

## Determinación de las Características Físico-Químicas de una Zeolita Natural Determination of Physical-Chemical Characteristics of a Natural Zeolite

Nelly K. Pérez-González <sup>a,\*</sup>, Felipe Legorreta-García <sup>a</sup>, Damián Díaz-Guzmán <sup>a</sup>, Marissa Vargas-Ramírez <sup>a</sup>,  
Víctor E. Reyes-Cruz <sup>a</sup>, María I. Flores Zamora <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Computación y Electrónica, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

<sup>b</sup> Facultad de Ingeniería, UACH, Circuito No. 1, Campus Universitario 2, Chihuahua, Chih., 31125 México.

### Resumen

La mordenita es una zeolita natural que gracias a sus propiedades es de las más comunes en diversas aplicaciones que van desde tratamientos de aguas residuales, tratamiento de residuos nucleares, aditivo en materiales de construcción y almacenamiento de energía solar, por lo que es importante determinar su contenido mineralógico, morfología, composición química y propiedades de porosidad. En este trabajo se presenta una caracterización física y química de una zeolita natural tipo mordenita procedente de la región de Tlacolula de Matamoros, del estado de Oaxaca, con coordenadas 16° 57' 15'' latitud norte y 96° 28' 45'' latitud oeste, empleando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y análisis mediante la adsorción de  $N_2$  a 77 K. De acuerdo a los resultados por DRX se encuentran las fases cristalinas cuarzo, feldespato y mordenita, siendo este último el de mayor abundancia entre ellas. Se muestra por medio de caracterización morfológica que los microcristales observados por MEB son acordes con la morfología típica de la mordenita. La adsorción por  $N_2$  muestra una isoterma del tipo IIb con histéresis tipo H4, en lugar de la usual H3.

### Palabras Clave:

Mordenita, Zeolita natural, Caracterización.

### Abstract

The mordenite is a natural zeolite that due to their properties is one of the most common in various applications ranging from wastewater treatment, nuclear waste treatment, additive in building materials and solar energy storage. Therefore, it is important to determine its mineralogical content, morphology, chemical composition and porosity properties. In this work, a physical and chemical characterization of a natural zeolite type mordenite is presented from the region of Tlacolula of Matamoros, in the state of Oaxaca, with coordinates 16° 57' 15'' latitude north and 96° 28' 45'' latitude west, using the techniques of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersion spectrometry (EDS) and analysis by means of  $N_2$  adsorption at 77 K. According to XRD results, the crystalline phases quartz, feldspar and mordenite are found, being this last one the most abundant among them. It is shown by morphological characterization that the microcrystals observed by SEM are in accordance with the typical morphology of the mordenite. The  $N_2$  adsorption shows a type IIb isotherm with H4 hysteresis, instead of the usual H3.

### Keywords:

Mordenite, Natural Zeolite, Characterization.

## 1. Introducción

La zeolita natural tipo mordenita cuenta con un sistema de 3 canales de diferente tamaño en 2-D (Baerlocher *et al.*, 2001). En la dirección [001] se forman dos canales, ver figura 1. El primer

canal tiene un anillo de 12 átomos de oxígeno que forma un diámetro cristalográfico libre de 6.5 Å × 7.0 Å y el segundo, en el mismo eje, tiene un anillo de 8 átomos de oxígeno que forma un diámetro cristalográfico libre de 2.6 Å × 5.7 Å. Cada uno se interconecta con un tercer canal, ver figura 2, que tiene un anillo

\*Autor para la correspondencia: pe219945@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: pe219945@uaeh.edu.mx (Nelly Karina Pérez-González), profe\_974@uaeh.edu.mx (Felipe Legorreta-García), lestamian@gmail.com (Damián Díaz-Guzmán), marissav@uaeh.edu.mx (Marissa Vargas-Ramírez), reyesacruz16@yahoo.com (Víctor Esteban Reyes-Cruz), exitomifz@gmail.com (M.I. Flores-Zamora)

de 8 átomos de oxígeno, pero con un diámetro cristalográfico libre de  $3.4 \text{ \AA} \times 4.8 \text{ \AA}$  y que es paralelo a la dirección  $[010]$ . Los tres canales forman un ensamblaje de túneles, ver figura 3, en los cuales se encuentran los cationes intercambiables, propiedad importante de las zeolitas. La notación utilizada para describir estas características es:  $[001] \text{ 12 } 6.5 \times 7.0 \leftrightarrow \{[010] \text{ 8 } 3.4 \times 4.8 \leftrightarrow [001] \text{ 8 } 2.6 \times 5.7\}^*$ .

A principios de 1900, la mordenita se confundía con la heulandita rica en sílice, mejor conocida como clinoptilolita. Fue hasta 1961 que W. M. Meier estableció que su sistema cristalino es ortorrómbico con dimensiones  $a = 18.13 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.5 \text{ \AA}$  y  $c = 7.5 \text{ \AA}$ , nomenclatura química  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$  y una relación  $2 < \text{Si}/\text{Al} \leq 5$  (Meier, 1961).

El primer yacimiento compuesto por mordenita y clinoptilolita descubierto en el estado de Oaxaca, en el Valle de Atoyac cerca de Etila, fue reportado por Frederick A. Mumpton en 1973 (Mumpton, 1973). A 35 km del Noroeste de la ciudad de Oaxaca, Liberto de Pablo-Galán reporta mordenita en 1986 (Pablo-Galán, 1986), y en 1996 se reportan acumulaciones de varias zeolitas, incluida la mordenita, en las cercanías de Oaxaca, en la Sierra Madre Occidental (Pablo-Galán et al., 1996). En el Valle de Etila, Antonio Aquino y Fernando Reséndiz reportaron en 1991 la existencia de las especies mordenita y clinoptilolita (Aquino and Reséndiz, 1991). En 2004, María del Carmen Calderón Velázquez realiza un estudio profundo de los yacimientos registrados en Oaxaca, tanto de mordenita, como de clinoptilolita y heulandita (Calderón Velázquez, 2004). En 2015 Karla Ortega y compañía estudian la porosidad de mordenita proveniente de Oaxaca y de otros estados del país (Ortega et al., 2015).

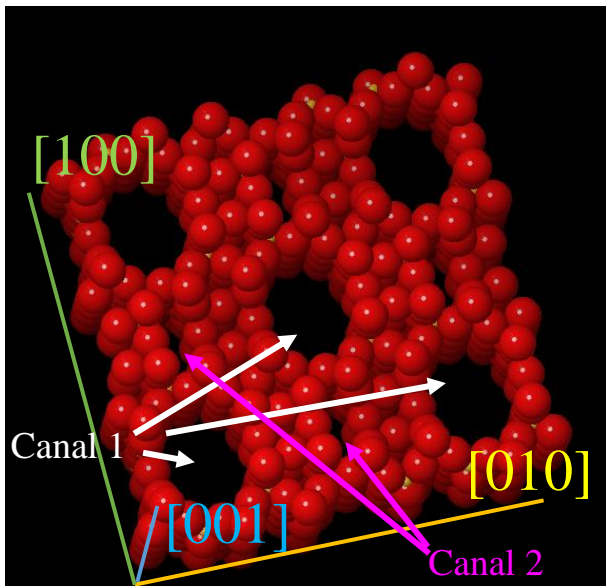


Figura 1: Estructura de mordenita del IZA-SC data base. Se señala el canal 1 con 12 átomos de oxígeno que forman un anillo con un tamaño de  $6.5 \text{ \AA} \times 7.0 \text{ \AA}$  y, el canal 2 con 8 átomos de oxígeno que forman un anillo con un tamaño de  $2.6 \text{ \AA} \times 5.7 \text{ \AA}$ , ambos paralelos a  $[001]$ .

El propósito de este trabajo es caracterizar el mineral procedente de región de Tlacolula de Matamoros, estado de Oaxaca, con coordenadas  $16^\circ 57' 15''$  latitud norte y  $96^\circ 28' 45''$  latitud oeste, mediante de las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y

adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K, para identificar las fases existentes en el mineral, reconocer la existencia de cristales típicos de mordenita y determinar sus propiedades texturales.

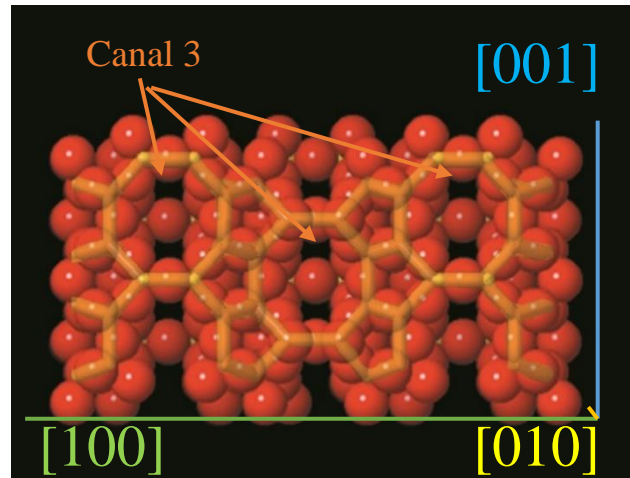


Figura 2: Eestructura de mordenita adaptada de IZA-SC data base. Los átomos de oxígeno y Si-Al (esferas en rojo y naranja) se unen para conformar el marco topológico (naranja). Se señala el canal 3 con 8 átomos de oxígeno que forman un anillo con un tamaño de  $3.4 \text{ \AA} \times 4.8 \text{ \AA}$  paralelo a  $[010]$ .

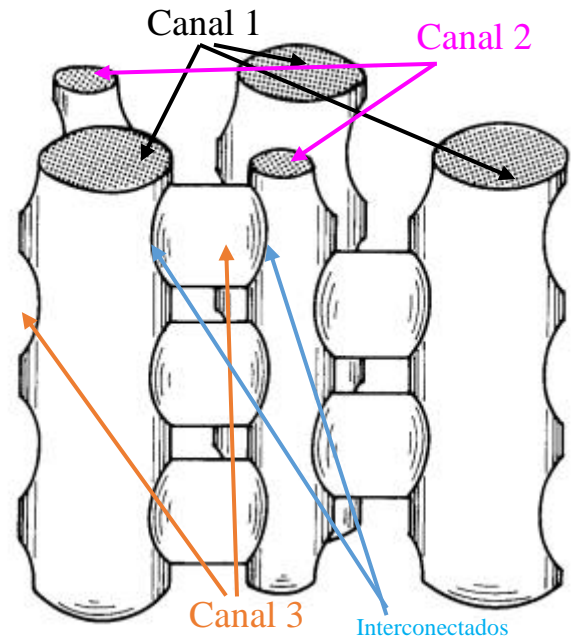


Figura 3: Ensamblaje de canales formados por los tres canales: canal 1 y 2 paralelos a  $[001]$ , y el canal 3 paralelo a  $[010]$ . Se señalan las interconexiones del canal 3 (horizontales) con los canales 1 y 2 (verticales). Figura adaptada de *Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites*, Peter A. Jacobs y Johan A. Martens, 1987.

## 2. Metodología.

Se colectó una muestra representativa del mineral zeolítico natural procedente de la región de Tlacolula de Matamoros, del estado de Oaxaca, con coordenadas  $16^\circ 57' 15''$  latitud norte y

96° 28' 45" latitud oeste. Se trituró hasta conseguir un tamaño entre 0.42 mm a 1.19 mm mediante de las mallas serie de Tyler, para después lavarse con agua desionizada y así retirar las partículas más pequeñas, seguido de un secado por medio de una estufa durante un lapso de un día. Consecutivamente se realizó un proceso de homogenización por cuarteo de polvos, que consiste en formar un cono y dividirlo en cuartos, para después eliminarse dos opuestos, y así mezclarse de nuevo, repitiendo el proceso hasta reducir la muestra a la cantidad requerida para cada técnica de caracterización.

Posteriormente, para someterse al análisis con la técnica de difracción de rayos X (DRX), la muestra se pulverizó manualmente en un mortero de ágata y se tamizó con una malla serie Tyler para conseguirse un tamaño alrededor de 0.074mm. Se llevó a cabo en un difractómetro marca INEL modelo Equinox 2000, donde las condiciones de operación fueron: 20 mA de corriente, un voltaje de 30 kV y una distancia entre canales de 0,03 2 $\theta$ , con una fuente de irradiación de Co y una longitud de onda  $\lambda = 1.789010 \text{ \AA}$ . El tiempo de irradiación fue de 20 minutos. El análisis mineralógico semi cuantitativo se realizó mediante la función del cálculo de intensidad integrado del área de perfil por medio del software Match versión 3.0, y para el análisis cualitativo se identificaron las fases usando el PDF – 02 y la literatura del Structure Commission of the International Zeolite Association: IZA-SC (Baerlocher, 2017), de los cuales para la mordenita están basados en los estudios de Meier (Meier, 1961).

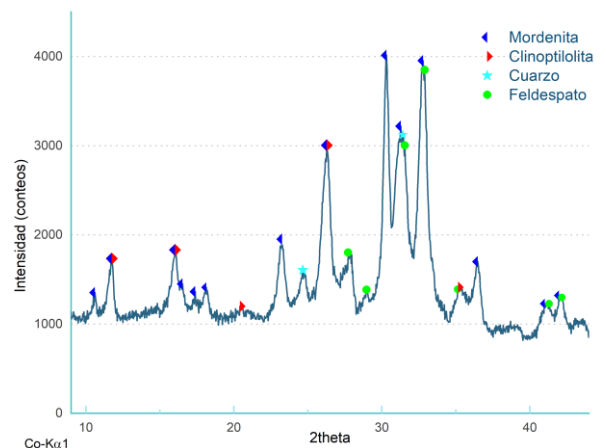
Después, se llevó a cabo un análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo JEOL modelo IT 300, del cual, se obtuvieron micrografías con electrones retrodispersados con el fin de realizar una exploración morfológica que consiste en la búsqueda y reconocimiento de cristales típicos de acuerdo al mineral zeolítico identificado por DRX. Complementariamente, se realizó el análisis elemental de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) sobre los cristales elegidos usando un detector X-MAX de la casa Oxford Instruments a un voltaje de 20 keV.

Los aspectos cuantificables de la porosidad, es decir, diámetro de poro, volumen total de poro y área superficial, fueron obtenidos por medio de un instrumento Quantachrome NovaWin – Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments. Los datos se obtuvieron del software Quantachrome Instruments versión 11.03 ©1994-2013. La desgasificación de la muestra se realizó a una temperatura de 300° C por un tiempo de 12 horas con 0.3424 gr. La isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> fue medida en el intervalo de presiones  $0.04977 < p/p_0 < 0.99393$  en un sistema de adsorción/desorción volumétrica para determinar los parámetros texturales de la muestra.

### 3. Análisis y resultados.

#### 3.1. Análisis mediante difracción de rayos X (XRD)

A partir del trabajo de Mumpton en 1973 sobre zeolitas sedimentarias varias zonas de interés se han explorado. Diversos trabajos reportan zonas compuestas mayoritariamente por zeolitas del tipo mordenita y vidrio volcánico en diferentes proporciones. Adicionalmente, en los mismos sitios se han encontrado en menor cantidad heulandita, feldespatos, cuarzo, cristobalita, mica y hematita (Mumpton, 1973), (Pablo-Galán, 1986), (Calderón Velázquez, 2004).



**Figura 4:** En el análisis por difracción de rayos X (DRX) se indican las fases identificadas.

En el patrón de difracción, ver figura 4, se señalan las fases cristalinas: mordenita (01-078-1765), cuarzo (01-085-0794), feldespato (01-085-1660) y clinoptilolita (01-070-1859), que fueron identificadas con las tarjetas PDF-02 y el programa Match 3.0, respectivamente. Con el mismo programa se ejecutó la función del cálculo de intensidad integrado del área de perfil, el cual, con respecto a la mordenita y clinoptilolita, de esta última presentó un menor porcentaje y, para la radiación de fondo arrojó el 80.28 %, lo que podría ser un alto contenido de vidrio amorfo en el material, tal como sugiere Pablo-Galán en su estudio sobre depósitos de zeolitas en Oaxaca (Pablo-Galán, 1986).

#### 3.2. Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

De acuerdo a Gottardi y Galli (Gottardi and Galli, 1985) el origen más habitual de la mordenita es el hidrotermal y el sedimentario. Este último ocurre cuando el vidrio proveniente de rocas volcánicas se transforma, debido a reacciones de disolución-precipitación, en productos de zeolita, feldespatos, arcillas, cuarzo, entre otras cosas.

Por medio de las micrografías obtenidas con MEB se halló un cristal con la forma típica de los cristales de mordenita, ver figura 5 a. A este mismo, mediante sus análisis EDS, ver figura 6, y tomando 96 oxígenos como base para la celda unitaria se determinó su composición química, la cual resultó:  $(Na_{2.44}K_{1.58}Ca_{1.53}Mg_{0.55}Ba_{0.11})[Al_{9.6}Si_{41.47}O_{96}]H_2O$ . Así mismo, se obtuvo la relación Si/Al de 4.28, que es cercana a la reportada para otras mordenitas sedimentarias del estado de Oaxaca (Si/Al: 4.44 – 5.74) (Pablo-Galán *et al.*, 1996). También se representan sus planos cristalográficos (101), (100) y (010), ver figura 5 b.

Además, (Figura 7, zona superior derecha) otras formas irregulares predominantes presentan una composición  $Na_{2.77}K_{0.82}Ca_{0.56}Mg_{0.55}Al_{6.08}Si_{26.78}O_{96}$ , lo que sugiere que se trata de vidrio amorfo que dio lugar a la formación de las zeolitas mordenita y clinoptilolita. En la esquina inferior derecha se observan pequeñas partículas con apariencia de escamas, es posible que pertenezcan a algún tipo de filosilicato (arcillas) como la muscovita, illita o clorita.

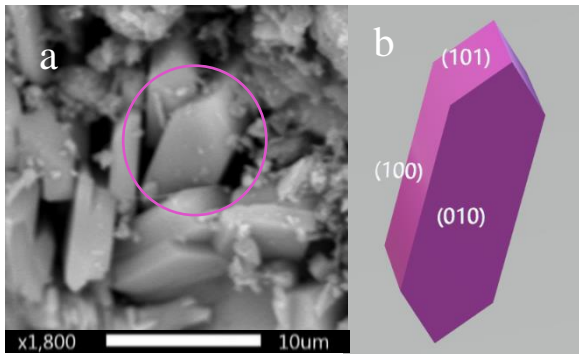


Figura 5: a) Cristal típico de mordenita. b) Caracterización morfológica.

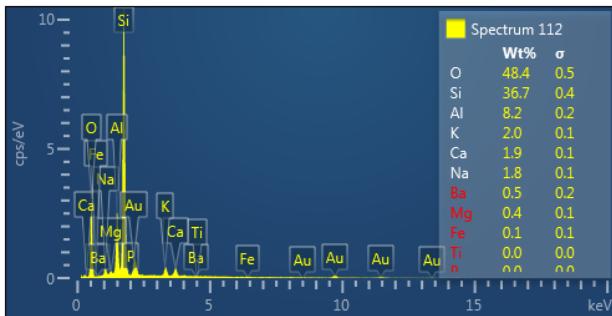


Figura 6: Análisis EDS del cristal seleccionado en la figura 5a.

3.3. Aspectos cuantificables de la porosidad.

En la figura 8 se muestra la isoterma de adsorción/desorción. Se observa que la curva de adsorción pertenece a una curva del tipo II de acuerdo al reporte técnico autorizado por la IUPAC el 30 de abril del 2015 (Thommes *et al.*, 2015). Este tipo de isoterma es reversible, es decir, sin histéresis. Sin embargo, Jean Rouquerol y Kenneth S. W. Sing, participantes del reporte referido, hacen mención que es posible obtener una curva no reversible tipo IIb con ciclo de histéresis H3 (Rouquerol *et al.*, 1999). Sin embargo, a pesar de que la isoterma obtenida es similar a una tipo IIb, su histéresis no pertenece a una H3, sino un tipo H4 (Thommes *et al.*, 2015) sin cierre inferior.

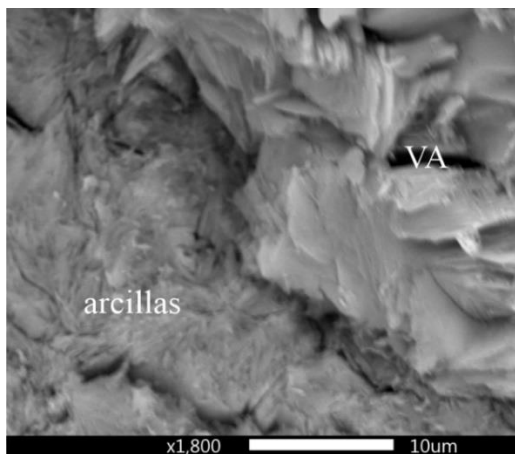


Figura 7: Imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido (MEB).

Los resultados de la exploración grafica de la curva de adsorción obtenida, indica que la mayor parte de los minerales existentes en la muestra son macroporosos. Sin embargo, al explorar la curva de desorción, ver figura 9, se puede notar que en (a) el proceso de desorción es mayor que en (b) y (c), lo que significa que primero sale una mayor cantidad de  $N_2$  y conforme pasa el tiempo el volumen de desorción cada vez es menor, formando una hendidura como se puede ver en la figura 10c, tal como lo ha publicado Bardestani y compañía ( Bardestani *et al.*, 2019). El proceso completo se puede apreciar en el esquema realizado por los autores del presente trabajo, ver figura 10, donde se muestra el primer proceso de adsorción que es el llenado de la monocapa (esferas azules, figura 10a), la cual concluye en el punto B ubicado en  $P/P_0 = 0.095384$ , marcado en la figura 8. De ahí inicia el llenado multicapa (esferas rojas, figura 10b). Todo este proceso es la isoterma tipo II mencionada anteriormente y finaliza con la histéresis tipo H4 que se presenta como un vacío en forma de hendidura que cada vez es más estrecho (figura 10c).

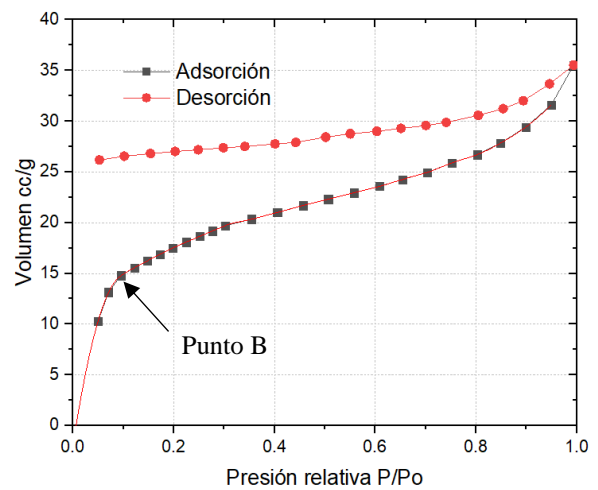


Figura 8: Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K.

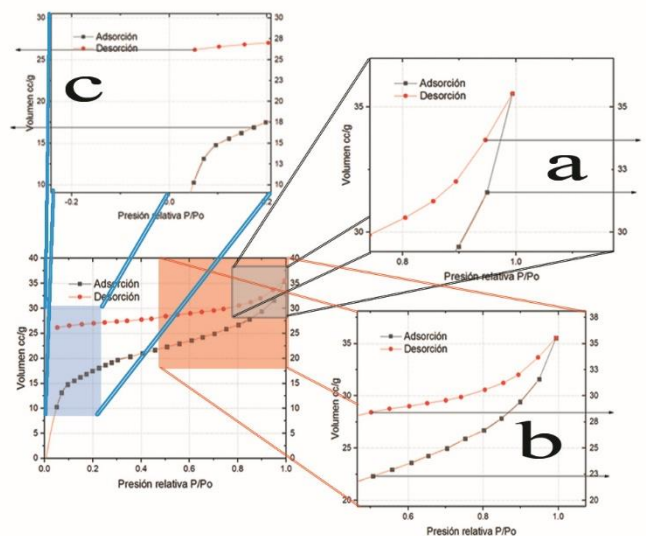
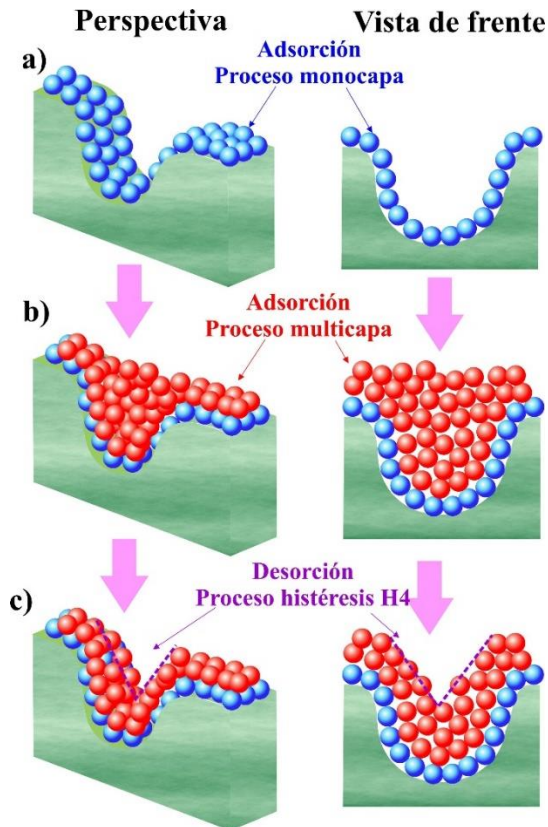


Figura 9: Curva de adsorción-desorción donde se realiza un comparativo entre ambas etapas.



**Figura 10:** La isoterma tipo II se forma debido al llenado de las a) monocapas y b) multicapas, mientras que la histéresis tipo H4 tienen lugar durante c) la desorción.

#### 4. Conclusiones

Los estudios cualitativos por DRX, el análisis morfológico-composicional por MEB-EDS, así como el análisis por adsorción de  $N_2$  revelan la naturaleza mineralógica de la presente muestra estudiada proveniente de Oaxaca, México.

Las fases cristalinas predominantes son la mordenita, cuarzo, feldespato y, en menor cantidad, la clinoptilolita. Por otra parte, es evidente la presencia de fases no cristalinas que pueden representar más del 50% de la masa total. Esta fase no ordenada

corresponde al vidrio amorfo de origen volcánico, que es un aluminosilicato a partir del cual se formaron las zeolitas identificadas, además del feldespato, cuarzo y arcillas encontradas.

Por otra parte, la forma de la isoterma de adsorción de  $N_2$  tipo IIb con histéresis H4, muestra que se trata de un material principalmente macroporoso, donde arcillas en forma de placas pueden ocasionar el pronunciado ciclo de histéresis obtenido.

#### Referencias

- Aquino, A., & Reséndiz, F. (1991). Canteras oaxaqueñas. ¿Algo más que un material tradicional de construcción? *Revista Oaxaca. Ciencia y Tecnología*, 4-5.
- Baerlocher, C. (2017). Database Of Zeolite Structures (IZA-SC). (Structure Commission of the International Zeolite Association) Obtenido de <http://www.IZA-Structure.org/databases/>
- Baerlocher, C., Meier, W., & Olson, D. (2001). *Atlas of Zeolite Framework Types* (5ta Ed.). Amsterdam - London - New York - Oxford - Paris - Shannon - Tokyo: Elsevier.
- Bardestani, R., Patience, G., & Kaliaguine, S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97, 2781-2791.
- Calderón Velázquez, M. (2004). Mineralogía, petrografía y química de las rocas volcánicas zeolitizadas del estado de Oaxaca: Implicación Económica. México, D.F.
- Gottardi, G., & Galli, E. (1985). Natural Zeolites.
- Meier, W. (1961). The crystal structure of mordenite (ptilolite). *Zeitschrift Für Kristallographie*, 115, 439-450.
- Mumpton, F. (1973). First reported occurrence of zeolites in sedimentary rocks of Mexico. *The American Mineralogist*, 58, 287 - 290.
- Ortega, K., Hernandez, M., Portillo, R., Ayala, E., Romero, O., Rojas, F., . . . Petranovskii, V. (2015). Adsorption of Ar And  $N_2$  On dealuminated mordenite tuffs. *Procedia Chemistry*, 15, 65-71.
- Pablo-Galán, L., Chávez-García, M., & Cruz-Sánchez, M. (1996). Sedimentary zeolites in the Sierra Madre del Sur and Sierra Madre Occidental, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 13(2), 188-200.
- Pablo-Galán, L. (1986). Geochemical trends in the alteration of miocene vitric tufts to economic zeolite deposits, Oaxaca, México. *Applied Geochemistry*, 1, 273-285.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). *Adsorption by powders and porous solids*. Francia : Academic Press .
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodríguez-Reinos, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87, 1051-1069.