



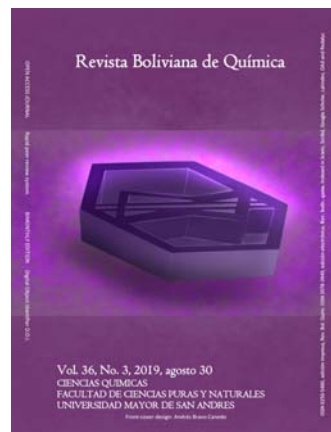
**MINERALOGICAL AND
CRYSTALLO-CHEMICAL
CHARACTERIZATION OF BOLIVIAN
NATURAL ZEOLITES**

**CARACTERIZACIÓN
MINERALÓGICA Y
CRISTALOQUÍMICA DE ZEOLITAS
NATURALES BOLIVIANAS**

Received 06 17 2019
Accepted 08 02 2019
Published 08 30 2019

Vol. 36, No.3, pp. 126-138, Jul./Ago.2019
Revista Boliviana de Química

36(3), 126-138, Jul/Aug. 2019
Bolivian Journal of Chemistry
DOI: 10.34098/2078-3949.36.3.3



Full original article

Peer-reviewed

Alejandra R. Quispe^{1,*}, Saúl O. Cabrera¹, Mario Blanco², Lorena Villca¹, Erika Quispe¹, Gustavo García¹

¹Department of Chemical Sciences, Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Laboratorio de Ciencia de Materiales, School of Pure and Natural Sciences FCPN, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, P.O. Box 303, Calle Andrés Bello s/n-Edificio IIQ, Ciudad Universitaria Cota Cota, Phone +59122795878, La Paz, Bolivia, <http://cienciasquimicas.umsa.bo/>

²Department of Geology, Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente IIGMA Laboratorio de Caracterización Estructural de Minerales, Universidad Mayor de San Andrés UMSA Campus Universitario, Calle Andrés Bello s/n, Cota-Cota, Phone +59122793392, La Paz, Bolivia

Keywords: *Clinoptilolite, Mordenite, Crystal-chemistry, Cation occupancy.*

Palabras clave: *Clinoptilolita, Mordenita, Química de cristales, Ocupación de cationes.*

ABSTRACT

Sampling, mineralogical characterization, and crystallo-chemical determination of two mineral samples of natural zeolites from the departments of Sucre and Oruro, Bolivia, have been carried out using powder X-ray diffraction techniques, scanning electron microscopy, dispersive energy spectroscopy and various refinement methods. The results indicate that the samples from Sucre have a high concentration in the potassium-type clinoptilolite phase zeolite. On the other hand, the mineral sample from Oruro turned out to be composed of a mordenite phase zeolitic phase with important montmorillonite clay contents and low quartz contents. Gravimetric separation and grain size techniques were used to isolate them from the zeolitic phase and perform crystallo-chemical characterization, reaching results of zeolite concentration of around 90%. The characterization results of these natural zeolites are of great interest for their potential applications in various fields.



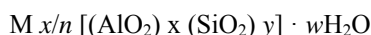
*Corresponding author: alejandraroosio@gmail.com

RESUMEN

Se realizó el muestreo, la caracterización mineralógica, y la determinación cristaloquímica de dos muestras minerales de zeolitas naturales provenientes de los departamentos de Sucre y Oruro, Bolivia, mediante el empleo de técnicas de difracción de rayos-X en polvo, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva y diversos métodos de refinamiento. Los resultados indican que las muestras provenientes de Sucre presentan una concentración elevada en zeolita fase clinoptilolita tipo potásica. Por otro lado, la muestra mineral proveniente de Oruro resultó estar compuesta de una fase zeolítica fase mordenita con importantes contenidos de arcilla montmorillonita y bajos contenidos de cuarzo. Se utilizaron técnicas de separación gravimétricas y de tamaño de grano para poder aislarlas de la fase zeolítica y realizar la caracterización cristaloquímica, alcanzándose resultados de concentración de la zeolita de alrededor de 90%. Los resultados de caracterización de estas zeolitas naturales son de gran interés por sus potenciales aplicaciones en diversos campos.

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos cuya fórmula general es:



Donde M es un catión (alcalino o alcalino-térreo) que compensa la deficiencia de carga generada por el aluminio y que está situado por fuera del entramado cristalino, su valencia es n ; y/x representa la relación Si/Al de la zeolita y w es el número de moléculas de agua situadas en los poros de la estructura [1,2]. Al deshidratarse, las zeolitas dejan ver una estructura porosa con diámetros de poro en el rango de los microporos (entre 3 y 10 Å) [3,4]. Por estas características poseen grandes áreas superficiales internas y externas entre 500 y 1000 m²/g [5], así como capacidades de intercambio catiónico del orden de 1 a 3 meq/g de material [6,7]. Las zeolitas pueden obtenerse sintéticamente o encontrarse como fuentes naturales, éstas últimas son ampliamente utilizadas en procesos de intercambio iónico.

Las zeolitas naturales varían ampliamente en su composición química, producto de su origen y deposición en la naturaleza. Es por ello, que su clasificación se basa principalmente en consideraciones estructurales. Las zeolitas naturales son encontradas en diferentes configuraciones geológicas en muchos lugares del mundo. Una característica común de sus composiciones químicas es la presencia de O, Si, Al, como elementos fundamentales y Ca, Mg, Ba, Na y K como cationes intercambiables [8]. Los cationes intercambiables ubicados dentro del marco desempeñan un papel crucial en la adsorción y las propiedades térmicas de las zeolitas. La disponibilidad y el costo relativamente bajo de las zeolitas naturales ha conducido a muchas investigaciones sobre sus propiedades físico-químicas. Entre las zeolitas naturales identificadas hasta el día de hoy la clinoptilolita y la mordenita resultan fundamentalmente interesantes debido a la existencia de diversos fenómenos que ocurren durante sus procesos de adsorción, el aprovechamiento de estas particularidades es de mucho interés en diversos ámbitos [9]. Las zeolitas han sido estudiadas y utilizadas desde la década de los años 50. Inicialmente, su uso se restringía al uso de zeolitas naturales por su alta disponibilidad y bajo costo, posteriormente los investigadores han diseñado zeolitas sintéticas que emulan las propiedades de las naturales y en muchos casos, presentan ventajas sobre las anteriores; entre estas ventajas se puede nombrar su pureza, estabilidad térmica, acidez controlada, etc. [10]. Sin embargo, su producción involucra en general el uso de reactivos puros, lo que eleva su costo de preparación.

Considerando la abundancia de las zeolitas naturales, su uso puede constituir una opción segura y rentable para ser utilizada en diversos procesos de remediación tales como la eliminación de metales pesados disueltos en medios acuosos, eliminación del amonio en aguas residuales, trampas para elementos radioactivos en efluentes líquidos de instalaciones nucleares, eliminación de componentes de nitrógeno en la sangre de enfermos de riñón, reducción de la dureza en aguas, como sustituto de los fosfatos en detergentes, y en procesos de refinación de petróleo y gas, minería, y productos de papel [11].

Existe limitada información respecto a depósitos de zeolitas naturales bolivianas reportadas hasta la fecha. La información disponible recaba datos de la ocurrencia de este mineral en algunas zonas de Bolivia con algunos datos de composición mineralógica y elemental. Sin embargo, es necesario un estudio amplio de caracterización de estos depósitos y del material, dado que, en función de sus características y disponibilidad, podrán proponerse



aplicaciones de interés como las ya descritas anteriormente. Por ello, el objetivo del presente trabajo consiste en la caracterización mineralógica y cristaloquímica de dos zeolitas naturales bolivianas de yacimientos ubicados en la localidad de Corque-Oruro y La Calera-Sucre, Bolivia.

EXPERIMENTAL

Material

El primer yacimiento de zeolita natural boliviana se encuentra cerca de la localidad de Corque, a 68 Km de la ciudad de Oruro, Bolivia (Número 1, Figura 1). Estudios preliminares de algunos autores indican la ocurrencia de mordenita natural en éste depósito [12]. Esta muestra es denominada MORN (Mordenita Natural).

El segundo yacimiento zeolítico se encuentra en Sucre-Bolivia, a 23 Km de la ciudad en la Comunidad Señor de Maica (Nro. 2, Fig. 1). Este yacimiento es denominado "La Calera", estudios mineralógicos preliminares indican la ocurrencia de la fase zeolítica tipo Clinoptilolita [13]. La denominación de esta muestra es CLIN (Clinoptilolita Natural).

Con la finalidad de evaluar las condiciones mineralógicas y realizar una caracterización de los materiales zeolíticos del área de los yacimientos, se realizaron muestreos sistemáticos de los mismos, en tal sentido se ha realizado la recolección de 25 muestras comprendidas entre diferentes niveles zeolíticos y materiales de desmonte por cada región. Todas las muestras obtenidas fueron debidamente separadas, almacenadas y cuarteadas tomándose cantidades representativas para los análisis y pruebas posteriores.

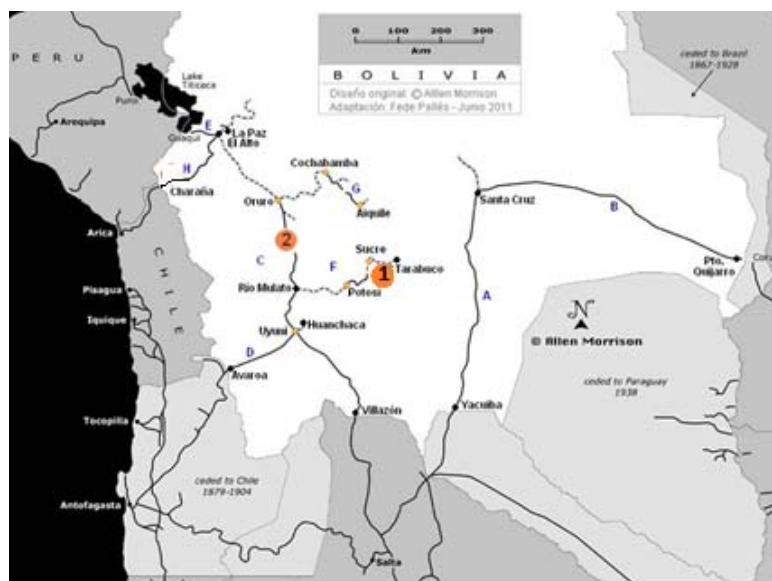


Figura 1. Mapa geográfico de Bolivia donde se muestran sitios de zeolitas naturales estudiadas en el presente trabajo (1) Señor de Maica (Clinoptilolita) y (2) Corque (Mordenita).

Para los procedimientos de concentración, se sometieron a ambas muestras de minerales zeolíticos a la misma metodología con el fin de obtener materiales con tamaños de grano similares para los procedimientos posteriores. Los materiales concentrados obtenidos se denominaron CLIN-325 (clinoptilolita natural concentrada) y MOR-325 (mordenita natural concentrada).

Procedimiento de concentración

Debido a la ocurrencia de impurezas comúnmente presentes en depósitos naturales, se realizó un tratamiento de concentración de las zeolitas naturales y de este modo, llevar a cabo solo la caracterización del material zeolítico de



interés. En primer lugar, se redujeron de tamaño las muestras de minerales zeolíticos por medio de un Molino de Bolas de Zirconio de 12 mm de diámetro por un tiempo de 25 min, el tamaño promedio de las partículas obtenidas fue de ½ pulgada; posteriormente se separaron estas partículas de acuerdo a su coloración y dureza.

Las muestras separadas se pulverizaron finamente para su caracterización por Difracción de rayos-X. Los concentrados zeolíticos obtenidos fueron separados posteriormente por tamizado por vía húmeda utilizando un juego de tamices para clasificación por tamaño de partícula; se utilizaron tamices de abertura cuadrada de números 60 (0.250 mm), 120 (0.125 mm) y 325 (0.044mm) [14]. El procedimiento descrito puede observarse la Figura 2.

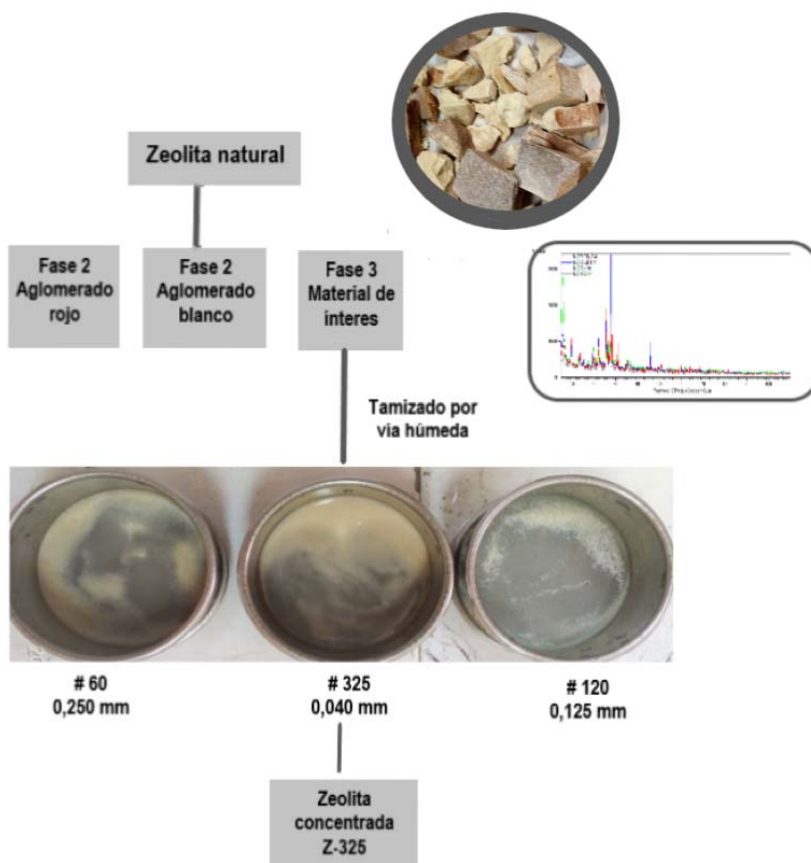


Figura 2. Metodología de concentración de los minerales zeolíticos.

Métodos de caracterización

Para determinar la composición química de las muestras de zeolitas naturales y las muestras concentradas, se usó espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-SFMS). Para el análisis, se digirieron 0,1 g de muestra con 0,375 g de LiBO_2 y se disolvieron en HNO_3 ; los análisis de LOI (pérdida en la ignición) se realizaron a 1273 K.

La composición mineralógica de las zeolitas naturales y concentradas fue determinada por métodos de Difracción de Rayos-X en polvo (DRX) en un difractómetro PANalytical Empyrean, radiación de Cu con $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ a 45kV y 40mA en el rango de $2\theta = 5 - 50$ con una velocidad de escaneo de $0.026^\circ/\text{s}$. Los picos observados en los difractogramas fueron comparados con patrones existentes mediante el software de caracterización X^{pert}.

La morfología de las materias primas y las concentradas se estudió mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) de alta resolución en un equipo (XHR-SEM Magellan 400, the FEI Company) sin recubrimiento de ningún tipo a bajo voltaje de aceleración. Además, Espectroscopía Dispersiva de Energía (EDS) fue realizada para determinar la composición general de las zeolitas naturales y concentradas y para obtener información



composicional en cristales individuales de zeolitas. El análisis EDS se llevó a cabo a 10 kV en un SEM equipado con un microinyector (Merlin SEM, Carl Zeiss) para mitigar la carga soplando gas nitrógeno cerca de la superficie de las muestras. La concentración de Na, Mg, Ca, Al y Si se midió a bajo aumento (100 veces) para evitar la difusión de Na en muestras representativas de cristales [15].

La caracterización cristalquímica se realizó en función a los resultados de ICP y EDS tanto de las muestras de material zeolítico naturales como de las concentradas; a partir de los mismos se realizó el refinamiento estructural Rietveld, utilizando el programa FullProf para posteriormente generar datos de parámetros de celda y posiciones atómicas de las muestras zeolíticas concentradas [16]. Adicionalmente, se trabajó con la elucidación de la estructura zeolítica mediante el programa Crystallmaker y un archivo CIF extraído de la página: International Zeolite Association (IZA) y modificado de acuerdo a los requerimientos de las muestras caracterizadas [17].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización mineralógica y cristalquímica del material zeolítico de La Calera

La muestra de clinoptilolita natural proveniente del departamento de Sucre exhibe una ocurrencia casi netamente del material zeolítico, como lo muestra el difractograma obtenido para este material (Figura 3) en comparación con la ficha JCPDF 01-080-0464. La presencia de clinoptilolita es mayor al 90% (reflexión 2θ a 9.82, 11.17, 22.37 y 23.7), existe presencia de cuarzo en bajas concentraciones (reflexión a 21 y a 27o en 2θ) y material arcilloso no identificable por encontrarse en baja cantidad. El refinamiento Rietveld de ésta muestra indica que la cuantificación de clinoptilolita es casi del 100 % (Figura 3) con un coeficiente χ^2 de 6.08 [18].

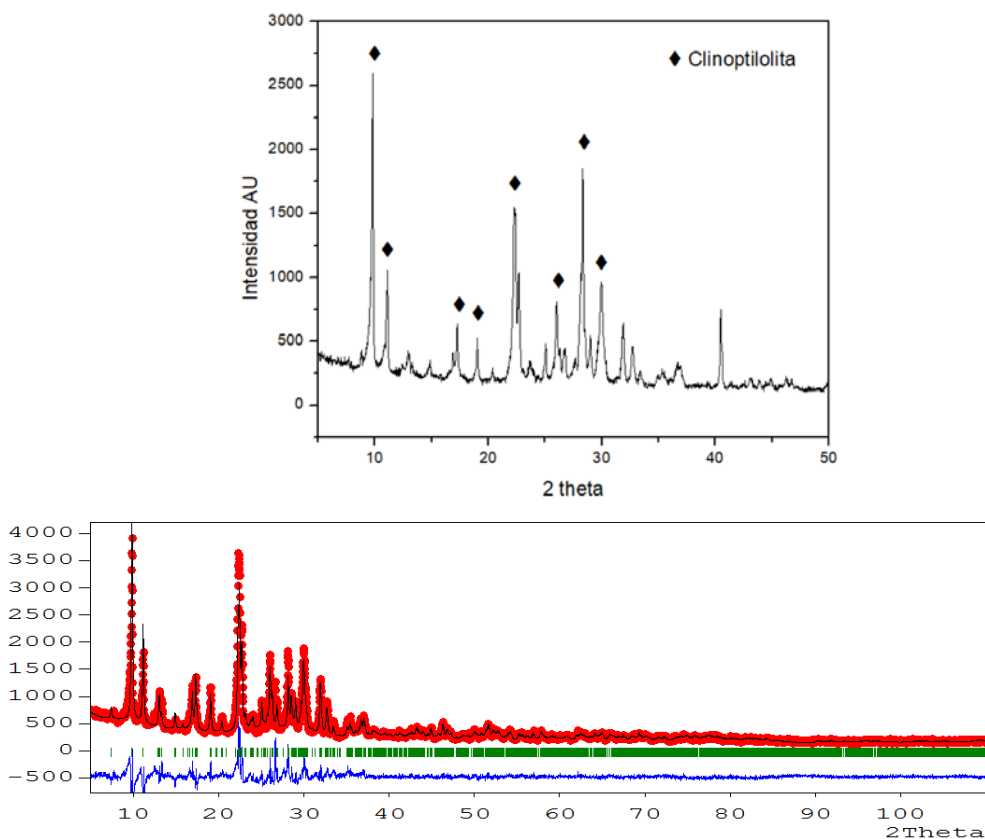


Figura 3. Difractograma de clinoptilolita natural – CLIN y su refinamiento por el método Rietveld.

Las micrografías SEM de la CLIN revelan que la morfología de esta zeolita presenta aglomerados de gran tamaño que oscilan en un rango de tamaño entre 50 - 70 μm (Figura 4A – 3B). Los cristales de clinoptilolita en su mayoría



presentan morfología tabular (Figura 4D) con tamaños de cristales de 5 μm en promedio, sin embargo, existen zonas en donde la morfología de esta zeolita es de listones (Figura 4C) con tamaños desde 4 μm y una morfología laminar (Figura 4D) con cristales de diverso tamaño. Esta diferencia en morfología se debe fundamentalmente a la composición catiónica, es decir, la morfología tabular corresponde a un contenido catiónico mayoritario en Ca; en cambio, la morfología del tipo listones de clinoptilolita, indica que estos cristales contienen Na como catión mayoritario y la morfología laminar indica una predominancia de cationes Potasio [19]. Mediante estudios de energía dispersiva de escaneo en cristales localizados se determinó la composición elemental de cristales de clinoptilolita de la muestra CLIN. En la Figura 4 se muestra los resultados de EDS localizados en donde se aprecian elevados contenidos de potasio en cristales de morfología laminar. A su vez, se identifica mayores contenidos de calcio en cristales tabulares [19]. Es importante mencionar los elevados contenidos de magnesio encontrados en todas las zonas donde se realizó el análisis por EDS.

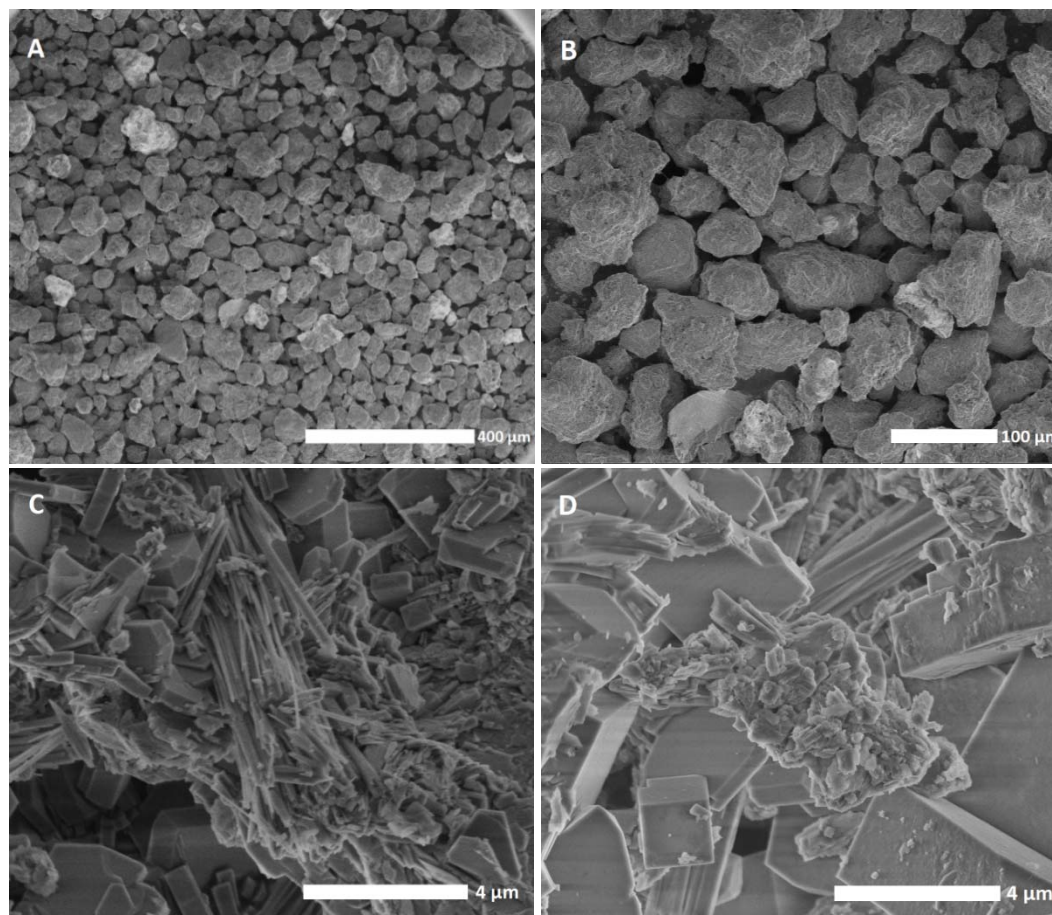


Figura 4. Micrografías representativas SEM de (A) – (B) CLIN y (C) – (D) CLIN-325

La cuantificación de las fases mineralógicas de las muestras de zeolita CLIN indica un porcentaje mayoritario de clinoptilolita con concentraciones superiores al 95% con contenidos de cuarzo y arcillas menores. En la Tabla 1 se muestra las composiciones en porcentaje de óxidos de las zeolitas naturales determinadas por ICP, en donde la CLIN presenta una relación de Si/Al de 4.31, la cual está en concordancia con la literatura para zeolitas de esta naturaleza. Este resultado confirma la reducida presencia de fases secundarias, atribuyéndose casi en su totalidad esta relación a la fase zeolítica. Además, se corroboran los altos contenidos en K, Ca, Mg y contenidos considerables de Fe_2O_3 . Es sabido que el Fe está presente en forma de óxido férrico y no existe sustitución en el entramado zeolítico de este elemento.



Tabla 1. Componentes principales de las zeolitas naturales bolivianas determinadas por ICP.

Muestra	Componentes principales (% peso)								Radio Molar Si/Al
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	LOI	
CLIN	60.60	11.95	3.61	3.25	4.24	2.11	1.04	13.52	4.31
MORN	60.45	15.0	2.98	1.15	0.65	3.46	1.14	16.02	3.43

Caracterización cristaloquímica de la clinoptilolita

Mediante análisis elemental localizado, se ha determinado que la zeolita clinoptilolita presenta una relación aproximada de Si/Al = 4.31. La celda unitaria es monoclinica centrada en el eje c, los parámetros representativos de la celda unitaria para la clinoptilolita de La Calera, Sucre obtenidos después del refinamiento Rietveld son: $a = 1.763$ nm; $b = 1.791$ nm; $c = 0.744$ nm; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 116.40^\circ$. La fórmula de la celda unitaria calculada está en función de la cantidad teórica de oxígenos posibles en una celda unidad y normalizada para cada componente y es de: $\text{Ca}_{1,66} \text{Na}_{0,79} \text{Mg}_{1,16} \text{K}_{3,33} \text{Al}_{8,60} \text{Si}_{37,12} \text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

En la Tabla 2, se presentan las composiciones elementales realizadas por EDS en cristales de clinoptilolita localizados. Puede apreciarse la concordancia con los resultados de ICP con respecto a la relación Si/Al confirmándose una vez más el elevado grado de pureza de la zeolita natural boliviana. Por otro lado, también se presentan los contenidos elementales promedios respecto al Aluminio. El catión predominante es el potasio con contenidos considerables de calcio y magnesio. Es sabido que para la realización de procesos de intercambio catiónico, la presencia de estos iones influye considerablemente en los valores de CIC. Los valores de los cationes de compensación fueron asociados a la cantidad de aluminio determinada; en el caso de la CLIN estos valores son cercanos a la unidad.

Tabla 2. Radios composicionales de las zeolitas naturales determinadas por EDS.

Muestra	Na/Al	K/Al	2Mg/Al	2Ca/Al	(Na+2Ca+K+2Mg)/Al	Si/Al
CLIN	0.09	0.39	0.27	0.36	1.11	4.31
MOR-325	0.33	0.09	0.19	0.45	1.06	4.12

La estructura porosa de la clinoptilolita (HEU) presenta tres canales huecos: un canal formado por anillos contiguos de ocho miembros con un acceso libre de 0.55×0.40 nm (Canal C, Figura 5), y dos canales paralelos, uno de ocho miembros con ventanas de acceso de 0.47×0.41 nm (Canal B, Figura 5) y un canal de 10 miembros con acceso de 0.72×0.44 nm (Canal A, Figura 5). Pequeños cationes hidratados, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , pueden entrar libremente en estos canales y ocupar determinados sitios, los sitios a ser ocupados son denominados M1, M2, M3 y M4. Los sitios y cationes están localizados y distribuidos de la siguiente manera: M1 está en el canal A, donde los cationes Na^+ y Ca^{2+} ($\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$) se ubican en la intersección de los canales A y C; M2 está en el canal B con $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$; M3 está en el canal C en donde hay solamente K^+ y M4 está en el canal A en donde hay solamente Mg^{2+} . Las dimensiones de los canales y el tamaño de los cationes se aprecian en la Tabla 3, donde se indica la descripción del canal correspondiente al tipo y eje del anillo tetraédrico [20].

En principio, los altos contenidos de magnesio pueden sugerir oclusión de los canales tipo B debido a su elevado diámetro cuando se encuentra como catión hidratado (Tabla 2), en este sentido podría limitar el valor de intercambio catiónico de esta zeolita. Lo mismo ocurre con el calcio, sin embargo, varios autores sugieren que los enlaces formados entre el calcio y sus aguas de hidratación son débiles, por lo que estos pueden romperse con facilidad haciendo que este ión pueda movilizarse entre los poros de la zeolita. No ocurre lo mismo con el magnesio, quien, si bien es un catión más pequeño (0.065 nm), tiene enlaces más fuertes con las aguas de hidratación que lo rodean y mayor radio catiónico al hidratarse (0.300 nm), dificultando así su movilidad en el entramado de la zeolita. Este comportamiento se acrecienta teniendo en cuenta la preferente localización de este catión, es decir en canales tipo M4 [21].



A su vez, la localización de sodio en los canales más accesibles por tener un tamaño de poro mayor (canales tipo A) sugieren que este catión puede salir fácilmente o ser intercambiado por otro catión. Algo similar ocurre con el potasio, que como en el caso del calcio, puede romper sus enlaces de hidratación haciendo su movilidad mayor en el entramado zeolítico, situación que se favorece debido a su preferente ubicación en los canales de zeolita tipo M1 y M3.

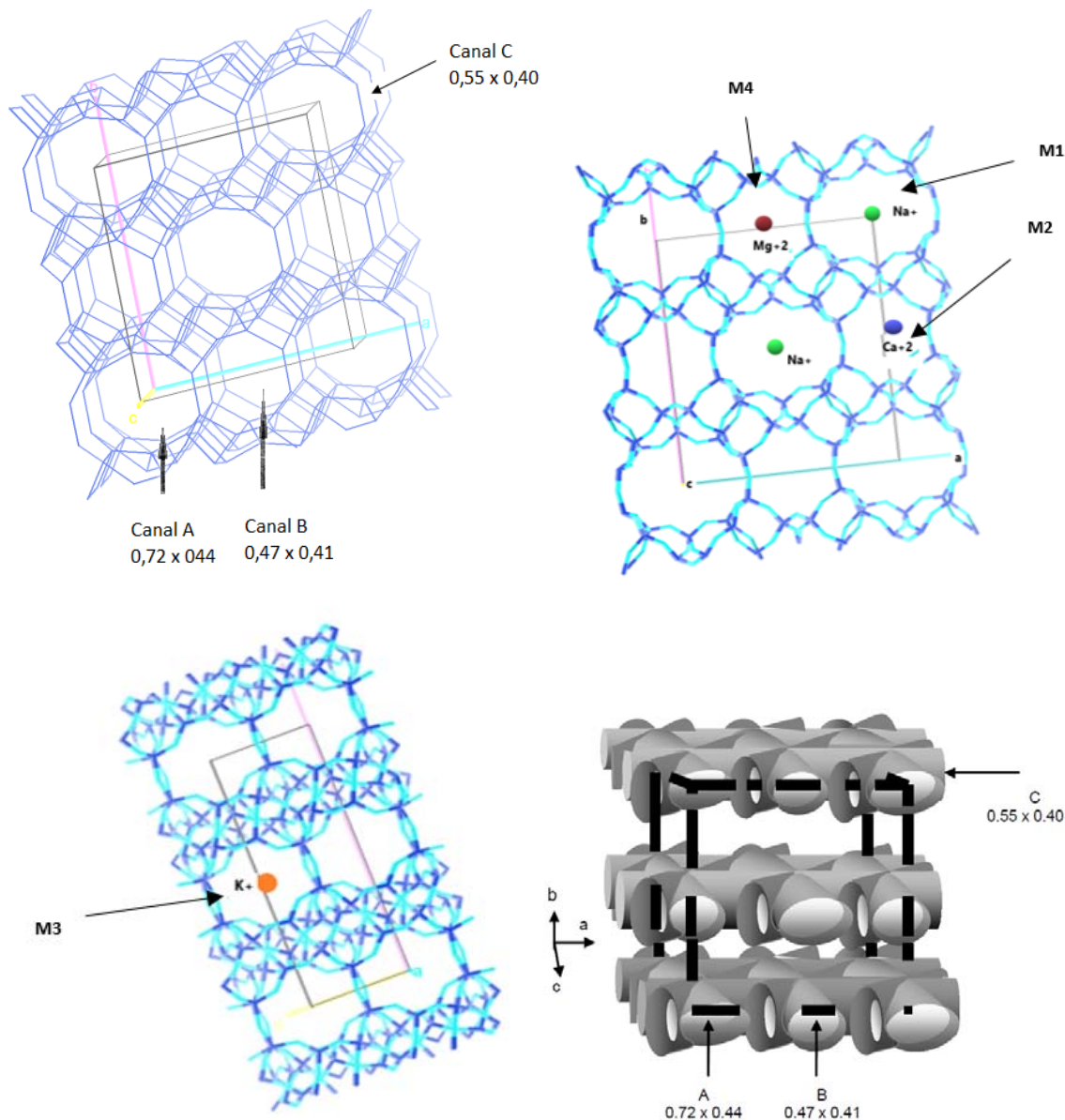


Figura 5. Estructura de la clinoptilolita: (a) Dimensiones de los canales (b) Canales y posición de cationes paralelos al eje c (c) Canales y posición de cationes paralelos al eje a (d) Representación esquemática del arreglo de los canales [22].

Caracterización mineralógica y cristalquímica del material zeolítico de Corque

La muestra de mordenita natural proveniente la localidad de Corque del departamento de Oruro, a diferencia de la muestra de Sucre, presenta ocurrencias del material zeolítico con fases secundarias de importancia como lo muestra el difractograma obtenido para este material (Figura 6A). La comparación de este difracto con la ficha JCPDF: 00-



029-1257 indica la presencia de mordenita, la cual se denota mediante sus reflexiones características (reflexión 2θ a 6.49, 9.76, 19.58 y 22.2 como las más intensas). Existe presencia de cuarzo en cantidades considerables (reflexión a 20.89 y a 26.59 en 2θ); sin embargo, la fase mayoritaria fue identificada como arcilla tipo montmorillonita denotada por la reflexión 2θ en 5.89, 17.72, 19.93, etc. (ficha JCPDF: 00-002-0014) la cual apantalla algunas reflexiones de mordenita.

Tabla 3. Características de los canales y sitios de la clinoptilolita.

CANAL	Número de miembros	Eje del canal	Sitio del Catión	Presencia de cationes (ordenados según mayoría)	Radio Catiónico (nm)	Radio Catión Hidratado(nm)	Dimensiones de los Canales (nm x nm)
A	10	c	M(1)	Na, Ca	Na ⁺ (0.095)	Na ⁺ (0.178)	0.72 x 0.44
B	8	c	M(2)	Ca, Na	Ca ²⁺ (0.099)	Ca ²⁺ (0.260)	0.47 x 0.41
C	8	a	M(3)	K	K ⁺ (0.133)	K ⁺ (0.201)	0.55 x 0.40
A	10	c	M(4)	Mg	Mg ²⁺ (0.065)	Mg ²⁺ (0.300)	0.72 x 0.44

Al realizar el refinamiento Rietveld de ésta muestra (MORN), se puede decir que la cuantificación de mordenita es de aproximadamente del 39% (Tabla 4). Por otro lado, la presencia de montmorillonita cuantificada por el mismo método es del 57 % aproximadamente con un restante porcentaje en cuarzo de alrededor 4%.

Realizado el tratamiento de concentración para éste material natural, se puede concluir que se ha logrado separar exitosamente la fase zeolítica de mordenita de los componentes de arcilla y del cuarzo, obteniéndose como resultado un material zeolítico con contenidos de mordenita superiores al 90% como lo indica el difractograma de DRX de la muestra concentrada (MOR-325) (Figura 6B). Los resultados de refinamiento Rietveld realizado para este material zeolítico (Tabla 4) muestra que los contenidos de cuarzo y montmorillonita se lograron reducir por debajo de 10%.

Los resultados presentados en la Tabla 1, respecto a la composición en porcentajes en óxidos determinada por ICP, muestran un radio de Si/Al de 3.43 el cual no está en concordancia con la literatura en donde este valor, según muchos autores, oscila entre 4.20 – 5.90. Esta gran diferencia se atribuye a la presencia de montmorillonita y en cierta medida al cuarzo, generando un elevado valor de Si/Al del material natural en su totalidad. Asimismo, los contenidos de magnesio y calcio son dominantes lo cual puede atribuirse también a la arcilla, dado que las montmorillonitas presentan elevados contenidos de estos elementos en su composición.

En contraste, los resultados reportados en la Tabla 2, respecto a radios composicionales de la mordenita concentrada MOR-325 determinados por EDS en cristales localizados, indican un valor de radio Si/Al de 4.12, el cual es mucho más coherente con el valor reportado en literatura. A su vez, los valores de cationes mayoritarios promedio determinados por esta técnica, indican que el catión predominante es el calcio, por lo que se trata de una mordenita cálcica; el segundo mayor contenido de cationes corresponde al sodio como catión secundario y el magnesio se ubica en tercer lugar.

Caracterización cristaloquímica de la mordenita

La composición química típica de la celda unitaria calculada para esta zeolita es: $\text{Ca}_{2.01} \text{Na}_{2.92} \text{Mg}_{0.83} \text{K}_{0.78} \text{Al}_{8.83} \text{Si}_{36.41} \text{O}_{96} \cdot x\text{H}_2\text{O}$; la celda unitaria es ortorrómbica. Los parámetros de la celda unitaria calculados por refinamiento Rietveld de esta zeolita son: $a = 1.826 \text{ nm}$; $b = 20.534 \text{ nm}$ y $c = 7.542 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ($\text{Chi}^2 = 9.09$), los cuales están en concordancia con la literatura. La relación calculada aproximada es de Si/Al = 4.12, la cual se encuentra en los parámetros reportados en la literatura para zeolitas de este tipo. La estructura de los canales de la mordenita está representada en la Figura 8. Puede observarse que está formada por un sistema de tres canales:

- El canal principal o canal A, a lo largo del eje c (001), con dimensiones de 0.67 x 0.7 nm, está construido de anillos de 12 miembros.



- El canal secundario o canal B, en la dirección del eje c (001), con dimensiones de 0.26 x 0.57 nm, está constituido por anillos de 8 miembros fuertemente comprimidos.

Un canal lateral circunscrito (usualmente llamado “bolsillo-lateral”) por otro conjunto de anillos de ocho miembros comprimidos que conectan los canales principales y los canales laterales perpendiculares al principal canal, que mide 0.34×0.48 nm [23].

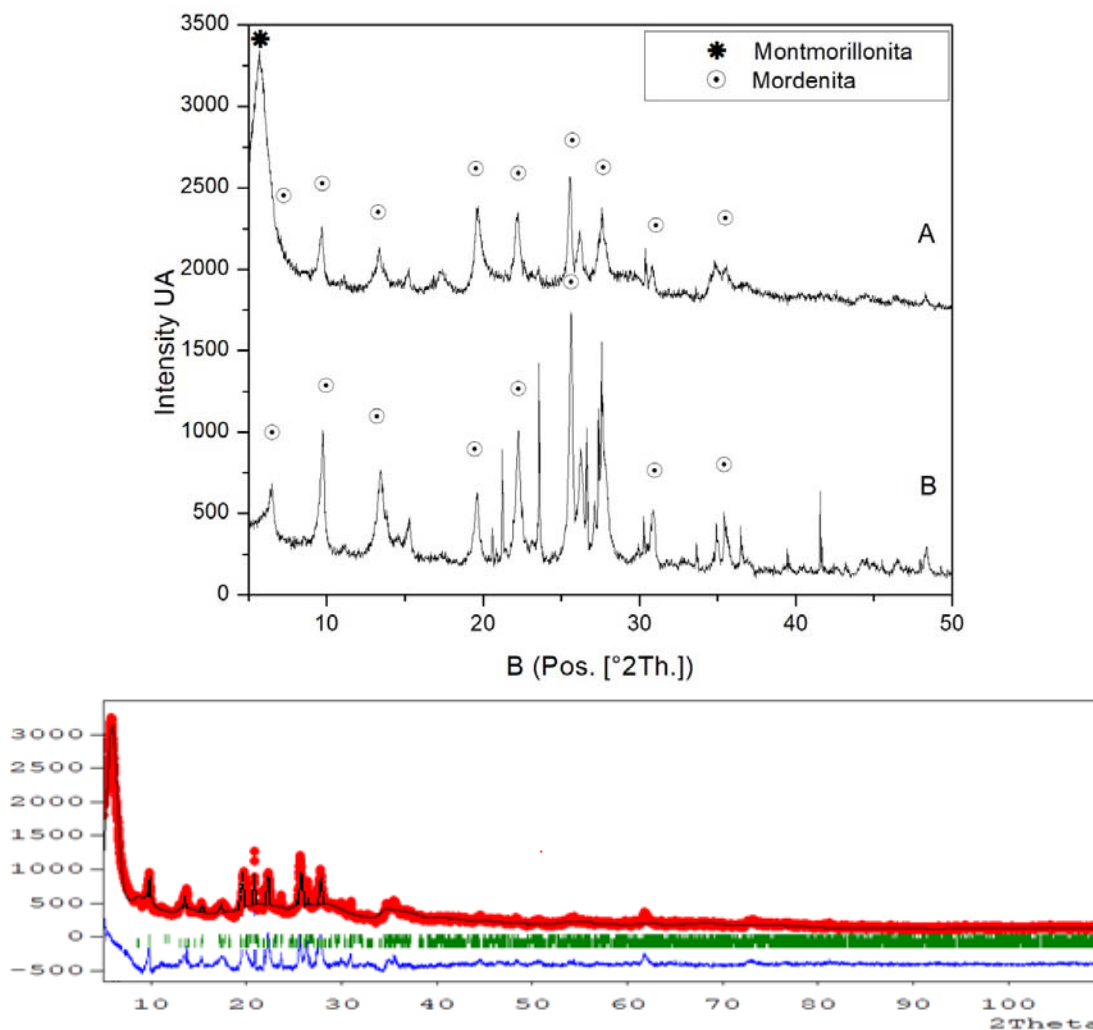


Figura 6. Difractogramas de (A) Mordenita Natural MORN y (B) Mordenita Concentrada MOR-325 y refinamiento Rietveld de la muestra MORN.

Los canales 1 y 2 están interconectados por medio de canales perpendiculares a lo largo del eje b (010). El sistema de canales es una red de dos dimensiones con aperturas elípticas de anillos de 12 miembros y una difusión impedida en la dirección b o (010). En el centro de los canales de 8 miembros residen los sitios de cationes y éstos son paralelos al eje c o b. Comúnmente estos sitios están ocupados, lo que conduce a un efecto de bloqueo de poros hacia los canales de 12 miembros (posición E, Figura 8).

La distribución Si/Al está parcialmente ordenada siguiendo la regla de Lowenstein y con un alto contenido de aluminio en el tetraedro del anillo de 4 miembros. A pesar del estudio de un buen número de zeolitas hidratadas y deshidratadas, la distribución de los cationes y de las moléculas de agua en las mismas permanece sin resolver. En todos los casos, los sitios catiónicos situados en los canales de 8 miembros, paralelos al eje c, están ocupados y sólo los canales grandes están abiertos a la difusión molecular; el canal de 8 miembros paralelo al eje b se encuentra



bloqueado por los cationes de compensación. Adicionalmente, ciertos cationes son localizados en el canal mayor, pero en todas las determinaciones estructurales un número considerable de cationes y moléculas de agua permanecen deslocalizados. Sin embargo, deben considerarse, como en el caso de la clinoptilolita, la movilidad de los cationes de acuerdo a sus radios de hidratación.

Tabla 4. Porcentaje mineralógico de las muestras de zeolitas naturales.

Muestra	Zeolita	Fase secundaria 1	Fase secundaria 2
CLIN	~93% Clinoptilolita	4% cuarzo	materia amorfa
CLIN	~93% Clinoptilolita	4% cuarzo	materia amorfa
MORN	39% Mordenita	57% montmorillonita	~4% cuarzo
MOR-325	~90% Mordenita	<5% montmorillonita	<5% cuarzo

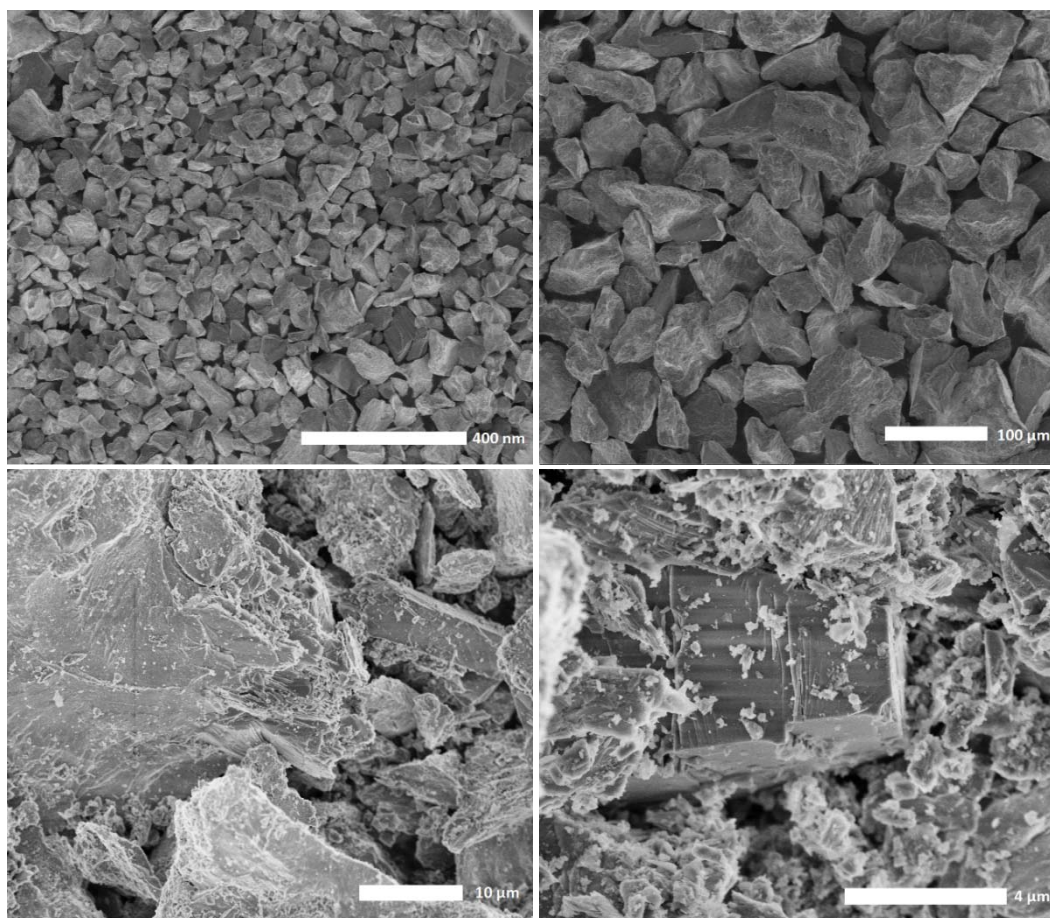


Figura 7. Micrografías SEM de MOR-325.

CONCLUSIONES

Se realizó la caracterización mineralógica y cristaloquímica de dos zeolitas naturales bolivianas. Los resultados de la caracterización mineralógica de la muestra de “La Calera” indican un alto contenido de zeolita clinoptilolita, determinada como del tipo cálcica, después de realizada la caracterización cristaloquímica. La muestra de mineral proveniente de Corque fue caracterizada mineralógicamente como una mordenita, el contenido de arcilla montmorillonita para esta muestra es elevado, por lo que se realizó una concentración hasta el 90%. Su



caracterización cristaloquímica indica que se trata de una mordenita cálcica. Los resultados globales de caracterización cristaloquímica están en concordancia con zeolitas naturales de este tipo. Estos resultados son importantes, dado que servirán para una posterior caracterización de las propiedades de adsorción de estas zeolitas en aplicaciones potenciales.

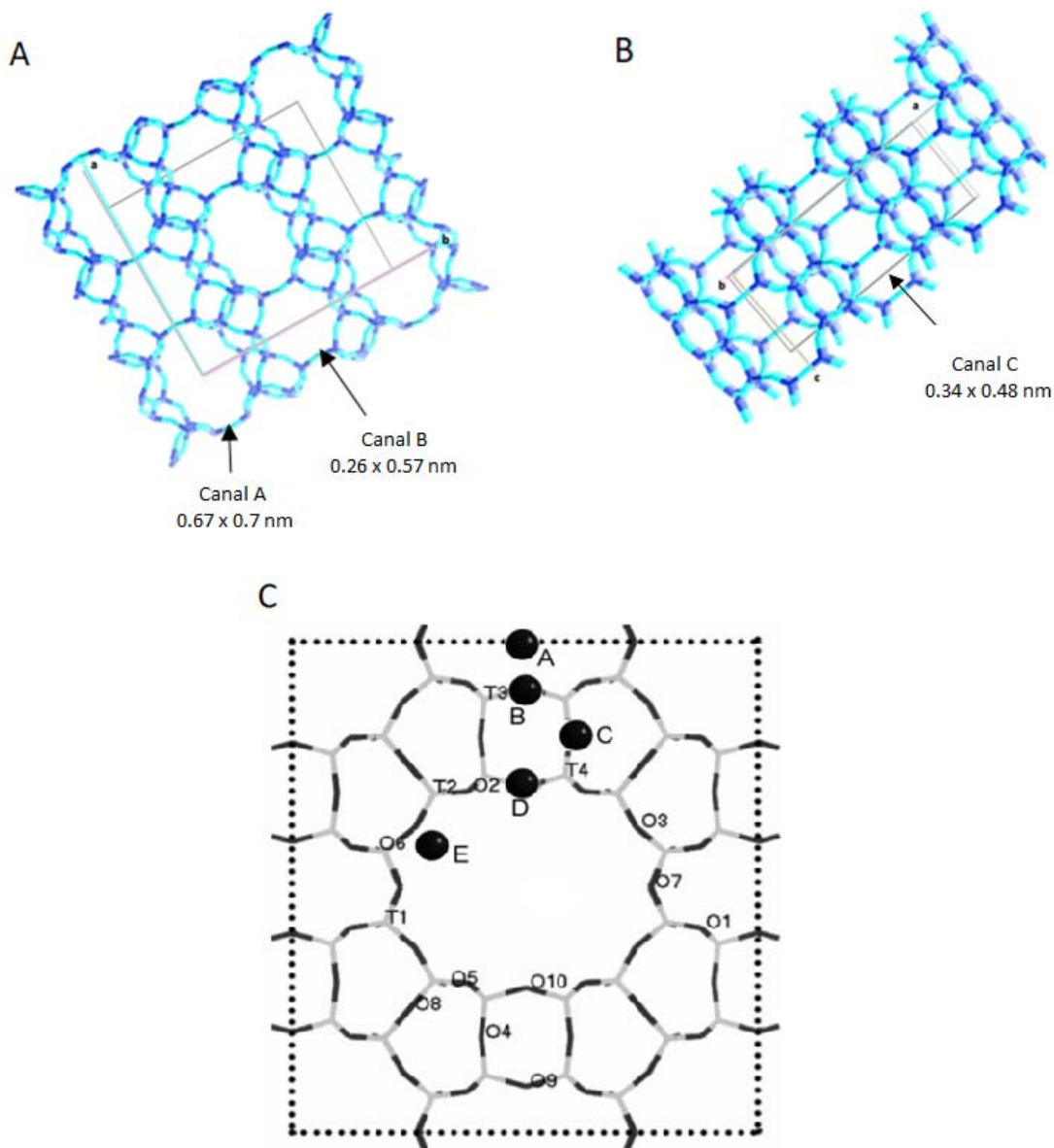


Figura No. 8. Estructura de la mordenita: (A) Dimensiones de los canales A y B, (B) canales que van a lo largo eje b y (C) canales descritos con las cinco posiciones posibles para los cationes intercambiables en el entramado de mordenita.

REFERENCIAS

1. Breck, D.W. **1975**, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use, *Journal of Chromatographic Science*, 13 (4), 18A.
2. Markovska, I. **2009**, Synthetic zeolites – structure, clasification, current trend in zeolite synthesis, *International Science Conference*, 7 (1), 1-5.
3. Barrer, R.M. Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, 1st. Edition. **1982**, London, England.
4. Leyva, R., Medellín, N.A., Guerrero, R.M., Berber, M.S., Aragón, A., Jacobo, A. **2005**, Intercambio iónico de plata (I) en solución acuosa sobre clinoptilolita, *Revista internacional de contaminación ambiental*, 21 (4), 193-200.
5. Armbruster, T. **2001**, Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135, 13-27.



6. Vaca, M., López, R., Gehr, R., Jiménez, B.E., Alvarez, P.J.J. **2001**, Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi-component ionic Exchange, *Water Research*, *35* (2), 373-378.
7. Ming, D.W., Dixon, J.B. **1987**, Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method, *Clays and Clay Minerals*, *35* (6), 463-8.
8. Jiménez, M. **2004**, Caracterización de Minerales zeolíticos mexicanos. Toluca, México: B.S. thesis dissertation, Universidad Autónoma del Estado de México.
9. Inglezakis, V., Zorpas, A., Handbook of Natural Zeolites. Bentham Science Publishers, Edition, **2012**Romania.
10. Cundy, C.S., Cox, P.A. **2005**, The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism, *Microporous and Mesoporous Materials*, *82* (1-2), 1-78.
11. Dyer, A. **1989**, An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons Edition, Chichester New York, Brisbane, Toronto, Singapore.
12. Rivas, S. **2002**, Minerales No-Metálicos, Rocas Industriales y Gemas de Bolivia, Imprenta Landivar SRL, Santa Cruz.
13. Zeballos, A., Weihed, P., Blanco, M., Machaca, V. **2017**, Characterization of some nonmetallic resources in Bolivia: an overview of their potentiality and their application in specialized formulations, *Environmental Earth Sciences*, *76* (22), 754-64.
14. Dumitru, B. **2002**, The separations and the concentration of minerals from the zeolitic volcanic tuffs. Analytical considerations, Conference Proceedings.
15. García, G., Aguilar-Mamani, W., Carabante, I., Cabrera, S., Hedlund, J., Mouzon, J. **2015**, Preparation of zeolite A with excellent optical properties from clay, *Journal of Alloys and Compounds*, *619* (0), 771-7.
16. Bonetto, R., Zalba, P., Conconi, S., Manassero, M. **2003**, The Rietveld method applied to quantitative phase analysis of minerals containing disordered structures, *Revista Geologica De Chile*, *30* (1), 103-15.
17. <http://www.iza-structure.org/databases/>, Enero 2019.
18. Zabala, S.M., Conconi, S., Alconada, M., Torres Sanchez, R. **2007**, The Rietveld method applied to the quantitative mineralogical analysis of some soil samples from Argentina, *Análisis Mineralógico De Suelos*, *25* (1), 65-73.
19. Rodríguez-Fuentes, G., Rodríguez-Iznaga, I. **2009**, Caracterización del mineral zeolítico para el desarrollo de materiales nanoestructurados, *Revista Cubana de Física*, *26* (1A), 55-60
20. Alver, B.E., Sakizci, M., Yörükoğullari, E. **2010**, Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites from Turkey: a combined XRF, TG/DTG, DTA and DSC study, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *100* (1), 19-26.
21. Tansel, B., Sager, J., Rector, T., Garland, J., Strayer, R.F., Levine, L., **2006**, Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes, *Separation and Purification Technology*, *51* (1), 40-47.
22. Uzunova, E.L., Mikosch, H. **2013**, Cation site preference in zeolite clinoptilolite: A density functional study, *Microporous and Mesoporous Materials*, *177*, 113-119.
23. Sun, K., Su, W., Fan, F., Feng, Z., Jansen, T.A., Van Santen, R.A. **2008**, Location of Mg cations in mordenite zeolite studied by IR spectroscopy and density functional theory simulations with a CO adsorption probe, *The journal of physical chemistry A*, *112* (6), 1352-1358.