

## Análisis de fases zeolíticas del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ obtenidas por hidrólisis alcalina isotérmica de caolín

### Phase analysis of zeolites in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ from alkaline isothermal hydrolysis of kaolin

E. A. Rodríguez-Benítez <sup>a</sup>, C. Esquivel-Macías <sup>a</sup>, F. Sánchez-De Jesús <sup>a</sup>, A. M. Bolarín-Miró <sup>a</sup>  
J. C. Juárez-Tapia <sup>a</sup>, M. Ramírez-Cardona <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

#### Resumen

Bajo la premisa de que la permineralización inducida por sílice durante la formación de fósiles silicatados comporta la estabilización de fases intermedias de estructura zeolítica, planteamos la reproducción de este proceso natural mediante la síntesis de materiales zeolíticos en un sistema reactivo hidrotermal isotérmico (140 °C), con NaOH, a partir de caolín como fuente de aluminosilicato. El resultado es la obtención de diversas mezclas de las fases hidroxicantrinita, hidroxisodalita, zeolita tipo NaP 1 y analcima, en un rango de tiempo de reacción que va de 7 a 9 horas. El análisis de estas mezclas se ha llevado a cabo mediante difracción de Rayos-X en muestra polvo y representa una guía útil para identificar mezclas complejas de estructuras zeolíticas sódicas, reportando tablas  $(hkl)/d_{hkl}$  para cada una de las fases. El estudio incorpora dos hallazgos inéditos: i) la transición de fase de hidroxisodalita a hidroxicantrinita se muestra por primera vez en condiciones isotérmicas sin carbonatos, y ii) la elucidación del grupo de simetría espacial para la hidroxisodalita da como resultado el grupo cúbico quiral  $P4_332$  (o  $P4_132$ ).

**Palabras Clave:** hidroxicantrinita, hidroxisodalita, difracción de rayos-X con muestra policristalina, zeolita NaP 1, analcima.

#### Abstract

We propose synthesizing zeolite materials in an isothermal hydrothermal reactive system (140 °C) with NaOH from kaolin as an aluminosilicate source. This notion is based on the assumption that silica's permineralization during the formation of silicate fossils stabilizes intermediate zeolite-type phases. Within a reaction time range of 7 to 9 hours, different phase mixtures of hydroxycancrinite, hydroxysodalite, NaP 1 zeolite, and analcime occur. The characterization study of these mixtures has been conducted through Powder X-ray Diffraction, and it serves as a valuable tool for identifying intricate mixtures of sodium zeolite structures by providing tables  $(hkl)/d_{hkl}$  for each phase. The phase transition from hydroxysodalite to hydroxycancrinite has been identified for the first time at an isothermal condition without a carbonate component, and the chiral spatial symmetry group  $P4_332$  ( $P4_132$ ) for hydroxysodalite is suggested as a novel result.

**Keywords:** hydroxycancrinite, hydroxysodalite, powder X-ray diffraction, zeolite NaP 1, analcime.

#### 1. Introducción

El rasgo fundamental que caracteriza los materiales zeolíticos radica en su estructura tridimensional abierta con canales y nanocavidades que contienen moléculas de agua y iones de compensación de carga  $-\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{NO}_3)^-$ ,  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{OH})^-$ ...-, y que interactúan

débilmente con el armazón aluminosilicatado de tetraedros  $\text{TO}_4$  (donde T es normalmente Si o Al), o también llamados PBUs (*Primary Building Units*, por sus siglas en inglés). Estos grupos tetraédricos  $(\text{SiO}_4)^4-$  y  $(\text{AlO}_4)^5-$  forman un arreglo espacial compartiendo oxígenos con tetraedros adyacentes, resultando en unidades estructurales como anillos sencillos y dobles, o poliedros (unidades no quirales de complejidad variable, hasta 16 átomos T). Estas últimas

\*Autor para la correspondencia: mariusr@uaeh.edu.mx

**Correo electrónico:** ro381888@uaeh.edu.mx (Erick Abiel Benítez Rodríguez), esquivel@uaeh.edu.mx (Carlos Esquivel Macías), fsanchez@uaeh.edu.mx (Félix Sánchez de Jesús), abolarin@uaeh.edu.mx (Ana María Bolarín Miró), jcuarez@uaeh.edu.mx (Julio Cesar Juárez Tapia), mariusr@uaeh.edu.mx (Màrius Ramírez Cardona).

**Historial del manuscrito:** recibido el 13/11/2023, última versión-revisada recibida el 09/03/2024, aceptado el 02/04/2024, en línea (postprint) desde el 05/04/2024, publicado el DD/MM/AAAA. **DOI:** <https://doi.org/10.29057/icbi.v12i24.12071>



también son conocidas como SBUs (*Secondary Building Units*) y, a su vez, el arreglo particular de las mismas contiene los canales y cavidades mencionadas derivando en los armazones que configuran los diversos tipos de zeolitas que se conocen (Moshohoe, Nadiye-Tabbiruka y Obuseng, 2017).

En la síntesis de zeolitas, la fuente habitual de sílice y alúmina son geles a los que normalmente se les somete a un tratamiento hidrotermal, con control térmico y presión autógena (e.g., Cordeiro *et al.*, 2020; Liu, Xu y Navrotsky, 2005; Wang *et al.*, 2021). Estos precursores artificiales son caros y en la última década son numerosos los trabajos que apuestan por fuentes naturales o de desechos que reducen el costo, al mismo tiempo que dan una salida sustentable a subproductos o remanentes de procesos industriales o mineros. Por ejemplo, se obtienen zeolitas a partir de la reacción hidrotermal en soluciones alcalinas de cenizas volátiles (Cardoso *et al.*, 2015; Koshlak, 2023; Mainganye, Ojumu y Petrik, 2013; Valdivia, 2022). Sin embargo, la fuente natural más relevante de aluminosilicato en la síntesis de zeolitas la representan minerales de la subclase de los filosilicatos y, dentro de ella, sobre todo, la caolinita (e.g., Abubakar, Yahaya y Lamayi, 2023; Pereira *et al.*, 2018; Sazali y Harun, 2022); su importancia como precursora radica en su alta reactividad en un medio alcalino y su total amorfización a 650 °C.

En el marco de la investigación de nuestro grupo relacionada con la obtención del feldespatoide (Goryainov *et al.*, 2021; Shendrik *et al.*, 2021) carbonatado –i.e., la posición aniónica, X, está normalmente ocupada por el grupo  $(\text{CO}_3)^{2-}$ – con estructura zeolítica cancrinita (CAN)  $-\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con una nanocavidad estructural del armazón,  $\epsilon$ -cage, ocupada por “clusters”  $[\text{Na} \cdot (\text{H}_2\text{O})]^+$ ; Hassan, Antao y Parise, 2006–, planteamos el estudio de las mejores condiciones experimentales para sintetizarla mediante el método hidrotermal en solución alcalina, utilizando como precursor un caolín comercial en el que la fase mayoritaria es la caolinita. En este sentido se intenta hacer la síntesis sin necesidad de amorfizar la caolinita de partida, proceso previo que implica altas temperaturas (superiores a los 600 °C) y, por tanto, una alta demanda energética.

El establecimiento de la cancrinita como producto esperado de la síntesis se debe a que es un mineral susceptible de cristalizar durante los procesos de permineralización o reemplazamiento inducidos por sílice. Se extrapola el estudio de la síntesis de zeolitas a procesos naturales de diagénesis (Ishijara y Ohfuji, 2023; Mysliveček *et al.*, 2023; Chauviré *et al.*, 2020) en los cuales la sílice hidrotermal y los aluminosilicatos de partida determinan la preservación de estructuras de origen orgánico. Aunque el encuadre general del presente trabajo en el ámbito de la permineralización se aleja, *a priori*, de las frecuentes investigaciones sobre materiales zeolíticos aplicados a la química sustentable (Li, Li y Yu, 2017; Tiwari *et al.*, 2023), es pertinente anotar que las técnicas son similares en ambos tipos de investigación (i.e., química verde vs. diagénesis experimental). Al margen de dar solución, por ejemplo, a impactos medioambientales (e.g., adsorción de contaminantes: Irannajad y Kamran Haghghi, 2021; Pérez-Botella, Valencia y Rey, 2022; Rios, Williams y Roberts, 2008; Smiljanić *et al.*, 2020), estos

estudios pueden ayudar a comprender la formación de las primeras formas de vida fosilizadas en la Tierra primitiva (durante el *supereón* precámbrico; Spitzer, 2023).

El objetivo del presente trabajo es el análisis de fases zeolíticas que se obtienen a partir del tratamiento hidrotermal del caolín, utilizando datos difractométricos de baja resolución. Este análisis está enmarcado en un rango de tiempo de reacción limitado entre las 7 y las 9 horas, a 140 °C. La importancia del trabajo reside asimismo en el uso de experimentos rápidos de difracción de rayos-X en muestra policristalina (PXRD) de mezclas complejas, con la intención de establecer una metodología concisa para la identificación de fases zeolíticas a partir de la indexación y elucidación de los parámetros de celda unidad.

## 2. Metodología

El caolín utilizado en este trabajo como material base de la síntesis hidrotermal de zeolitas está mayoritariamente compuesto por caolinita –arcilla con unidades de repetición en capas TO, triclínica *P1* y de fórmula ideal  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – y cristobalita (polimorfo tetragonal de  $\text{SiO}_2$ ); también presenta minerales minoritarios como el cuarzo, la pirofilita –filosilicato monoclinico de capas TOT,  $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ – y trazas de ulvoespinela (óxido de hierro y titanio, cúbico). No se descarta la presencia de material amorfo o de ópalo-C. Un gramo de este caolín es introducido en una cámara de PTFE junto a 30 mL de solución hidrotermal de NaOH 3M (pureza: 97% w/w), dentro del reactor hidrotermal de acero inoxidable. El sistema es calentado y estabilizado a 140 °C, obteniendo cada una de las 5 muestras en experimentos a 7, 7.5, 8, 8.5 y 9 horas. Posteriormente, los reactores fueron enfriados introduciéndolos en un recipiente con agua a 16 °C. El material obtenido fue filtrado y secado durante 24 horas en un horno, a 80 °C.

Los difractogramas de las 5 muestras expuestas a diferentes tiempos de reacción hidrotermal fueron obtenidos con un equipo Rigaku Dmax-2100 operando a 40 kV y 30 mA utilizando como fuente de rayos-X un ánodo de cobalto ( $\text{Co } \alpha_1, \alpha_2, \lambda_1 = 1.78901, \lambda_2 = 1.79290 \text{ \AA}$ ). Se utilizaron dos *slits* de divergencia de 1.0 mm en el haz primario como sistema de colimación. Los experimentos se hicieron en geometría parafocal de Bragg-Brentano en configuración  $\theta/2\theta$ , con un detector puntual de centelleo. Cada una de las muestras pulverizadas se puso en un portamuestras de vidrio y fueron compactadas cuidadosamente para evitar probable orientación preferencial. El rango de ángulos  $2\theta$  abarcado en los experimentos es de 5–55°  $2\theta$ , con un rango de paso de 0.02° y un tiempo total de 15 min. Los experimentos rápidos permiten simular un escenario frecuente en procesos de control composicional a escala industrial: los difractogramas se obtienen en una serie de experimentos para un conjunto de muestras en un tiempo limitado. No se debe olvidar que las mezclas zeolíticas se producen en grandes cantidades y son el producto final comercializable (e.g., fertilizantes minerales y geomembranas). Representan así, experimentos en los que el ruido estadístico derivado de los errores aleatorios en la detección de intensidades difractadas, es alto.

Se plantea el procesamiento de los difractogramas mediante un procedimiento numérico de suavizado (i.e., *smoothing*) en el que se mejora el aspecto del difractograma

con la teórica supresión del ruido estadístico. Aunque no es un procedimiento recomendable para ulteriores refinamientos de perfil o de Rietveld, el objetivo del presente trabajo, basado en la selección de picos de difracción para el análisis de fases utilizando difractogramas de baja resolución, requiere el suavizado. El método de suavizado empleado consiste en promediar intensidades entre el punto suavizado y los colindantes mediante diferentes pesos de influencia (cuanto más lejos estén los puntos del punto central o suavizado, menor es su influencia en el promedio):

$$Y_0^{\text{suavizado}} = \frac{w_2 Y_{-2} + w_1 Y_{-1} + w_0 Y_0 + w_1 Y_1 + w_2 Y_2}{2w_2 + 2w_1 + w_0} \quad (1)$$

La influencia lineal puede estar representada por valores de pesado como  $w_2=0.25$ ,  $w_1=0.5$  y  $w_0=1$ . En nuestro caso, seleccionamos un modelo de distribución de pesados no lineales, siguiendo una función gaussiana, donde el llamado ancho gaussiano es equivalente a la mitad de un valor aproximado de FWHM de los picos del difractograma; seleccionamos un valor de ancho gaussiano para el suavizado de 0.3. Es una manera de controlar el suavizado teniendo en cuenta un parámetro de perfil inicial, el FWHM. El ancho gaussiano es a su vez un parámetro de control del nivel de suavizado ya que determina el número de puntos con los que promediar la intensidad.

En el análisis de fases se siguieron dos estrategias. Por un lado, aquellas fases que se identifican mediante una comparación efectiva con las posiciones de Bragg establecidas en un archivo JCPDS PDF, son sometidas al refinamiento de parámetros de celda usando la indexación ( $hkl$ ) de los picos bien resueltos en el difractograma suavizado. En este caso, se acepta en principio, el grupo de simetría espacial que establezca el fichero. En caso de no conocerse, se procede al estudio de condiciones de extinciones sistemáticas para proponer uno.

Por otro lado, si los archivos JCPDS PDF no muestran coincidencias de posiciones de Bragg con los difractogramas experimentales, se procede a aplicar un método de indexación *Ab Initio* automatizado, buscando soluciones de celda unidad en un sistema cristalino concreto mediante la variación de los parámetros de celda por el método de dicotomía y sucesivos aumentos de  $400 \text{ \AA}^3$  del volumen de la celda unidad; para cada una de las soluciones, se asignan ( $hkl$ ) a cada uno de los picos observados de partida (Boutlif y Louër, 1991) como paso previo a la asignación de un grupo de simetría espacial. Es importante mencionar que la validez de las soluciones de indexación se cuantifica a partir de “figuras de mérito” o FOM (i.e., *Figures of Merit*, en inglés), que son expresiones que incluyen las diferencias observadas y calculadas de variables difractométricas (e.g., ángulos  $2\theta$ ,  $d_{hkl}$  o  $Q_{hkl}$ ). Las dos más utilizadas en estos procedimientos son  $F_N$  (Smith y Snyder, 1979) y  $M_N$  (De Wolff, 1968):

$$F_N = \frac{N^2}{N_{\text{pos}} \sum_{i=1}^N |2\theta_i^{\text{obs}} - 2\theta_i^{\text{calc}}|} \quad (2)$$

Donde  $N$  es el número de posiciones de Bragg observadas y  $N_{\text{pos}}$  es el número de reflexiones de Bragg independientes que pueden existir para un sistema cristalino analizado hasta el correspondiente  $N$  máximo observado. Normalmente, junto al valor de la FOM  $F_N$ , se adjunta, entre paréntesis, el valor

promedio de las diferencias en  $2\theta$  y el  $N_{\text{pos}}$ : valor( $\frac{|\Delta 2\theta|}{N_{\text{pos}}}$ ).

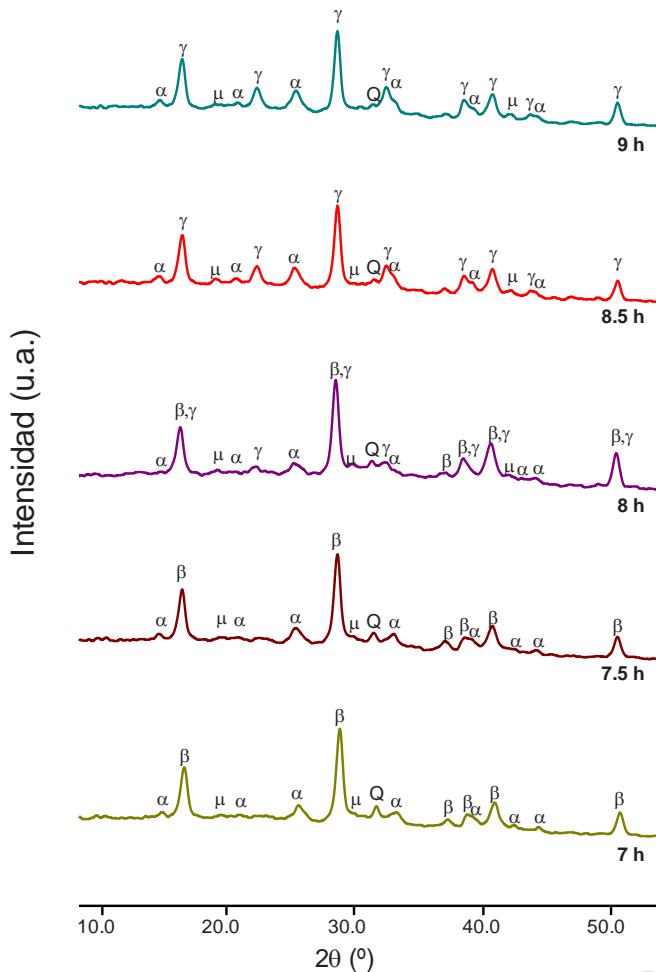
$$M_N = \frac{NQ_N}{2N_{\text{pos}} \sum_{i=1}^N |Q_i^{\text{obs}} - Q_i^{\text{calc}}|} \quad (3)$$

En esta ecuación,  $N$  y  $N_{\text{pos}}$  tienen el mismo significado que en la ecuación 2.  $Q$  es el cuadrado del espaciado en la red recíproca –i.e.,  $Q=(d_{hkl}^*)^2=(1/d_{hkl})^2$ –. Es de rigor anotar que esta FOM (también llamada de “De Wolff”) fue formulada originalmente para  $N=20$  y, de hecho, su manera de nombrarla más habitual es como la “figura de mérito”  $M_{20}$ . La ecuación 3 es una forma generalizada de computar este índice de fiabilidad para cualquier valor de  $N$ , tanto superior como inferior a 20. En el caso de los difractogramas presentados, el solapamiento de picos de distintas fases así como la baja resolución del difractograma, el posterior suavizado y las simetrías cúbicas, tetragonales y hexagonales de las fases zeolíticas, conllevan la estimación de  $M_N$  a partir de un  $N$  bajo.

Tanto la estrategia de asignación de tripletes ( $hkl$ ) en función de la información que aportan los archivos PDF, como en el procedimiento de la indexación *Ab Initio* automatizada, vienen seguidos de un proceso de refinamiento de los parámetros de celda en el que se añaden picos indexados de ángulos altos u otros de ángulos  $2\theta$  intermedios que no se habían considerado inicialmente. Esto se desarrolla mediante el método de mínimos cuadrados considerando los valores de parámetros de celda iniciales y asignando a las nuevas posiciones  $2\theta$ , los tripletes ( $hkl$ ) correspondientes y compatibles con un grupo de simetría espacial. Para ello, se utiliza el programa CELREF, en el que también se determina la variación del 0 experimental o por desplazamiento de la muestra, variable especialmente crítica para soluciones cúbicas de celda unidad. Independientemente de las indeterminaciones en la selección gráfica de los valores de  $2\theta$  a partir de los difractogramas “suavizados”, el proceso de refinamiento de parámetro/s de celda se hace con el método lineal de mínimos cuadrados sin pesado (i.e. no se marca la indeterminación de las posiciones de Bragg), corriendo el riesgo (sobre todo para un número bajo de picos indexados) de obtener valores de parámetros de celda con incertidumbres  $\sigma(\text{\AA})$  anómalamente bajas. En este sentido, se menciona que los valores introducidos en el programa son de  $2\theta$  con precisiones de  $10^{-3}$ .

### 3. Resultados y discusión

La figura 1 representa la evolución de la composición zeolítica de las muestras en función del tiempo de reacción. Es una guía gráfica que esquematiza la evolución del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  en función del tiempo en que las muestras de caolín han sido sometidas a un tratamiento hidrotermal isotérmico (i.e.,  $T=140 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Una primera inspección denota la asignación de los cuatro picos más intensos a la fase hidroxisodalita (SOD, etiqueta  $\beta$  en la figura), a hidroxicanrinita (CAN,  $\gamma$ ), o a ambas a la vez: picos en  $2\theta \approx 16.3, 28.3, 40.3$  y  $50.0^\circ$ . Con el difractograma que representa el tiempo de reacción de 8 h (tiempo intermedio), estos cuatro picos son asignados a ambas fases.



**Figura 1:** difractogramas obtenidos de muestras con diferentes tiempos de reacción.  $\alpha$ : NaP 1 (GIS);  $\beta$ : hidroxisodalita (SOD);  $\gamma$ : hidroxicantrinita (CAN);  $\mu$ : analcima; Q: cuarzo.

El gráfico muestra la transición de fase de hidroxisodalita a hidroxicantrinita. En este sentido, debemos anotar que ambas fases hidratadas son polimorfos de fórmula ideal  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . La coincidencia de sus espaciados reticulares de más intensidad dificulta la indexación, tal y como se verá más adelante. En la figura, se indica que para los tiempos de 7 y 7.5 h, cristaliza la hidroxisodalita y, para 8.5 y 9 h, la cancrinita. Es evidente la ocurrencia de la hidroxicantrinita gracias al pico monofásico en  $2\theta \approx 22.1$   $-(101)$  según indexación en el sistema hexagonal–; el mismo no aparece en los tiempos de reacción de 7 y 7.5 h. Por otro lado, las fases indicadas con las letras griegas  $\alpha$  y  $\mu$  corresponden a una fase topológicamente GIS y a la analcima, respectivamente, y representan fases minoritarias en relación con la hidroxisodalita e hidroxicantrinita. Ambas están presentes en los cinco difractogramas. El cuarzo (Q en la figura 1) proviene del material caolinítico de partida y disminuye progresivamente con el tiempo de reacción.

La fórmula estructural normalmente aceptada y usada asociada a las sodalitas es  $\text{M}_8[\text{AlSiO}_4]_6 \text{X}_2$ ; en ella, junto al esqueleto aluminosilicatado tetraédrico, se indica el sitio catiónico aceptor M, que puede estar ocupado por  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ... (ordenados de menor a mayor número atómico), así como las posiciones teóricamente aniónicas  $-\text{X}-$  o donadoras, habitualmente

ocupadas por  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  y  $\text{OH}^-$ . Todos estos iones mencionados son componentes localizados fuera del andamiaje tectosilicatado. En términos mineralógicos o de muestras naturales, la sodalita es reconocida químicamente como la fase que mayoritariamente contiene cloro en la posición X. La sodalita básica (Hassan y Grundy, 1983) o hidroxisodalita se define químicamente por la sustitución mayoritaria o total del ion  $\text{Cl}^-$  de las cavidades estructurales (i.e., *extraframework*) de la sodalita por el grupo  $(\text{OH})^-$ ; ambas fases minerales (sodalita e hidroxisodalita) son isotípicas (i.e., mismo grupo de simetría espacial y disposición de átomos sin desviaciones geométricas o paramétricas relevantes) según el grupo espacial  $P\bar{4}3n$  ( $Z=1$ ).

El término “básica” también hace referencia al carácter zeolítico del tipo estructural mediante la presencia de moléculas de agua en su estructura. Mayoritariamente, el prefijo hidroxí- se utiliza en el contexto de sodalitas con  $\text{OH}^-$ , y la presencia de más o menos moléculas de agua estructural o zeolítica se expresa con el término o el prefijo hidro- (Felsche y Luger, 1986). Ni en el caso de la fase hidrolizada ni en el de otras sustituciones aniónicas en las cavidades zeolíticas, la tipología de andamiaje en la familia de las sodalitas deja de ser SOD. Otros trabajos asocian el nombre hidroxisodalita a la fase deshidratada que incluye en su formulación los grupos  $(\text{OH})^-$  (Luger, Felsche y Fischer, 1987), o “sodalita anhidra” a fases SOD sin grupos  $\text{OH}^-$  ni  $\text{H}_2\text{O}$  (Felsche, Luger y Baerlocher, 1986).

Las fases tipo zeolíticas con andamiaje SOD son las más numerosas dentro de la clasificación topológica de las zeolitas y presentan hasta 27 diferentes grupos de simetría espacial. El tipo de grupo más frecuente es el  $P\bar{4}3n$  y su aristotipo es el  $Pm\bar{3}m$ . La identificación de este tipo de fases en los difractogramas obtenidos se hizo a partir de dos archivos PDF: 32-0476 ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ,  $P\bar{4}3n$ ,  $a=8.8784 \text{ \AA}$ ,  $Z=1$ ) y 31-1271 –propiamente hidroxisodalita con el reporte de la fórmula química unidad  $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$  y  $Z=1$ , dada aquí en su expresión compacta–. En este último caso, en el archivo solo se menciona que cristaliza en el sistema cúbico ( $a=8.98 \text{ \AA}$ ) pero sin asignar un tipo de grupo espacial. Curiosamente, y a pesar de esta indeterminación, es la ficha escogida en la mayoría de trabajos donde se reporta, mediante PXRD, la sodalita hidratada e hidrolizada (e.g., Li et al., 2017; Xiao et al., 2015; Bertolini et al., 2014; Izidoro et al., 2012; Jha, Kameshima y Okada, 2003).

Los difractogramas muestran picos de ambas fases (i.e., archivos PDF 32-0476 y 31-1271) y procedimos a la indexación mediante el algoritmo de dicotomía (Boulton y Louër, 1991) para encontrar posibles soluciones cúbicas a partir de la integración de varias posiciones de Bragg de una u otra fase. En este caso, el procedimiento parte de la hipótesis que un conjunto de picos pertenece a una sola fase SOD y no a dos. La tabla 1 muestra el resultado de la indexación de estos picos para las tres muestras (de 7, 7.5 y 8 h) donde la hidroxisodalita es detectada, confirmando una solución fiable de una nueva fase con armazón SOD. A partir de las condiciones de extinciones sistemáticas, proponemos el grupo espacial  $P4_132$  en vez del habitual  $P\bar{4}3n$  de las sodalitas. El primero es un grupo enantiomórfico con el  $P4_132$  (i.e., grupos quirales) y, hasta donde llega nuestro conocimiento, representaría el primer reporte de zeolita de grupo quiral sintetizada a partir de una muestra natural de

caolín. El único reporte de zeolita cristalizada en el grupo  $P4_132$  es el de la zeolita sintética ITQ-37 (Sun *et al.*, 2009) que presenta un único sistema de canales giroidales y una densidad altamente baja del armazón tetraédrico; este está formado por átomos de silicio y germanio  $-10.3$  átomos tetraédricos por  $1000 \text{ \AA}^3$  y  $a=26.5126(3) \text{ \AA}$ . A pesar del solapamiento (i.e., *overlapping* en inglés), la condición de reflexión  $h00$ :  $h=4n$  es la que determinó tanto en el caso de la ITQ-37 como en nuestro caso, la selección del grupo cúbico quiral  $P4_132$ . Además, las posiciones de Bragg de la fase sin grupo asignado coinciden más con los experimentales. Esta situación, en principio, significa que los parámetros de celda experimentales son mucho más parecidos a los de esta última entrada de PDF (31-1271). La presencia de la reflexión (311) ( $2\theta_{\text{obs}} \approx 38.60^\circ$ ) vulnera la condición de reflexión  $hkk$ :  $h=2n$  del  $P\bar{4}3n$ . La detección de esta reflexión es la que propició la indexación a partir de las dos sodalitas y, por consiguiente, la propuesta del grupo  $P4_132$ . Posteriormente, durante el refinamiento de los parámetros de la celda unidad, se incorporó la reflexión (400) ( $2\theta_{\text{obs}} \approx 47.50^\circ$ ). Anotamos aquí que los valores de espaciado son reportados sin corrección  $\Delta\theta$  del cero (ni tampoco por correcciones de excentricidad en la geometría del experimento).

**Tabla 1:** valores observados de espaciado asignados a la hidroxisodalita de grupo quiral  $P4_132$ , a diferentes tiempos de reacción en solución hidrolizada, a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$(hkl)$	$d(hkl)_{\text{obs}}/\text{\AA}^a$			$I/I_o^c$
	7 h	7.5 h	8 h	
(110)	6.31	6.31	6.36	67
(210)	—	4.04	4.01	26
(211)	3.65	3.65	3.67	100
(220)	3.17	3.17	3.17	26
(310)	2.84	2.84	2.84	30
(311)	—	2.69	2.70	35
(222)	2.59	2.59	2.60	38
(321)	2.40	2.39	2.40	15
(400) <sup>b</sup>	2.22	2.23	2.22	3
(411)/(303)	2.11	2.11	2.11	27

<sup>a</sup> La longitud de onda utilizada en la conversión a espaciado es  $\lambda(\text{Co-K}\alpha 1) = 1.78901 \text{ \AA}$ .

<sup>b</sup> Reflexión introducida en el proceso de refinamiento de parámetros de la celda unidad.

<sup>c</sup> Promedio de intensidades relativas respecto al pico 100, (310), para la hidroxisodalita, de las reflexiones de difractogramas de tres tiempos de reacción.

Los resultados de la aplicación del método dicotómico para las reflexiones observadas de hidroxisodalita son compatibles con el grupo  $P4_132$  (véanse los resultados en la tabla 2), aunque se deben puntualizar dos aspectos importantes que dificultaron la corroboración ulterior del grupo quiral seleccionado: i) la intensidad de la reflexión (400) es muy baja y, ii) el nivel de solapamiento con reflexiones de otras fases es considerable (sobre todo con la fase CAN, tal como se mostraba arriba en la figura 1). El resultado del proceso final de refinamiento del parámetro de celda para la hidroxisodalita es:  $a=8.971(2)$ ,  $8.981(3)$  y  $8.993(2) \text{ \AA}$  para los difractogramas a 7, 7.5 y 8 h, respectivamente.

**Tabla 2:** resultados de parámetro de celda de la hidroxisodalita  $P4_132$  a partir de la indexación de los difractogramas con el método dicotómico (DICVOL).

	$a/\text{\AA}$	$N^a$	$M_N^b$	$F(n)^c$
7 h	8.972(6)	7	21.8	7.8(0.0472, 19)
7.5 h	8.975(8)	9	15.1	6.8(0.0696, 19)
8 h	8.983(5)	9	19.6	10.1(0.0468, 19)

<sup>a</sup> Número de reflexiones indexadas.

<sup>b</sup> De Wolff, 1968. Ecuación 3.

<sup>c</sup> Smith y Snyder, 1979. Ecuación 2.

Por otro lado, estimamos la identificación de picos, en todos los tiempos de reacción, de un análogo de la gismondina (Fischer, 1963) o de zeolitas tipo P (armazón topológico GIS, véase, e.g., Albert *et al.*, 1998). Específicamente, por la composición química inicial de nuestro producto y reactivos, es una zeolita NaP o zeolita P enriquecida en sodio. Las zeolitas P se asocian al grupo mineralógico de la phillipsite (grupo “Gismondina y especies relacionadas” en la clasificación de Dana, subgrupo 77.01.03, Gaines *et al.*, 1997, o también llamadas “análogas a la gismondina”). La relación del andamiaje tetraédrico de las zeolitas P y el mineral gismondina está establecida desde 1972 (Baerlocher y Meier, 1972) y, posteriormente, fases naturales de zeolitas con estructuras similares fueron incorporadas al grupo: a saber, amicita ( $\text{K}_4\text{Na}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , reportada en el grupo monoclinico de configuración de parámetros de celda no convencional  $I2$  por Alberti y Vezzalini, 1979), gobbinsita ( $(\text{Na}_2, \text{Ca})_2\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ , grupo  $Pmn2_1$  por Artioli y Foy, 1994– y garronita  $-\text{Na}_2\text{Ca}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_{20}\text{O}_{64} \cdot 27(\text{H}_2\text{O})$ ,  $I4_1/a$  por Artioli, 1992–. Son zeolitas que normalmente presentan una relación Si:Al aproximada de 1.7 (e.g., gobbinsita y garronita, por poner dos ejemplos de zeolitas naturales), marcando un predominio en el esqueleto tetraédrico del Si, aunque también se incluyen zeolitas P con una relación Si:Al igual a 1 (e.g., amicita o algunas resoluciones estructurales de la gismondina). La mayoría de las estructuras de zeolitas GIS han sido resueltas para grupos monoclinicos ( $P2/m$ ,  $P2_1/c$ –el de la propia gismondina–, e  $I2$ ), ortorrómbicos –e.g.,  $Pmn2_1$ ,  $Pnma$ ,  $Fdd2$ – o tetragonales –i.e., con el supergrupo mínimo  $I4_1/amd$ –. En general, el grupo de análogos a la gismondina presenta problemas en la resolución estructural derivados de pseudosimetrías y, a nivel más experimental, del maclado y tamaño pequeño de los cristales (Albert *et al.*, 1998). Dentro de las zeolitas P (sobre todo para aquellas deficientes en  $\text{SiO}_2$ ), las P 1 cristalizan en grupos tetragonales pseudocúbicos (Haakanson, Fálth y Hansen, 1990) y las P 2 en grupos ortorrómbicos pseudotetragonales (Hansen, Hakansson y Fálth, 1990). Esto conlleva una similitud de parámetros de celda que también dificulta la indexación y, por ende, la discriminación entre una fase u otra en el momento de proceder a la identificación de fases a partir de difractogramas de rayos-X con muestra polvo.

En una primera exploración, las reflexiones más intensas de la fase GIS se asemejan a las anotadas en el archivo 71-0962 (un tipo de zeolita P 1 con relación Si:Al igual a 1.7),  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , que indica el grupo de simetría espacial  $I\bar{4}$ , pseudocúbico ( $a=b=10.043 \text{ \AA} \approx c$ ). Análogamente a lo que mencionábamos arriba cuando indexábamos las reflexiones de la hidroxisodalita durante el proceso de indexación de la zeolita SOD, detectamos (para el caso de grupos del sistema tetragonal), en el difractograma, el plano



(004) que cumpliría la condición de reflexión 00*l*:  $l=4n$ , y nos indicaría la presencia del eje cuaternario helicoidal  $4_1$  en el grupo espacial. Así mismo, otra zeolita P 1 (JCPDS PDF 40-1464,  $\text{Na}_{3.6}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{12.4}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $a=b=9.9989$ ,  $c=10.0697$  Å,  $Z=1$ ; Håkansson, Fälth y Hansen, 1990) con el grupo de máxima simetría encontrado en estas zeolitas,  $I4_1/amd$ , es válida para indexar nuestras reflexiones y encontramos reflexiones (*hhl*) con la condición  $2h+l=4n$  (plano de deslizamiento *d*), que serían compatibles con este grupo. Ciertamente es que, tal como se indica en la figura 2 de relaciones grupo-subgrupo, una solución podría ser el grupo  $I4_1/a$ , vinculado con el supergrupo mínimo relacionado con el índice 2, manteniendo el mismo centrado de celda pero con un grupo puntual diferente ( $4/m$  vs.  $4/mmm$ ), pero el volumen y los parámetros de la estructura resuelta por Håkansson, Fälth y Hansen (1990) son más similares a los obtenidos en este trabajo, además de las condiciones de extinciones sistemáticas anotadas –i.e., plano *d*–. La garronita, por ejemplo, es la principal representante de ese grupo de simetría espacial ( $I4_1/a$ ) en las zeolitas naturales GIS (Schropfer y Joswig, 1997), y su estructura fue testada a nivel difractométrico para comparar picos calculados con los que aparecían en los difractogramas experimentales; se corroboró que no coincidían. La ocurrencia de la fase  $I4_1/a$  en los difractogramas experimentales fue descartada. Vale la pena mencionar que la garronita fue caracterizada en su localidad tipo como  $I4m2$  (Artioli, 1992); nótese que este grupo de simetría espacial es derivado del puntual  $4_2m$  y presenta la rotoinversión cuaternaria, dos propiedades de simetría que, a nuestro parecer, son difíciles de encontrar en las estructuras pseudocúbicas de las zeolitas P. Una simple inspección a las referencias incluidas en el Atlas of Zeolites Framework Types (Baerlocher, McCusker y Olson, 2007), para las estructuras asociadas al armazón estructural GIS, indica la escasa presencia de grupos de simetría espacial derivados de  $4_2m$ , y solo una corresponde a una zeolita enriquecida en Na, la garronita sódica que, además, mencionábamos arriba que también ha sido reportada con el grupo  $I4_1/a$  (Schropfer y Joswig, 1997).

**Tabla 3:** indexación para la fase GIS o zeolita NaP del grupo  $I4_1/amd$ , a diferentes tiempos de reacción hidrotérmica,  $T=140$  °C.

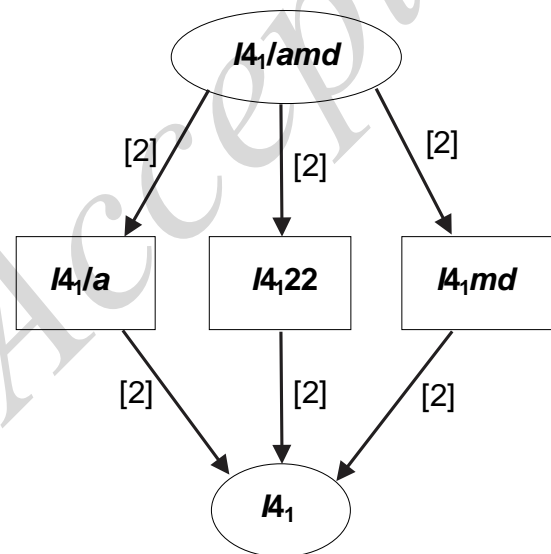
(hkl)	$d(hkl)_{\text{obs}}/\text{Å}^a$					$I/I_o^b$
	7 h	7.5 h	8 h	8.5 h	9 h	
(011)	7.10	7.11	7.14	7.14	7.10	82
(020)	5.02	5.02	5.04	5.04	5.01	77
(121)	4.10	4.10	4.12	4.11	4.12	100
(031)	3.18	3.18	3.19	3.18	3.17	82
(222)	—	2.90	—	2.90	2.91	47
(123)	2.68	2.69	—	2.70	—	66
(004)	2.51	—	2.53	2.51	2.51	48
(141)	2.37	—	2.38	2.38	2.40	46
(332)	—	2.14	—	—	—	34
(224)	—	2.05	2.06	2.06	2.08	24
(314)	1.97	—	—	—	—	23

<sup>a</sup> La longitud de onda utilizada en la conversión a espaciado es  $\lambda(\text{Co-K}\alpha 1) = 1.78901$  Å.

<sup>b</sup> Promedio de valores de intensidades relativas respecto al pico 100, (121), para la fase NaP 1, en cinco tiempos de reacción.

Los resultados de indexación (tabla 3) de la fase NaP 1 encontrada son compatibles con el grupo de máxima simetría  $I4_1/amd$  y, atendiendo a la flexibilidad del esqueleto

tetraédrico del armazón GIS en función de la composición catiónica de átomos de Na y moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (Albert *et al.*, 1998), es un ejemplo claro de zeolita P con deficiencia en átomos de Si (i.e., relación Si:Al muy cercana a 1): fórmula ideal  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , aproximadamente. Los espaciados reportados suman un número total de 11, aunque algunos de ellos no son observados en todos los difractogramas para diferentes tiempos de reacción (tabla 3). El subsecuente refinamiento de valores de parámetros de celda unidad por mínimos cuadrados arroja los siguientes:  $a=b= 10.047(5)$ ,  $10.047(3)$ ,  $10.084(6)$ ,  $10.134(3)$  y  $9.991(2)$  Å,  $c= 10.037(4)$ ,  $10.058(2)$ ,  $10.119(7)$ ,  $10.152(7)$  y  $10.038(2)$  Å –ambos grupos de valores ordenados según el tiempo de reacción: 7, 7.5, 8, 8.5 y 9 h–. Estos resultados corroboran que la fase GIS encontrada es una zeolita NaP 1, isotípica respecto a la reportada por Håkansson, Fälth y Hansen (1990), JCPDS PDF 40-1464, de grupo espacial  $I4_1/amd$ .



**Figura 2:** gráfico de relación grupo-subgrupos máximos a partir del aristotipo  $I4_1/amd$  para el grupo de fases P 1 de las zeolitas GIS. Entre corchetes se indica el índice de la transformación, computado a partir de la relación del número de átomos en una celda convencional.

La cancrinita “básica” o hidroxicancrinita –de fórmula ideal  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – es un polimorfo de la hidroxisodalita (Hassan y Groundy, 1991) que cristaliza en el tipo de grupo espacial  $P6_3$ , y que identificamos en los dos difractogramas de las muestras expuestas a más tiempo de reacción en la solución hidrotérmica (i.e., 8.5 y 9 h). A 8 h empieza a aparecer, aunque la mayoría de sus picos principales coinciden (o se solapan) con los de la hidroxicancrinita.

Es otra de las fases zeolíticas con la que se ha podido aplicar el método dicotómico (DICVOL, tabla 4) para la indexación inicial de picos y posterior confirmación o corroboración del grupo espacial a partir de la condición de extinción sistemática 00*l*:  $l=2n$  y el archivo PDF 31-1272. Aunque estamos mencionando que la fase con armazón tetraédrico CAN para tres de los difractogramas está representada por la hidroxicancrinita  $P6_3$ , vale la pena anotar que la identificación de esta fase se hizo previa comparación con otros minerales del grupo de la cancrinita (grupo 76.02.05 en la clasificación de Dana; Gaines *et al.*, 1997). Los miembros mineralógicos del grupo que cristalizan en

tipos de grupos espaciales con el eje helicoidal senario  $6_3$  son una mayoría y van desde la propia cancrinita  $P6_3$  (Hassan, Antao y Parise, 2006) a aquellos del grupo de máxima simetría  $P6_3/mmc$  (de la holohedría  $6/m\ 2/m\ 2/m$  o  $6/mmm$ ) como la sacrofanita (Ballirano, 2018). La figura 4 muestra el diagrama con las relaciones grupo-subgrupo –G:H, donde G representa el grupo  $P6_3/mmc$  y H el subgrupo  $P6_3$ – tipo t, *translationgleisiche*,  $i_1=4$ ; en esa figura, se representan tres cadenas de máximos subgrupos, con tres subgrupos intermedios. Todos los tipos de grupos espaciales están representados en el grupo de la cancrinita, y todas esas fases fueron contrastadas con las reflexiones de Bragg que asociamos finalmente a la hidroxicancrinita.

**Tabla 4:** resultados de parámetro de celda de la hidroxicancrinita  $P6_3$  a partir de la indexación de los difractogramas con el método de dicotomía (DICVOL).

	$a=b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$N^a$	$M_N^b$	$F(n)^c$
8 h	12.67(1)	5.19(1)	9	10.8	5.3(0.0584, 29)
8.5 h	12.66(1)	5.180(7)	9	16.8	7.6(0.0409, 29)
9 h	12.66(1)	5.181(8)	9	17.9	7.8(0.0398, 29)

<sup>a</sup> Número de reflexiones indexadas.

<sup>b</sup> De Wolff, 1968. Ecuación 3.

<sup>c</sup> Smith y Snyder, 1979. Ecuación 2.

La tabla 5 presenta la indexación de las reflexiones observadas de la hidroxicancrinita  $P6_3$ , para los tiempos de reacción 8 (coexistiendo con la sodalita), 8.5 y 9 h (en ambos tiempos, sin sodalita identificable en el difractograma).

**Tabla 5:** indexación para la fase CAN o hidroxicancrinita del grupo  $P6_3$ , a diferentes tiempos de reacción en solución hidrotermal,  $T=140\text{ °C}$ .

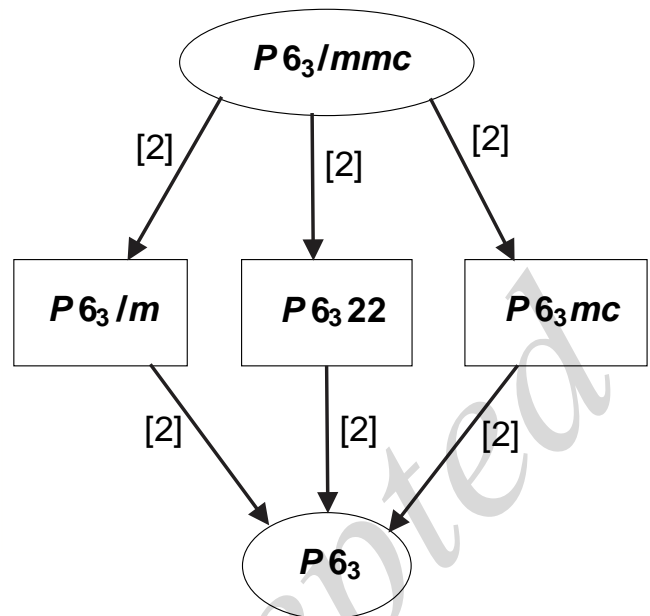
$(hkl)$	$d(hkl)_{\text{obs}}/\text{Å}^a$			$I/I_0^c$
	8 h	8.5 h	9 h	
(110)	6.32	6.30	6.31	70
(200) <sup>b</sup>	5.40	5.46	5.47	37
(101)	4.68	4.67	4.66	38
(210) <sup>b</sup>	4.14	4.13	4.13	18
(300)	3.67	3.65	3.65	100
(211)	3.24	3.24	3.24	39
(310) <sup>b</sup>	3.05	3.04	3.04	25
(400)	2.74	2.74	2.74	34
(311)	2.62	2.63	2.63	31
(002)	2.60	2.59	2.59	19
(401)	2.42	2.42	2.42	18
(202) <sup>b</sup>	—	2.33	2.33	25
(321) <sup>b</sup>	2.27	2.27	2.27	23
(330)	2.12	2.11	2.11	14

<sup>a</sup> La longitud de onda utilizada en la conversión a espaciado es  $\lambda(\text{Co-K}\alpha_1) = 1.78901\text{ Å}$ .

<sup>b</sup> Reflexiones introducidas durante el proceso de refinamiento de parámetros de celda por mínimos cuadrados.

<sup>c</sup> Promedio de valores de intensidades relativas respecto al “pico 100”, (300), para la fase CAN hidroxicancrinita, en tres tiempos de reacción.

El resultado del refinamiento de parámetros de celda unidad para la hidroxicancrinita es:  $a=b=12.71(9)$ ,  $12.71(4)$  y  $12.67(3)\text{ Å}$ ;  $c=5.161(2)$ ,  $5.184(7)$  y  $5.193(3)\text{ Å}$ . Ambos conjuntos de valores se ordenan según el tiempo de reacción: 8, 8.5 y 9 h.



**Figura 4:** relaciones grupo-subgrupo entre el grupo  $P6_3/mmc$  y el subgrupo  $P6_3$  de la hidroxicancrinita, para un índice total  $i=i_1=4$  y tres cadenas de subgrupos máximos. Entre corchetes se indica el índice de la relación grupo-subgrupo.

La analcima es otra de las zeolitas con preponderancia composicional sódica que aparece en los cinco tiempos de reacción, un comportamiento equivalente al de la zeolita tipo GIS (NaP 1). La fórmula ideal de la analcima es  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aunque por su variabilidad composicional, la International Zeolite Association (i.e., Baerlocher y McCusker, s.f.) recomienda formularla así:  $\text{Na}_{16-x}(\text{H}_2\text{O})_{16+x}[\text{Al}_{16-x}\text{Si}_{32+x}\text{O}_{96}]$  con  $-3.4 < x < +4.3$ . Estos cambios en la composición sódica y del átomo T es lo que origina asimismo el reporte de su estructura como cúbica ( $Ia\bar{3}d$ ; Gatta, Nestola y Ballaran, 2006), tetragonal ( $I4_1/acd$ ; Mazzi y Galli, 1978; Cruciani y Gualtieri, 1999), monoclinica ( $I2/a$ ; Pechar, 1988), triclínica ( $P\bar{1}$ , polimorfo de alta presión; Gatta, Nestola y Ballaran, 2006) o romboédrica ( $R\bar{3}$ ; Yokomori y Idaka, 1998), dependiendo del trabajo. Recalcamos aquí la similitud entre parámetros de celda reportados para los casos cúbico, tetragonal, ortorrómbico y monoclinico que indican relaciones paramétricas de celda unidad cúbicas o pseudocúbicas, a saber:  $a=13.7065\text{ Å}$  (cúbica, Gatta, Nestola y Ballaran, 2006);  $a=b=13.721\text{ Å}$  y  $c=13.735\text{ Å}$  (tetragonal, Mazzi y Galli, 1978);  $a=13.727$ ,  $b=13.714$  y  $c=13.740\text{ Å}$  (ortorrómbica, Mazzi y Galli, 1978);  $a=13.689$ ,  $b=13.676$ ,  $c=13.665\text{ Å}$  y  $\beta=90.38^\circ$  (monoclinica, Pechar, 1988). El único pico observable en los difractogramas que aún no fue indexado anteriormente, no atribuible a cualquiera de las fases anteriores, es el “pico 100” –i.e., expresión que indica el pico de mayor intensidad o 100% de intensidad relativa, para una fase concreta– (400), indexable para la solución cúbica o pseudocúbica: caso tetragonal (cuando el parámetro  $c$  se considere prácticamente equivalente a  $a$  y  $b$ ) u ortorrómbica (parámetros similares de  $a$ ,  $b$  y  $c$ ). Los valores de parámetro de celda (i.e.,  $a$ ) obtenidos para los tiempos de 7, 7.5, 8, 8.5 y 9 h para este caso son, respectivamente: 13.741, 13.715, 13.646, 13.708 y 13.713 Å. Debido a un único caso de indexación de pico, la indeterminación se manifiesta en la compatibilidad de grupos de simetría espacial, siendo los grupos  $I4_1/acd$  (tetragonal,

$a=b\approx c$ ),  $Ia\bar{3}d$  ( $a=b=c$ , cúbico) o  $Ibca$  ( $a\approx b\approx c$ , ortorrómbico) los propuestos para la analcima.

#### 4. Conclusiones

El estudio difractométrico de las diferentes muestras producto de diferentes tiempos de reacción a partir de caolín natural con NaOH a 140 °C propició la identificación de las transiciones de fase isotérmicas, 1) hidroxisoldalita (SOD) → hidroxicantrinita (CAN), y 2) zeolita NaP 1 (GIS) → analcima (ANA). Ambas transiciones se consideran, en este estudio, polimórficas con un control simétrico dominadas por ejes helicoidales senarios o cuaternarios en el centro de canales zeolíticos. En el primer caso, la transformación de simetría está caracterizado por el cambio de  $4_1$  a  $6_3$  en celdas primitivas, mientras que, en el segundo, se mantiene el eje  $4_1$  en los dos grupos de la misma clase simétrica ( $4/mmm$ ) y de red  $I$ . Solo en el primer caso, se observa la transición íntegra (de fase cúbica a hexagonal), evidenciándose la coexistencia entre SOD y CAN a un tiempo intermedio de 8 h.

Aunque la difracción de rayos-X fue realizada a condiciones de experimentación que conllevaron baja resolución en los resultados, la propuesta de las diferentes indexaciones para cada una de las cuatro fases zeolíticas, es una muy buena ayuda para la identificación de fases en muestras policristalinas complejas derivadas del caolín, material base en muchas investigaciones que usan el habitual método hidrotermal para la síntesis de zeolitas. Así mismo, este trabajo representa el punto de partida para ulteriores refinamientos de perfil (método LeBail o Pawley) o estructurales mediante el método de Rietveld, con su consiguiente cuantificación de fases.

La cristalización de hidroxicantrinita en el medio reactivo hidrotermal propuesto, abre la puerta a considerar este tipo de síntesis de zeolitas como simulaciones a escala laboratorio de procesos naturales de reemplazamiento mineral. La hidroxicantrinita ha sido estabilizada a partir de una fuente de aluminosilicato (caolín) y es un mineral que puede contener el ión carbonato en las cavidades *extraframework* de su estructura zeolítica que substituiría al grupo OH<sup>-</sup> de la zeolita. En este escenario, la fuente del ion carbonato es el mineral primario reemplazado hidrotermalmente: la calcita o polimorfos del Ca(CO<sub>3</sub>).

#### Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de CONAHCYT a través del proyecto número CF2019-39216 y a los responsables del laboratorio de Difracción de Rayos-X del CINVESTAV-Unidad Querétaro por la obtención de los difractogramas PXRD.

#### Referencias

- Abubakar, A., Yahaya, N. P., & Lamayi, W. D. (2023). Synthesis and Characterization of Zeolite A from Alkaline Kaolin using Conventional Hydro Thermal Synthesis Technique. *Nanochemistry Research*, 8(3), 190–196. <https://doi.org/10.22036/NCR.2023.03.004>
- Albert, B.R., Cheetham, A.K., Stuart, J.A., & Adams, C.J. (1998). Investigations on P zeolites: synthesis, characterization, and structure of highly crystalline low-silica NaP. *Microporous and Mesoporous Materials*, 21(1–3), 133–142. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(97\)00059-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(97)00059-0)
- Alberti A., & Vezzalini G. (1979). The crystal structure of amicitze, a zeolite. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 35(12), 2866–2869. <https://doi.org/10.1107/S0567740879010852>
- Artioli, G., & Foy, H. (1994). Gobbinsite from Magheramorne quarry, Northern Ireland. *Mineralogical Magazine*, 58, 615–620. <https://doi.org/10.1180/minmag.1994.058.393.10>
- Artioli, G. (1992). The crystal structure of garronite. *American Mineralogist*, 77(1–2), 189–196.
- Baerlocher, C. & McCusker, L.B. (s.f.). Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>
- Baerlocher, C., & Meier, W. M. (1972). The crystal structure of synthetic zeolite Na-P 1, an isotype of gismondine. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 135(1–6), 339–354. <https://doi.org/10.1524/zkri.1972.135.16.339>
- Baerlocher, C., McCusker, L. B., & Olson, D. H. (2007). *Atlas of zeolite framework types* (6<sup>a</sup> edición). Elsevier.
- Ballirano, P. (2018). The thermal behaviour of sacrofanite. *European Journal of Mineralogy*, 30(3), 507–514. <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2733>
- Bertolini, T. C., Izidoro, J. C., Magdalena, C. P., & Fungaro, D. A. (2013). Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto zeolites from coal fly and bottom ashes. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 5(3), 179–191. <https://doi.org/10.17807/orbital.v5i3.488>
- Boultif, A., & Louër, D. (1991). Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method. *Journal of Applied Crystallography*, 24(6), 987–993. <https://doi.org/10.1107/S0021889891006441>
- Cardoso, A. M., Horn, M. B., Ferret, L. S., Azevedo, C. M., & Pires, M. (2015). Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 287, 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.042>
- Chauviré, B., Houadria, M., Donini, A., Berger, B. T., Rondeau, B., Kritsky, G., & Lhuissier, P. (2020). Arthropod entombment in weathering-formed opal: new horizons for recording life in rocks. *Scientific Reports*, 10(1), 10575. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67412-9>
- Cordeiro, P. H., Enzweiler, H., Visioli, L. J., Zandonai, C. H., Pimenta, J. L. C. W., & Subtil, G. W. (2020). Design and Applications in Catalytic Processes of Zeolites Synthesized by the Hydrothermal Method. En F. La Porta & C. Taft, (Eds.), *Emerging Research in Science and Engineering Based on Advanced Experimental and Computational Strategies. Engineering Materials* (pp. 359–389). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-31403-3\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-030-31403-3_14)
- Cruciani, G., Gualtieri, A. (1999). Dehydration dynamics of analcime by in situ synchrotron powder diffraction. *American Mineralogist*, 84, 112–119. <https://doi.org/10.2138/am-1999-1-212>
- De Wolff, P. D. (1968). A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing. *Journal of Applied Crystallography*, 1(2), 108–113. <https://doi.org/10.1107/S002188986800508X>
- Felsche, J., & Luger, S. (1986). Structural Collapse or Expansion of the Hydro-Sodalite Series Na<sub>8</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O and Na<sub>6</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O Upon Dehydration. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 90(8), 731–736. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19860900822>
- Felsche, J., Luger, S., & Baerlocher, C. (1986). Crystal structures of the hydro-sodalite Na<sub>6</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>·8H<sub>2</sub>O and of the anhydrous sodalite Na<sub>6</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>. *Zeolites*, 6(5), 367–372. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(86\)90064-3](https://doi.org/10.1016/0144-2449(86)90064-3)
- Fischer, K.F. (1963). The crystal structure determination of the zeolite gismondine. CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. 48(5–6), 664–672.
- Gaines, R.V., Skinner, H.C., Foord, E.E., Mason, B., & Rosenzweig, A. (1997). *Dana's New Mineralogy*. (8<sup>a</sup> ed.). John Wiley & Sons.



- Gatta, G. D., Nestola, F., & Ballarín, T. B. (2006). Elastic behavior, phase transition, and pressure induced structural evolution of analcime. *American Mineralogist*, 91, 568–578. <https://doi.org/10.2138/am.2006.1994>
- Goryainov, S.V., Krylov, A.S., Likhacheva, A.Y., Borodina, U.O., & Vtyurin, A.N. (2021). Raman Study of Hydro-Cancrinite Compressed in an Aqueous Medium at High Pressures and Temperatures. *Bulletin of the Russian Academy of Science: Physics*, 85, 962–964. <https://doi.org/10.3103/S1062873821090112>
- Håkansson, U., Fälth, L., & Hansen, S. (1990). Structure of high-silica variety of zeolite Na-P. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 46(8), 1363–1364. <https://doi.org/10.1107/S0108270189013260>
- Hansen, S., Håkansson, U., & Fälth, L. (1990). Structure of synthetic zeolite Na-P2. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 46(8), 1361–1362. <https://doi.org/10.1107/S010827018901262X>
- Hassan, I., & Grundy, H. D. (1983). Structure of basic sodalite,  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 39(1), 3–5. <https://doi.org/10.1107/S0108270183003406>
- Hassan, I., & Grundy, H.D. (1991). The crystal structure of basic cancrinite, ideally  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Canadian Mineralogist*, 29, 377–383.
- Hassan, I., Antao, S. M., Parise, J. B. (2006). Cancrinite: crystal structure, phase transitions, and dehydration behavior with temperature. *American Mineralogist*, 91(7), 1117–1124. <https://doi.org/10.2138/am.2006.2013>
- Koshlak, H. (2023). Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash Using Alkaline Fusion and Its Applications in Removing Heavy Metals. *Materials*, 16(13), 4837. <https://doi.org/10.3390/ma16134837>
- Ishihara, A., & Ohfuji, H. (2023). Mineralogical study on zeolites in gastropod fossils in Miocene sediments in Minamisoma, Fukushima, Japan. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 118(1), 230327. <https://doi.org/10.2465/jmps.230327>
- Irannajad, M., & Kamran Haghighi, H. (2021). Removal of heavy metals from polluted solutions by zeolitic adsorbents: a review. *Environmental Processes*, 8, 7–35. <https://doi.org/10.1007/s40710-020-00476-x>
- Izidoro, J. D. C., Fungaro, D. A., dos Santos, F. S., & Wang, S. (2012). Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. *Fuel Processing Technology*, 97, 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.009>
- Jha, V. K., Kameshima, Y., & Okada, K. (2003). Phase Formation from Calcium Aluminosilicate Gels by Soft Hydrothermal Treatment. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 28(2), 397–400.
- Li, J., Xu, L., Sun, P., Zhai, P., Chen, X., Zhang, H., Zhang, Z., & Zhu, W. (2017). Novel application of red mud: Facile hydrothermal-thermal conversion synthesis of hierarchical porous  $\text{AlOOH}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  microspheres as adsorbents for dye removal. *Chemical Engineering Journal*, 321, 622–634. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.135>
- Li, Y., Li, L., & Yu, J. (2017). Applications of zeolites in sustainable chemistry. *Chem*, 3(6), 928–949. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.10.009>
- Liu, Q., Xu, H., & Navrotsky, A. (2005). Nitrate cancrinite: Synthesis, characterization, and determination of the enthalpy of formation. *Microporous and mesoporous materials*, 87(2), 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.008>
- Luger, S., Felsche, J., & Fischer, P. (1987). Structure of hydroxysodalite  $\text{Na}_8[\text{AlSi}_4\text{O}_{16}](\text{OH})_2$ , a powder neutron diffraction study at 8 K. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 43(1), 1–3. <https://doi.org/10.1107/S0108270187097233>
- Mainganye, D., Ojumu, T. V., & Petrik, L. (2013). Synthesis of zeolites Na-P1 from South African coal fly ash: effect of impeller design and agitation. *Materials*, 6(5), 2074–2089. <https://doi.org/10.3390/ma6052074>
- Martínez, C., & Corma, A. (2011). Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(13–14), 1558–1580. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.03.014>
- Mazzi, F., & Galli, E. (1978). Is each analcime different? *American Mineralogist*, 63(5–6), 448–460.
- Moshoeshe, M., Nadiye-Tabbiruka, M. S., & Obuseng, V. (2017). A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. *American Journal of Materials Science*, 7(5), 196–221. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20170705.12>
- Pechar, F. (1988). The crystal structure of natural monoclinic analcime ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). *Zeitschrift für Kristallographie*, 184, 63–69. <https://doi.org/10.1524/zkri.1988.184.14.63>
- Pereira, P., Breno, N., Nassar, E., Ciuffi, K., Vicente, M.A., Trujillano, R., Rives, V., Gil, A., Korili, S., & De Faria, E. (2018). Synthesis of Zeolite A from Metakaolin and Its Application in the Adsorption of Cationic Dyes. *Applied Sciences*, 8(4), 608. <https://doi.org/10.3390/app8040608>
- Pérez-Botella, E., Valencia, S., & Rey, F. (2022). Zeolites in adsorption processes: State of the art and future prospects. *Chemical Reviews*, 122(24), 17647–17695. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140>
- Rios, C. A., Williams, C. D., & Roberts, C. L. (2008). Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1–3), 23–35. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.123>
- Sazali, N., & Harun, Z. (2022). One Shot of the Hydrothermal Route for the Synthesis of Zeolite LTA Using Kaolin. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32(9), 3508–3520. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02369-y>
- Schrofer, L., & Joswig, W. (1997). Structure analyses of a partially dehydrated synthetic Ca-garronite under different T,  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$  conditions. *European Journal of Mineralogy*, 9(1), 53–66. <https://doi.org/10.1127/ejm/9/1/0053>
- Shendrik, R., Kaneva, E., Radomskaya, T., Sharygin, I., & Marfin, A. (2021). Relationships between the structural, vibrational, and optical properties of microporous cancrinite. *Crystals*, 11(3), 280. <https://doi.org/10.3390/cryst11030280>
- Smiljanić, D., de Gennaro, B., Izzo, F., Langella, A., Daković, A., Germinario, C., Rottinghaus, E., Spasojević, M., & Mercurio, M. (2020). Removal of emerging contaminants from water by zeolite-rich composites: A first approach aiming at diclofenac and ketoprofen. *Microporous and Mesoporous Materials*, 298, 110057. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110057>
- Smith, G. S., & Snyder, R. L. (1979). FN: A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing. *Journal of Applied Crystallography*, 12(1), 60–65. <https://doi.org/10.1107/S002188987901178X>
- Spitzer, J. (2023). Physicochemical origins of prokaryotic and eukaryotic organisms. *The Journal of Physiology*. <https://doi.org/10.1113/JP284428>
- Sun, J., Bonneau, C., Cantín, Á., Corma, A., Díaz-Cabanás, M. J., Moliner, M., Zhang, D., Li, M., Zou, X. (2009). The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite. *Nature*, 458(7242), 1154–1157. <https://doi.org/10.1038/nature07957>
- Tiwari, N., Chakraborty, S., Suar, M., Adhya, T. K., Tripathy, S. K., & Banerjee, S. (2023). Zeolites for environmental purposes. En D. A. Giannakoudakis, L. Meili & I. Anastopoulos (Eds.), *Novel Materials for Environmental Remediation Applications: Adsorption and Beyond* (pp. 99–119). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91894-7.00002-5>
- Valdivia, M. R. (2022). Síntesis hidrotermal de zeolitas a partir de ceniza volcánica mediante tratamiento alcalino y su potencial aplicación en la remoción de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . *Materia-Río De Janeiro*, 27(1), e13132. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620220001.1332>
- Xiao, M., Hu, X., Gong, Y., Gao, D., Zhang, P., Liu, Q., Liu, Y., & Wang, M. (2015). Solid transformation synthesis of zeolites from fly ash. *RSC advances*, 5(122), 100743–100749. <https://doi.org/10.1039/C5RA17856H>
- Yokomori, Y., & Idaka, S. (1998). The crystal structure of analcime. *Microporous and Mesoporous Materials*, 21(4–6), 365–370. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00019-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00019-5)
- Wang, J., Li, M., Fu, Y., Amoo, C. C., Jiang, Y., Yang, R., Sun, X., Xing, C., & Maturura, E. (2021). An ambient pressure method for synthesizing NaY zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 320, 111073. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111073>