

Estabilidad térmica y cambios estructurales de zeolitas naturales mexicanas

Sánchez Viveros José Manuel^{1*}, Zacahua Tlacuatl Gregorio², Hernández Pérez Isaías³,
Chávez Rivas Fernando¹

¹ESFM-IPN, Departamento de Física, Av. IPN S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738. México

²ESIQIE-IPN, Laboratorio de Posgrado, Av. IPN S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738. México

³UAM, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México

*Autor para correspondencia: sac_viveros@yahoo.com.mx

Recibido:

18/junio/2017

Aceptado:

3/septiembre/2017

Palabras clave

Zeolita natural,
tratamiento térmico,
difracción de rayos X

Keywords

Natural zeolite,
thermal treatment,
X-ray diffraction

RESUMEN

En este estudio se describe el análisis estructural de minerales de zeolitas naturales, que fueron tratadas térmicamente a temperaturas de 250, 350, 500, 700 y 950 °C, respectivamente. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X indican que los materiales zeolíticos sufren cambios estructurales importantes debido al proceso de calcinación aplicado. Las alteraciones que se encuentran son que las fases cristalinas se transforman en otras fases estables o metaestables, la estructura de la red colapsa gradualmente, se genera una amorfización completa del mineral, el volumen de la celda unitaria cambia y es afectado el tamaño de cristallita; esto se puede atribuir a procesos de hidratación/deshidratación de moléculas de agua y a la desaluminación de Al³⁺ del armazón tetraédrico.

ABSTRACT

In this work describes the structural analysis of natural zeolite minerals, which were heat-treated at temperatures of 250, 350, 500, 700 and 950 °C, respectively. Results obtained by using X-ray diffraction technique indicate that zeolitic materials experiment main structural changes due to the calcination process applied. The apparent alterations are that the crystalline phases are transformed into other stable or metastable phases, framework structure collapse bit by bit, a full amorphisation of mineral is produced, unit cell volume changes and crystallite size is affected, these variations can be attributed to hydration/dehydration process of water molecules and dealumination of Al³⁺ atoms of tetrahedral framework.

Introducción

Muchas investigaciones se han realizado, sobre el tratamiento de zeolitas naturales; donde se han empleado soluciones alcalinas (NaOH, KOH) y ácidas (HCl, H_3PO_4 , H_3BO_3 , HNO_3), así como procesos térmicos. Dichos tratamientos, modifican la estructura de los silicatos y, se liberan átomos de aluminio, el proceso es conocido como desaluminación; este procedimiento permite eliminar impurezas de las zeolitas (Jeong et al., 2001; Panagiotopoulou et al., 2006; Lee et al., 2000; Akkoca et al., 2013).

Los tratamientos químicos generalmente resultan en una pérdida significativa de la cristalinidad y de la actividad catalítica. Por lo tanto, es importante incrementar la porosidad, área superficial y, de esa manera, se asegura que la capacidad de adsorción de las zeolitas, no tenga pérdida de cristalinidad (Gevokyan et al., 2002). En estos últimos años, se han procesado térmicamente zeolitas de varios depósitos como: Turquía, Taiwán, Cuba, Grecia, Armenia y Georgia, pero sólo se han centrado, en caracterizar sus propiedades físico-químicas y, su aplicación se ha restringido en el área de la construcción, como un aditivo para los concretos (Arcoya et al., 1994).

La comprensión sobre el comportamiento de las zeolitas bajo condiciones de calentamiento, es de vital importancia, desde el punto de vista de sus propiedades catalíticas y adsorbentes; cuando se encuentran en el estado calcinado/deshidratado, se mejora el efecto de tamiz molecular (relativamente a altas temperaturas). La mayoría de las zeolitas pueden ser deshidratadas en un cierto grado, sin sufrir una alteración importante en su estructura cristalina; y pueden ser rehidratadas posteriormente (adsorben agua de los alrededores en fase líquida o vapor). Cuando las zeolitas están completamente deshidratadas, sufren cambios estructurales irreversibles y el colapso en su red cristalina (Crucciani, 2006; Bish y Carey, 2001), dichas variaciones se deben, a que hay enlaces muy débiles, en ciertas direcciones de la estructura del armazón; y también, a los cationes que quedan atrapados en los canales y no pueden ser intercambiados.

En la actualidad, se está estudiando el comportamiento térmico de algunas zeolitas naturales (Bish y Carey, 2001). Algunos fenómenos que afectan la estructura de las zeolitas bajo calentamiento son: a) contracción del volumen de la celda unitaria, b) transformación de fases, hacia fases más o menos metaestables, c) rompimiento y formación de nuevos enlaces T-O-T, d) expansión térmica negativa, e) colapso estructural (no existen patrones de

difracción de rayos X y f) ruptura estructural debido a procesos de recristalización o de amorfización (Smith, 1976).

Varios factores intrínsecos, tanto químicos como estructurales controlan el comportamiento térmico de las zeolitas, afectando en gran manera la temperatura de deshidratación y de colapso, como lo son: a) la relación molar Si/Al, b) el potencial iónico y tamaño de los cationes intercambiables, c) la coordinación de cationes puros después de la eliminación de moléculas de agua y d) la topología estructural. Además, es bien conocido que la temperatura, a la cual ocurre el proceso de colapso estructural, puede ser afectada por diversos factores extrínsecos.

En estudios recientes, se ha demostrado que, en muchos casos, la desaluminación de zeolitas naturales tiene ventajas significativas al ser usada en la catálisis. En general, debido a su estructura química y tamiz molecular, los catalizadores zeolíticos (a pesar de tener muchas impurezas), exhiben alta selectividad hacia una variedad de reacciones químicas, una satisfactoria estabilidad térmica, una mejor eficiencia que los catalizadores de óxidos metálicos (CuO , Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3), incrementando la resistencia a ser desactivado (tiempo de vida útil), comparado con los catalizadores tradicionales basados en metales nobles tales como: Ni, Pd, Pt, Ag, Rh, Ru, Cu (Fuentes y Díaz, 2003).

Al someter una zeolita a un proceso térmico, se produce la remoción de moléculas de agua, dejando así, grupos ácidos libres de humedad, en la superficie del sólido. La fuerza ácida y la naturaleza de ésta, (Lewis o Brønsted) son determinantes para llevar a cabo reacciones tipo oxidación-reducción de moléculas químicas orgánicas (Wilkinson, 1981).

Las zeolitas del tipo Heulandita, tienen una relación molar Si/Al entre el rango de 3 a 5, lo cual define una solución sólida. La diferencia entre una heulandita $[(Na, K) Ca_4 (Al_9Si_{27}O_{72})24H_2O]$ y una clinoptilolita o "heulandita con alto contenido de SiO_2 " $[(Na, K)_6(Al_6Si_{30}O_{72})20H_2O]$ es su estabilidad térmica; el grupo espacial al que pertenecen es monoclinico (C2/m) con los parámetros reticulares: $a = 17.70 \text{ \AA}$, $b = 17.94 \text{ \AA}$, $c = 7.42$, $\gamma = 116^\circ 24'$ para la heulandita; $a = 17.62 \text{ \AA}$, $b = 17.91 \text{ \AA}$, $c = 7.39$, $\gamma = 116^\circ 24'$ para la clinoptilolita (Merkle y Slaughter, 1968; Elaiopoulos et al., 2010).

La heulandita tiene una relación molar Si/Al < 4 , mientras que la clinoptilolita tiene una relación Si/Al > 4 . Su estructura es caracterizada, por un sistema

bidimensional de 3 tipos de canales con tamaños de: 4.4 x 7.2 Å (Canal A), 4 x 5.5 Å (Canal B) y 4.1 x 4 Å (Canal C). Los canales A (anillos de 10 miembros) y B (anillos de 8 miembros) son paralelos entre sí y con el eje z, mientras que los canales C están a lo largo del eje x, e intersectan a los canales A y B (ver Figura 1a). En las zeolitas sin modificación alguna, estos canales son ocupados predominantemente por iones Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y moléculas de H₂O (Boles, 1972; Armbruster y Gunter, 1991). El tamaño, número y distribución de los cationes afectan las propiedades de adsorción, la estabilidad de las cavidades, y el comportamiento térmico de estos minerales (Tsitsishvili et al., 1992; Collela, 1999; Ackley et al., 2003).

La mordenita también es una zeolita común (ver Figura 1b), que se encuentra principalmente en rocas ricas en SiO₂, es denotada por la fórmula química [Na₃, K, Ca₂(Al₈Si₄₀O₉₆)28H₂O]. Su relación molar Si/Al corresponde entre 4.5 y 5.5, pertenece al grupo espacial ortorrómbico (Cmcm), con los siguientes parámetros de la celda unitaria: a = 18.11 Å, b = 20.46 Å, c = 7.52 Å. Su estructura está caracterizada por un sistema de canales unidimensional, encerrados en anillos de 12 miembros (0.65 x 0.70 nm) con entrecruzamientos delimitados por anillos de 8 miembros (0.26 x 0.57 nm) (Collela, 1999; Gottardi, 1985).

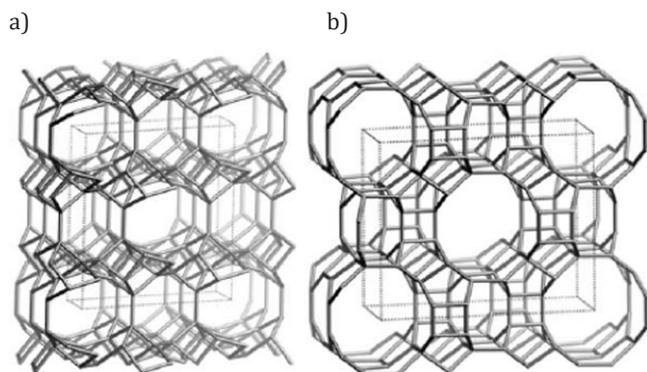


Figura 1. Estructura cristalina de la a) clinoptilolita y b) la mordenita, las líneas punteadas denotan la celda unitaria.

El objetivo de este trabajo es puntualizar en los cambios estructurales que sufre la zeolita natural, al ser sometida a molienda y calcinación; a través de difracción de rayos X. En un estudio anterior (Sánchez et al., 2016) se presentó la influencia del tratamiento térmico en las propiedades catalíticas de las zeolitas, las cuales no se mencionarán en este estudio.

Metodología

Molienda mecánica y tratamiento térmico

Las zeolitas naturales se extrajeron de un yacimiento, localizado en el poblado de Etna, en el estado de Oaxaca. Las muestras corresponden a tobas (rocas) de diferentes tamaños (Figura 2), las cuales se molieron con un molino de bolas de acero aleado de 8 pulgadas de diámetro. El tiempo de la molienda se fijó en 3 horas.

Los polvos obtenidos de las zeolitas fueron seleccionados en 5 lotes, con la misma cantidad de material, dichos lotes fueron tratados térmicamente a 250, 350, 500, 700 y 950°C de forma independiente.

El proceso de calcinación se dividió en 3 etapas: primeramente, las muestras fueron calentadas a una temperatura de 151 °C durante 1 hora, con el propósito de eliminar el agua superficial y mantener estable la estructura, en segundo lugar, se incrementó la temperatura, hasta el valor correspondiente para cada muestra durante 2 horas, finalmente se dejó enfriar a la temperatura ambiente (Zacahua, 2011). Cabe aclarar que la muestra de referencia no fue sometida a calcinación.

El equipo empleado para calcinar el conjunto de muestras, fue una mufla de la marca Thermolyne Sybron, modelo Programmable Ashing Furnace Type 2000, con un rango de temperatura máximo de 100 hasta 1200 °C; se trabajó bajo el flujo de aire atmosférico.

Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de las zeolitas se llevaron a cabo en un difractómetro de polvos Rigaku modelo Miniflex 600, con un monocromador de grafito, usando radiación tipo CuKα ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), con un potencial eléctrico de 40 kV e intensidad de corriente de 15 mA; el tamaño de paso se fijó en 0.001° y la velocidad de barrido fue de 2°/min, en un intervalo de la posición angular de 5° a 40°.



Figura 2. Roca de zeolita natural extraída del yacimiento de Etna, Oaxaca.

Resultados y discusión

Molienda y tratamiento térmico

El mineral de zeolita, que se encuentra en forma de roca, extraído de un yacimiento natural de Etna, Oaxaca, tiene un color verde claro (verde pastel) debido a las impurezas de hidróxido de hierro; también se observan puntos pequeños de color negrozco (Figura 2) y cafés, que se encuentran extendidos a lo largo de la superficie de la roca, esto puede ser atribuido a la presencia de magnetita (Levien et al., 1980). Al aplicar molienda mecánica y tratamiento térmico a diferentes temperaturas, los polvos de la roca zeolítica, cambian de completamente de color; pasando del verde (zeolita a 25 °C, ver figura 3a) a un color amarillo crema (zeolita a 250 °C, figura 3b), para después transformarse a un anaranjado claro (zeolita a 500 °C, Fig. 3c), además el color de los puntos negrozcos de la magnetita desaparece (Figura 3). El color naranja claro permanece así, tanto para la zeolita calcinada a 700 °C como para la zeolita de 950 °C. Generalmente cuando una muestra de zeolita natural se somete a una temperatura mayor de 400 °C, el color verde se torna café (Figuras 3c y d) debido a la oxidación del hierro, que pasa de Fe²⁺ a Fe³⁺ (Zacahua, 2011; Crucciani, 2006).



Figura 3. Apariencia física de las muestras de: a) zeolita de referencia; zeolitas calcinadas: a b) 250°C, c) 500°C y d) 950 °C.

Difracción de Rayos X

El difractograma de la muestra no calcinada, se muestra en la figura 4. Las fases cristalinas zeolíticas corresponden a la clinoptilolita (025-1349) y a la mordenita (60-239), de acuerdo a las cartas de difracción de la ICDD (International

Centre for Diffraction Data). El difractograma presenta además una fase no zeolítica que es relacionada al cuarzo- α (033-1161). Los picos de difracción no indexados pueden deberse a impurezas de feldespatos y a otras fases zeolíticas como la erionita y heulandita.

Aunque no hay picos relacionados de óxidos de hierro, se tienen pruebas experimentales que, constatan su presencia en la composición de las zeolitas (Sánchez, 2017), ya que en concentraciones muy bajas, no es posible detectarlos por Difracción de Rayos X, sin embargo por técnicas de espectroscopia esto si es posible.

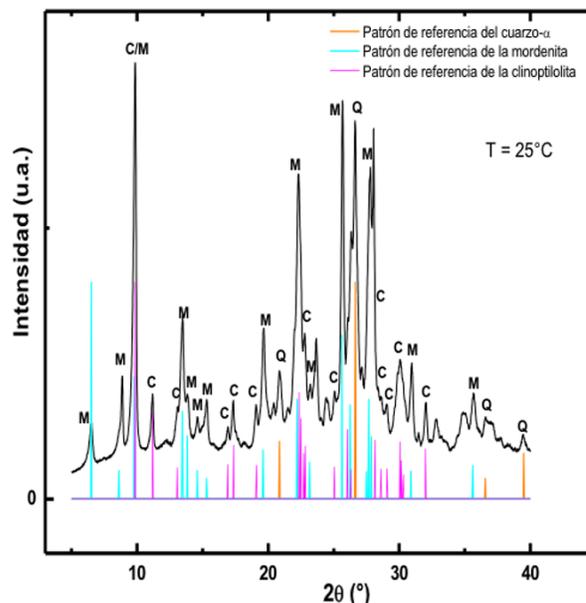


Figura 4. Difractograma de DRX de la zeolita sin calcinar, mostrando las cartas de difracción de la ICDD, las fases encontradas son: M = Mordenita, C = Clinoptilolita y Q = Cuarzo- α .

La zeolita natural contiene un componente amorfo muy acentuado, como se puede apreciar en el rango de 18° a 32° del difractograma (Figura 4), donde aparece un fondo o background grande, debido a que la muestra esta constituida de SiO₂ vítreo, el cual es un constituyente no cristalino, que no tiene un orden periódico de sus átomos, por lo que no puede difractar a los Rayos X.

Para indicar la influencia del tratamiento térmico sobre la estructura cristalina de las zeolitas, los patrones de Difracción de Rayos X de todas las muestras se muestran en la figura 5. Los seis diagramas se trazan con la misma escala de intensidad. Las muestras de zeolitas (de 25 a 950 °C) exhiben alta cristalinidad.

Se encuentran los picos característicos de reflexión atribuidos a la fase clinoptilolita en $2\theta = 9.88^\circ, 11.19^\circ,$

22.48° y 30.05° con sus familias de planos en (020), (200), (400) y (151), respectivamente (Perraki y Orfanoudaki, 2004). También está presente la fase mordenita con sus picos en $2\theta = 6.51^\circ, 8.61^\circ, 9.77^\circ$ y 25.63° con sus respectivos planos en (110), (020), (200) y (202). Los picos restantes del patrón implican la existencia de fases no zeolíticas tales como el cuarzo- α con sus dos picos principales en $2\theta = 20.86^\circ$ y 26.65° con sus planos en (100) y (101), respectivamente (Tsitsishvili, 1992).

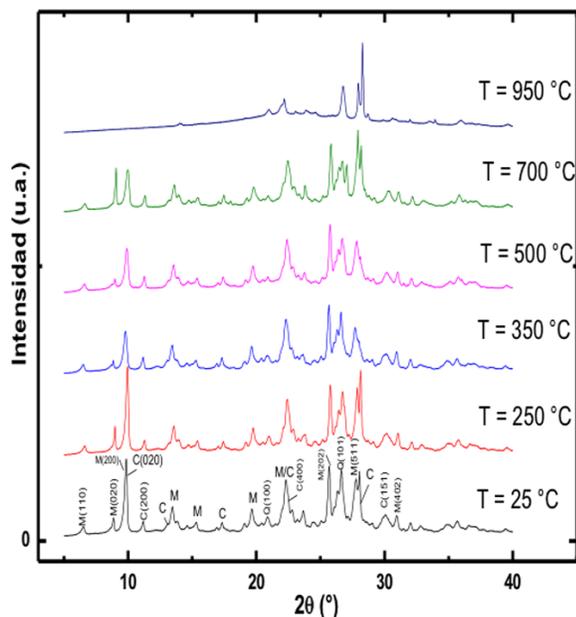


Figura 5. Patrones de DRX de la muestra sin tratamiento térmico y de las zeolitas calcinadas a 250, 350, 500, 700 y 950 °C, respectivamente. Los índices de Miller de los picos principales de las fases clinoptilolita, mordenita y cuarzo- α son indicados.

De acuerdo con el difractograma de la muestra referencia, se aprecia que la reflexión M(020) de la mordenita (teóricamente con $d = 9.10 \text{ \AA}$) se superpone a la reflexión de la clinoptilolita C(020). A la temperatura de 250 °C no hay efectos considerables en la intensidad de los picos, pero a la temperatura de 350 °C se comienzan a notar variaciones en la intensidad de los picos de la fase clinoptilolita, especialmente el pico C (200) en 9.88° disminuye a la mitad de su altura original (intensidad relativa), y también el pico C en $2\theta = 28.15^\circ$; esto refleja que está ocurriendo una transformación hacia otra fase diferente.

El patrón de difracción de la zeolita a la temperatura de 500 °C (Figura. 5, línea de color magenta), es muy parecido al de 350 °C, se mantienen constantes las alturas de los picos principales, pero al hacer una magnificación para el patrón de 500 °C, se observan que hay desplazamientos en las posiciones de las reflexiones de la clinoptilolita y la

mordenita hacia ángulos mayores, con respecto al patrón de 350 °C, esto se puede asociar a procesos de hidratación y/o hidratación de moléculas de agua que se encuentran dentro de la estructura, ocasionando que el volumen de la celda unitaria disminuye o incremente.

El patrón a 700 °C (Figura 5, línea de color verde), comienza a mostrar alteraciones notables, como por ejemplo, la intensidad de la reflexión M (020) incrementa considerablemente, lo que indica que se está dando una transformación hacia una fase metaestable, este efecto se visualiza también en la reflexión M(511), mientras que la reflexión Q(101) decrece ligeramente. Finalmente, el patrón a 950 °C (ver Fig. 5, línea de color morado) evidencia un completo colapso estructural, dado por la desaluminación de la red, ocasionando un aumento relevante de la componente amorfa, en este caso, solo se mantienen los dos picos asociados a la fase cuarzo- α , Q(100) y Q(101), además de algunos picos de la fase mordenita, como M (511), lo que hace suponer que esas fases son estables a esa temperatura, mientras que la fase clinoptilolita no (Mumpton, 1960).

En la tabla 1 se muestran los parámetros cristalinicos de la zeolita de referencia, mostrando los picos de difracción de las tres fases cristalinas, sus respectivas distancias interplanares y posiciones angulares.

Tabla 1. Parámetros cristalográficos de las fases de la zeolita natural sin calcinar.

Fase cristalina	Reflexiones principales	2θ (°)	Distancia interplanar (Å)
Clinoptilolita	(020), (004), (440)	9.88, 22.48, 30.05	8.96, 3.96, 2.97
Mordenita	(110), (200), (202), (511)	6.51, 9.77, 25.63, 27.67,	13.59, 9.06, 3.48, 3.22
Cuarzo- α	(100), (101)	20.86, 26.65	4.26, 3.36

Los procesos térmicos aplicados a la muestra original, ocasionan varios cambios importantes, tales como: a) transformación de la fase clinoptilolita a otra fase distinta, b) colapso estructural, y c) aumento de la componente amorfa o reducción de la fase cristalina (Crucciani, 2006). Se tiene constancia, que las zeolitas del grupo clinoptilolita-heulandita, reaccionan diferentemente bajo el calentamiento, y el factor que lo determina, es su composición química (Alberti y Vezzalini, 1984; Bish y Carey, 2001).

El grosor de la línea de fondo, localizado de 5 a 45° del difractograma (especialmente en la zeolita a 950 °C),

es indicativo del proceso de amorfización de la zeolita debido al tratamiento térmico aplicado (Ivanova et al., 2004). Las ligeras variaciones en las posiciones angulares de los picos, se relaciona con la remoción de moléculas de agua adsorbidas en la superficie del mineral y dentro de la celda unitaria (Gottardi, 1985), como la zeolita es un material altamente no hidrofóbico, tiende a rehidratarse con moléculas de agua del medio ambiente, y esto también afecta que haya corrimientos en la posición de los picos de difracción.

Las alturas relativas de los picos predominantes en los patrones de difracción de las zeolitas modificadas pueden ser usadas, para estimar la pérdida de cristalinidad, pero solamente cuando los picos se encuentren libres de la interferencia de otras fases minerales. La determinación de la cristalinidad relativa para cada fase cristalina (clinoptilolita, mordenita y cuarzo- α), de las muestras de zeolitas, se realizó al seleccionar varios picos aislados de cada fase cristalina, los cuales fueron analizados con una función integral, para obtener el área bajo la curva, el procedimiento fue hecho en etapas.

El método consistió en analizar primeramente un pico y obtener su integral, luego fue analizado un segundo pico y así sucesivamente, hasta completar el número de picos elegidos por cada fase. Al momento de tener los valores de las integrales de todos los picos analizados, se procedió hacer la sumatoria total. Para la muestra no calcinada, la suma global de sus integrales fue correspondida con un valor arbitrario de 100%, el cual etiquetado como %cristalinidad relativa, este porcentaje, se usa como referencia para determinar el porcentaje de cristalinidad de las zeolitas calcinadas.

Los valores obtenidos de las otras muestras, en función de la integral bajo la curva, fueron comparadas con el valor de la muestra referencia, y al aplicar una regla de proporcionalidad (regla de 3 directa) se calculó la incógnita correspondiente a %cristalinidad relativa de las zeolitas calcinadas. En la Tabla 2, se muestra la variación de la cristalinidad relativa, de las fases cristalinas mayoritarias que constituyen a las zeolitas. De los valores de esta tabla, se nota que la fase clinoptilolita pierde más cristalinidad, al tener 75% como porcentaje relativo, es decir que hay una disminución del 25 %, mientras que la fase mordenita es afectada ligeramente, ya que solamente pierde un 13 % de cristalinidad. Por otro lado, la cristalinidad del α -cuarzo se reduce en un 16%, este hecho indica que las fases mordenita y α -cuarzo son estables a temperaturas altas.

En resumen, la fase clinoptilolita fue la más afectada por el tratamiento térmico, ya que, de acuerdo a lo reportado

en la literatura, la clinoptilolita experimenta una transición de fase después de los 450 °C, mientras que la fase α -cuarzo es estable hasta 573 °C, cuando se convierte en β -cuarzo, y por encima de 867 °C se transforma lentamente en tridimita, la cual es otro mineral de sílice (Mumpton, 1960).

Tabla 2. Disminución del % cristalinidad relativa por efecto del tratamiento térmico aplicado a las zeolitas naturales.

Muestra	Clinoptilolita	Mordenita	α -Cuarzo
Zeolita de referencia	100	100	100
Zeolita a 250 °C	90.05	93.60	94.95
Zeolita a 350 °C	82.40	97.03	90.92
Zeolita a 500 °C	75.41	87.07	83.72

Para observar el efecto de la temperatura en la cristalinidad de las muestras de zeolita, se cuantificaron las componentes cristalina y amorfa. Para ello, se traza una línea base con el objetivo de substraer el fondo de los difractogramas con ambas componentes, cristalina y amorfa (1), de las seis muestras zeolíticas, dando lugar al difractograma de la componente cristalina (2). Integrando el área bajo las curvas del difractograma (1), (2) y fondo, se calcula que porcentaje de la curva 1 (total) representan las curvas 2 (cristalina) y fondo (amorfa), esto es, la comparación de las áreas sombreadas y achuradas, respectivamente. En la Fig. 6 se ejemplifica el procedimiento con la muestra referencia.

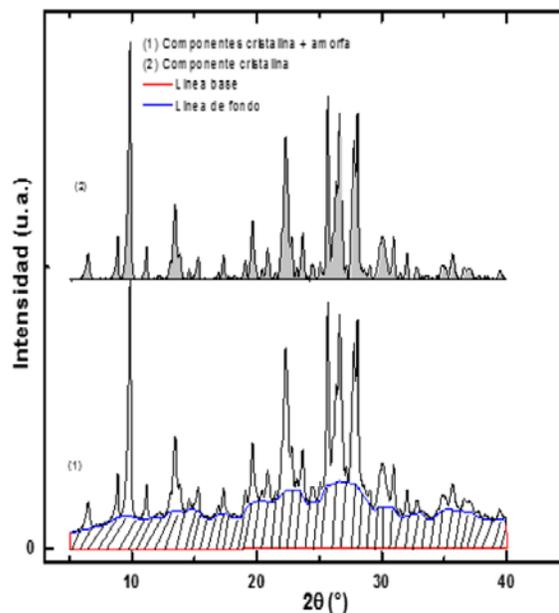


Figura 6. Método analítico para la obtención de la cristalinidad y amorficidad de las muestras zeolíticas.

En la Tabla 3 se muestra la variación de la componente amorfa y cristalina en función de la temperatura de calcinación, para el conjunto de muestras. La tabla correspondiente fue obtenida de los datos de la Fig. 6. Tal y como se espera, la zeolita calcinada a 950 °C tiende a amorfizarse más, hasta un 76%, esto es debido a la alta temperatura aplicada que ocasiona que los enlaces del tetraedro O-Al-O, comiencen a romperse y posteriormente el orden periódico de la red cristalina colapsa lentamente; provocando que haya una pérdida del arreglo atómico.

Tabla 3. Composición de la componente amorfa y cristalina del conjunto de muestras.

Muestra	% Amorficidad	% Cristalinidad
Zeolita de referencia	34.8	65.2
Zeolita a 250 °C	36.3	63.7
Zeolita a 350 °C	39.4	60.6
Zeolita a 500 °C	41.8	58.2
Zeolita a 700 °C	62.6	37.4
Zeolita a 950 °C	75.7	24.3

El cálculo del tamaño de cristalita fue aproximado, empleando el método de Debye-Scherrer (función analítica), se deja claro que no se tomaron en cuenta el factor estructural, ni la función instrumental. Se utilizó una geometría esférica, para todas las cristalitas presentes, por lo que en base a las consideraciones anteriores; la expresión utilizada fue la siguiente (Snyder, 1992).

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

La determinación del tamaño de cristalita, asociada a cada fase se presenta en la Tabla 4. Se observa el efecto que ejerce la temperatura en el cristal, el cual se evidencia, en el cambio constante del diámetro promedio de la cristalita, formalmente llamado dominio coherente de difracción.

Tabla 4. Determinación del tamaño promedio de cristalita, usando el método de Debye-Scherrer.

Muestra	Clinoptilolita D (nm)	Mordenita D (nm)	α -Quarzo D (nm)
Zeolita de referencia	48.37	42.61	45.14
Zeolita a 250 °C	47.37	43.78	45.15
Zeolita a 350 °C	46.93	42.83	44.56
Zeolita a 500 °C	46.05	42.55	43.48

De la Tabla 4 se observa que el tamaño de la cristalita disminuye con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico, mostrando una mayor variación la fase clinoptilolita y α -cuarzo. El tamaño promedio de la cristalita de clinoptilolita es mayor con respecto a las otras dos fases presentes (Ec. 2) y la disminución del tamaño cristalita de la clinoptilolita es debido al calentamiento aplicado (Ec. 3), estas tendencias se representan de la siguiente manera:

$$D_{\text{clinoptilolita}} > D_{\alpha\text{-cuarzo}} > D_{\text{mordenita}} \quad (2)$$

$$D_{\text{zeolita de referencia}} > D_{\text{zeolitas calcinadas}} \quad (3)$$

Conclusiones

Se realizaron procesos de molienda y de calcinación a rocas de zeolitas naturales de Etna, Oaxaca, donde se ocupó difracción de Rayos X para caracterizar los cambios de sus propiedades estructurales.

Los difractogramas de las muestras zeolíticas indican que son materiales cristalinos, conformados por las fases zeolíticas de clinoptilolita y mordenita, y las fases no zeolíticas de α -cuarzo y feldespato, además hay una contribución importante de la componente amorfa situada en $2\theta = 18^\circ - 32^\circ$.

El análisis por XRD mostró que ocurre una reducción significativa en la cristalinidad de la zeolita, cuando esta fue tratada térmicamente a 700 y 950 °C, ya que se observó que las intensidades de los picos principales de la fase clinoptilolita y mordenita decrecieron, y algunos de ellos desaparecieron por completo; indicando que las fases pierden su arreglo cristalino debido a procesos de amorfización, mientras que los picos de la fase cristalina del α -cuarzo permanecen casi intactos, demostrando que es una fase estable a temperaturas altas.

Este trabajo permitió determinar la estabilidad térmica de la zeolita natural, mostrando que, a los 700 °C todavía es estable, ya que se encuentran presentes los picos de difracción, asociadas a cada fase cristalina; además se comprobó que el material sufre cambios estructurales como la disminución del tamaño de cristalita y la pérdida de cristalinidad debido al tratamiento térmico aplicado, que ocasiona la ruptura de enlaces O-Al-O y la pérdida de moléculas de agua.

Agradecimientos

J. M. Sánchez Viveros agradece al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico

Nacional (CNMN-IPN) por el soporte técnico, así como el apoyo económico proporcionado por CONACyT y también al IPN por la beca BEIFI.

Referencias

- Ackley M., Rege S., Saxena H. (2003). *Micropor. Mesopor. Mater.*, 61: 25.
- Akkoca D. B., Yilgin M., Ural M., Akcin H., Mergen A. (2013). Hydrothermal in thermal treatment of natural clinoptilolite zeolite from Bigadic, Turkey: experimental study. *Geochem. Inter.*, 51 (6): 495 – 504.
- Alberti A., Vezzalini G. (1984). Topological changes in dehydrated zeolites: breaking of T-O-T oxygen bridges. *Proceedings of the sixth international zeolite conference*, D. Olson, A. Bisio (Eds.), 834 – 841.
- Arcoya A., González J. A., Travieso N., Seoane X. L. (1994). Physicochemical and catalytic properties of a modified natural clinoptilolite. *Clay Minerals*, 29: 123 – 131.
- Armbruster Th., Gunter M. (1991). *Am. Mineral.* 76: 1872.
- Bish D. L., Carey J. W. (2001). Thermal behavior of natural zeolites. Natural zeolites: occurrence, properties, applications. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, MSA, 45: 403 – 452.
- Boles J. (1972). *Am. Mineral.* 57: 1463.
- Collela C. (1999). *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 125: 641.
- Cruciani G. (2006). Zeolites upon heating: factors governing their thermal stability and structural changes. *J. Phys. Chem. Sol.*, 67: 1973 – 1994.
- Elaiopoulos K., Perraki T., Grigoropoulou E. (2010). Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of natural zeolites through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 134: 24 – 43.
- Fuentes S., Díaz G. (2003). Catalizadores ¿la piedra filosofal del siglo XX? *La ciencia para todos* vol. 59, 3ª Ed., Fondo de Cultura Económica, 1 – 92.
- Gevokyan R. G., Sargsyan H. H., Karamyan G. (2002). Study of absorption properties of modified zeolites. *Chem. Erde – Geochem.*, 62 (3): 237 – 242.
- Gottardi G., Galli E. (1985). *Natural Zeolites*, Springer-Verlag, Berlin.
- Ivanova I., Kuznetsov A., Yushenko V., Knyazeva E. (2004). *Pure Appl. Chem.* 76: 1647.
- Jeong S. W., Kim J. H., Seo G. (2001). Liquid-phase degradation of HDPE over alkali-treated natural zeolites catalysis. *Korean J. Chem. Eng.*, 18: 848.
- Lee H. C., Woo H. C., Ryou R. (2000). Skeletal isomerization of N-butenes to isobutene over acid-treated natural clinoptilolite zeolites. *Appl. Catal.*, 196: 135 – 142.
- Levien L., Prewitt C. T., Weidner D. J. (1980). *American Mineralogist*, 65: 920 – 930.
- Mumpton F. (1960). *Am. Mineral.* 45: 341.
- Merkle A., Slaughter M. (1968). *Am. Mineral.* 53: 1120.
- Panagiotopoulou Ch., Kontori E., Perraki T. (2006). Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media, *J. Mater. Sci. Lett.*, 42 (9): 2967 – 2973.
- Perraki T., Orfanoudaki A. (2004). *Appl. Clay Sci.* 25: 4.
- Sánchez Viveros J. M. (2017). Caracterización de zeolitas naturales y su aplicación en la degradación del colorante negro reactivo 5. Tesis de Maestría, ESFM-IPN, México.
- Sánchez Viveros J. M., Espinoza-Tapia J. C., Colín Luna J. A., Zacahua Tlacuatl G., Chávez Rivas F., Hernández Pérez I. (2016). Degradación fotocatalítica del colorante negro reactivo 5 (RB-5) empleando zeolitas naturales modificadas térmicamente, *Rev. Tend. Doc. Inv. Quim.*, 2 (2): 284 – 290.
- Smith J. V. (1976). Origin and structure of zeolites. *Zeolite chemistry and catalysis*, ACS monograph, 171: 1 – 79.
- Snyder R. L. (1992). X-Ray Diffraction, en *Characterization of Materials, A Comprehensive Treatment Ed. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer*, Vol. 2A, Part. I, 251 – 355.
- Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Kirov G. N., Filizova L. D. (1992). *Natural zeolites*, Ellis Horwood limited.
- Wilkinson F. (1981). *Chemical kinetics and reaction mechanism*. Ed. Van Nostrand.
- Zacahua Tlacuatl G. (2011). Obtención de membranas porosas por el método de extrusión, Tesis de Doctorado, ESQIE-IPN, 81, México.