



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA
TIERRA Y MATERIALES**

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**“EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS DE UNA TOBA
VOLCÁNICA PARA SU APROVECHAMIENTO
TECNOLÓGICO”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**PRESENTA:
LIC. EN QUÍMICA NERY ISLAS RODRÍGUEZ**

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. EDGAR CARDOSO LEGORRETA**

**CO-DIRECTOR:
DR. KINARDO FLORES CASTRO**

Mineral de la Reforma, Hgo. Diciembre, 2016.

AGRADECIMIENTOS

A los Dres. Kinardo Flores Castro y Màrius Ramírez Cardona, por su atención, motivación y sugerencias en este trabajo.

A las Dras. Gloria Alicia del Ángel Montes y Adriana Bonilla Sánchez de UAM-Iztapalapa, por permitir utilizar algunos de sus equipos, además por los comentarios y motivación para la realización de este trabajo de tesis.

A los Dres. Edgar Cardoso Legorreta y Fidel Pérez Moreno, por ser parte de mi comité tutorial.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de este posgrado.

DEDICATORIA

A DIOS

*A mis padres:
Cruz Islas Ortiz
Ángela Rodríguez Arista*

*A mi madrina:
Margarita Islas Ortiz*

*A mi novia:
Alejandra Hernández López*

*A mis hermanos:
Hugo Islas Rodríguez
Ivonne Islas Rodríguez*

*A mis sobrinos:
Fanny, J. Pablo, Saúl y Karen.*

*Y a la memoria de mi Abuelo:
Pablo Islas Islas*

*La mente es igual que un paracaídas
solo funciona si se abre.
Albert Einstein*

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABLAS	iii
RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
1.1.- INTRODUCCIÓN	2
1.2.- OBJETIVO GENERAL	5
1.2.1.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
1.3.- JUSTIFICACIÓN	6
1.4.- ANTECEDENTES	7
BIBLIOGRAFÍA	13
CAPÍTULO II CONSIDERACIONES TEÓRICAS	16
2.1.- TOBA VOLCÁNICA	17
2.1.- ZEOLITAS NATURALES	17
2.1.1.- PARAGÉNESIS	19
2.1.2.- CLASIFICACIÓN ESTRUCTURAL	21
2.1.3.- PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	23
2.1.3.1.- PROPIEDADES DE INTERCAMBIO IÓNICO	24
2.1.3.2.- PROPIEDADES CATALÍTICAS	24
2.1.3.3.- PROPIEDADES DE TAMIZ MOLECULAR	25
2.1.4.- IMPORTANCIA DE LA RELACIÓN Si/Al	26
2.1.5.- MODIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS NATURALES	27
2.1.5.1.- TRATAMIENTO CON BASES INORGÁNICAS O SOLUCIONES ÁCIDAS	28
2.1.5.2.- MODIFICACIÓN CON SURFACTANTE	29
2.1.6.- MERCADO Y APLICACIONES	31

2.1.7.- VENTAJAS Y DESVENTAJAS	32
2.2.- CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS	33
2.3.- MORDENITA	35
2.4.- CUARZO	37
2.5.- SÍNTESIS DE ZEOLITAS A PARTIR DE MATERIALES NATURALES	40
BIBLIOGRAFÍA	41
CAPÍTULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL	45
3.1.- PLAN EXPERIMENTAL	46
3.2.- TOMA DE MUESTRA	47
3.3.- PREPARACIÓN DE LA MUESTRA TEZOANTLA (MT)	47
3.4.- TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN	48
3.4.1.- TRATAMIENTO EN MEDIO BÁSICO	49
3.4.2.- TRATAMIENTO EN MEDIO ÁCIDO	49
3.5.- SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE LA FASE ZEOLÍTICA	50
3.6.- CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL	51
3.6.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X	51
3.6.2.- ANÁLISIS QUÍMICO DE ELEMENTOS MAYORES	52
3.6.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	52
3.6.4.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)	53
3.6.5.- ANÁLISIS DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	53
3.6.6.- ANÁLISIS TÉRMICO	54
4.6.6.1.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	54
3.6.6.2.- CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	54
3.3.7.- DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (C.I.C)	55
BIBLIOGRAFÍA	56

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIONES	57
4.1.- CARACTERIZACIÓN DE LA TOBA VOLCÁNICA TEZOANTLA	58
4.1.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X	58
4.1.2.- COMPOSICIÓN ELEMENTAL	59
4.1.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	61
4.1.4.- ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	63
4.1.4.- ANÁLISIS TÉRMICO	65
4.1.6.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	67
4.1.7.- CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNICO (C.I.C.)	69
4.2.- TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN CON BASES INORGÁNICAS Y SOLUCIONES ÁCIDAS	70
4.2.1.- TRATAMIENTO CON ÁCIDO CLORHÍDRICO	70
4.2.2.- TRATAMIENTO CON HIDRÓXIDO DE SODIO	73
4.3.- SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE LA FASE ZEOLÍTICA	76
BIBLIOGRAFÍA	78
CAPÍTULO V CONCLUSIONES	80
RECOMENDACIONES	83
GLOSARIO	85
ANEXO	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura No. 1	Fragmentos producto de residuo de la cantera de Tezoantla en el estado de Hidalgo.	4
Figura No. 2	Estructura básica de las zeolitas.	18
Figura No. 3	Unidades secundarias de construcción (SBU) originadas por la unión de unidades primarias de construcción (PBU).	21
Figura No. 4	Mecanismo de dealuminación en medio ácido.	29
Figura No. 5	Mecanismo de modificación de zeolita por Concentración Micelar Crítica (CMC).	30
Figura No. 6	Producción mundial de zeolita natural.	32
Figura No. 7	Estructura de la zeolita de tipo mordenita.	35
Figura No. 8	Estructura de marco tetraédrico de mordenita con contornos de celda unidad.	36
Figura No. 9	Estructura de la mordenita accesible a la difusión de grandes iones y moléculas.	37
Figura No. 10	Esquema de la estructura del cuarzo.	39
Figura No. 11	Transformación directa de silicatos estratificados en zeolitas por condensación de silanoles o grupos hidroxilos de la alúmina.	40
Figura No. 12	Diagrama de bloques del Plan Experimental.	46
Figura No. 13	Material producto de residuo de cantera en explotación, banco Tezoantla.	47
Figura No. 14	Tamizador <i>Rotap</i> : mallas 25, 60, 80 y 100.	48
Figura No. 15	Tratamiento ácido a concentraciones 0.1 M, 0.2 M y 3 M de HCl.	49
Figura No. 16	Separación gravimétrica a diferentes tiempos de sedimentación.	50
Figura No. 17	Difractograma de rayos X de la muestra Tezoantla (MT).	58

Figura No. 18	Representación de los largos canales paralelos en un cristal de mordenita.	59
Figura No. 19	Diagrama TAS (Álcalí-Sílice Total)[(Na ₂ O + K ₂ O (%)) vs SiO ₂ (%)] de clasificación para rocas volcánicas.	60
Figura No. 20	Fotomicrografía electrónica (MT): 1000x.	62
Figura No. 21	Fotomicrografía electrónica (MT): 2000x.	62
Figura No. 22	Fotomicrografía electrónica (MT): 3000x.	62
Figura No. 23	Fotomicrografía electrónica (MT): 8000x.	63
Figura No. 24	Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K para la muestra Tezoantla.	64
Figura No. 25	Distribución del tamaño de poro promedio para la muestra Tezoantla en el intervalo mesoporoso.	65
Figura No. 26	Curva de Análisis Termogravimétrico (TGA) de la Muestra Tezoantla (MT).	66
Figura No. 27	Curva de análisis Calorimétrico Diferencial de Barrido (DSC) de la muestra Tezoantla (MT).	67
Figura No. 28	Espectro FT-IR para la muestra Tezoantla (MT).	68
Figura No. 29	Difractogramas de rayos X de la Muestra Tezoantla (MT) sin y con tratamiento en HCl.	71
Figura No. 30	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K para la muestra Tezoantla (MT) sin y con tratamiento en HCl.	72
Figura No. 31	Difractogramas de rayos X de la Muestra Tezoantla (MT) sin y con tratamiento en NaOH.	74
Figura No. 32	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K para la muestra Tezoantla (MT) sin y con tratamiento en NaOH.	75
Figura No. 33	Difractogramas de rayos X de la Muestra Tezoantla (MT) a diferentes tiempos de sedimentación.	77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla No. 1	Preparación de catalizadores por Trisunaryanti y colaboradores, a partir de una zeolita natural.	10
Tabla No. 2	Valores de capacidad de intercambio catiónico (CIC) para zeolitas naturales y *sintéticas determinados por Johan y colaboradores.	12
Tabla No. 3	Algunas zeolitas naturales importantes.	18
Tabla No. 4	Clasificación estructural de las zeolitas según Meier.	22
Tabla No. 5	Clasificación de las zeolitas de acuerdo al contenido de silicio.	27
Tabla No. 6	Surfactantes usados para modificar la superficie de zeolitas naturales.	29
Tabla No. 7	Composición química en óxidos mayoritarios muestra Tezoantla (MT).	60
Tabla No. 8	Determinación de la relación teórica Si/Al muestra Tezoantla (MT).	61
Tabla No. 9	Área superficial obtenida por el método BET muestra Tezoantla (MT).	63
Tabla No. 10	Comparación de la capacidad de intercambio experimental (muestra Tezoantla) con respecto a la ideal.	69
Tabla No. 11	Área superficial obtenida por el método BET muestra Tezoantla (MT) más el tratamiento ácido.	70
Tabla No. 12	Área superficial obtenida por el método BET muestra Tezoantla (MT) más el tratamiento con NaOH.	73
Tabla No. 13	Intensidades relativas a partir de los picos de mordenita (200) y cuarzo (101) de los diferentes difractogramas de la muestra Tezoantla en sus respectivos tiempos de sedimentación.	76
Tabla No. 14	Composición química elemental para la muestra Tezoantla (MT).	89

RESUMEN

En este trabajo se abordó la evaluación de las propiedades físico-químicas de una toba volcánica de composición dacítica perteneciente a la Formación Cerezo y que aflora en las inmediaciones de la comunidad de Tezoantla, municipio de Mineral del Monte, Hidalgo. Este material geológico, es explotado como roca dimensional a partir un sistema inadecuado de obtención minera a cielo abierto, lo cual ha generado miles de toneladas de fragmentos de distintas dimensiones que han sido considerados como material sobrante, al igual que polvo resultante de la operación de corte y laminado de la roca misma. Debido a esto, en esta investigación se busca dar solución a este material de residuo, abriendo oportunidades de uso dentro de otras áreas.

Es importante señalar que la caracterización realizada de la roca volcánica en cuestión permitió reconocer un material mesoporoso con afinidad por el agua, estable térmicamente al ser deshidratado y que entre sus fases mineralógicas destaca una zeolita del tipo mordenita (~30% p/p del material está formado por mordenita), a la cual se atribuye principalmente la capacidad de sus características propias, que lo hacen atractivo en procesos tales como la separación y purificación de gases y líquidos.

Con objeto de mejorar la adsorción del material se implementaron tratamientos químicos ácidos (0.1 M, 0.2 M y 3 M con HCl) y básicos (0.1 M, 0.2 M y 0.5 M con NaOH), pero los resultados no fueron satisfactorios. Con respecto al tratamiento para el enriquecimiento de la fase zeolítica trajo consigo la mejora en este sentido; sin embargo, se debe implementar un método de separación más eficiente (ej. separación por líquidos densos). Con base a lo ya señalado, se propone su aplicación directa como remediador de suelos y medio filtrante de metales pesados en solución.

Palabras clave: propiedades físico-químicas, toba volcánica dacítica, mordenita.

ABSTRACT

This work evaluates the physicochemical properties of a volcanic tuff of a dacitic composition belonging to the Cerezo Formation, with outcrops near the community of Tezoantla, at the municipality of Mineral del Monte, Hidalgo.

The huge quantity of wasted material generated at this site during the dacite quarrying to obtain dimensional pieces is not being processed or recycled. Consequently, the goal of this study is to find out an alternative use of this mesoporous material. Essential properties as a high porosity and the associated water affinity are attributed to the presence of mordenite (i.e. ~30% w/w of the material is formed by mordenite).

So far, the mordenite has been extensively known as a good adsorbent for liquids, but this work tries to improve this potential by processing it with chemical acids (HCl 0.1, 0.2 and 3 M) and bases (NaOH 0.1, 0.2 and 0.5 M). Several attempts to increase the concentration of mordenite were also performed but the results were not satisfactory. Based on the information previously said direct implementation remediation of land and filter medium of heavy metals present in the solution is suggested.

Key words: physicochemical properties, dacite volcanic tuff, mordenite.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1.- INTRODUCCIÓN

La estructura cristalina y composición química de las zeolitas son específicas, tanto que determinan sus propiedades de adsorción selectiva, intercambio iónico, actividad catalítica, alteración de la deshidratación/rehidratación, entre otras (Lihareva et al., 2009). Las zeolitas naturales son minerales aluminosilicatos hidratados, formados en la mayoría de los casos por la alteración de ceniza volcánica. Tienen una estructura basada en unidades repetidas de tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y $(\text{AlO}_4)^{5-}$ enlazados a través de átomos de oxígeno (De la Villa et al., 2009). Contienen cavidades y canales abiertos, los cuales suelen estar ocupados por moléculas de H_2O y cationes intercambiables alcalinos y/o alcalinotérreos. En sus fases mineralógicas hidratadas, la deshidratación se puede producir a temperaturas por debajo de $400\text{ }^\circ\text{C}$ y en gran medida es reversible (Colella & Wise, 2013). Las zeolitas naturales tienen baja capacidad de adsorción comparadas con otros materiales adsorbentes, por lo que generalmente para ser utilizadas en alguna de sus diversas aplicaciones industriales y con ello mejorar sus propiedades, son sometidas a tratamiento ya sea de tipo ácido y/o alcalino, térmico, de adición de aluminio; o bien, con el apoyo de algún agente surfactante (Ates & Akgül G., 2015). Por ejemplo, cuando se busca modificar las propiedades de la superficie de zeolitas, utilizadas como vehículo en la adsorción de moléculas de fármacos, donde para tal fin se emplean surfactantes catiónicos (Gennaro et al., 2015).

En las últimas décadas las zeolitas naturales han destacado como material de gran potencial en la remediación de suelos, también como sustituyente de celulosa en la industria del papel, otros usos como material adsorbente de cesio y estroncio de residuos nucleares, para la eliminación de amoníaco en aguas residuales, almacenamiento de energía solar (Chmielewská, 2012), como parte de la dieta de animales de granja al sustituir parcialmente el alimento balanceado con buenos resultados para su engorda, esto debido a que

puede inmovilizar el ión amonio durante el proceso digestivo, teniendo un efecto positivo debido a una menor dispersión del amoniaco en el medio ambiente y que se deriva de la descomposición del estiércol (Mercurio et al., 2015).

La mordenita es una zeolita natural con sistema cristalino ortorrómbico, que se forma como producto de la alteración común de materiales piroclásticos. Tiene una composición ideal $[(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})_4\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$, donde el 0.45% en peso corresponde a potasio, 2.29% a calcio y 2.89% sodio. Para que esta pueda cumplir los criterios en aplicaciones específicas, a menudo es modificada durante su procesamiento, adaptando su forma y tamaño de poro necesarios. Este mineral de gran importancia ha sido utilizado ampliamente en procesos de separación por adsorción de mezclas de gases o líquidos, como por ejemplo en la industria petroquímica, otros usos son en la fabricación de semiconductores, sensores químicos y membranas selectivas (Zhou & Boyd, 2014).

El interés del presente trabajo es profundizar en la evaluación de las propiedades físicas y químicas de material geológico para su aprovechamiento tecnológico y con ello darle un valor agregado a las miles de toneladas de fragmentos generados por la industria de roca dimensional.

En este capítulo se ofrece una breve descripción de los minerales que conforman el grupo de las zeolitas y se presenta el marco de referencia que contiene algunos estudios publicados en el que destaca la importancia de sus propiedades con respecto a su aplicación.

En el segundo capítulo se muestra de manera más detallada la serie de consideraciones teóricas para el conocimiento más amplio de estos minerales.

El tercer capítulo muestra la descripción de las técnicas de caracterización y las condiciones de tratamiento al que fue sometida la muestra producto de residuo de la cantera de Tezoantla.

En el cuarto capítulo se presentan los resultados de la caracterización.

En el capítulo final se presentan las conclusiones del presente trabajo.



Figura No. 1 Fragmentos producto de residuo de la cantera de Tezoantla en el estado de Hidalgo.

1.2.- OBJETIVO GENERAL

Evaluar las propiedades físico-químicas de material de residuo resultado de la explotación de una toba volcánica ubicada en Tezoantla, Hidalgo, para su aprovechamiento tecnológico.

1.2.1.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar la composición mineralógica y química de la roca volcánica de Tezoantla mediante las técnicas de difracción de rayos X y Plasma de Inducción Acoplado.
2. Valorar la capacidad de adsorción e intercambio catiónico del material geológico para su posible aprovechamiento tecnológico.
3. Realizar tratamientos físicos y químicos que permitan mejorar la adsorción de este material y con ello ampliar sus posibilidades de uso.

1.3.- JUSTIFICACIÓN

En Tezoantla, Hidalgo, se ha llevado acabo la explotación de roca volcánica a cielo abierto para su empleo en la industria de la construcción (*ej.* en la construcción del Reloj Monumental de Pachuca, Hidalgo, inaugurado el 15 de septiembre de 1910). Este material geológico utilizado como roca dimensional, ha sido producto de un sistema inadecuado de minado, generando así miles de toneladas de fragmentos y polvo que han sido considerados como material residual. Es por eso que esta investigación tiene como objetivo la evaluación de las propiedades físico-químicas del material ya mencionado y con ello conocer su posibilidad de uso dentro de otras áreas, en las que el sector industrial y tecnológico invierta para su aprovechamiento.

1.4.- ANTECEDENTES

Recientemente Sierra-Trejo (2014), en su trabajo de tesis de maestría, titulado: Estudio de materiales geológicos para ser utilizados como adsorbentes de Pb y Cr en soluciones acuosas. Utilizó como uno de sus materiales de referencia a la muestra perteneciente a la toba Tezoantla, en la cuál encontró mayor porcentaje de retención de Pb y Cr con respecto de los materiales comparados.

A continuación se presentan de manera cronológica y detallada, otros estudios realizados por diferentes investigadores, donde el tema central son las zeolitas naturales del tipo mordenita, destacando su importancia dentro de varias áreas de investigación como producto de sus grandes propiedades físico-químicas, además de resaltar la modificación química como mejora de estas:

En 1997 Wang y colaboradores, realizaron estudios de capacidad de adsorción de CO₂, utilizando mordenitas naturales modificadas, mediante lavado ácido e intercambio catiónico, observando que al someter la mordenita a prolongados lavados (66 y 336 h) con ácido nítrico, se produjo un incremento en la dimensión de los microporos, pero por el contrario se disminuyó el tamaño de los poros pertenecientes al rango mesoporoso. Y en el caso de tratamientos de intercambio iónico con soluciones 1 M de LiNO₃ ó Ca(NO₃), los sitios de iones metálicos intercambiados afectaban la adsorción irreversible y de equilibrio de CO₂ a baja concentración. Teniendo que el intercambio iónico de Li⁺, provoca una gran adsorción de CO₂ pero reduce la interacción CO₂-superficie debido al efecto de tamaño molecular, y en intercambio de Ca²⁺, su principal alcance es sobre la mejora de la energía de desorción de CO₂.

Posteriormente, Struzhko y colaboradores (1999), con el propósito de producir catalizadores activos y resistentes al azufre para la reducción selectiva de NO_x por una mezcla de propano-butano con relación (2:1), construyeron soportes de mordenita natural, los cuales al ser modificados químicamente con soluciones 0.25 y 0.5 N de ácido sulfúrico, seguido de una recationización y una posterior decationización, aumentan la concentración de los sitios ácidos.

En el 2000 Bobonich, a una mordenita natural le realizó dealuminación al 27% por tratamiento ácido seguida de un tratamiento alcalino, por 3 horas, en una solución 0.5 M de NaOH y a temperatura ambiente. Separando la fase sólida de la solución, lavando con agua destilada hasta un pH entre 8-9 y dejando secar a temperatura ambiente. La zeolita finalmente modificada, presentó mayor rendimiento en la separación de nitrógeno/oxígeno que la de la roca inicial. Debido al incremento de las velocidades de adsorción, consecuencia del aumento del volumen de los microporos y de la reducción de las energías de adsorción conforme aumenta la relación Si/Al.

Para el 2003 Hashimoto y colaboradores, sometieron a una mordenita natural a tratamiento térmico (50, 100, 150 y 200 °C), bajo presión autógena durante 7 días y a concentraciones (1, 3, 5 y 10 M) de NaOH. El resultado fue la mejora de zeolitas naturales de bajo grado en zeolitas de mayor potencial. Debido a que el tratamiento permitió la transformación de la mordenita a varios tipos de zeolita, tales como: phillipsita, hidroxisodalita, analcima y hidroxicantrinita, siendo favorecida la hidroxicantrinita a mayor concentración de solución de NaOH y temperatura más alta.

Covarrubias y colaboradores 2005, sintetizaron a partir de zeolitas naturales (caolín y mordenita), materiales con alta capacidad de intercambio de Cr (III).

Arora y colaboradores 2010, modificaron la superficie de una zeolita natural mediante el recubrimiento de una capa de quitosano, protonando posteriormente con ácido clorhídrico y realizando pruebas para determinar su idoneidad para capturar nitrato del agua. La caracterización superficial mostró la evidencia del recubrimiento en las partículas de zeolita y los ensayos de adsorción presentaron una capacidad comparable con otros intercambiadores de aniones débiles con una capacidad de intercambio de iones nitrato 0.74 mmol/g NO_3 .

Rožić y Miljanić 2011, a partir de una toba con un 30% en mordenita realizaron estudios de porosidad determinando poro promedio de 4.42 nm entre plaquetas de mordenita, el cual permite la penetración de cationes de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). Las mediciones de potencial Z indicaron que las muestras de mordenita natural con concentraciones de surfactante en el rango 0.013 a 0.25 mmol/g, llenan los mesoporos de esta. Debido al incremento de la concentración de HDTMA, quedando el surfactante sorbido por la superficie externa, según lo revelado por las fotomicrografías SEM.

En el 2013 Trisunaryanti y colaboradores, realizaron una serie de modificaciones químicas sobre una zeolita natural (ZA) Tabla No. 1, con el fin de ser utilizada como catalizador de *hidrocraqueo*, en la conversión de aceite lubricante a fracciones de gasolina y diesel. Los citados autores caracterizaron los catalizadores resultantes involucrando la determinación de los sitios ácidos, por medio de la adsorción de vapor de NH_3 y piridina, la cristalinidad del catalizador mediante difracción de rayos X y los sitios de TO_4 por espectrofotometría infrarroja. Los resultados de dicha caracterización mostraron que las diversas modificaciones de la zeolita natural aumentan la acidez y el grado de dealuminación de los catalizadores. El hidrocraqueo lo llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable a una temperatura de 450 °C, la velocidad de flujo del H_2 fue de 15 ml/min, relación de 5 para alimentación-catalizador. Los productos obtenidos del proceso fueron parte fracción líquida,

coque y gas. Los productos líquidos consistían en fracción de gasolina (C_5-C_{12}), fracción diesel ($C_{12}-C_{20}$) y la fracción de aceite pesado ($>C_{20}$). La conversión de productos líquidos fue aumentando con el incremento de la acidez del catalizador, así como la selectividad a la fracción gasolina. La mayor conversión del producto líquido fue producida por catalizador ZAAHMHdMNM con 56.8%, con una selectividad de gasolina del 88.37%, diesel 8.61% y fracciones pesadas de aceite 3.02% respectivamente.

Tabla No. 1 Preparación de catalizadores por Trisunaryanti y colaboradores, a partir de una zeolita natural.

Tratamiento	Catalizador resultante y codificado como:
Zeolita natural (ZA) se trata inicialmente con 3 N de HCl a 90 °C, durante 30 min.	ZAAH
ZAAH se calentó en microondas.	ZAAHM
ZAAHM fue tratada hidrotérmicamente.	ZAAHMHd
ZAAHMHd se calentó en microondas.	ZAAHMHdM
ZAAHMHdM se puso en contacto con una solución 1 N de NH_4NO_3 , a temperatura ambiente durante 24 h.	ZAAHMHdMN
ZAAHMHdMN se calentó en microondas.	ZAAHMHdMNM
Activación de la zeolita natural (ZA) mediante tratamiento térmico (500 °C), durante 6 h.	ZAAHd

Para el 2014 se realizaron una serie de investigaciones, entre las que destaca la realizada por Valdés y colaboradores, en la que evalúan la influencia de los sitios de la superficie de una muestra de origen natural (86% mordenita y 14% cuarzo) y tratada en medio ácido, sobre la adsorción de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Encontrando que las bases débiles de moléculas aromáticas, tales como: benceno, tolueno y p-xileno, parecen ser adsorbidos por un mecanismo de superficie, producto de la interacción de los sitios ácidos de *Lewis* y *Brönsted*, como principales responsables de la reducción de los COVs.

En el mismo año Avila y colaboradores, llevaron a cabo estudios para la deshidrogenación de etano en un reactor de membrana con discos de mordenita natural, mostrando un aumento en la conversión de etano y etileno, obteniendo rendimientos comparados con sus valores de equilibrio. Los experimentos realizados con mayor área de permeación, confirmaron la tendencia esperada de altas conversiones, como producto de la relación de permeación del producto y el aumento de la velocidad de formación de este. Con el modulo de reactor de membrana se observó una mejora de rendimiento de etileno de aproximadamente del 17% a 500 °C. A temperatura de reacción más alta (550° C), los experimentos de deshidrogenación de etano dieron como resultado una mejora de ~10% contra ~6% para experimentos comparativos a 500 °C. A 550 °C, la eficiencia mejorada del reactor de membrana desde la velocidad de permeación de H₂ aumenta proporcionalmente más que su velocidad de formación. Está prueba de detección reveló a la mordenita natural como un material que puede ser considerado en el desarrollo de módulos de reactor de membrana altamente integrada para la deshidrogenación de alcanos.

En 2015 Johan y colaboradores, realizaron experimentos para la adsorción de Cs⁺ radiactivo, utilizando cinco tipos de muestras de zeolitas, dos naturales (mordenita y clinoptilolita) y tres sintéticas (A, X y Na-P1). La capacidad de intercambio catiónico (CIC), se realizó por saturación inicial de las muestras con 1 M de KCl, seguido por un lavado con 80% etanol. Posteriormente, el K⁺ saturado de las muestras se lavó con 1 M de NH₄Cl con el fin de extraer el K⁺ retenido. Posteriormente, el K⁺ contenido en el sobrenadante se determinó con un espectrofotómetro de absorción atómica, obteniendo los siguientes resultados (Tabla No. 2), los cuales indican que aunque la capacidad de intercambio de cationes de las zeolitas naturales es mucho menor en comparación de las zeolitas sintéticas, éstas presentan alta selectividad y por lo tanto, pueden ser utilizadas para la descontaminación de enormes cantidades de Cs⁺ radiactivo.

Tabla No. 2 Valores de capacidad de intercambio catiónico (CIC) para zeolitas naturales y *sintéticas determinados por Johan y colaboradores.

Zeolita	CIC (meq/g)
Mordenita natural	2.66
Clinoptilolita natural	2.11
*Na-P1	3.25
*Zeolita A	6.15
*Zeolita X	5.56

BIBLIOGRAFÍA

- Arora, M., Eddy, N. K., Mumford, K. A., B, Y., Perera, J. M. & Stevens, G. W. (2010). Surface Modification of Natural Zeolite by Chitosan and Use for Nitrate Removal in Cold Regions. In: *Cold Regions Science and Technology*. v. 62. p. 92-97. DOI: 10.1016/j.coldregions.2010.03.002
- Ates, A. & Akgül, G. (2015). Modification of Natural Zeolite with NaOH for Removal of Manganese in Drinking Water. In: *Power Technology*. p. 1-32. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.10.021
- Avila, A. M., Yu, Z., Fazly, S., Sawada, J. A. & Kuznicki, S. M. (2014). Hydrogen-Selective Natural Mordenite in Membrane Reactor for Ethane Dehydrogenation. In: *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 190. p. 301-308. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.02.024
- Bobonich, F. M. (2000). Recationation and Adsorption Parameter Adjustment for Natural Mordenite. In: *Theoretical and Experimental Chemistry*. v. 36. n. 2. p. 126-131. DOI: 10.1007/BF02529030
- Chmielewská, E. (2012) Natural Zeolite a Versality Commodity some Retrospectives in Water Cleanup Processes. In: *Desalination and Water Treatment*. v. 41. p. 335-341. DOI: 10.1080/19443994.2012.664724
- Colella, C. & Wise, W. S. (2013). The IZA Handbook of Natural Zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals. In: *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 189. p. 4-10. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.08.028
- Covarrubias, C., García, R., Arriagada, R., Yañez., J. & Garland, M. T. (2005). Cr (III) Exchange on Zeolites Obtained from Kaolin and Natural Mordenite. In: *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 88. p. 220-231. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.09.007

- De la Villa, R. V., Fernández, R., García, R., Villar-Cociña E. & Frías, M. (2009) Pozzolanitic Activity and Alkaline Reactivity of a Mordenite-Rich Tuff. In: *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 126. p. 125-132. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.05.029
- Gennaro, B., Catalanotti, L., Cappelletti, P., Langella, A., Mercurio, M., Serri, C., Biondi, M. & Mayol, L. (2015). Surface Modified Natural Zeolite as a Carrier for Sustained Diclofenac Release a: Preliminary Feasibility Study. In: *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. p. 1-33. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2015.03.052
- Hashimoto, T., Watanabe, Y. & Moriyoshi. (2003). Modification of Natural Mordenite By Alkali Hydrothermal Treatments. In: *Journal of Ion Exchange*. v. 14, n. Supplement. p. 125-129. DOI: 10.5182/jaie.14.Supplement_125
- Johan, A., Yamada, T., Munthali, M. W., Corner, P. K., Aono, H. & Matsue, N. (2015). Natural Zeolites as Potential Materials for Decontamination of Radioactive Cesium. In: *Procedia Environmental Sciences*. v. 28. Elsevier. p. 52-56. DOI: 10.1016/j.proenv.2015.07.008
- Lihareva, N., Dimova, L., Petrov, O. & Tzvetanova, Y. (2009). Ag⁺ Sorption on Natural and Na-exchanged Clinoptilolite from Eastern Rhodopes, Bulgaria. In: *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 130. p. 32-37. DOI: 10.1016/micromeso.2009.10.009
- Mercurio, M., Cappelletti, P., Gennaro, B., Gennaro, M., Bovera, F., Iannaccone, F., Grifa, C., Langella, E., Monetti, V. & Esposito, L. (2015). The Effect of Digestive Activity of pig gastro-intestinal tract on Zeolites-Rich Rocks: An in vitro study. In: *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 225. p. 133-136. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.11.039
- Rožić, M. & Miljanić, S. (2011). Sorption of HDTMA cation on Croatian Natural Mordenite tuff. In: *Journal Mordenite Hazardous Materials*. v. 185. p. 423-429. DOI: 10.1016/j.jhaz2010.09.050

- Sierra-Trejo, P. V. (2014). *Estudio de Materiales Geológicos para ser utilizados como Adsorbentes de Pb y Cr en Soluciones Acuáticas*. Tesis de Maestría en Química. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Mineral de la Reforma, Hgo.
- Struzhko, V.L., Orlik, S. N., Martsenyuck-Kukharuk, M. G., Stasevich V. P., Opstayuck & Myronyuk, T. V. (1999). The Effect of Modification Conditions of Natural Mordenite on Their Catalytic Characteristics in the Selective Reduction of NO_x. In: *Theoretical and Experimental Chemistry*. v. 35. n. 2. p. 120-124.
- Trisunaryanti, W., Syoufian, A. & Purwono, S. (2013). Characterization and Modification of Indonesian Natural Zeolite for Hydrocracking of Waste Lubrication Oil into Liquid Fuel Fraction. In: *Chemical Engineering Journal*. v. 7. p. 175-180.
- Valdés, H., Solar, V. A., Cabrera, E. H., Veloso, A. F. & Zaror, C. A. (2014). Control of Released Volatile Organic Compounds from Industrial Facilities Using Natural and Acid-Treated Mordenites: The Role OF Acidic Surface Sites on the Adsorption Mechanism. In: *Chemical Engineering Journal*. Elsevier. v. 244. p. 117-127.
- Wang, Z., Kumagai, M., Tamura, T. & Takashima, Y. (1997). Characterization and CO₂ Adsorptivity of Acid-Washed and Cation-Exchanged Natural Mordenites. En *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 139. p. 300-306.
- Zhou, L. & Boyd, C. E. (2014). Total Ammonia Nitrogen Removal in Aqueous Solutions by the Natural Zeolite, Mordenite: A Laboratory Test and Experimental Study. In: *Aquaculture*. DOI: 10.1016/j.aquaculture.2014.05.019

CAPÍTULO II

CONSIDERACIONES

TEÓRICAS

2.1.- TOBA VOLCÁNICA

Una toba volcánica representa una serie de rocas de origen volcánico, generalmente con una composición petrográfica de tipo andesita o dacita. Se forman principalmente por sedimentación de ceniza y fragmentos piroclásticos expulsados por un volcán durante una erupción que son enfriados a una velocidad más rápida que en el caso de rocas intrusivas como el granito (Vaskou, & Gatelier, 2016). Las tobas volcánicas suelen ser ricas en zeolitas gracias a su origen volcánico, a pesar de que la formación de los minerales de zeolitas pueden haber seguido caminos genéticos diferentes como se menciona en su paragénesis (Collela et al., 2001).

2.1.- ZEOLITAS NATURALES

Los tectosilicatos son minerales que representan aproximadamente el 75% de la corteza terrestre. Las zeolitas son un grupo que al igual que el cuarzo y los feldespatos forman parte de esta clase de minerales, los cuales son también conocidos como silicatos de armazón estructural tridimensional, debido a la formación de tetraedros de SiO_2 con una relación Si:O = 1:2 (Inglezakis & Loizidou, 2012).

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados cristalinos formados por tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y $(\text{AlO}_4)^{5-}$ enlazados a través de átomos de oxígeno. Contienen canales regulares, o huecos interconectados, cuyos diámetros de apertura están en el rango de microporos. Estos poros contienen moléculas de H_2O y cationes intercambiables alcalinos y/o alcalinotérreos; usualmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , y menos frecuentes Li^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , los cuales balancean la carga negativa producida por los tetraedros de $(\text{AlO}_4)^{5-}$ (Broach et al., 2012).

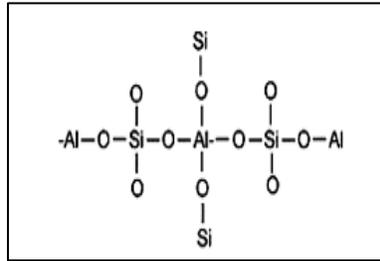


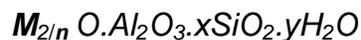
Figura No. 2 Estructura básica de las zeolitas.

Existen más de 48 variedades de zeolitas naturales con estructura y composición molecular similar, a pesar de esto cada especie tiene sus propiedades físicas y químicas específicas (Rhodes, 2007).

Tabla No. 3 Algunas zeolitas naturales importantes (Dubey et al., 2013).

Zeolita	Formula Química
Mordenita	$(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$
Chabazita	$(\text{Na}_2\text{Ca})_6 (\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40 \text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}_3\text{K}_3) (\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{NaCa}_{0.5}\text{K}_9) (\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Na}_{58}) (\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Ferrierita	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2) (\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Ca}_4) (\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Laumontita	$(\text{Ca}_4) (\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
Analcima	$(\text{Na}_{10}) (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{NaK})_5 (\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$

Químicamente son representadas por la fórmula empírica:



Donde:

M representa el catión intercambiable

Subíndice **n**= carga del catión intercambiable

x= número de átomos de aluminio

y= número de átomos de silicio (Izci & Izci, 2007).

2.1.1.- PARAGÉNESIS

Las zeolitas se forman por un mecanismo de solución/precipitación donde su génesis es controlada por la composición, tamaño de grano, porosidad y permeabilidad de la roca de referencia, temperatura, química del agua (salinidad, alcalinidad, pH) y edad de la formación geológica (Marantos et al., 2012).

Los diferentes orígenes de los minerales de zeolita se incluyen en uno de los siguientes tipos genéticos:

1.- Hidrotermal – Depósitos geotermales

En este tipo de depósitos la formación de zeolitas se da por la alteración de lava basáltica o por la secuencia de rocas hialoclastitas en regiones geotermales, en un rango de temperatura de 50-300 °C.

2.- Depósitos zeolíticos en lagos salinos-alcalinos

La formación de zeolitas en un medio lacustre salino-alcalino tiene lugar en cuencas cerradas en regiones áridas o semiáridas, donde el pH del agua es muy alto (8-10), debido a las soluciones salinas que contienen altas concentraciones de carbonatos y bicarbonatos. En este entorno las zeolitas se producen fácilmente por la alteración en el lago; por ejemplo en tobas vítreas, la sílice biogénica reacciona con las arcillas, formando depósitos usualmente de: phillipsita, clinoptilolita, erionita y, a veces chabazita y mordenita.

3.- Depósitos de sistemas hidrológicamente abiertos

Las zeolitas se forman cuando el agua con pH alcalino y abundante contenido de sal, fluye a través de la ceniza volcánica vítrea hidrolizándola, causando un rápido crecimiento de los cristales neoformados de zeolita.

4.- Depósitos sólidos salinos alcalinos

Las zeolitas en este entorno se forman en la superficie de la Tierra en los suelos salino - alcalinos ($\text{pH} \geq 9.5$) con alto contenido de carbonato de sodio, como resultado de evapotranspiración en regiones áridas o semiáridas. En tales depósitos el material original no convertido se deposita en la parte inferior, separado por las capas zeolitizadas, que se encuentran en la parte superior. Las zeolitas formadas con frecuencia en estas áreas son del tipo analcima, phillipsita, chabazita y natrolita.

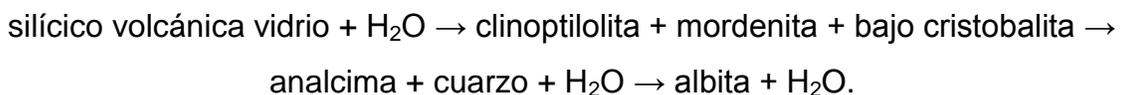
5.- Zeolitas en depósitos marinos

Los mayores volúmenes de zeolitas naturales se encuentran en los sedimentos del fondo marino. Son el resultado de la alteración de material tanto volcánico como no volcánico. Las especies más abundantes en este ambiente son: clinoptilolita, phillipsita y analcima.

6.- Diagénesis por sepultamiento

En depósitos con proceso de diagénesis activa, las temperaturas pueden oscilar desde 50 hasta 60 °C para la parte superior y en la parte inferior de las zonas zeolitizadas, la temperatura es de 125-130 °C. Produciéndose dos tipos de series de reacciones:

a.- Series de reacciones zeolítica alcalina:



b.- Series de reacciones zeolítica alcalinotérrica (cálcica):



Las vías de reacción para ambos casos pueden ser influenciadas por la circulación de las aguas subterráneas a través del transporte de los reactivos. Sin embargo, el gradiente de temperatura que resulta de la alteración es lenta y

es el principal factor que regula la formación de zeolitas en diagénesis por sepultamiento (Pálinkó et al., 2013).

2.1.2.- CLASIFICACIÓN ESTRUCTURAL

En las zeolitas las unidades estructurales básicas o “unidades primarias de construcción (siglas en inglés PBU)” son tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y $(\text{AlO}_4)^{5-}$, los cuales al unirse originan las unidades estructurales comunes también denominadas “unidades estructurales secundarias (siglas en inglés SBU)”. Estas unidades son concepciones teóricas que permiten visualizar más fácil una estructura espacial continua. En 1968, W. M. Meier, apoyándose en estudios cristalográficos, propuso una clasificación estructural de las zeolitas (Tabla No. 4) basada en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción (Figura No. 3), donde la más sencilla es la C4 que corresponde a cuatro vértices ocupados por átomos de Si y Al formando un cuadrado (Padilla-Guerrero, 2013; Jiménez-Cedillo, 2004).

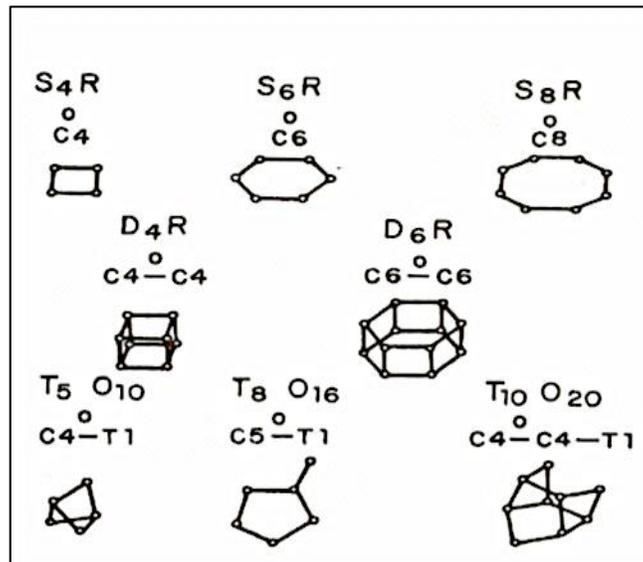


Figura No. 3 Unidades secundarias de construcción (SBU) originadas por la unión de unidades primarias de construcción (PBU) que son tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y $(\text{AlO}_4)^{5-}$.

Tabla No. 4 Clasificación estructural de las zeolitas según Meier (1968).

Grupo C4, Phillipsita			Grupo C5-T1, Mordenita			Grupo C6-C6, Faujasita		
Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al
Li-ABW	8		Bikitaita	9		Linde	24	
Phillipsita	16		Deschiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	1-3
Gismondita	16		Ferrierita	36	4-7	Faujasita	192	
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amicita	16	1-3	ZSM-5	96	< 20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlinoita	32							
Grupo C4-C4, Analcita			Grupo C6, Chabazita			Grupo C4-C4-T1, Heulandita		
Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al
Analcita	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48	1-3	Cancrinita	12		Heulandita	36	2.5-5
Wairakita	48		Ofretita	18		Stilbita	72	
Pollucita	48		Losod	24	2.5-4	Stellerita	72	
A	192		Gmelinita	36		Barretita	72	
			Liotita	36				
			Chabazita	36				
			Mazzita	36				
			Erionita	36				
			Aghanita	48				
			Levynita	54				
Grupo C4-T1, Natrolita			Grupo C8, Laumontita					
Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al			
Edingtonita	10		Laumontita	24	1-2			
Gonnardita	20							
Thomsonita	40	1-2						
Natrolita	40							
Scolectita	40							
Mesolita	120							

TO₄ = (Número de tetraedros por celda unitaria) / (Si/Al relación silicio-aluminio en el grupo estructural).

Actualmente, en el Atlas of Zeolites Framework Types se presenta una nueva clasificación, basada únicamente en la topología idealizada de la estructura, dividiendo a las zeolitas en series y especies. Dicha clasificación es aprobada por la Comisión de estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (siglas en inglés IZA).

2.1.3.- PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Propiedades características de las zeolitas:

- Alto grado de hidratación y que son fácilmente deshidratadas
- Baja densidad y gran volumen, cuando son deshidratadas
- Estabilidad del armazón estructural cuando es deshidratado
- Propiedades de intercambio catiónico
- Canales de tamaño molecular uniforme en los cristales deshidratados
- Capacidad de adsorber gases y vapores
- Propiedades catalíticas en forma de H^+ intercambiables
- Propiedades eléctricas especiales

Muchas zeolitas pierden una cantidad considerable de agua en un rango de temperatura de 150 a 400 °C sin que colapse la estructura de la red y la reabsorben de la atmosfera a la temperatura ambiente. Todas las zeolitas son tamices moleculares; ellas pueden selectivamente absorber moléculas, en base a su tamaño, forma y carga eléctrica. Las propiedades de intercambio iónico, catalíticas y de tamices moleculares las hacen útiles en un amplio rango de aplicaciones (Ulmanu & Anger, 2012).

2.1.3.1.- PROPIEDADES DE INTERCAMBIO IÓNICO

Si se asume que la zeolita esta en equilibrio con la fase acuosa en contacto, tres propiedades son principalmente importantes en aplicaciones de intercambio iónico:

1.- **Cinética de intercambio iónico:** tiempo requerido para que el contra ión viaje al sitio de intercambio y desplace un catión en la estructura.

2.- **Capacidad de intercambio iónico:** es el número de miliequivalentes (meq) de un catión dado por gramo de zeolita que esta pueda retener en sus sitios de intercambio completamente cargados (usualmente es del orden de 2 meq por gramo de zeolita).

3.- **Selectividad catiónica:** se refiere al orden de preferencia de la zeolita, basado en la distancia energética de los sitios aniónicos, radios catiónicos y las energías de hidratación catiónica (Kesraoui-Ouki et al., 1994).

2.1.3.2.- PROPIEDADES CATALÍTICAS

Las propiedades catalíticas de las zeolitas se deben a sus grandes áreas superficiales (internas y externas) y a sus cationes estructurales de Si y Al. La sustitución Si^{4+} por Al^{3+} en la estructura cristalina de una zeolita, define las cargas negativas de la estructura, que deben ser neutralizadas por medio de protones o cationes metálicos. Cuando los protones que balancean las cargas negativas no se enlazan fuertemente a la red, son capaces de moverse dentro de los poros y reaccionar con moléculas que penetran el sistema poroso de las zeolitas. La zeolita protonada puede actuar como un ácido de *Brönsted*, además la acidez de *Lewis* puede ser producida por cationes dentro de los poros (Ulmanu & Anger, 2012).

Debido a las características físico-químicas y estructurales que presentan las zeolitas como materiales cristalinos microporosos, les permite ampliamente su aplicación como catalizadores en la industria química, en la refinación de petróleo, en la petroquímica básica, química fina, entre otras. La actividad catalítica se determina principalmente por los sitios ácidos de *Brönsted* de la zeolita y por el metal de la fase activa que puede estar presente en los microporos. La selectividad es proporcionada a menudo por los microporos del mineral, además el papel altamente favorable en el suministro de selectividad de forma y la presencia de microporos en algunos casos limita el rendimiento catalítico de las zeolitas. Esto es causado por la velocidad de transporte molecular restringida en el interior del cristal de la zeolita, inducida por la similitud entre el tamaño de los hidrocarburos implicados y el diámetro de microporos. En consecuencia, los hidrocarburos están en estrecho contacto con las paredes de los microporos de zeolita y la difusión se produce relativamente lenta. En muchos casos, la difusión lenta eficaz en cristales de zeolita limita la velocidad de reacción y la selectividad (Van Donk et al., 2003).

2.1.3.3.- PROPIEDADES DE TAMIZ MOLECULAR

De acuerdo al tamaño de los canales, cavidades y poros de la estructura de las zeolitas es la variación de las propiedades de tamiz molecular en cada especie. Una zeolita es útil usualmente como tamiz molecular solo cuando ha sido completamente deshidratada, en esta categoría se encuentran las zeolitas naturales como la mordenita, erionita y chabazita.

El tamaño de poro de las zeolitas es determinado por sus estructuras y puede variar ligeramente por el intercambio iónico de las mismas. Mediante el proceso de intercambio iónico, los cationes más pequeños pueden ser posesionados en las ventanas haciéndose más amplios, así como cationes específicos también pueden ser capturados en otros sitios fuera de éstas. Los tamaños de las ventanas determinan la accesibilidad de otras moléculas (*ej.*

moléculas orgánicas) al sistema de poros de la zeolita. Las moléculas que penetran el sistema de poros, son usualmente absorbidas por los microporos debido a la disminución significativa de la interacción del potencial, cuando dos superficies son estrechamente atraídas. El potencial de la parte superior de las superficie se superpone dando como resultado la disminución del potencial de interacción. En esta situación las moléculas que pasan a través de las ventanas de los poros de la zeolita pueden ser retenidos en estos, fenómeno por el cual pueden ser separados gases; o bien, para la remoción de moléculas de agua incluida en los solventes orgánicos. Las zeolitas con tamaño de poro pequeño (diámetro máximo 4.3 Å) tales como chabazita, clinoptilolita y zeolita A, son usadas para el tratamiento de desechos radiactivos, municipales y control de olores industriales (Ulmanu & Anger, 2012).

2.1.4.- IMPORTANCIA DE LA RELACIÓN Si/Al

A continuación se presenta de forma detallada la influencia de la relación Si/Al sobre propiedades físico-químicas características de las zeolitas:

- i. El incremento de la estabilidad térmica es proporcional al aumento de la relación Si/Al en un rango de temperatura de 700-1300 °C.
- ii. La acidez es relativamente más fuerte conforme el incremento de la relación Si/Al. Como la relación Si/Al crece, la concentración de los cationes y la capacidad de intercambio iónico (proporcional al contenido de aluminio) disminuye.
- iii. La selectividad de la superficie es altamente hidrofílica en las zeolitas de bajo contenido de silicio, e hidrofóbica en zeolitas de alto contenido de silicio (Flanigen et al., 2010).

En la Tabla No. 5 se presenta la clasificación de las zeolitas según su contenido de silicio en: zeolitas de bajo contenido, de contenido intermedio, de alto contenido y silíceas (sin aluminio). En la tabla ya mencionada de igual forma se observa como al haber mayor cantidad de Si en la zeolita se ve favorecida la relación Si/Al en su estructura. También se aprecia que las zeolitas naturales del tipo erionita, mordenita y clinoptilolita, pertenecen a las del contenido intermedio de silicio.

Tabla No. 5 Clasificación de las zeolitas de acuerdo al contenido de silicio (Padilla-Guerrero, 2013).

Contenido de silicio	Relación Si/Al	Tipos de zeolita
Bajo	1 a 1.5	A, X
Intermedio	2 a 5	A. Zeolitas naturales: erionita, clinoptilolita, mordenita B. Zeolitas sintéticas: Y, L, mordenita de poro grande, omega
Alto	~10 a 100	A. Modificación termoquímica de la estructura: Variantes altamente silíceas de Y, mordenita, erionita Síntesis directa: ZSM-5, beta
Silícica	>100	Silicalita

2.1.5.- MODIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS NATURALES

Como las características de adsorción de las zeolitas son influenciadas por su estructura, relación Si/Al, tipo de catión, número y localización. Comúnmente, con el objetivo de mejorar las propiedades y la eficiencia de

adsorción de éstas, se emplean tratamientos estructurales; ya sean ácido/base o por incorporación de algún surfactante (Wang & Peng, 2010).

2.1.5.1.- TRATAMIENTO CON BASES INORGÁNICAS O SOLUCIONES ÁCIDAS

La estructura, así como sus propiedades físicas y químicas de las zeolitas naturales permiten que se puedan modificar, ya sea con bases inorgánicas [NaOH, Ca(OH)₂] o soluciones ácidas (HCl, HNO₃). El tratamiento ácido es uno de los métodos más comunes y sencillos para la modificación de zeolitas. La eficiencia del tratamiento ácido depende de la composición química, estructura, pureza del mineral y las condiciones de trabajo. La disolución de algunos materiales amorfos que bloquean los poros de las zeolitas naturales es una consecuencia de la modificación ácida. De acuerdo a la teoría de *Brönsted* y *Lewis*, la disolución de zeolitas naturales en soluciones ácidas se produce como resultado del comportamiento ácido/base de la estructura de aluminosilicato en la presencia de iones H⁺ o OH⁻ en solución. Los sitios ácidos *Brönsted* y *Lewis* presentes en la estructura de la zeolita son responsables de su comportamiento químico en soluciones acuosas. La interacción de zeolitas naturales de alta sílice (*ej.* mordenita, clinoptilolita, erionita, heulandita, y ferrierita) con medios ácidos y básicos acuosos se producen generalmente a bajas velocidades de disolución y son resistentes al ácido. Debido a que en el proceso de dealuminación (pérdida de aluminio), los iones de Al³⁺ pueden ser progresivamente removidos de la estructura de aluminosilicato (Margeta et al., 2013).

En Figura No. 4 se muestra el mecanismo de dealuminación en medio ácido.

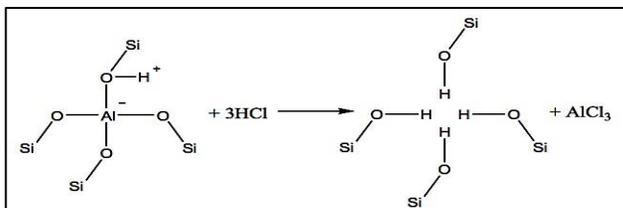


Figura No. 4 Mecanismo de dealuminación en medio ácido (Gonzalez-Candela, 2011).

2.1.5.2.- MODIFICACIÓN CON SURFACTANTE

Como las zeolitas naturales tienen una baja adsorción de compuestos orgánicos en soluciones acuosas como resultado de la carga neta negativa presente sobre su estructura. Se emplean cationes (orgánicos) surfactantes para modificar sus propiedades y esto las convierte en buenos adsorbentes de múltiples contaminantes. En la Tabla No. 6 se presentan algunos surfactantes comunes para modificar superficies de zeolitas naturales.

Tabla No. 6 Surfactantes usados para modificar la superficie de zeolitas naturales.

Surfactantes
Tetrametilamonio
Cetiltrimetilamonio
Hexadeciltrimetilamonio
Octadecildimetilbencilamonio
Cetilpiridinio
Bencildimetiltetradecilamonio
Esterildimetilbencilamonio
<i>N,N,N,N,N,N</i> -Hexametilenguanidina

El grado de adsorción del surfactante sobre las zeolitas es un importante factor para la modificación de zeolitas naturales. Los surfactantes forman una monocapa o “hemi-micela” en la interface sólido-líquido a través de enlaces iónicos fuertes a la concentración de surfactante, en o por debajo de la

Concentración Micelar Crítica (CMC) (Figura No. 5). Las colas hidrofóbicas de las moléculas se asocian para formar una bicapa o “admicela”, cuando las concentraciones de surfactante exceden la CMC.

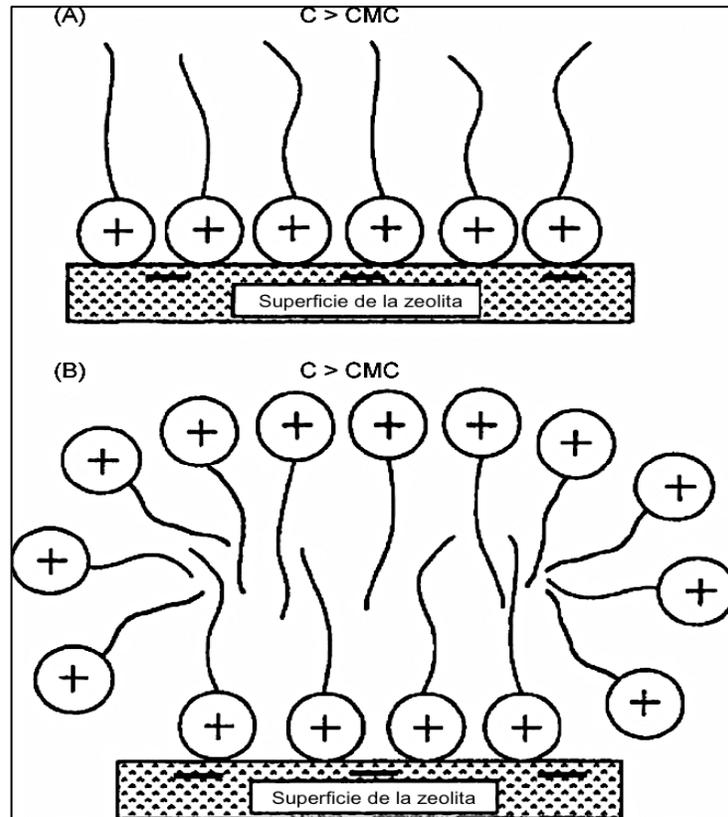


Figura No. 5 Mecanismo de modificación de zeolita por Concentración Micelar Crítica (CMC). Hemi-micela (A) y admicela (B).

La modificación introduce en las zeolitas complejos grupos funcionales para sitios de intercambio cargados positivamente formados por los grupos positivos de los surfactantes, dirigida a la solución circundante a la bicapa. La capa orgánica rica sobre la superficie proporciona un medio de partición para la sorción de compuestos orgánicos no polares; la capa cargada positivamente sobre la superficie, proporciona sitios para la adsorción de aniones. Ya que los surfactantes modificadores son moléculas grandes que permanecen en la superficie y no entran en los canales de la zeolita; estos canales quedan cargados negativamente y adsorben cationes inorgánicos (Dubey et al., 2013).

2.1.6.- MERCADO Y APLICACIONES

A continuación se mencionan algunas aplicaciones de las zeolitas y en la Figura No. 6 se muestra la producción anual para el año 2012 de los principales países productores de zeolita a nivel mundial:

- Campo biomédico.- se emplean preferentemente zeolitas silíceas como clinoptilolita y mordenita en la administración de orales. Puesto que es un requisito previo indispensable ya que el pH del estomago es muy bajo y se requiere de la resistencia al medio ácido por parte de estas. La cual depende fuertemente de la relación Si/Al que aumenta con el contenido de silicio (Milić, et al, 2014; Irina, 2011).
- Tratamiento de aguas residuales.- las zeolitas naturales son capaces de unirse a cantidades significativas de amoníaco, ayudando a eliminar el nitrógeno de estas corrientes.
- En suplementos alimenticios para cerdos y aves.- hasta un 10% en peso de zeolita se añade a la dieta normal de proteínas para cerdos y pollos, con aumentos significativos en el peso final de los animales y una reducción en la cantidad y costo de la alimentación. Al parecer estas adsorben algunos nutrientes en la alimentación y los retiene durante periodos más largos en el sistema digestivo. Además de unirse al amoníaco formado, y de esta forma ayuda a reducir la emisión de olores.
- En aditivos para fertilizante y acondicionamiento del suelo.- su capacidad de adsorción puede demostrar ser útil como portadores de pesticidas y fungicidas.

- Industria de la construcción.- como aditivo para cementos o en bloques ligeros de construcción (Pfenninger, 1999).

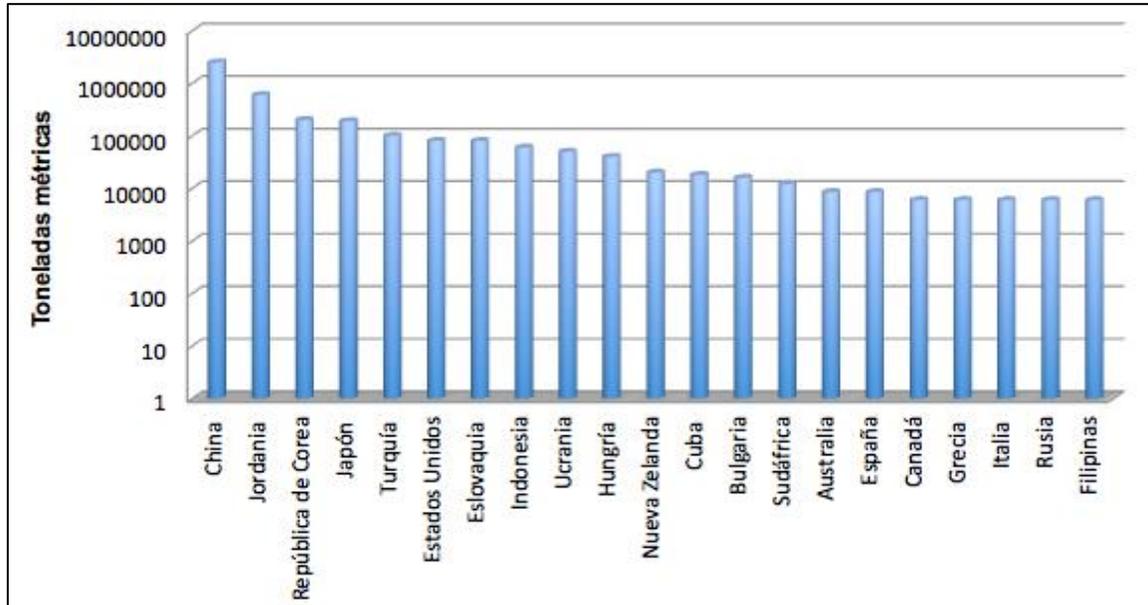


Figura No. 6 Producción mundial de zeolita natural (Borsatto & Inglezakis, 2012).

2.1.7.- VENTAJAS Y DESVENTAJAS

Las zeolitas naturales son inherentemente variables con respecto a su composición química y pureza. Depósitos de baja pureza pueden contener del 15-20% de contenido en zeolita, mientras que depósitos ricos de mineral zeolítico contienen del 90-95%. El bajo costo de estos minerales naturales a menudo se citan como un importante incentivo para su uso. Sin embargo, impureza tales como silicatos solubles pueden inhibir la agregación de zeolitas naturales y la eliminación de estas puede ser económicamente costoso.

Las zeolitas naturales por lo general tienen una mayor estabilidad térmica y una mejor resistencia a los ambientes ácidos que muchos adsorbentes sintéticos comerciales comunes. Las zeolitas naturales de poro pequeño solo pueden adsorber gases y vapores que tengan un diámetro cinético de menos de

5.0 nm aproximadamente. Por otra parte, existe un riesgo potencial a la salud humana debido a la inhalación de erionita y modernita fibrosa, desalentando su uso como adsorbente (Ackley et al., 2003).

A pesar de que las zeolitas naturales no tienen una alta pureza, composición constante y una alta capacidad, estas pueden competir con sus homólogas sintéticas en numerosas aplicaciones industriales (Broach et al., 2012), gracias a su dureza, resistencia a la degradación por radiación intensa y al desgaste de las mismas. Ejemplo en tratamiento de residuos radiactivos o la eliminación de metales en soluciones de bajo pH. (Kogel et al., 2006).

No obstante la baja capacidad de adsorción y la eficiencia de remoción, sigue siendo el principal problema en procesos tales como acuicultura y tratamientos de aguas residuales. A fin de mejorarlas en este sentido, se hacen modificaciones usando algún tratamiento químico el cual genera un costo adicional (Soetardji et al., 2015).

2.2.- CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS

La identificación de fases minerales, así como la determinación de las estructuras de las zeolitas se realizan generalmente por medio de la difracción de rayos X en polvo; sin embargo, cuando las estructuras son demasiado complejas y una gran porción de la reflexión se traslapa, la información de la estructura a determinar es muy difícil de interpretar en el patrón de difracción en polvo y tiene que ser apoyada por otras técnicas disponibles.

Un método alternativo para el reconocimiento de las zeolitas es la microscopía electrónica de barrido (SEM), combinada con un análisis químico en la micro-área (SEM-EDS). La justificación del uso de este método se basa en que las zeolitas alcanzan un tamaño de cristal en el intervalo de unas cuantas

micras hasta varios milímetros sobre el hábito cristalino. La información que se puede obtener de esta técnica, es morfológica, estructural y de composición (Panek et al., 2013).

La estabilidad térmica de la zeolita puede ser analizada por difracción de rayos X (DRX) o por análisis térmico diferencial (TGA).

Para el análisis de los elementos se puede hacer por métodos clásicos de vía húmeda o por métodos físicos modernos generalmente preferidos; es decir, fluorescencia de rayos X (XRF), absorción atómica (AA) y espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP).

La relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la muestra global puede ser analizada fácilmente por análisis elemental, pero la información más detallada puede ser obtenida por espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) con giro al Ángulo Mágico RMN-MAS. Por lo tanto, la espectroscopia de ^{29}Si RMN-MAS es adecuada para determinar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la estructura de la zeolita, especialmente si la muestra contiene aluminio que no es parte de la estructura. La espectroscopia de ^{29}Si y ^{27}Al RMN-MAS, nos proporciona información importante sobre el ambiente estructural de corto alcance de estos átomos (Broach et al., 2012).

Información sobre las características del sistemas de poros se puede obtener a partir de la medición de la adsorción. Uno de los métodos más utilizados para determinar el tamaño de los poros y el área superficial es fisisorción de nitrógeno. De la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno se puede deducir la forma y presencia de los poros.

Para el caso de los catalizadores de zeolita es importante caracterizar sus propiedades ácidas, es decir la naturaleza, el número y la fuerza de sitios ácidos. Los métodos incluyen desorción a temperatura programada (TPD) de bases

adsorbidas, tales como amoniaco y piridina, espectroscopia ^1H RMN-MAS, espectroscopia IR en la frecuencia de estiramiento del O-H, espectroscopia IR con moléculas sonda y medida de la actividad catalítica de la zeolitas en reacciones estándar (Broach et al., 2012).

2.3.- MORDENITA

Los microcristales fibrosos de mordenita natural se producen con frecuencia en rocas piroclásticas y en particular en depósitos de ceniza volcánica. 75% en volumen como producto principalmente de la alteración del vidrio silicio en ambientes marinos y de agua dulce. La mordenita es una de las zeolitas naturales más silíceas (teóricamente $\text{Si}/\text{Al}=5$), y se ha considerado como un material prometedor para varios usos entre los que destacan el tratamiento de residuos radiactivos, la eliminación de metales pesados, la adsorción de gases y catálisis (Godelitsas et al., 2010).

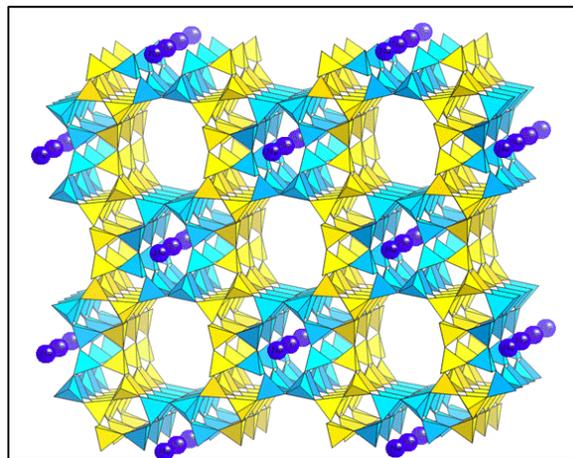


Figura No. 7 Estructura de la zeolita de tipo mordenita. SiO_4 esta representado por tetraedros amarillos; AlO_4 son tetraedros azules (Fuente: <http://asdn.net/asdn/chemistry/zeolites.php>).

La mordenita tiene una celda unitaria ortorrómbica de simetría topológica de grupo espacial Cmcm ($a=18.13$, $b=20.5$ y $c=7.52$ Å) con composición química idealizada por $[(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})_4\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$. La estructura de esta zeolita se

puede describir por pliegues paralelos a (100), formados por un arreglo de anillos de 6 miembros de tetraedros. Estas capas son enlazadas por anillos de 4 miembros (Figura No. 8), 12 miembros elipsoidales (12MRc apertura: $7 \times 6.5 \text{ \AA}$) y 8 miembros fuertemente comprimidos (8MRc apertura: $5.7 \times 2.6 \text{ \AA}$) definiendo canales paralelos a **c**. Otro conjunto de anillos de 8 miembros comprimidos (8MRb apertura: $3.4 \times 4.8 \text{ \AA}$), conectan a canales amplios con canales fuertemente comprimidos paralelos a **b**. Los canales de anillos de 8 miembros, a lo largo de **b**, los cuales emergen de tubos amplios se encuentran escalonados en la intersección de canales fuertemente comprimidos (apertura: $5.7 \times 6.6 \text{ \AA}$) (figura No. 9).

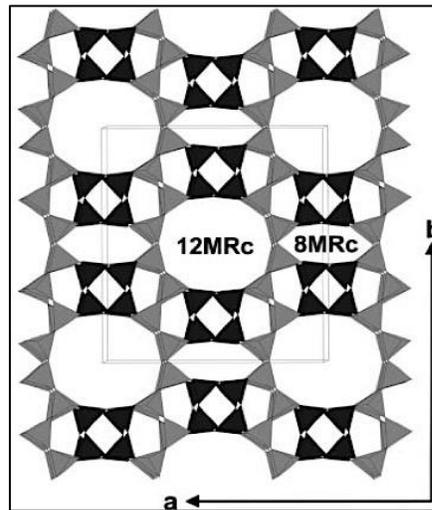


Figura No. 8 Estructura de marco tetraédrico de mordenita con contornos de celda unidad. Esta estructura es compuesta de pliegues (sombreado gris claro) paralelos a (100) formados por anillos de 6 miembros de tetraedros. Estas capas están conectadas a lo largo de b por pilares de anillos de 4 miembros (sombreado gris oscuro) de tal manera que canales de anillos de 12 miembros (12MRc) y canales de anillos comprimidos de 8 miembros se forman y extienden a lo largo de c.

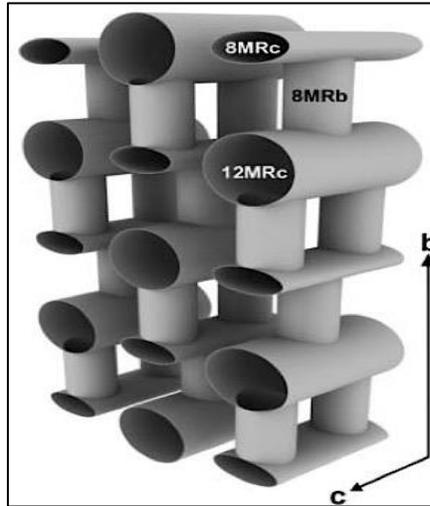


Figura No. 9 Estructura de la mordenita accesible a la difusión de grandes iones y moléculas. No hay conexión directa entre tubos 12MRc adyacentes. Los tubos 8MRb se unen en forma escalonada con los tubos 8MRc fuertemente comprimidos.

Los cationes extra-red contenidos en mordenita ocupan principalmente tres sitios. Dos de estos están cerca de los anillos de 4 miembros y se encuentran en los canales de conexión en paralelo a **b**. Otros cationes están localizados en el centro de los principales canales de anillos de 12 miembros (Simoncic & Armbruster, 2004).

2.4.- CUARZO

El cuarzo es un mineral compuesto de sílice (SiO_2). Después de los feldespatos es el mineral más abundante en la corteza terrestre, siendo constituyente común de rocas ígneas (mineral esencial), sedimentarias y metamórficas. Dentro de las zeolitas naturales se asocia como impureza al igual que las arcillas y los feldespatos. Es también un constituyente común de vetas hidrotermales. Además de ser esencial en rocas félsicas ricas en sílice como granitos, granodioritas y riolitas.

Estructuralmente se distinguen dos tipos de cuarzo:

1.- α -cuarzo o bajo-cuarzo: es estable desde temperaturas atmosféricas hasta 573 °C, a presiones altas se transforma en coesita y a presiones aún más elevadas, en stishovita. Es la modificación más importante de sílice en la naturaleza y también el más usado en aplicaciones técnicas. La estructura del α -cuarzo está compuesta exclusivamente de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ con todos los oxígenos unidos entre sí en la red tridimensional. Así, la fórmula es SiO_2 y los átomos están en un arreglo de simetría trigonal. El eje x es idéntico con el eje óptico que se encuentra perpendicular a la región de la isotropía óptica. Esta morfología es llamada cristal de cuarzo de la mano derecha y de la mano izquierda, siendo distinguidas por la posición de la cara trapezoidal y el eje x por la del romboedro principal positivo r [Fig. 10 (a),(c)].

α -cuarzo: estructura trigonal-trapezoidal ($a=4.91 \text{ \AA}$, $c=5.41 \text{ \AA}$). Si-O espacio 1.61 \AA , O-O espacio de 2.65 \AA , Si-Si espacio 3.04 \AA , Si-O-Si ángulo de 144° , dureza de Mohs 7, gravedad específica 2.65 g/cm^3 .

2.- β -cuarzo o alto-cuarzo: tiene una estructura hexagonal, es estable de 573 a 870 °C, por encima de esta temperatura se transforma lentamente en tridimita.

β -cuarzo: estructura hexagonal-trapezoidal ($a=5.00 \text{ \AA}$, $c=5.46 \text{ \AA}$). Si-O espacio 1.60 \AA , O-O espacio de 2.65 \AA , Si-Si espacio 3.03 \AA , Si-O-Si ángulo de 153° , dureza de Mohs 7, gravedad específica 2.51 g/cm^3 [Fig. 10 (b)].

Ambos están estrechamente relacionados, con solo pequeños movimientos de sus constituyentes durante la transición alfa-beta (Deer et al., 1999; Götze, 2009; Rafferty, 2011).

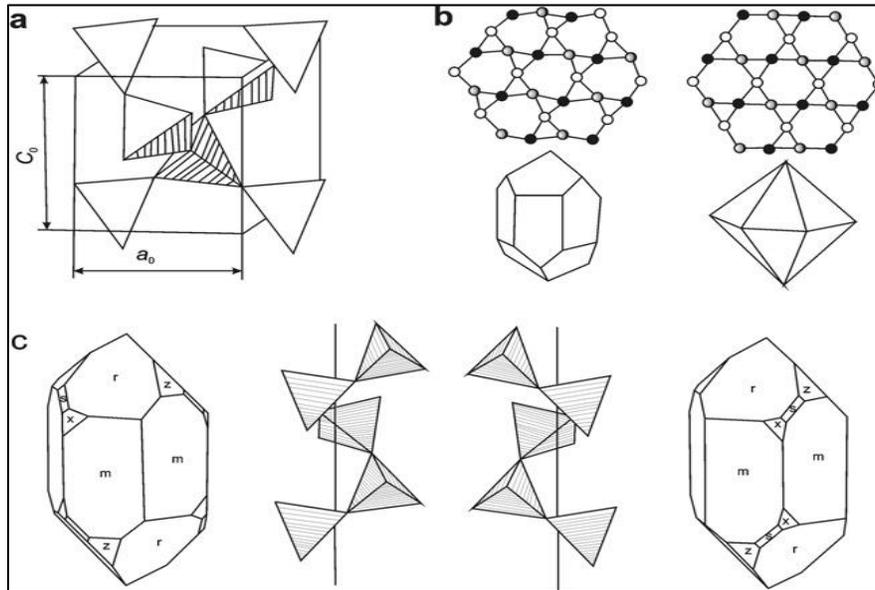


Figura No. 10 Esquema de la estructura del cuarzo.

a) celda elemental de α -cuarzo b) estructura y morfología típica del cuarzo a la izquierda α -cuarzo y a la derecha de β -cuarzo; c) cadenas de tetraedros y morfología típica del cuarzo de la mano izquierda (izquierda) y cuarzo de la mano (derecha) (Götze,2009).

Las diferentes propiedades del cuarzo y de otros minerales de sílice son reflejados por la existencia de numerosas variedades, fases minerales con la misma composición de SiO_2 y la misma estructura cristalina, pero diferentes propiedades físicas. Algunas de las numerosas variedades de cuarzo son el caso de la amatista, el citrino, el cuarzo lechoso, entre otros (Götze & Möckel, 2012).

En el cuarzo las propiedades granulométricas (tamaño y forma de grano) juegan el papel más importante para su aprovechamiento, por lo que los diferentes tipos de cuarzo son usados en varios campos de la industria. Ejemplo, dentro de la industria del vidrio como un producto a granel, considerando principalmente su pureza química (previene la coloración del vidrio) y la distribución del tamaño de grano (comportamiento de fusión) (Götze, 2009).

2.5.- SÍNTESIS DE ZEOLITAS A PARTIR DE MATERIALES NATURALES

Actualmente el principal problema de preparación de zeolitas es la disponibilidad y el costo de la materia prima, especialmente si esta proviene de fuentes químicas de sílice y alúmina.

Minerales principalmente como la bentonita, clinoptilolita, estilbita, erionita, montmorillonita, mordenita, caolín, illita y esmectita, son ampliamente usados para la síntesis de zeolitas; debido a su baja toxicidad y abundancia significativa de estos en todo el mundo. Además de ofrecer un procedimiento fácil y bajo costo de producción comparado con las de síntesis convencionales.

El caolín es un importante material de capa usado para la síntesis de zeolitas. Típicamente la transformación de los silicatos estratificados en zeolitas tridimensionales toman lugar simplemente por la condensación de silanoles (Si-OH) o grupos hidroxilos de la alúmina (Al-OH) entre capas adyacentes (Figura No. 11). Esta estrategia de síntesis es diferente al método hidrotermal convencional, el cual es guiado por precursores de naturaleza orgánica e inorgánica. La preparación de varias zeolitas a partir de minerales de arcilla tienen avances en las síntesis de zeolitas de tipo mordenita, NaX, NaY, NaA, etc.



Figura No. 11 Transformación directa de silicatos estratificados en zeolitas por condensación de silanoles o grupos hidroxilos de la alúmina (Suib, 2013).

BIBLIOGRAFÍA

- Ackley, M. W., Rege, S. U. & Saxena H. (2003). Application of Natural Zeolites in the Purification and Separation of Gases. In: *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier. p. 25-42. DOI: 10.1016/S1387-1811(03)00353-6
- Atomic Scale Design Network. (2016). Recuperado de: <http://asdn.net/asdn/chemistry/zeolites.php>
- Borsatto, F. & Inglezakis, V. J. (2012). Natural Zeolite Markets and Strategic Considerations. In: *Handbook Natural Zeolites*. p 11-27.
- Broach, R. W., Jan, D-Y., Lesch, D. A., Thipanja, S. K., Roland, E. & Kleinschmit, P.(2012). Zeolites. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. p. 2-28. DOI: 10.1002/14356007.a28_475.pub2
- Collela, C., Gennaro, M. & Aiello, R. (2001). Use of Zeolitic Tuff in the Building Industry. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. p.551. DOI: 10.2138/rmg2001.4516.
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (1999). An Introduction to the Rock-Forming Minerals: Silica Minerals. p. 457-472. Hong Kong. Logman.
- Dubey, A., Goyal. D. & Mishra, A. (2013). Zeolites in Wastewater Treatment. In: *Green Materials for Sustainable Water Remediation and Treatment*. p. 82-90. RSC: Green Chemistry (Book 23).
- Flanigen, E., Broach R. & Wilson, S. (2010). Introduction. In: *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. p. 6-7. USA: Wiley.
- Gonzalez-Candela, M. D. (2011). Revalorización catalítica de glicerina para una obtención más respetuosa con el medio ambiente de aditivos para combustible. Tesis de Doctorado. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona, Cataluña, España.
- Godelitsas, A., Gamaletsos, P. & Roussos-Kotsis, M. (2010). Mordenite-bearing tuffs from Prassa quarry, Kimolos Island, Greece. In: *Eur. J. Mineral.* v. 22. p. 797- 811. DOI: 10.1127/0935-1221/2010/0022-2058

- Götze, J. (2009). Chemistry, Textures and Physical Properties of Quartz-Geological Interpretation and Technical Application. In: *Mineralogical Magazine*. v. 73(4). p. 645-671. DOI: 10.1180/minmag2009.073.4.645
- Götze, J. & Möckel, R. (2012). Quartz: Deposits Mineralogy and Analytics: Classification and Mineralogy and Industrial Potential SiO₂ Minerals and Rocks. p. 3-11. Germany. Springer Geology. DOI: 10.1007/978-3-642-22161-3
- Inglezakis, V. J. & Loizidou M. D. (2012). General Introduction. In: *Handbook of Natural Zeolites*. p. 3-10.
- Irina, S. (2011). Properties of natural zeolite in benefit of nutrition and health. In: *Human and Veterinary Medicine. International Journal of the Bioflux Society*. v. 3. p. 51-57.
- Izci, E. & Izci, A. (2007). Dielectric Behavior of the Catalyst Zeolite NaY. In: *Turk J Chem*. v. 31. p. 523.
- Jiménez-Cedillo, M. (2004). *Caracterización de Minerales Zeolíticos Mexicanos*. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, Estado de México.
- Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C. & Perry R. (1994). Natural Zeolite Utilization in Pollution Control; Review of Applications to Metals' Effluents. In: *J. Chem. Tech. Biotechnol*. v. 59. p. 121-126.
- Kogel, J. E., Trivedi, N. C., Barker, J. M. & Krukowski. (2006). In: *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*. Séptima Edición.
- Marantos, I., Christidis., G. E. & Ulmano, M.(2012). Zeolite Formation and Deposit. In: *Handbook Natural Zeolites*. p. 30.
- Margeta, K., Logar, N., Siljeg, M. & Farkas. (2013). Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. *Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia through the research project 125-1253092- 3004*. p. 91-92.
- Milić, J., Daković, A., Krajišnik, G. & Rottinghaus, G. E. (2014). Modified Natural Zeolites-Fuctional Characterization and Biomedical Application. In: *Advance Healthcare Materials*. p. 361-363.

- Padilla-Gerrero, R. A. (2013). Aprovechamiento de lodos de la Industria Papelera para la Síntesis de Zeolitas. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F.
- Pálinkó, I., Kónya, Z., Kukovecz, A. & Kiricsi, I. (2013). Zeolites. In: Springer Handbook of Nanomaterials. p. 819-826. DOI:10.1007/978-3-642-20595-8_22
- Panek, R., Wdowin, M. & Franus, W. (2013). The Use of Scanning. In: *International Multidisciplinary Microscopy Congress to Identify Zeolite Minerals*. p. 45-50. Turkey: Springer.
- Pfenninger, A. (1999). Manufacture and Use of Zeolites for Adsorption Processes. In: *Molecular Sieves*. v. 2. p. 166.
- Rafferty, J. P. (2011). *Minerals (Geology: Landforms, Minerals and Rocks): Silica Minerals*. p. 234-245. New York. Britannica Educational Publishing.
- Rhodes, C. J. (2007). Zeolites: Physical Aspects and Environmental Applications. In: *The Royal Society of Chemistry*. v. 103. p. 287. DOI: 10.1039/b605702k
- Simoncic, P. & Armbruster, T. (2004). Peculiarity and Defect Structure of the Natural and Synthetic Zeolite Mordenite: a Single-Crystal X-ray Study. In: *American Mineralogist*. v. 89. p. 421-431.
- Soetardji, J. P., Claudia, J. C., Ju, Y., Hriljac, J. A., Chen, T., Soetaredjo, F. E., Santoso, S. P., Kurniawan, A. & Ismadi, S. (2015). Ammonia Removal from Water Using Sodium Hydroxide Modified Zeolite Mordenite. In: *Royal Society of Chemistry*. p. 1-37. DOI: 10.1039/C5RA15419G
- Suib, S. L. (2013). New and Future of Developments in Catalysis; Hibryd Materials, Composites, and Organocatalysts. Elsevier. p. 293-295.
- Ulmanu, M. & Anger, I. (2012). Physical and Chemical Properties. In: *Handbook Natural Zeolites*. p. 70-102.
- Van Donk, S., Janssen, A., Bitter, J. & De Jong K. (2003). Generation, Characterization and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts. In: *Catalysis Reviews*. v. 45. n. 2. p. 297-298. DOI: 10.1081/CR-120023908

- Vaskou, P. & Gatelier, N. (2016). Underground Caverns in Volcanic Rocks: Geological Aspects and Associated Geotechnical behaviour of pyroclastic rocks. In: Volcanic Rocks and Soils. p. 121. London: Taylor & Francis Group.
- Wang, S. & Peng, Y. (2010). Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment. In: *Chemical Engineering Journal*. p. 11-24. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.029

CAPÍTULO III

DESARROLLO

EXPERIMENTAL

3.1.- PLAN EXPERIMENTAL

El Plan Experimental llevado a cabo en este trabajo se condensa en el siguiente diagrama de bloques (Figura No. 12).

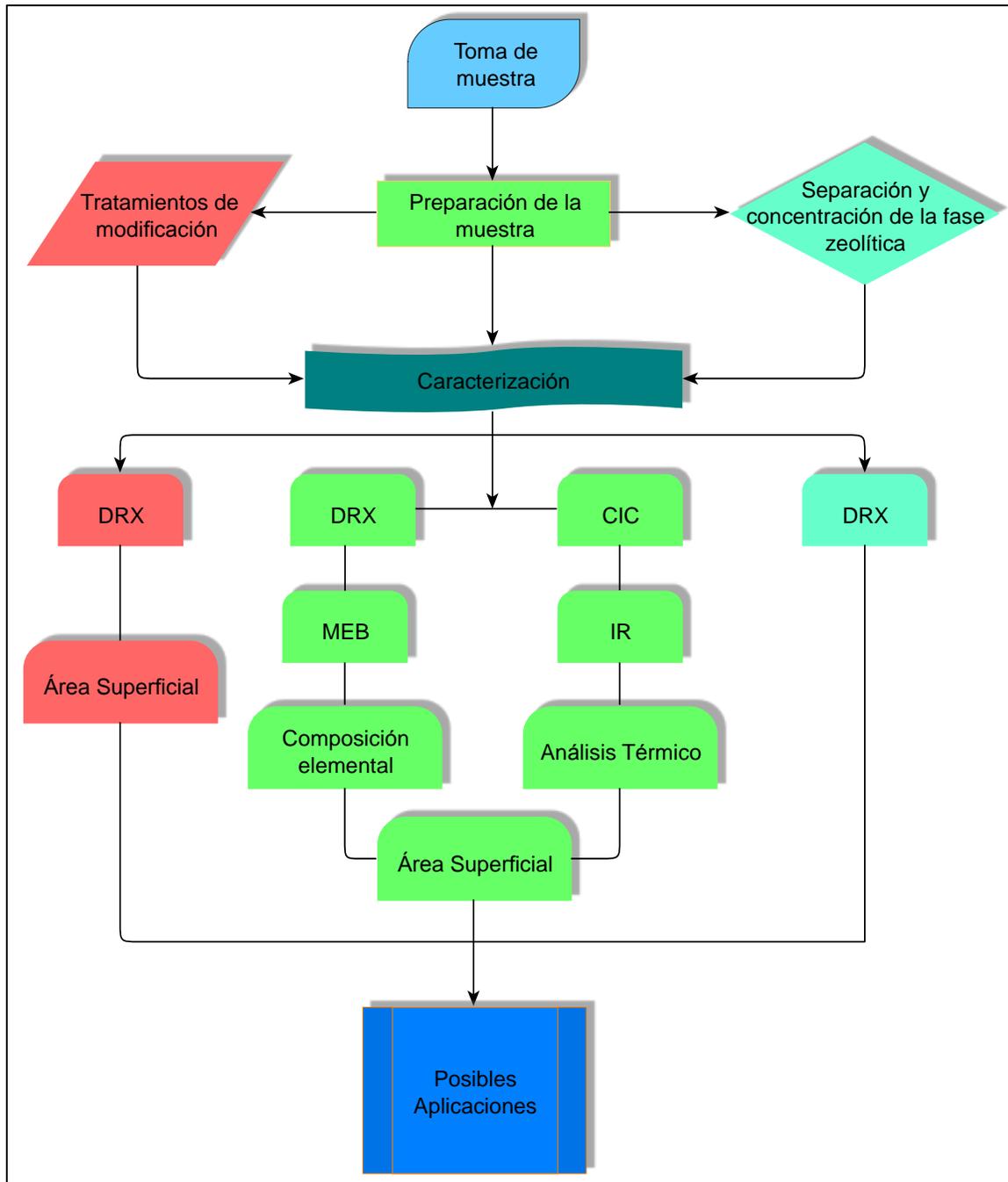


Figura No. 12 Diagrama de bloques del Plan Experimental.

3.2.- TOMA DE MUESTRA

Para la realización de este trabajo se colectaron fragmentos de roca volcánica producto de la explotación y del corte de bloques dimensionables directamente en la cantera de Tezoantla, ubicado en el municipio de Mineral del Monte, Hidalgo (Figura No. 13).



Figura No. 13 Material producto de residuo de cantera en explotación, banco Tezoantla.

3.3.- PREPARACIÓN DE LA MUESTRA TEZOANTLA (MT)

Los fragmentos de la roca volcánica y material molido por la cortadora de bloques, colectados en campo, se trituraron y pulverizaron para después ser tamizados a través de las mallas 25, 60, 80 y 100 (Figura No. 14), seleccionando 500 g de la fracción con diámetro de grano igual o inferior a la malla 100 (0.149 mm). Posteriormente dicha fracción recuperada se caracterizó por las técnicas que se presentan de manera detallada dentro de este capítulo, con el fin de determinar sus características físico-químicas naturales y con ello buscar su mejor aprovechamiento.

Con el mismo propósito, la muestra Tezoantla (MT) también se sometió a tratamientos de tipo ácido, básico y de separación de fases minerales para lograr la concentración de la especie mineral de interés.



Figura No. 14 Tamizador *Rotap*: mallas 25, 60, 80 y 100.

3.4.- TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN

Los sólidos más adecuados para la adsorción son aquellos que tienen una elevada porosidad y área superficial, debido a que esto facilita el contacto sólido - gas. Dentro de los adsorbentes más representativos en este aspecto se encuentran las zeolitas naturales o modificadas, cuya capacidad de adsorción se encuentra determinada por el tamaño y forma de las ventanas que controlan el acceso a los canales y cavidades, así como por el tamaño de la molécula adsorbida, además de la presencia de defectos estructurales y de otros materiales que bloquean los canales. Lo anterior se puede modificar por diferentes medios físicos y/o químicos (Evangelista et al., 2015). Debido a esto en este proyecto se emplearon tratamientos ácidos y básicos con el fin de mejorar la capacidad de adsorción de la muestra Tezoantla.

3.4.1.- TRATAMIENTO EN MEDIO BÁSICO

Para llevar a cabo el tratamiento en medio básico se tomaron 100 ml de solución de NaOH a su respectiva concentración (0.1 M, 0.2 M y 0.5 M), los cuales se calentaron a 65 °C por medio de un baño María en agua. Posteriormente a dicha solución se le adicionaron 3.3 g de la muestra Tezoantla (MT). Esto se agitó de forma constante por un espacio de 30 min, teniendo en cuenta la temperatura ya mencionada de forma controlada. Una vez transcurrido lo anterior, se procedió a colocar la solución con la muestra; en hielo durante 15 min, después se filtró y lavó con agua desionizada hasta aproximarse al pH del agua. Luego las submuestras resultantes se calcinaron a 550 °C durante 5 horas y se caracterizaron por DRX y fisisorción de nitrógeno para la determinación de área superficial específica.

3.4.2.- TRATAMIENTO EN MEDIO ÁCIDO

El tratamiento en medio ácido se realizó a concentraciones 0.1 M, 0.2 M y 3 M de HCl (Figura No 15). Para lo cual se puso en contacto 3.3 g de muestra Tezoantla (MT) durante 3 horas con la respectiva solución, la cual fue reanudada a la mitad de tiempo. Después se lavó con agua desionizada hasta aproximarse al pH del agua. Por último las muestras resultantes, se calcinaron a 550 °C durante 5 horas, para ser después caracterizadas por DRX y análisis de área superficial específica.



Figura No. 15 Tratamiento ácido a concentraciones 0.1 M, 0.2 M y 3 M de HCl.

3.5.- SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE LA FASE ZEOLÍTICA

La separación por gravedad es una técnica de las más antiguas para la separación de minerales; se basa en la diferencia de las gravedades específicas de estos. Además es atractiva gracias al bajo costo de capital y operativo, junto con la falta de productos químicos y las necesidades de calefacción excesivas. Asimismo es favorable al medio ambiente (Falconer, 2003).

Para el enriquecimiento de la fase zeolítica, se preparó una suspensión con agua destilada en una probeta de dos litros, donde inicialmente se colocaron 100 g de la muestra Tezoantla (MT), en un equipo de agitación por propela helicoidal marca IKA modelo RW20 agitación a 1100 rpm por espacio de 15 min. Al término de este lapso de tiempo la muestra en suspensión se mantuvo en reposo a distintos tiempos (30 min, 80 min, 2 h, 6 h y 12 h) para lograr una sedimentación preferencial. Una vez transcurrido el tiempo de sedimentación se tomaron alícuotas de 400 ml de la parte superior de la suspensión y se colocaron en charolas planas donde se evaporó el agua utilizando calentadores eléctricos con sistema de propulsión de aire caliente, logrando agregados orientados y repitiendo ésta operación cuatro veces (ver Figura No. 16), para posteriormente ser caracterizados por DRX.



Figura No. 16 Separación gravimétrica a diferentes tiempos de sedimentación.

3.6.- CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

La caracterización del mineral zeolítico se llevo a cabo con la finalidad de conocer sus propiedades e idoneidad para diversas aplicaciones.

3.6.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina es la aplicación principal de la difracción de rayos X. En dicha técnica se coloca la muestra de forma que se encuentre en el plano horizontal del semicírculo del portamuestras del difractómetro. Siendo la geometría tal que, en cualquier ángulo de dispersión 2θ , los rayos X difractados por la muestra se enfocan a la entrada del detector y a medida que este y el generador ascienden por el círculo hasta casi toparse en $2\theta \rightarrow 180^\circ$, la electrónica del equipo registra la dependencia de la intensidad difractada por la muestra como función del ángulo de dispersión $I = I_2(\theta)$, obteniéndose de esta forma el difractograma característico del material de estudio. Posteriormente por medio de información que se encuentra en formas de tarjetas escritas se procede de manera manual y sistematizada con la identificación de las fases mineralógicas presentes sobre el mismo (Fuentes-Cobas, 2004).

Para tal propósito en este proyecto se utilizó un difractómetro marca SIEMENS D500 de la UAM-Iztapalapa, provisto de un ánodo de Cu y un monocromador de haz secundario con sistema computarizado. En la identificación de las fases mineralógicas se empleó la base de datos PDF2.DAT. Lo ya mencionado se realizó sobre la muestra Tezoantla (MT) y las submuestras resultantes de los respectivos tratamientos (modificación ácida y básica, separación gravimétrica).

3.6.2.- ANÁLISIS QUÍMICO DE ELEMENTOS MAYORES

La determinación de la composición química de roca total con base en elementos mayores se realizó en los laboratorios de Activación Neutrónica (ActLabs) ubicados en Ancaster, Toronto Canadá. El método analítico empleado para su análisis fue FUS-ICP (*Fusion-Inductively Coupled Plasma*), donde la muestra Tezoantla fue mezclada con meta y tetraborato de litio, para posteriormente ser fundida en un horno de inducción. La masa fundida resultante fue vertida en una solución de HNO₃ al 5% que contiene un estándar interno y se mezcló en forma continua hasta lograr una completa disolución de la misma.

3.6.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El análisis morfológico del mineral se realizó por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB). En la cual básicamente un cañón de electrones produce un haz de electrones, el cual es guiado y enfocado por lentes electromagnéticas. Posteriormente, detectores recogen los electrones que provienen de la muestra (ya sea de dispersión directa o emitida desde esta) y la energía del electrones detectados juntos con sus intensidades y la localización de la emisión se utiliza para producir la imagen (Metha, 2012). Para llevar a cabo lo anterior, la muestra destinada al análisis se colocó en un desecador durante 48 horas y posteriormente se recubrió con oro para hacerla conductora facilitando de esta forma las observaciones, las cuales se realizaron mediante el uso de un equipo de la marca JEOL modelo JSM-6300, del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la UAEH, a un voltaje de aceleración de 15 Kv, en una distancia de trabajo de 15 mm y a magnificaciones de: 1000x, 2000x, 3000x y 8000x.

3.6.4.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

La interacción de todos los enlaces en una molécula orgánica con la radiación infrarroja proporcionan una cantidad considerable de datos estructurales (Gases & Speciality Equipment, 2016). En busca de este tipo de información en esta investigación, se obtuvo el espectro de infrarrojo de la muestra (MT), en un espectrofotómetro del Centro de Investigaciones Químicas de la UAEH, marca PERKIN ELMER, modelo SYSTEM 2000, con transformada de Fourier, en pastilla de KBr. El espectro se analizó en un intervalo de resolución de 400-4000 cm^{-1} .

3.6.5.- ANÁLISIS DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

El análisis de fisisorción de nitrógeno permite determinar el área superficial de un material sólido. Consiste en poner en contacto el material con el gas en cuestión para ir incrementando controlada y paulatinamente la presión en el sistema hasta llegar a la presión de saturación de dicho gas. A medida que aumenta la presión, las moléculas de nitrógeno van quedando adsorbidas a la superficie de las partículas sólidas hasta completar una capa monomolecular que las tapiza por completo. Si la presión continua en aumento, se produce por un lado, la adsorción en multicapas y por otro, el llenado de los poros de menor tamaño. El estudio de todos estos fenómenos permite determinar la superficie específica y la porosidad dentro de un rango muy determinado de tamaños de poros (Laboratorio de Geotecnia del CEDEX, 2012).

Para determinar la medida del área superficial y el diámetro de poro promedio, se uso un equipo de adsorción de nitrógeno de la UAM-Iztapalapa, marca *Quantachrome*, modelo AUTOSORB3-B. El procedimiento consistió en pesar una cantidad conocida del sólido problema, la que se introduce posteriormente en el reactor del equipo. A continuación se desgasifica al ser

sometida hasta 450 °C y después, la muestra se enfrió progresivamente hasta alcanzar la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C), inmediatamente después se realizó la adsorción de nitrógeno en fase gas y se cuantificó el consumo del gas mediante un programa que también lleva la determinación del área por el método Brunauer, Emmet y Teller (BET). La distribución del tamaño de poro se calculó por el método *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH), a partir de las isotermas de adsorción - desorción.

3.6.6.- ANÁLISIS TÉRMICO

La aportación por parte del análisis térmico de información sobre la deshidratación y la estabilidad térmica de las zeolitas la convierten en una herramienta valiosa en la caracterización de las mismas (Pál-Borbély, 2005).

4.6.6.1.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Se utilizó un equipo de la marca METTLER TOLEDO, modelo TGA/SDTA851e del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la UAEH. La prueba se realizó en un rango de temperatura de 35-1000 °C, con una velocidad de calentamiento lineal de 10 °C/min. El análisis se efectuó en aire utilizando crisol de alúmina.

3.6.6.2.- CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Se uso un calorimétrico del Área Académica de Química en Alimentos de la UAEH, marca METTLER TOLEDO, modelo 822e. El experimento se efectuó en una rampa de temperatura 25-500 °C con una velocidad de calentamiento lineal de 5 °C/min. El análisis se realizó en un flujo de N₂ y en crisol de alúmina.

3.3.7.- DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (C.I.C)

La capacidad total de intercambio catiónico (CIC) está determinada por la suma de cationes intercambiables y es el resultado que se obtiene al medir los cationes que neutralizan la carga negativa de los materiales mineralógicos, mediante procedimientos químicos. En este trabajo para dicha determinación se saturó la muestra de estudio Tezoantla con amonio, utilizando una solución de acetato de amonio a pH 7.0 en un tiempo de contacto de 48 h; posteriormente, se eliminó el exceso de NH_4^+ adicionando etanol en porciones sucesivas. Después se intercambió el ion amonio por los iones K^+ con una solución de KCl en contacto durante 48h. Enseguida se decantó el sobrenadante y se sometió a un proceso de destilación del amonio. El destilado resultante se tituló con una solución de HCl y por último, se calculó la capacidad de intercambio catiónico de acuerdo a la siguiente fórmula (Cortés, R. 2007):

$$CIC = \frac{N \cdot V}{p}$$

Donde:

CIC= capacidad de intercambio catiónico meq/g.

N= normalidad de la solución de ácido clorhídrico.

V= volumen de ácido clorhídrico gastado en la titulación, (ml).

p= peso de la muestra, (g).

BIBLIOGRAFÍA

- Cortés-Martínez, R. (2007). *Efecto de la Modificación de una Zeolita Natural Mexicana en la Sorción de Cadmio y 4-clorofenol*. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, Estado de México.
- Evangelista, V., Hernández, M. A. & Portilla, R. (2015). *Tratamiento Químico de Clinoptilolita Natural para la Adsorción de Gases Contaminantes de Bajo Peso Molecular*. Departamento de Investigación en Zeolitas y Posgrado en Ciencias Ambientales. Instituto de Ciencias de la Universidad de Puebla, México.
- Falconer, A. (2003) Gravity Separation: Old Technique/New Methods. In *Physical Separation in Science and Engineering*. Vol. 12 No. 1 pp-31-48. DOI: 10.1080/1478647031000104293
- Fuentes-Cobas, L. (2004). Introducción al Método Rietveld. En *Sociedad Mexicana de Cristalografía (CIMAV)*. p. 66-69.
- Laboratorio de Geotecnia del CEDEX. (2012). Recuperado de: <https://es.scribd.com/doc/86917380/FISISORCION-NITROGENO>
- Metha, R. (2012) Interactions, Imaging and Spectra in SEM. In: *Scanning Electron Microscopy*. p. 17.
- Specialty Gases & Speciality Equipment. (2016) Recuperado de: http://hiq.linde-gas.com/en/analytical_methods/infrared_spectroscopy/infrared_spectroscopy.html

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y

DISCUSIONES

4.1.- CARACTERIZACIÓN DE LA TOBA VOLCÁNICA TEZOANTLA

4.1.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La fases mineralógicas mayoritarias presentes en la muestra Tezoantla (MT) se identificaron mediante la técnica de DRX, resultando las siguientes: cuarzo SiO_2 y mordenita $[(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}]$. Además en menor proporción destacan el feldespato calco-sódico del tipo albita $[(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8]$, las esmectitas del tipo illita $[(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2]$, montmorillonita $[\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ y el feldespato alcalino de tipo sanidino $[\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8]$. Lo anterior se puede observar en el difractograma de rayos X de la Figura No. 17.

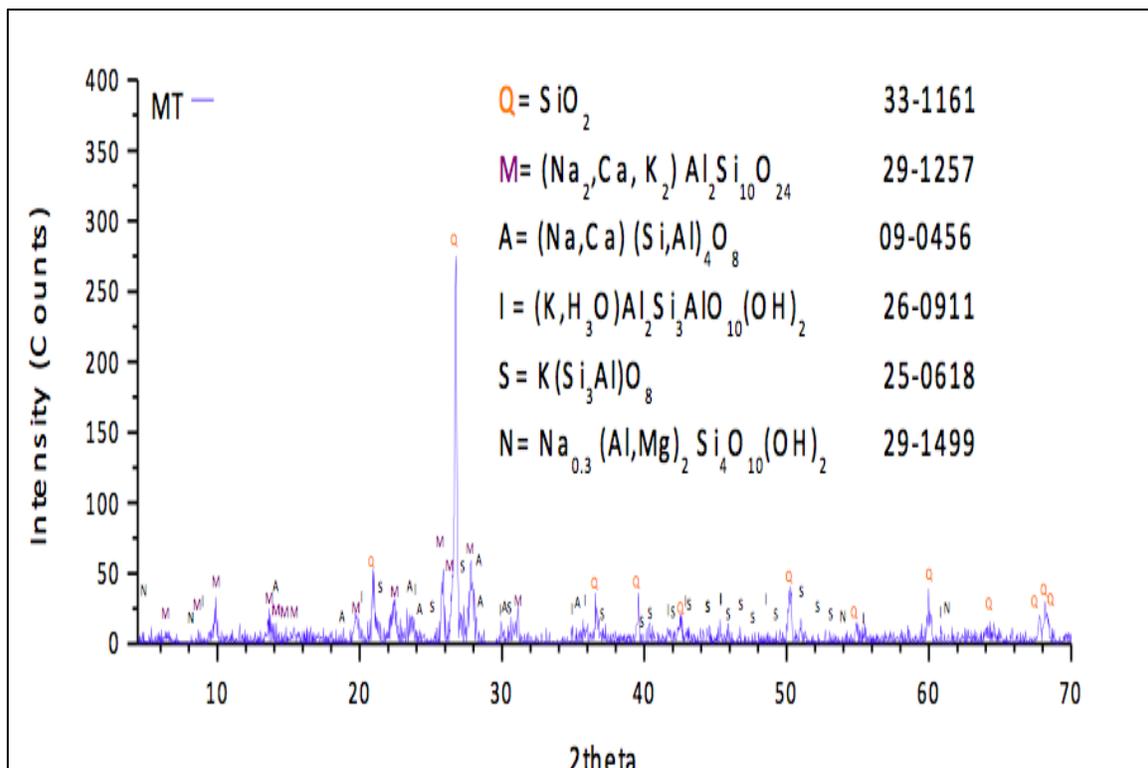


Figura No. 17 Difractograma de rayos X de la muestra Tezoantla (MT).

Q= cuarzo, M= mordenita, A= feldespato calco-sódico de tipo albita, I= esmectita del tipo illita, S= feldespato alcalino de tipo sanidino y N= montmorillonita.

La mordenita natural es considerada una zeolita rica en sílice (Christie, et al., 2002; Simoncic & Armbruster, 2004; Oprea et al., 2006; Ulmanu & Anger, 2012) y suele ser el resultado de la alteración de sedimentos piroclásticos y rocas sedimentarias, así como de flujos de lava (Commission on Natural Zeolites, 2015).

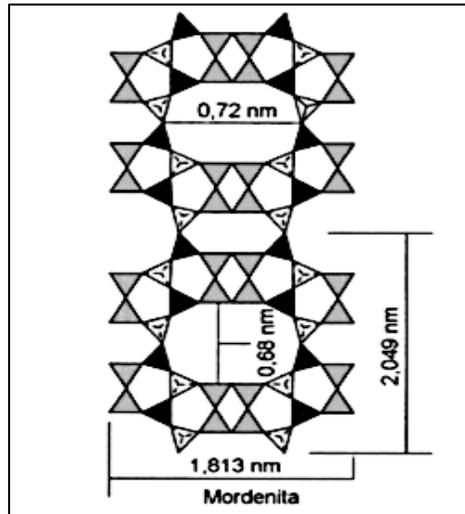


Figura No. 18 Representación de los largos canales paralelos en un cristal de mordenita, una variedad ortorrómbica de la zeolita $(Ca,Na_2,K_2)(Al_2Si_{10})O_{24} \cdot 7H_2O$ (Poole & Owens, 2003).

4.1.2.- COMPOSICIÓN ELEMENTAL

El análisis de roca total realizado a la muestra, motivo de estudio, mediante la técnica FUS-ICP permitió determinar su composición química, la cual se muestra en la Tabla No. 7, donde se presenta una lista con los porcentajes de abundancia de los principales óxidos presentes (elementos mayoritarios). Con límite de detección para el dióxido de titanio (TiO_2) de 0.005 ppm y para el resto de los óxidos de 0.01 ppm.

En dichos resultados se puede observar que los óxidos que se encuentran en mayor abundancia son: SiO_2 con 70.96% y Al_2O_3 con 11.53%. Es de destacar que el óxido del catión intercambiable mayoritario corresponde a

Na₂O con 2.72%. La suma de los porcentajes de abundancia de los álcalis Na₂O y K₂O, versus el porcentaje de SiO₂, se utilizaron en el diagrama TAS (Álcalí - Sílice Total) para clasificar la roca ígnea extrusiva (Le Maitre, 1984) determinando que ésta roca corresponde con el litotipo dacita (Figura No. 19).

Tabla No. 7 Composición química en óxidos mayoritarios muestra Tezoantla (MT).

Óxidos mayoritarios	MT (% en peso)
SiO ₂	70.96
Al ₂ O ₃	11.53
Fe ₂ O ₃ (T)	1.35
MnO	0.03
MgO	0.13
CaO	1.68
Na ₂ O	2.72
K ₂ O	1.99
TiO ₂	0.118
P ₂ O ₅	0.01
*PPC	8.36
Total	98.88

*PPC (pérdida por calcinación)

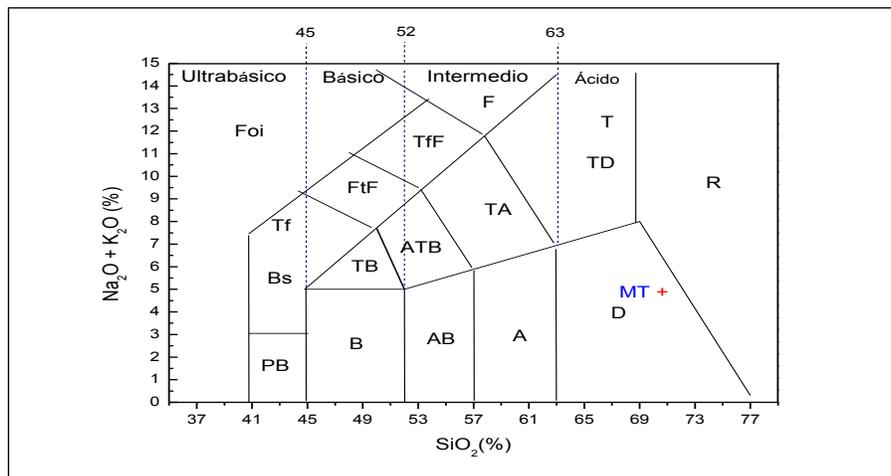


Figura No. 19 Diagrama TAS (Álcalí-Sílice Total)[(Na₂O + K₂O (%) vs SiO₂ (%)] de clasificación para rocas volcánicas (Le Maitre, 1984).

Campos de diagrama: A=Andesita, AB=Andesita basáltica, ATB=Andesita traquibásaltica, Bs=Basanita (<10% de olivino), D=Dacita, F=Fonolita, Foi=Foidita, FtF=Fonotefrita, PB=Picrobasalto, R=Riolita, T=Traquita (<20% de cuarzo), TA=Traquiandesita, TD=Traquidacita (>20% de cuarzo), Tf=Tefrita (>10% de olivino), Tff=Tefrifonolita.

A partir de los porcentajes de abundancia de SiO_2 y Al_2O_3 se determinó la relación teórica de Si/Al, dicho resultado se presenta en la Tabla No. 8, el cual se encuentra dentro de las zeolitas con relación intermedia Si/Al = (2 a 5), siendo ejemplo dentro de esta relación, zeolitas naturales como mordenita y clinoptilolita. Los materiales dentro de este rango cuentan con superficie selectiva hidrofílica (Flanigen et al., 2010).

Tabla No. 8 Determinación de la relación teórica Si/Al muestra Tezoantla (MT).

MT Relación teórica de Si/Al
5.42

El valor antes calculado es un valor aproximado. Puesto que impurezas como el cuarzo no forman parte del marco estructural de la zeolita y por lo tanto, distorsionan el valor real de la relación Si/Al (Millar, et al., 2016).

4.1.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Una característica de identificación de muchos minerales es la forma de sus cristales debido a que son el reflejo de la estructura interna de estos. Ejemplo si los átomos se disponen en una cadena larga el cristal puede tener la forma de una aguja (Christiansen, 2014). En los minerales de tipo zeolita los monocristales son fibras delgadas tan grandes que pueden llegar a medir varios milímetros de largo. En algunos casos se encuentran en forma de agregados policristalinos densos (Chauhan, 2014).

En las fotomicrografías (Figuras 20 y 21), se observan granos de forma angulosa y alta esfericidad debido a la característica estructural del cuarzo, además de presentar partículas sutilmente facetadas, o con cantos agudos, características de minerales de tipo arcilloso.

En las fotomicrografías (Figuras 22 y 23), se aprecia la formación de un conglomerado de fibras típicas de mordenita.

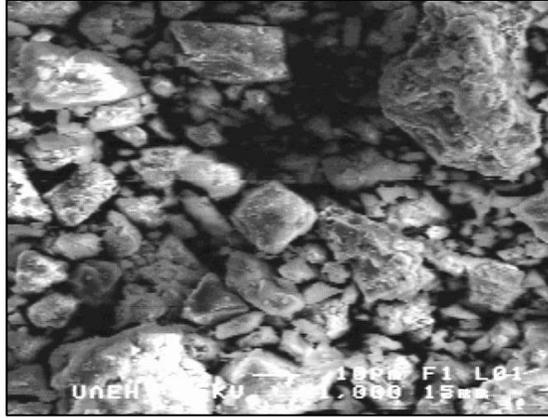


Figura No. 20 Fotomicrografía electrónica (MT): 1000x.

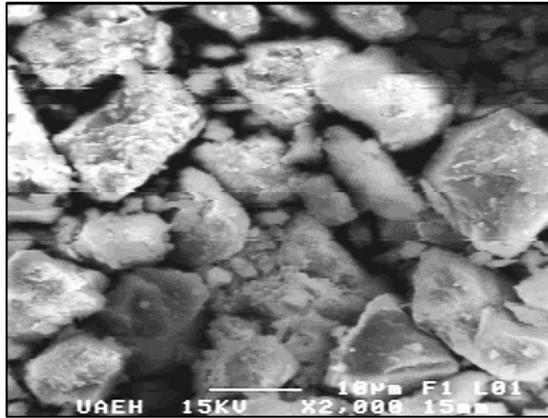


Figura No. 21 Fotomicrografía electrónica (MT): 2000x.

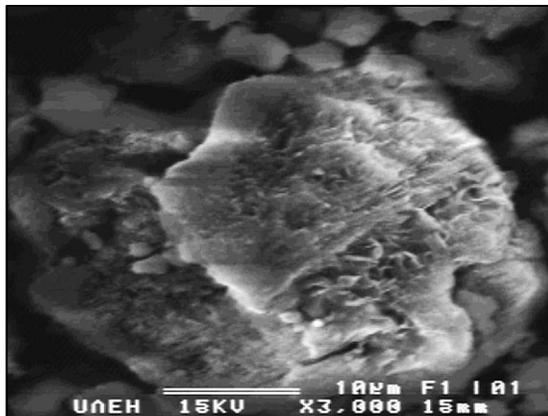


Figura No. 22 Fotomicrografía electrónica (MT): 3000x.

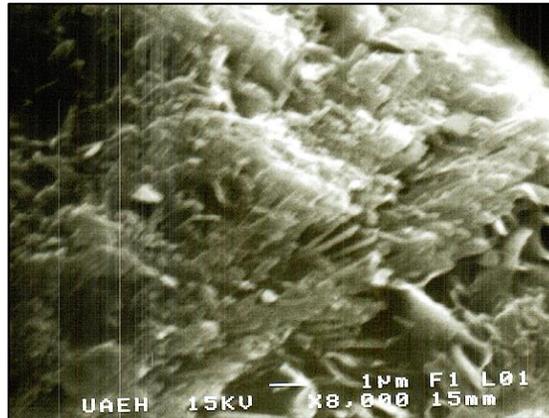


Figura No. 23 Fotomicrografía electrónica (MT): 8000x.

4.1.4.- ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

El resultado de la determinación del área superficial por el método BET multipunto realizado en muestra MT, se presenta en la Tabla No. 9. El cual es el resultado de una baja capacidad de adsorción posiblemente por la presencia de cationes y otros minerales que estén obstruyendo estos huecos, disminuyendo el área específica.

Tabla No. 9 Área superficial obtenida por el método BET muestra Tezoantla (MT).

Muestra	Área Superficial (m ² /g)
MT	14

La Isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para la muestra de estudio (MT) se presenta en la Figura No. 24, la cual muestra la cantidad de gas adsorbido (cm³/g) como una función de la presión relativa P/P₀ en el intervalo 0 < P/P₀ < 1 (P= presión de vapor de equilibrio del adsorbato, P₀= Presión de vapor del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada. La isoterma que se observa en la figura ya mencionada se clasifica de acuerdo a la IUPAC como de tipo IV

(Sing et al., 1985) que caracteriza a los sólidos mesoporosos, materiales que tienen un diámetro de poro comprendido entre 20 y 500 Å (Tzia & Zorpas, 2012) y son producto de adsorción en multicapas, donde se refleja una zona central de la isoterma de forma ascendente a medida que se absorben más capas sobre la superficie del sólido y tienen un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa; es decir, que la curva de adsorción y desorción no coinciden. El ciclo de histéresis es llevado a cabo fundamentalmente por la condensación en capilares de forma irregular.

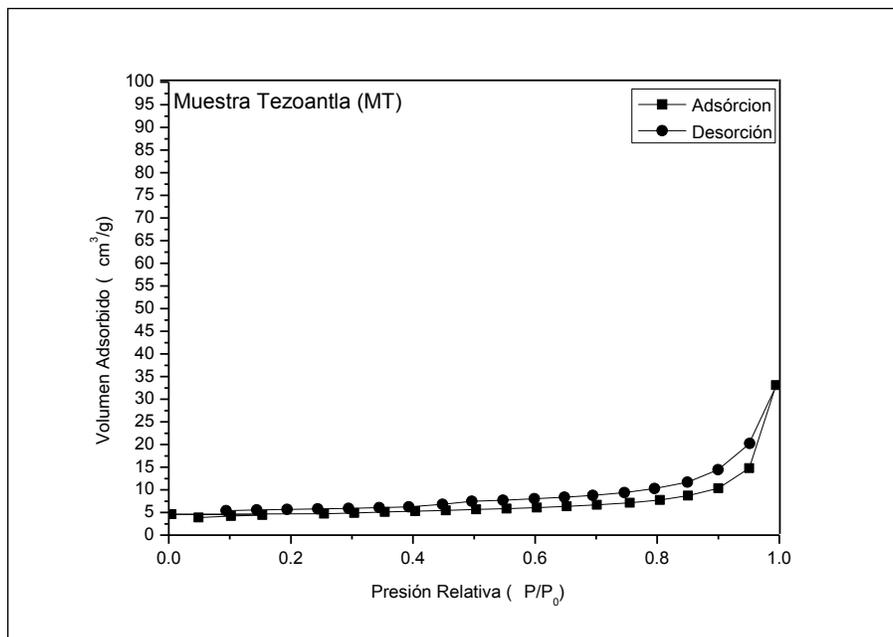


Figura No. 24 Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para la muestra Tezoantla.

El resultado obtenido a través de la estimación de poros para el rango mesoporoso del material zeolítico (MT) por medio del método *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH) (Figura No. 25), muestra que el diámetro de poro promedio en tal intervalo es de 38 Å.

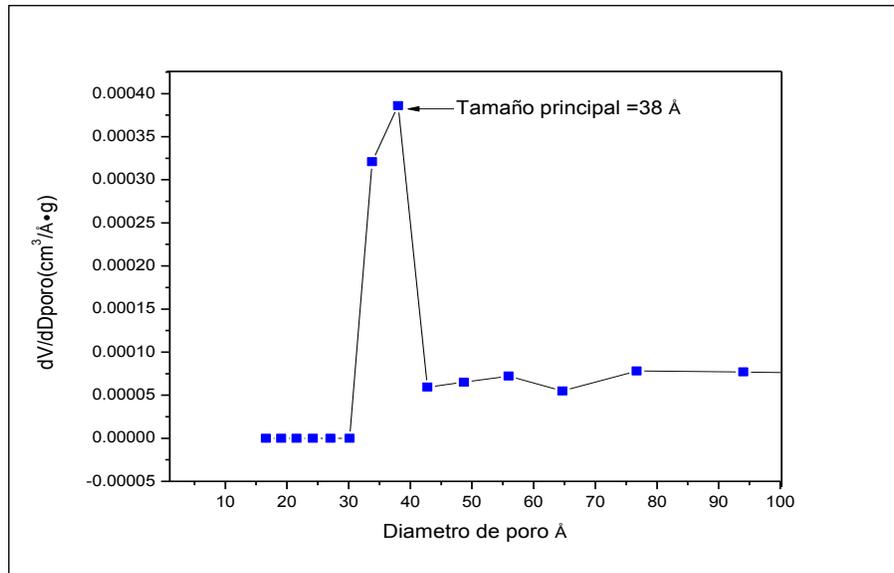


Figura No. 25 Distribución del tamaño de poro promedio para la muestra Tezoantla en el intervalo mesoporoso por el método *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH).

4.1.4.- ANÁLISIS TÉRMICO

En este trabajo de investigación se aplicó la técnica de análisis termogravimétrico (TGA) a la muestra MT, resultando una curva en la que se visualiza que a causa de la pérdida continua de peso con respecto al incremento de temperatura la deshidratación del material se da sin cambios estructurales, lo cual permite mantener su carácter zeolítico (Figura No. 26). La curva TGA se dividió en 3 intervalos con sus respectivos porcentajes de pérdida de masa, el primero de 35-100 °C que involucra la liberación de agua higroscópica, el segundo de 100-200 °C que hace referencia a la desorción de agua ligeramente unida y el tercero de 200-700 °C que corresponde a la pérdida de agua fuertemente unida, asociada principalmente al desprendimiento de grupos hidroxilo.

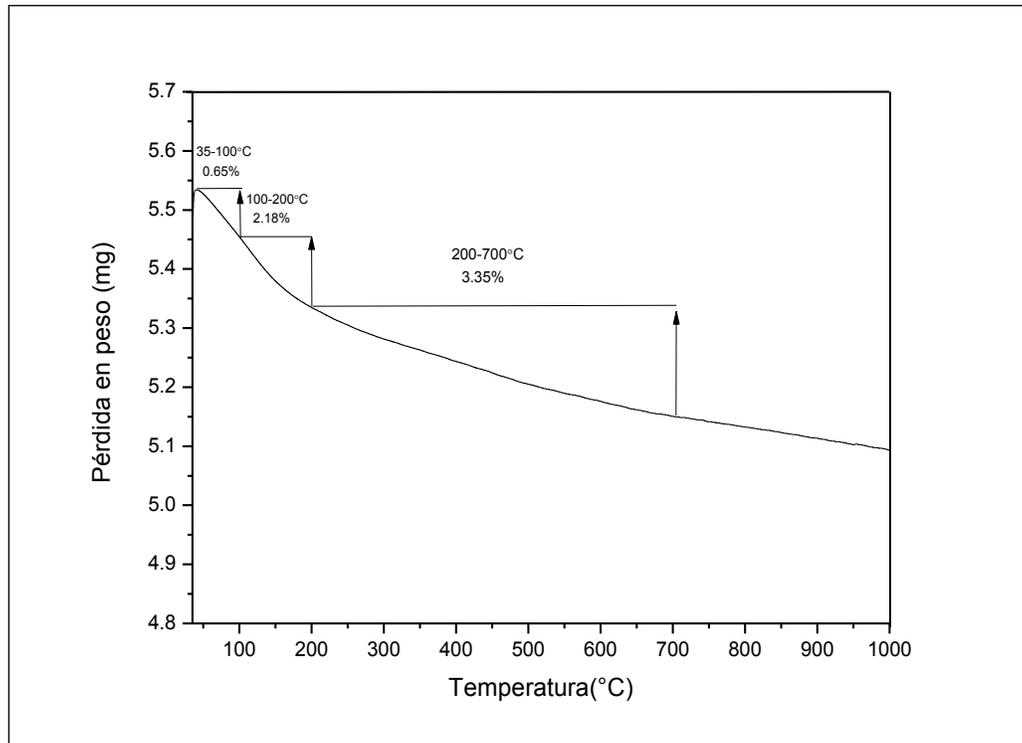


Figura No. 26 Curva de Análisis Termogravimétrico (TGA) de la Muestra Tezoantla (MT). En una rampa de temperatura de 35-1000 °C, con una velocidad de calentamiento lineal de 10 °C/min, análisis en aire con crisol de alúmina.

En la curva de análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC) que corresponde a la figura No. 27, se observan básicamente dos picos, el primero indica que la temperatura de deshidratación para la liberación de agua higroscópica, y ligeramente unida, es inferior a 200 °C, y el segundo con una temperatura principal de 450 °C y que corresponde a la desorción de agua fuertemente unida.

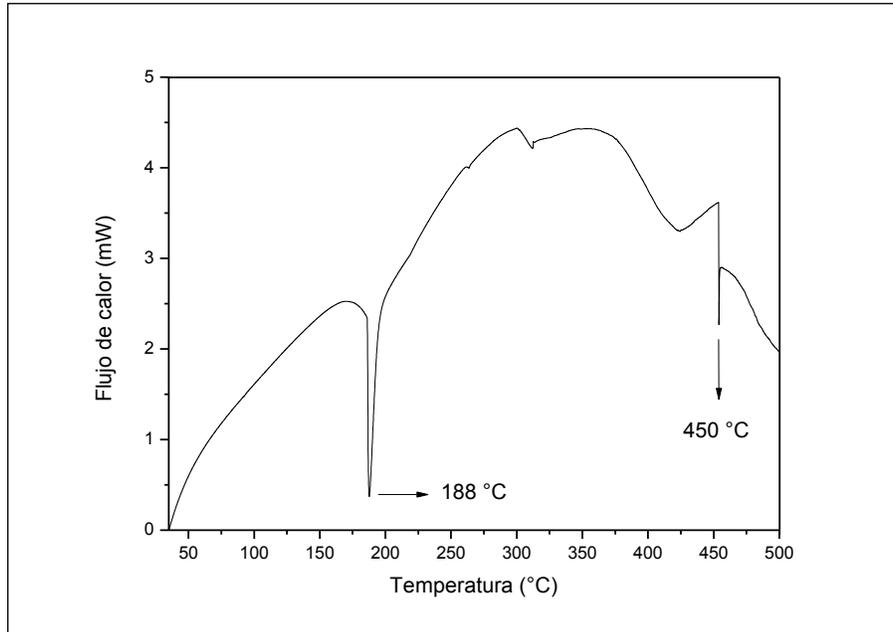


Figura No. 27 Curva de análisis Calorimétrico Diferencial de Barrido (DSC) de la muestra Tezoantla (MT). En una rampa de temperatura de 25-500 °C, con una velocidad de calentamiento lineal de 5 °C/min, análisis en flujo de nitrógeno con crisol de alúmina.

4.1.6.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

En la Figura No. 28 se presenta el espectro FT-IR por absorbancia, donde se observan bandas producidas por las vibraciones moleculares originadas en los enlaces del material zeolítico de estudio (MT). Dichas bandas se asignaron a partir de información de espectros de datos de otras zeolitas reportadas en la literatura (Mozgawa et al., 2011; Ostroumov & Corona, 2003; Lavay et al., 1985; Pechar & Ryckl, 1980).

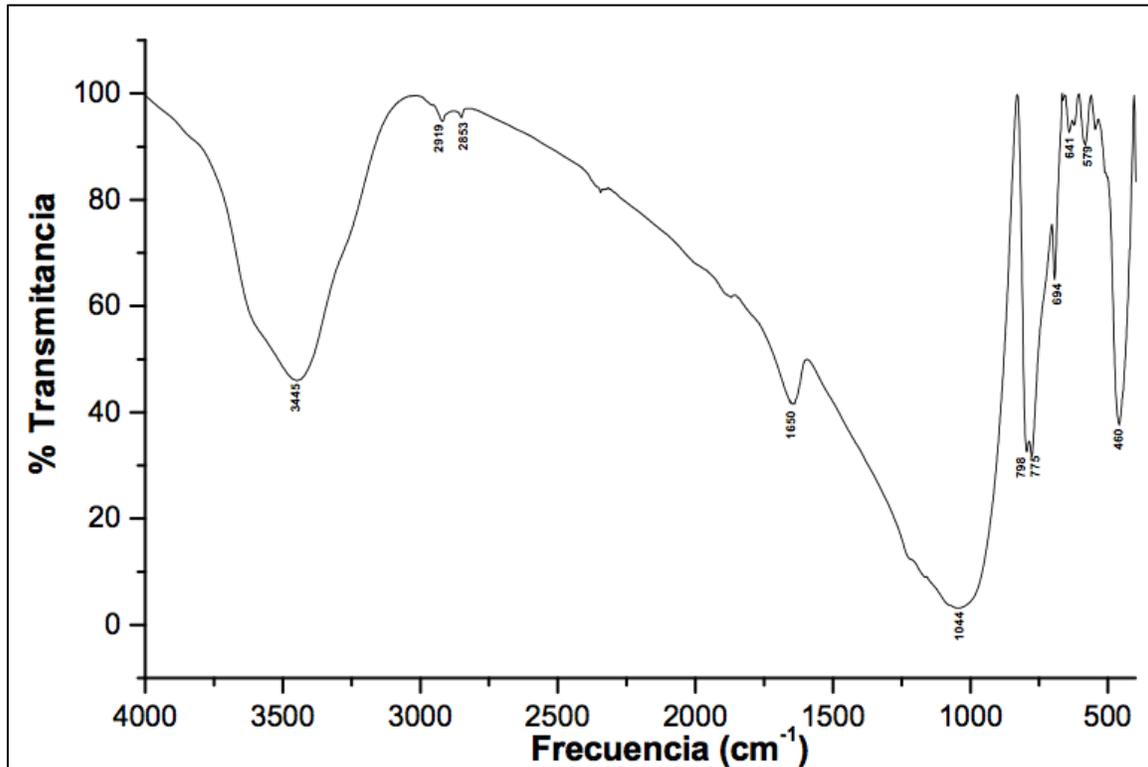


Figura No. 28 Espectro FT-IR para la muestra Tezoantla (MT).

- 3445 cm⁻¹ – vibración asimétrica de tensión de los grupos OH.
- 2919 cm⁻¹ – vibración armónica en el plano de flexión H-O-H.
- 2853 cm⁻¹ – combinación de bandas de H₂O.
- 1650 cm⁻¹ – bandas de intensidad media de la flexión de la vibración H-O-H.
- 1049 cm⁻¹ – banda fuerte y ancha del estiramiento asimétrico de los enlaces tetraédricos T-O (T=Al,Si).
- 798 y 775 cm⁻¹ – bandas débiles de estiramiento asimétrico de los enlaces T-O.

- 694, 641 y 579 cm^{-1} – bandas de liberación de moléculas de H_2O alrededor de los ejes A y C.
- 460 cm^{-1} – bandas débiles de vibración de flexión O-T-O.

A partir de las señales 3445 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} (tensión y flexión del enlace O-H, respectivamente), se corroboró que el material se hidrata fácilmente.

4.1.7.- CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (C.I.C.)

Realizando el procedimiento descrito en el capítulo anterior para la medida de la capacidad de intercambio catiónico y llevando a cabo el cálculo sobre la ecuación mencionada en el mismo apartado, se obtuvo la medida reportada en la Tabla No. 10, resultado que comparado con los valores ideales propuestos por Pabala & Bertetti 2001, es mucho menor, significando atribuible a la composición del mineral zeolítico.

Tabla No. 10 Comparación de la capacidad de intercambio experimental (muestra Tezoantla) con respecto a la ideal propuesta para mordenita natural por Pabala & Bertetti 2001 (Irina, 2011).

CIC experimental en meq/g (MUESTRA Tezoantla)	CIC ideal para mordenita natural propuesta por Pabala & Bertetti en (meq/g)
0.64	2.2

4.2.- TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN CON BASES INORGÁNICAS Y SOLUCIONES ÁCIDAS

4.2.1.- TRATAMIENTO CON ÁCIDO CLORHÍDRICO

En la Figura 29 se muestran los difractogramas de rayos X de la muestra (MT) sin y con tratamiento de HCl a concentración 0.1 M, 0.2 M y 3 M. Observándose que ninguno de los difractogramas sufre cambio alguno en el comportamiento de las intensidades de las distintas fases mineralógicas del material en cuestión. De igual forma se presentan los resultados obtenidos por el método BET (Tabla No. 11) que muestran que al involucrar el medio ácido, trae consigo una menor área superficial que la muestra sin tratamiento (MT). Además de que no se observa un comportamiento relativo entre el área específica y el cambio de concentración en el tratamiento.

Por último, las isotermas de adsorción de nitrógeno obtenidas en todos estos casos (Figura No. 30) son descritas de tipo IV de acuerdo a la clasificación IUPAC (Thommes et al., 2015).

Tabla No. 11 Área superficial obtenida por el método BET muestra Tezoantla (MT) más el tratamiento ácido.

Muestra	Área Superficial (m²/g)
MT	14
MT+0.1M HCl	8.2922
MT+0.2M HCl	12.3296
MT+3M HCl	11.5695

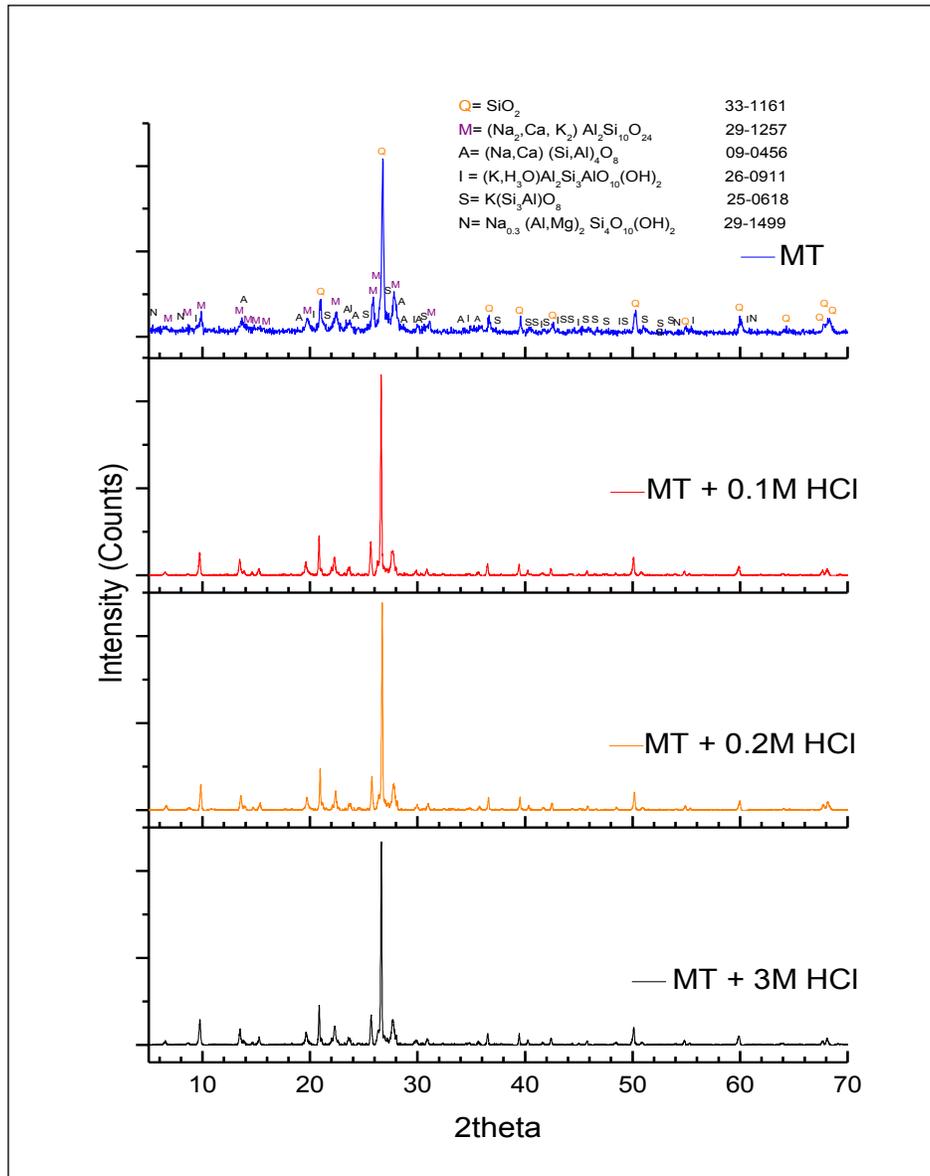


Figura No. 29 Difractogramas de rayos X de la Muestra Tezoantla (MT) sin y con tratamiento en HCl. Q= cuarzo, M= mordenita, A= feldespato calco-sódico de tipo albita, I= esmectita del tipo illita, S= feldespato alcalino de tipo sanidino y N= montmorillonita

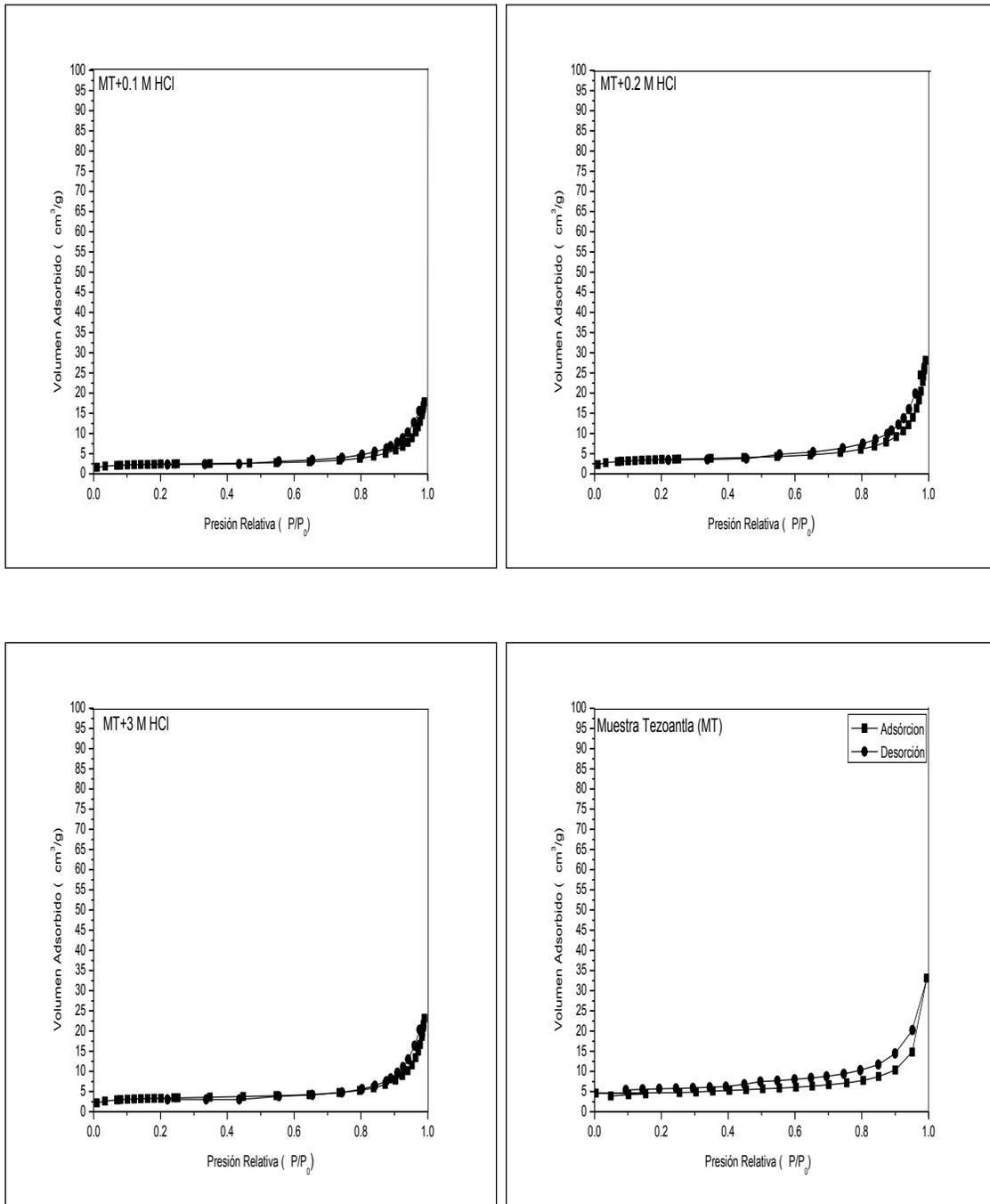


Figura No. 30 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para la muestra Tezoantla (MT) sin y con tratamiento en HCl.

4.2.2.- TRATAMIENTO CON HIDRÓXIDO DE SODIO

Los difractogramas de rayos X resultantes de la muestra MT sin y con tratamiento básico se compararon entre sí (Figura No. 31). Resultando que las intensidades de los picos de las distintas fases mineralógicas son prácticamente iguales entre cada difractograma.

Los resultados obtenidos por el método BET del área superficial de la muestra MT previamente tratada con NaOH, a distintas concentraciones: 0.1, 0.2 y 0.5 M, presentaron de inicio una disminución del área superficial aproximada del 50%; sin embargo, al ir aumentando la concentración de la solución adicionada se observa que el área superficial se ve favorecida y se va incrementando paulatinamente al enriquecerse la concentración de la solución (ver Tabla 12), resultando inferior a la de la muestra sin tratamiento.

Las isothermas obtenidas con respecto al área superficial resultan del tipo IV, al igual que todas las anteriores (ver Figura No. 32) (Thommes et al., 2015).

Tabla No. 12 Área superficial obtenida por el método BET muestra Tezoantla (MT) más el tratamiento con NaOH.

Muestra	Área Superficial (m²/g)
MT	14
MT+0.1M NaOH	7.1288
MT+0.2M NaOH	7.5727
MT+0.5M NaOH	8.2496

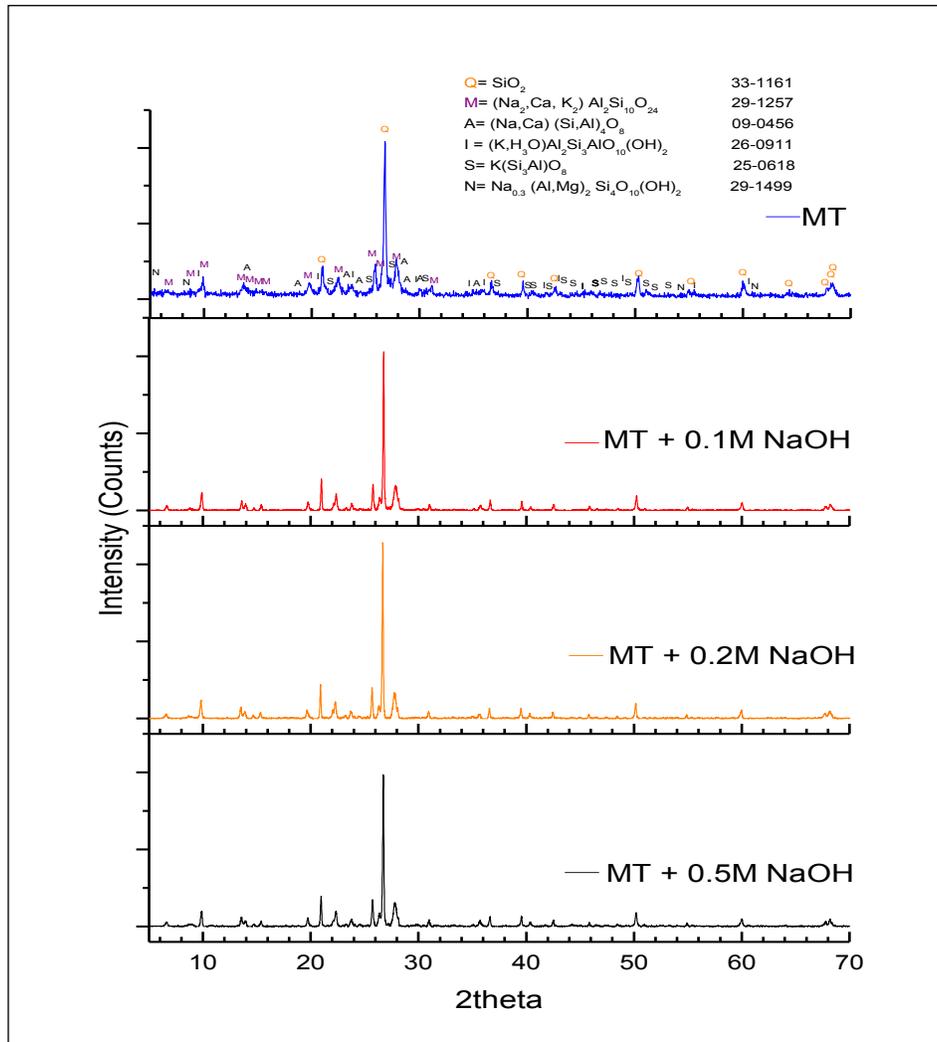


Figura No. 31 Difractogramas de rayos X de la Muestra Tezoantla (MT) sin y con tratamiento en NaOH. Q= cuarzo, M= mordenita, A= feldespato calco-sódico de tipo albita, I= esmectita del tipo illita, S= feldespato alcalino de tipo sanidino y N= montmorillonita.

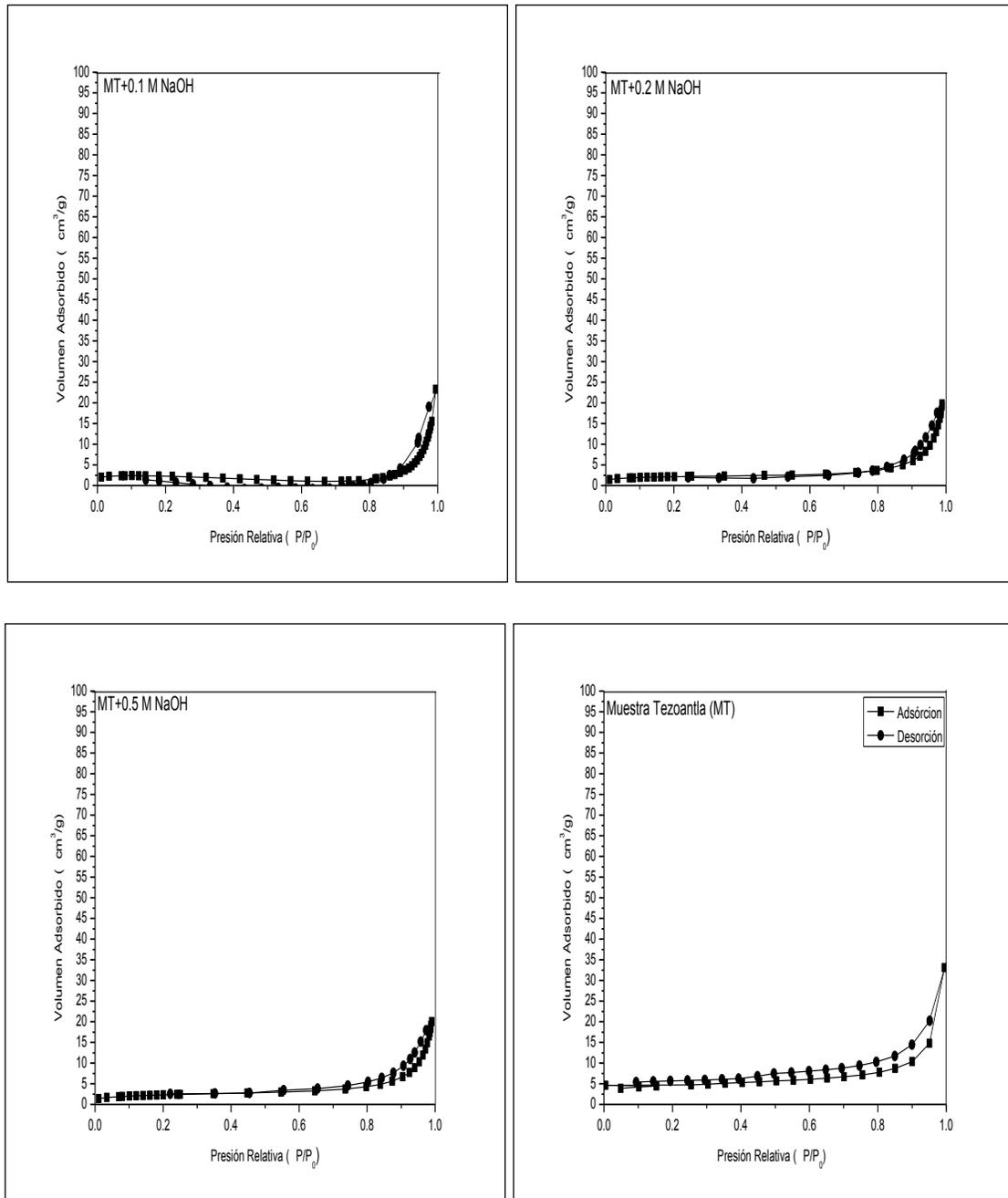


Figura No. 32 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para la muestra Tezoantla (MT) sin y con tratamiento en NaOH.

4.3.- SEPARACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE LA FASE ZEOLÍTICA

En la Figura No. 33 se presentan los difractogramas de rayos X de la MT a diferentes tiempos de sedimentación, donde se observa que conforme aumenta el tiempo de sedimentación crece la intensidad de los picos de mordenita, situación deseable para buscar el incremento de las propiedades superficiales y con ello ampliar las posibilidades de aplicación del material geológico.

Posteriormente con los resultados obtenidos de los difractogramas de rayos X realizados a las submuestras resultantes de los distintos tiempos de sedimentación, se calcularon las intensidades relativas para cada caso, tomando como referencia los picos de mordenita (200) y cuarzo (101) (ver Tabla No. 13). Esto permitió corroborar que efectivamente a mayor tiempo de sedimentación, la concentración de mordenita se incrementó, trayendo consigo la disminución en la concentración del cuarzo, situación inicialmente deseable, pero la concentración de cuarzo en la muestra es tan abundante que persiste a pesar de la separación, por lo que se debe de incorporar otro método más eficiente en este sentido.

Tabla No. 13 Intensidades relativas a partir de los picos de mordenita (200) y cuarzo (101) de los diferentes difractogramas de la muestra Tezoantla en sus respectivos tiempos de sedimentación.

Muestra + tiempo de sedimentación	pico mordenita (200)/pico cuarzo(101)
MT	0.15
MT + 80 min	0.20
MT + 120 min	0.24
MT + 6 horas	0.25
MT + 12 horas	0.33

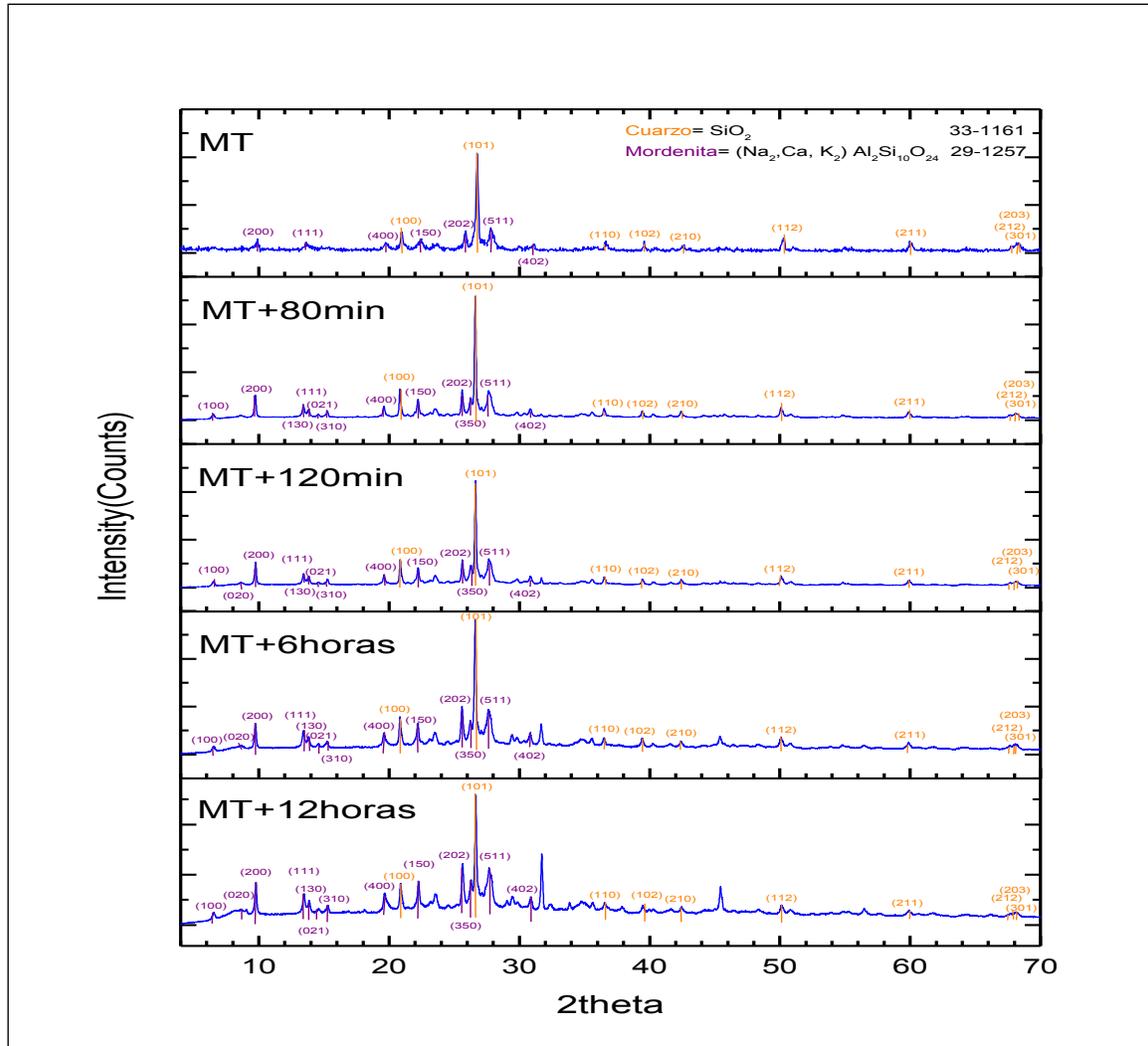


Figura No. 33 Difractogramas de rayos X de la Muestra Tezoantla (MT) a diferentes tiempos de sedimentación.

BIBLIOGRAFÍA

- Christie, T., Brathwaite, B. & Thompson, B. (2002). Mineral Commodity Report 23 – Zeolites. In: *New Zealand Mining*. v. 31. p. 16-23.
- Chauhan, M. (2014). Needle Shape Morphology of Natural Zeolites of Nazert (Ethiopia). In: *Chemical Science Transactions*. v. 3(4). p. 1455-1459. DOI: 10.7598/cst2014.864
- Christiansen, E. H. (2014). Dynamic Earth: An Introduction to Physical Geology. In: *The Nature of Minerals*. p. 65. Wiley-Interscience
- Flanigen, E., Broach R. & Wilson, S. (2010). Introduction. In: *Zeolites in Industrial Separation*. p. 6-7. USA: Wiley.
- Irina, S., (2011). Properties of Natural Zeolites in Benefit of Nutrition and Health. In: *International Journal of the Bioflux Society*. v. 3. p. 51-57.
- IZA Commission on Natural Zeolites. (2015). Recuperado de: <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Mordenite/mordenite.htm>.
- Lavay, H., Vassányi, I. & Inczédy, J. (1985). Quantitative Determination of the Mordenite Content of Natural Zeolite Rocks by Infrared Spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta*. v. 41A. No. 12. p. 1457-1458.
- Le Maitre, R. W. (1984). A Proposal by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks for a Chemical Classification of Volcanics Rocks Base on the Total Alkali Silica (TAS) Diagram. In: *Austrial Journal of Earth Sciences: An International Geoscience Journal of the Geological Society of Austrlia*. v. 31. p. 243-255.
- Millar, G.J., Winnett, A., Thompson, T. & Couperthwaite, S.J. (2016). Equilibrium Studies of Ammonium Exchange with Australian Natural Zeolites. In: *Journal of Water Process Engineering*. p. 47-57. DOI: 10.1016/J.JWPE.2015.11.008
- Mozgawa, W., Król, M. & Barckzick, K. (2011). FT-IR Studies of Zeolites from Different Structural Groups. In: *Chemick*. v. 75. No. 7. p. 667-674.

- Oprea, C., Popescu, V. & Birghila, S. (2006). New Studies About The Modified Mordenites. In: *Rom. Journ. Phys.* v. 53. p. 231-239.
- Ostroumov, M. & Corona P. (2003). Mineralogical Study of Mordenite from the Sierra Madre del Sur, southwestern Mexico. En: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.* v. 20. No. 2. p. 133-138.
- Pechar, F. & Ryckl, D. (1980). Infrared Spectra Natural Zeolites of the Stilbite Group. In: *Chem. Zvesti.* v. 35. No. 2. p. 189-202.
- Poole, C. P. & Owens, F. J. (2003). Introducción a la Nanotecnología. En: *Ordenamiento de Nanopartículas en Zeolitas.* p. 168-170. Barcelona: Reverté.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, Rouquerol, J. & Siemieniewska, T. (1985). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. In: *Pure Appl. Chem.* v. 57, p. 603-619.
- Simonic, P. & Armbruster, T. (2004). Peculiarity and Defect Structure of the Natural and Synthetic Zeolite Mordenite: a Single-Crystal X-ray Study. In: *American Mineralogist.* v. 89. p. 421-431.
- Thommes, M. Kaneko, K. Neimark, A. V. Olivier J. P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution. (IUPAC Technical Report). In: *Pure Appl. Chem.* p. 2-19. DOI: 10.1015/pac-2014-1117
- Tzia, C. & Zorpas, A. A. (2012). Zeolites in Food Processing Industries. In: *Handbook of Natural Zeolites.* p. 618.
- Ulmanu, M. & Anger, I. (2012). Physical and Chemical Properties. In: *Handbook Natural Zeolites.* p. 88-91.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- Las fases mineralógicas identificadas mediante difracción de rayos X sobre la roca volcánica motivo de estudio son esencialmente cuarzo y mordenita del tipo sódico, en una proporción aproximada de 3:1.
- Con base en los análisis geoquímicos de elementos mayores realizados por ICP y utilizando el diagrama de nomenclatura para rocas ígneas extrusivas (TAS), se establece el litotipo dacita.
- La Microscopia Electrónica de Barrido permitió observar las diferentes formas características de los distintos minerales en la roca de estudio, apreciándose especialmente la formación de conglomerados típicos de la mordenita.
- La fisisorción de nitrógeno por el método BET, determinó que el material corresponde con un sólido mesoporoso con área superficial de 14 (m^2/g) demasiado pequeña con respecto a sus análogos sintéticos.
- El estudio de la estabilidad térmica del material al ser deshidratada demostró que este no pierde su carácter zeolítico durante el proceso.
- La capacidad de intercambio catiónico es de 29% del ideal de mordenita natural reportada por la literatura.
- El material natural es resistente a los tratamientos ácidos y básicos a los que se sometió, tanto que no se producen cambios composicionales, ni mejora en la capacidad de adsorción de la roca, además de seguirse mostrando el mismo tipo de porosidad (material mesoporoso).

- El tratamiento de separación gravimétrica para el enriquecimiento de la fase zeolítica permite una mejora de esta; sin embargo, la separación efectiva requiere de la optimización por otro tratamiento o procedimiento adicional (*ej.* separación por líquidos densos).
- Tomando como base las características físico-químicas determinadas de la toba volcánica de Tezoantla, se propone que para su aprovechamiento tecnológico se utilice por el momento sin tratamiento adicional (con bases inorgánicas o soluciones ácidas), como mejorador de suelos y como material filtrante de metales pesados en solución.

RECOMENDACIONES

Como resultado de este trabajo de investigación se plantean las siguientes sugerencias, con el fin de llevar a cabo el aprovechamiento del material zeolítico producto de residuo de la cantera de Tezoantla en el estado de Hidalgo, destacando su aplicación dentro del campo tecnológico.

1. Diseñar una rampa de calentamiento para retirar de forma controlada la humedad del material zeolítico (MT), además de establecer un estudio comparativo entre la temperatura de calcinación y el área superficial de este. Ya que el área superficial y el tamaño de poro se puede ver afectado por la calcinación, debido a liberación de agua de los intersticios.
2. Implementar para el enriquecimiento de la fase zeolítica el método de separación por líquidos densos, el cual emplea agentes de flotación.
3. Realizar un estudio comparativo de la capacidad de las propiedades físico-químicas entre el material zeolítico inicial con respecto al esperado del aumento de la concentración de mordenita.
4. Evaluar bajo condiciones estándar la capacidad de este material sobre alguna aplicación específica.

GLOSARIO

Ácido de Brönsted: sustancia que dona un protón.

Ácido de Lewis: sustancia que acepta un par de electrones.

Adsorción física (o fisisorción): moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas intermoleculares de Van der Waals relativamente débiles.

Cantera: explotación minera, generalmente a cielo abierto, en la que se obtienen rocas industriales.

Concentración Micelar Crítica (CMC): se le llama al fenómeno de precipitación formada por la micelización que se produce en una concentración en particular.

Cuarzo: es un tectosilicato de composición sílice pura (SiO_2). Es un mineral principal en numerosas rocas ígneas félsicas (por ejemplo granitos) y esta ausente o aparece en muy bajas proporciones en rocas ígneas básicas, como por ejemplo los basaltos o los gabros. Como características distintivas pueden señalarse las siguientes: bajo relieve, extinción recta, ausencia de maclado y zonado y no se altera. Sus colores de birrefringencia suelen ser o bien grises o amarillos de primer orden.

Dacita: es una roca volcánica compuesta por fenocristales principalmente de cuarzo y plagioclasa sódica, englobados en una matriz vítrea o microcristalina.

Hidrocraqueo: proceso de hidrogenación catalítica en la que materias primas de alto peso molecular son hidrogenadas y convertidas a productos con bajo peso molecular.

Mordenita: es una zeolita con sistema cristalino ortorrómbico, que de manera natural se forma como producto de la alteración común de materiales piroclásticos. Su composición química general es $[(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})_4\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$.

Rocas hialoclastitas: son parte de las erupciones que tuvieron lugar bajo el mar, como resultado de explosiones debidas al brutal contraste entre la temperatura de lava y el agua.

Rocas volcánicas o extrusivas: son aquellas rocas ígneas que se forman por el enfriamiento de lava en la superficie terrestre o de magma (masa de materia subterránea) a escasa profundidad.

Surfactante: son moléculas anfipáticas que poseen la capacidad de interaccionar con una molécula que presenta a la vez un grupo polar (hidrofílico) y un grupo apolar (hidrofóbo o lipofílico) y por lo tanto, situarse en la interfase de los mismos.

Tamiz molecular: material adecuado para filtrar moléculas de tamaños específicos, presenta por lo general un intervalo estrecho de diámetros de poro.

Vibración de flexión: una vibración que no es a lo largo de la línea del enlace. Causa el cambio de los ángulos de enlace.

Vibración de tensión: supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos.

Zeolita: abarcan un amplio grupo de materiales de aluminosilicatos de naturaleza cristalina, con cavidades definidas y homogéneas. Estructuras que están constituidas por unidades tetraédricas representadas como TO_4 , donde T puede ser silicio o aluminio y se encuentra coordinado con cuatro átomos de oxígeno, de tal manera que forman marcos tridimensionales de AlO_4 y SiO_4 , estos a su vez se unen entre sí, a través de los átomos de oxígeno que se sitúan en los vértices de la estructura tetraédrica.

ANEXO

Tabla No. 14 Composición química elemental para la muestra Tezoantla (MT).

Elemento	Límite de detección	Muestra Tezoantla
[€] Au(ppb)	5	<5
^{ff} Ag	0.5	<0.5
^{ff} Ba	3	728
[£] Be	1	2
[¥] Bi	2	<2
[€] Br	1	<1
[€] Co	1	2
[€] Cs	0.5	2
[¥] Cu	1	7
[€] Hf	0.5	3.1
[€] Ir(ppb)	5	<5
[¥] Mo	2	<2
[€] Rb	20	90
[¥] S%	0.001	0.008
[€] Sb	0.2	<0.2
[€] Sc	0.1	2.5
[€] Se	3	<3
[£] Sr	2	116
[€] Ta	1	<1
[€] Th	0.5	10.1
[€] U	0.5	3.1
[€] V	5	11
[€] W	3	<3
Y	1	18
[¥] Zn	1	35
[£] Zr	2	82
[€] La	0.2	34.8
[€] Ce	3	54
[€] Nd	5	23
[€] Sm	0.1	3.6
[€] Tb	0.5	<0.5
[€] Yb	0.1	1.5
[€] Lu	0.05	0.09
Masa (g)		1.02

[€]INAA, [¥]TD-ICP, [£]FUS-ICP, ^{ff}INAA/TD-ICP, ^{ff}INAA/FUS-ICP