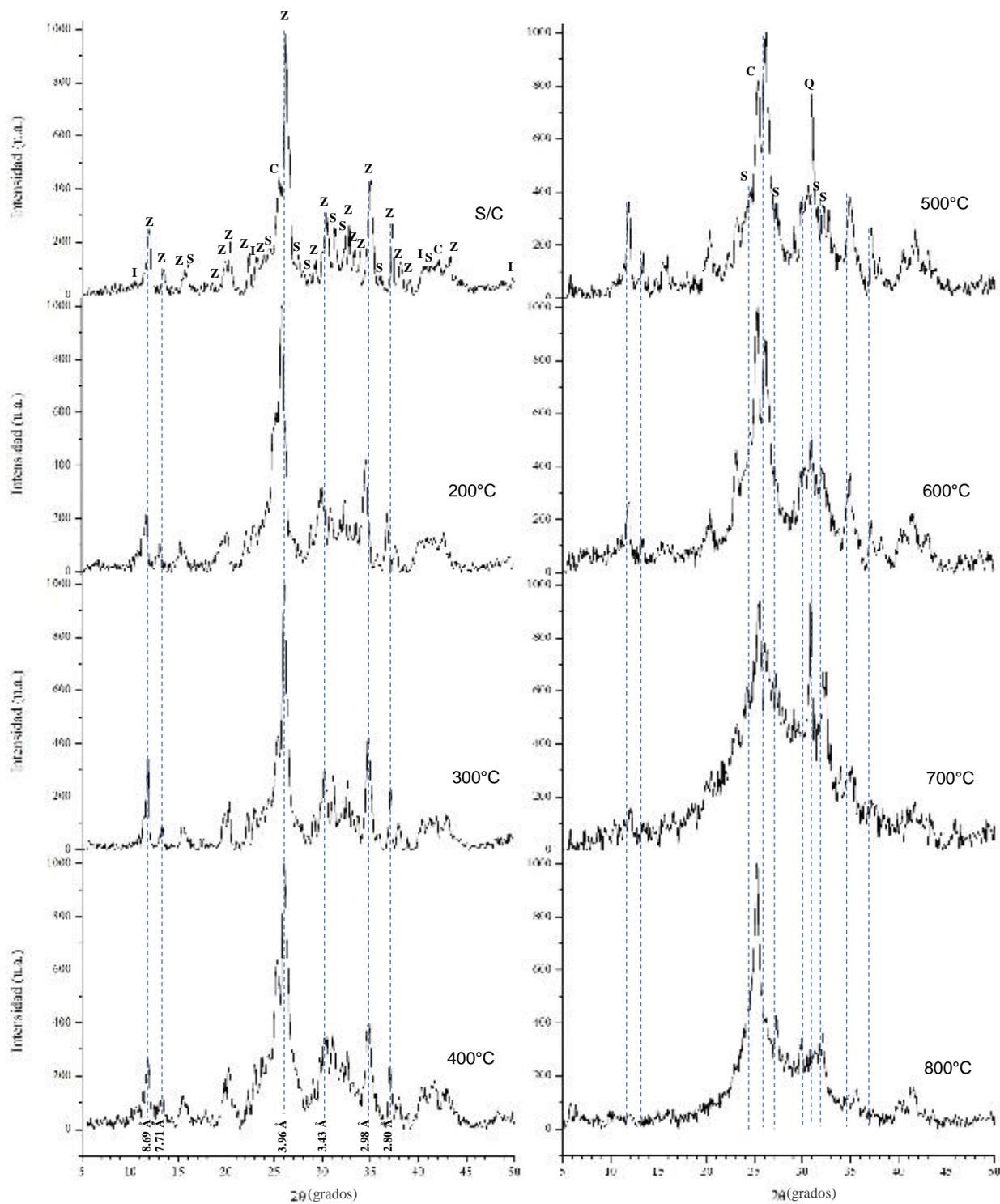


Figura 1. Difractogramas de muestra V-3 calcinada a diferentes temperaturas, S/C=sin calcinar, I= Illita, Z= Zeolita, S=Sanidina, C= Cristobalita y Q= Cuarzo.

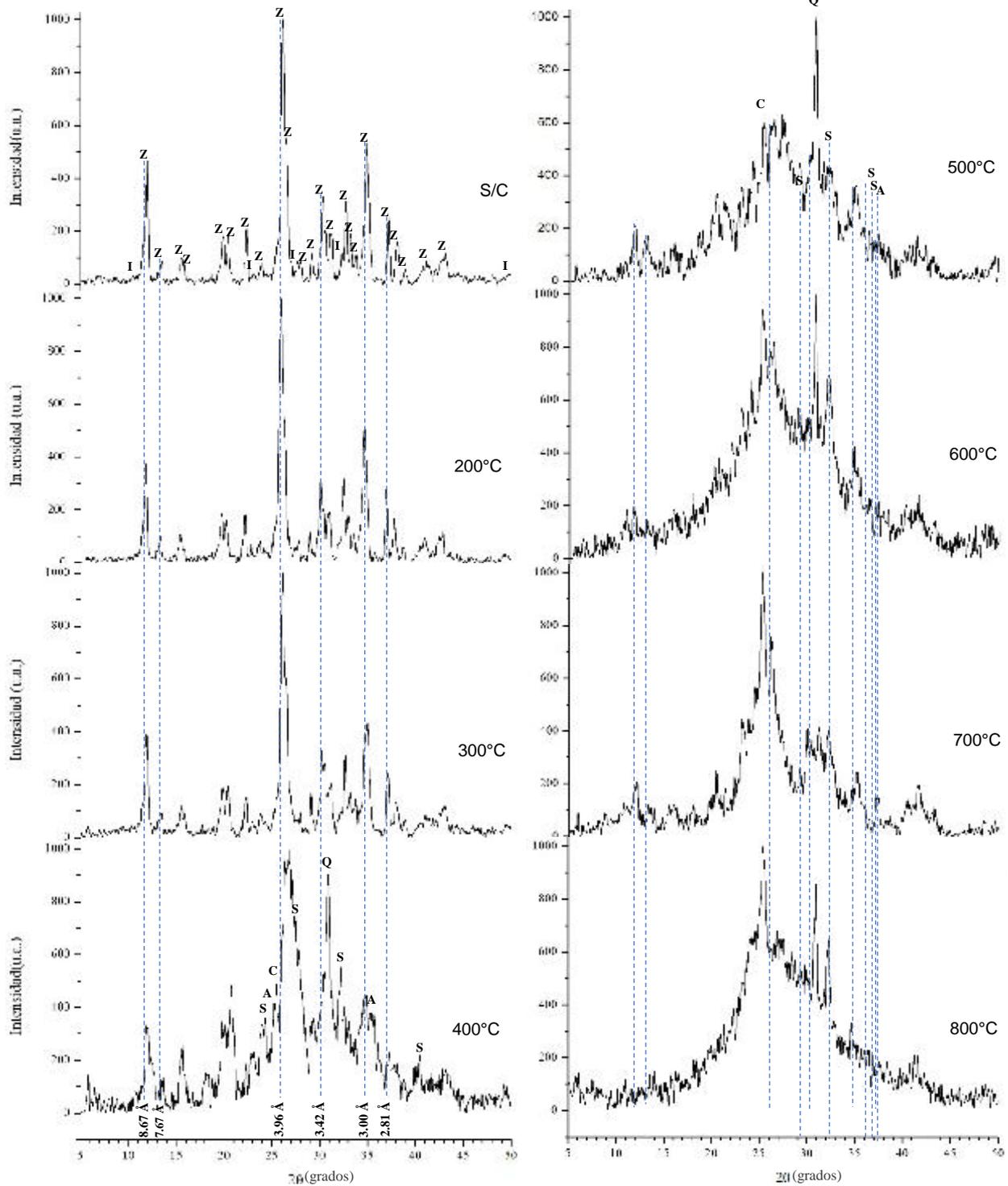


Figura 2. Difractogramas de muestra G-4 calcinada a diferentes temperaturas, S/C=sin calcinar, I= Ilita, Z= Zeolita, C= Cristobalita, Sanidina (S), Anortita (A) y Q= Cuarzo.

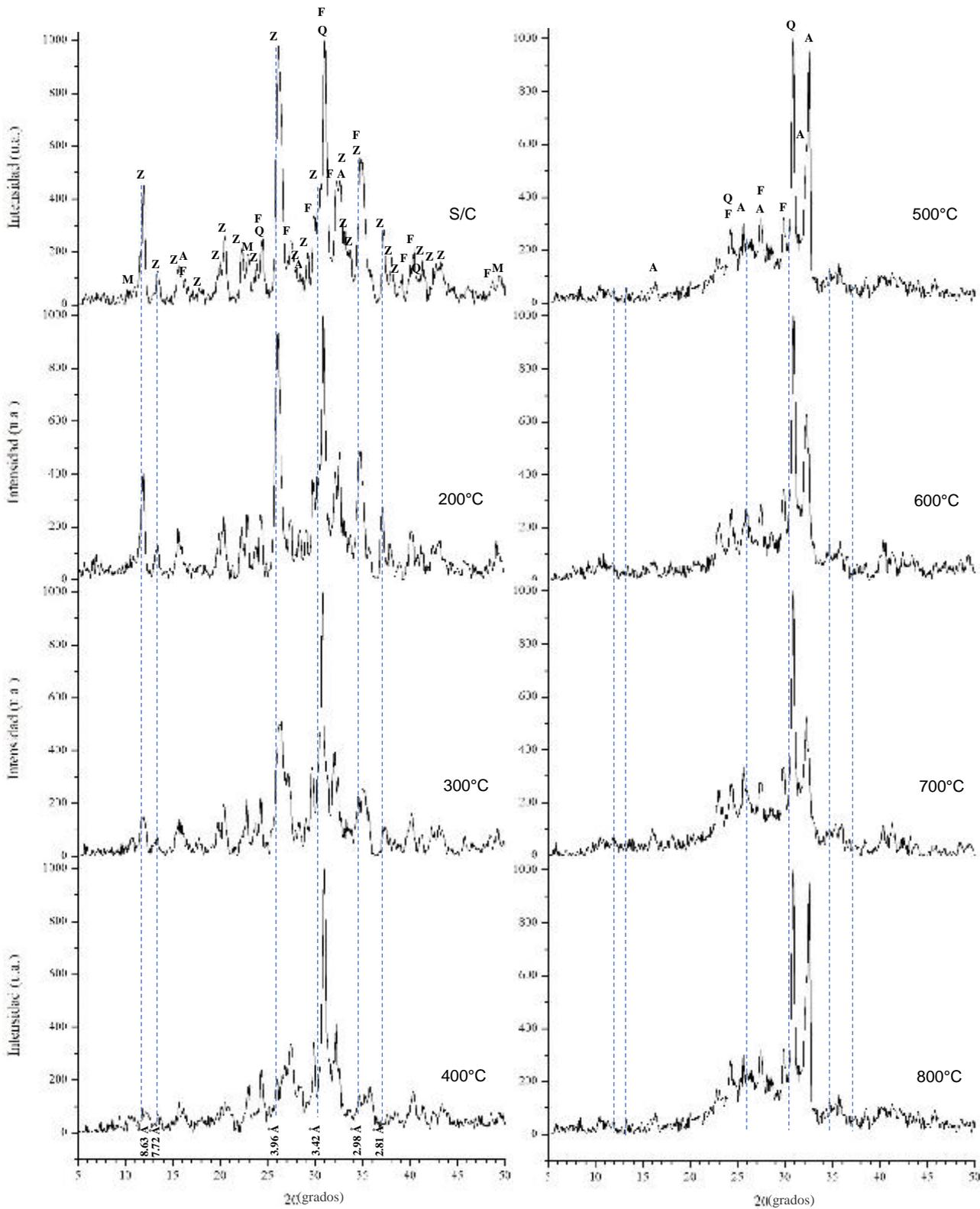


Figura 3. Difractogramas de muestra G-5 calcinada a diferentes temperaturas, S/C=sin calcinar, M= Moscovita, Z= Zeolita, F=Sanidina férrica, Q= Cuarzo, A= Anortita y C= Cristobalita.

4. CONCLUSIONES

Se determinó la estabilidad térmica de zeolitas procedentes de los estados de Veracruz y Guerrero, se obtuvo 1 muestra zeolítica de Veracruz y 2 de Guerrero, identificadas como V-3, G-4 y G-5 respectivamente. Las muestras calcinadas revelan que V-3 exhibe una estabilidad térmica categoría III e índice de estabilidad 4, la zeolita es de tipo clinoptilolita. Para G-4 presenta 2 tipos de zeolita; heulandita y clinoptilolita, la primera se puede clasificar como categoría II y un índice de estabilidad 2 y la última de categoría III e índice de 4. En G-5 las muestras calcinadas indican 2 tipos de heulandita; la primera es una zeolita de baja relación Al/Si, clasificada con categoría I e índice de estabilidad 1 y la otra de alta relación Si/Al, clasificada con categoría II e índice 2. En orden descendiente las muestras que presentan mayor estabilidad son V3>G4>G5, ya que el contenido de clinoptilolita en las muestras resultará en una mayor estabilidad.

AGRADECIMIENTOS

Un gran agradecimiento a CONACyT por el financiamiento para el desarrollo del presente trabajo a través del proyecto “Procesamiento de arcillas feldespáticas para la generación de empleos y la producción de alimentos”, con número de proyecto 2015-01-333. También al AACTyM por el acceso a los laboratorios para la realización de las pruebas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Bosch and I. Schifter: La zeolita una piedra que hierve, 2da. Ed., F.C.E., México, D.F., 1997, pp. 5.
- [2] M. Ostrooumov: Soc. Mex. Mineral., 2003, pp. 1-9.
- [3] M.T. Olguín-Gutiérrez: ININ, 2003, pp. 1-21.
- [4] M.M.J. Treacy and J.B. Higgins: Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 5th ed. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [5] J. R. Boles: Am. Mineral., 1972, vol. 57, pp.1463-1493.
- [6] G. Gottardi and E. Galli: Natural Zeolites, Springer, Berlin, Heiderberg, 1985.
- [7] D.L. Bish and J W. Carey: Natural Zeolites: Ocurrance, Properties, Application., Vol. 45, David L. Bish and Doug W. Ming, editor's, MSA, 2001, pp. 403-452.
- [8] G. Crusiani: J. Phys. Chem. of Solids, 2006, vol. 67, pp. 1973-1994.
- [9] T. Armbruster: Am. Mineral., 1993, vol. 78, pp. 260-264.
- [10] T. Armbruster and M.E. Gunter: Am. Mineral., 1991, vol. 76, pp. 1883-1991.
- [11] J. Bustamante, J. Ramírez-Espinosa y A. Miranda-Huerta: Con. de Rec. Min., 2003, pp. 98-112.
- [12] E. García-Reyes, J. J. Parga-P. y F. Castillo-Nieto: Con. de Rec. Min., 2004, pp. 37-41.
- [13] E. Galli, G. Gottardi, H. Mayer, A. Preisinger and E. Passaglia: Acta Crystalogr. Sect. B 39, 1983, pp. 189-197.
- [14] V.K. Pecharsky and P.Y. Zavalij: Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, 1st ed., Springer, Binghamton, New York, 2005, pp. 171-182.
- [15] M. Céspedes-Ortiz, I. Rodríguez-Iznaga, V. Petranovskii, R. Rizo-Beyra, L. Aguilera-Domínguez: Rev. Cuba. Quím., 2011, vol. 23, pp. 80-88.