



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DISTRIBUCIÓN ATÓMICA A DIFERENTES TEMPERATURAS DE  
LA ARCILLA TOXIMUE (PALYGORSKITA)**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**LICENCIADO EN FÍSICA**

**PRESENTA:**

**ARZATE RODRÍGUEZ JOSUÉ**

**EL CERRILLO PIEDRAS BLANCAS, TOLUCA, MÉXICO, 2017**



# Resumen

---

El presente trabajo comprende el estudio de la estructura cristalina, a diferentes temperaturas, de la arcilla palygorskita también conocida en lengua Hñatho como Toximue.

Mediante la técnica de caracterización de materiales conocida como difracción de rayos-X de polvos en combinación con el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld se obtuvo la distribución atómica de la arcilla a diferentes temperaturas. Para complementar y reforzar los datos obtenidos en estos estudios la arcilla se sometió a análisis termo-gravimétricos (TGA, en sus siglas en Ingles), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y a estudios de cuantificación elemental (EDS).

El trabajo experimental se realizó en dos fases:

1. Obtener la distribución atómica de la palygorskita, a temperatura ambiente, monitoreándose en el proceso la evolución de los parámetros de red y las distancias y ángulos interatómicos de los poliedros que conforman esta estructura (tetraedros y octaedros), también se obtuvo un modelo de la estructura cristalina. Este modelo funcionó como templete y punto de partida para el refinamiento y modelo de la arcilla a temperaturas superiores.
2. Se determinó la distribución atómica de la arcilla a temperaturas superiores al ambiente (100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 y 800°C) obteniéndose así modelos de la estructura cristalina y observándose los cambios estructurales en cada una de estas temperaturas. De igual manera se monitorearon los parámetros de red y las distancias interatómicas. Se observa que entre 200°C y 300°C se presenta la transformación estructural de la arcilla, asociada a la pérdida de moléculas de agua.

Es importante observar, además de los estructurales, que otros cambios ocurren en la arcilla, por lo que el estudio estructural se complementó con el análisis termo-gravimétrico en el cual se presentan las temperaturas donde existen pérdidas importantes de masa.

Con el apoyo del análisis de FTIR se hizo un seguimiento de los grupos funcionales referentes a las moléculas de agua y OH presentes en la palygorskita.

Mediante microscopía electrónica de barrido se hizo un seguimiento de los posibles cambios que sufrió la morfología de la arcilla y con los análisis EDS se monitorearon los cambios en las cantidades de elementos presentes en las muestras.

# Índice

---

1. Introducción .....	7
1.1. <i>Presentación</i> .....	7
1.2. <i>Justificación</i> .....	8
1.3. <i>Objetivos</i> .....	9
2. Marco teórico .....	10
2.1. <i>Antecedentes</i> .....	10
2.2. <i>Génesis y localización de la palygorskita</i> .....	12
2.3. <i>Nomenclatura y aplicaciones</i> .....	14
2.4. <i>Estructura cristalina de la palygorskita</i> .....	16
3. Desarrollo experimental .....	25
3.1. <i>Difracción de rayos X de polvos</i> .....	25
3.2. <i>Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld</i> .....	30
3.3. <i>Otras técnicas de caracterización</i> .....	32
3.4. <i>Colección y preparación de las muestras</i> .....	32
4. Resultados y discusión .....	34
4.1. <i>Análisis cualitativo</i> .....	34
4.2. <i>Análisis cuantitativo</i> .....	34
4.2.1. <i>Parámetros globales</i> .....	35
4.2.2. <i>Celda unitaria</i> .....	35
4.2.3. <i>Posiciones atómicas</i> .....	37
4.2.4. <i>Microestructura</i> .....	40
4.2.5. <i>Estructura cristalina</i> .....	43
4.3. <i>Difractograma de la palygorskita</i> .....	49
4.4. <i>Tratamiento térmico</i> .....	51
5. Conclusiones .....	67
6. Anexos.....	70
7. Referencias bibliográficas .....	71

# 1. Introducción

---

## 1.1. *Presentación*

Con la idea de contribuir a discernir sobre la presencia del colorante orgánico índigo en la pintura azul, conocida como “Azul Maya”, el presente trabajo se enfoca en el análisis de la evolución, con función de la temperatura, de la distribución atómica de la arcilla Palygorskita con tratamientos térmicos diferentes.

Se analizó la distribución atómica de la arcilla, empleando la técnica de difracción de rayos X de polvos, con la muestra a temperaturas entre la ambiente y los 800°C. La estructura cristalina de la arcilla se refinó empleando para esto el método de Ríetele. Con la combinación de estas dos técnicas se obtuvieron detalles sobre la variación de los parámetros de red de la celda unitaria en la estructura, así como variaciones de la distribución atómica en la muestra.

En estudios anteriores se encontró que los pigmentos hechos a base de palygorskita e índigo son resistentes a los ácidos al calentarlos a 80- 90 °C, lo que no sucede con la mezcla de sepiolita e índigo [1]. Esto muestra la importancia de la presencia de la arcilla fibrosa palygorskita en la mezcla. Sin embargo, poco es conocido acerca interacción de estos dos componentes para la producción de este pigmento tan estable.

El Azul Maya es un material nano-estructurado utilizado como pigmento por diferentes civilizaciones mesoamericanas en la época precolombina. Se trata de un híbrido cuya estructura permanece todavía sin elucidar completamente, por lo que constituye un desafío para la investigación actual. Gracias a investigaciones como esta los arqueólogos que analizan objetos que contienen este pigmento podrían proveerse de información necesaria para identificar un origen común del pigmento, de la materia prima, deducir las posibles rutas comerciales y estimar el tiempo y la evolución geográfica del Azul Maya.

El presente capítulo tiene la finalidad de acercar e introducir al lector al tema que se tratará en el resto del texto. Se hace una breve presentación y se plantean los objetivos a lograr con el desarrollo de esta investigación.

En el capítulo 2, marco teórico, se citan los estudios anteriores que se han hecho respecto a la estructura, deshidratación, morfología y composición química de la palygorskita. Se presentan, también, los principales yacimientos, a nivel mundial y en la república mexicana, de la arcilla, así como, los diferentes nombres que se le han dado en con el tiempo y dependiendo del lugar. Se expone de manera sintetizada la estructura ideal de la palygorskita.

Para el capítulo 3, desarrollo experimental, se expone la teoría básica acerca de la difracción de rayos X y el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Ríetele. Se hace una descripción detallada de los difractómetros empleados y las condiciones bajo las cuales se realizaron los experimentos, así como las diferentes técnicas complementarias de caracterización empleadas para el estudio.

Y en el capítulo 4 se exponen los resultados a los que se llegó en esta investigación, desarrollando a detalle el proceso de identificación de las fases cristalinas. Se da una descripción del proceso que se siguió en refinamiento de la estructura de la arcilla para lograr el modelo obtenido. Este capítulo se divide en dos principales partes: la primera trata del desarrollo del refinamiento y obtención del modelo para la distribución atómica de la palygorskita a temperatura ambiente. En la segunda parte se describe el seguimiento que se le dio a la evolución de la estructura de la arcilla bajo el tratamiento térmico.

## *1.2. Justificación*

Actualmente se hace más importante la caracterización de muestras arqueológicas, por distintas técnicas, con el objeto de conocer su composición química y tratar de obtener información sobre su tecnología de fabricación. Por lo que es relevante, desde el punto de vista arqueológico, conocer la procedencia de los materiales para la fabricación del pigmento Azul Maya, ya que se desconoce si los mayas usaban una arcilla específica proveniente de un depósito bien definido, si lo descubrieron y produjeron en un solo lugar y lo vendieron a otros poblados o si la tecnología fue exportada a otros lugares para que produjeran su propio pigmento.

El Azul Maya es un pigmento característico producido probablemente alrededor del siglo VIII a.C. Resultado de la combinación de una arcilla específica, palygorskita y el colorante natural llamado índigo. Este singular pigmento ha atraído la atención de la comunidad científica debido a sus extraordinarias propiedades de resistencia a agresores químicos y a la biodegradación.

Por otro lado, la singular estructura y morfología, y por sus propiedades de sorción, reológicas y catalíticas, la palygorskita tiene un amplio rango de aplicaciones industriales y comerciales

En la farmacia es utilizada como excipientes en tabletas o suspensiones, como absorbente de toxinas, bacterias y como revestimiento protector para el intestino y el estómago [2, 46].

En la industria de los cosméticos como adhesivo y agente protector para la piel, ya que forma una capa protectora, absorbe grasa y otras sustancias dando opacidad a la piel [3].

En el área de limpieza para absorber aceite, agua, químicos, sustancias indeseadas del suelo, como absorbente de gases peligrosos y olores desagradables como el amoníaco, dióxido de nitrógeno, ozono, metano [3]. Posiblemente su principal aplicación es en las areneras para gatos [2, 3].

Recientemente ha recibido considerable atención relacionada a la absorción de orgánicos y su uso como soporte para catalizadores [4].

### *1.3 Objetivos*

- Mediante difracción de rayos-x y refinamiento de Rietveld, determinar la distribución atómica de la arcilla palygorskita a temperatura ambiente.
- Analizar la variación de la distribución atómica en función de la temperatura de la palygorskita.
- Obtener modelos de la distribución atómica de la arcilla a las diferentes temperaturas.

## 2. Marco teórico

---

### 2.1 Antecedentes

La palygorskita es una arcilla mineral de la familia de los filosilicatos del tipo 2:1, una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas. Las capas de tetraedros se presentan continuas y mostrando inversiones regulares de la orientación de los ápices de  $\text{SiO}_4$ . Debido a estas inversiones tetraédricas las capas octaédricas aparecen discontinuas lo que favorece la formación de canales a lo largo del eje Z en donde comúnmente se alojan moléculas de agua no estructural, conocidas como *agua zeolítica* [2, 5, 6].

Arcilla de naturaleza intermedia entre dioctaédrica y trioctaédrica, con composición ideal  $\text{Si}_8\text{Al}_2\text{Mg}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)4\text{H}_2\text{O}$  [7, 8]. Normalmente es una mezcla de dos polimorfos: uno con estructura cristalina monoclinica con grupo espacial C2/m y otro con estructura cristalina ortorrómbica cuyo grupo espacial es Pbnm [7, 2].

El primer modelo estructural de la palygorskita fue propuesto por Bradley en 1940 y revisada por Preisinger en 1963, pero con gran incertidumbre acerca del grupo espacial y las dimensiones de la celda unitaria debido, posiblemente, a que las herramientas con las que contaban no eran suficientemente precisas. Zuyagib en 1969, usando difracción de electrones, propone la fase monoclinica con grupo espacial P2/a, pero más tarde es descartada [8]. Drita & Alexandrova en 1966 demuestran que contiene cuatro cationes octaédricos por fórmula cristaloquímica y que debería considerarse dioctaédrica, y en 1971 se confirma el modelo de Bradley [9, 10]. Christ & Hathaway J.C en 1969 analizaron palygorskita por difracción de rayos X (DRX) y sugieren la presencia de fases, monoclinica y ortorrómbica [20, 6]. Serna y Van Scoyoc en 1977, mediante espectroscopia infrarroja (IR), confirman la presencia de moléculas de agua y de OH dentro de la arcilla, en 1979 estudian la deshidratación y deshidroxilización de la arcilla mediante espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X, sugiriendo un modelo para la arcilla deshidratada [11, 12]. Chilshom en 1990 y 1992 hace estudios teóricos y experimentales en donde sugiere modelos para ambas fases de la arcilla, proponiendo los grupos espaciales C2/m para la fase monoclinica y Pbnm para la ortorrómbica [13]. En 1994 Artioli y Galli, mediante DRX y basándose en el modelo de Chilsholm logran obtener modelo de la palygorskita, usando la técnica de refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld [14]. Chiari y Giustetto en 2003 y 2004 refinan la estructura de la arcilla y del pigmento "Azul Maya" proponiendo los posibles sitios para las moléculas de agua zeolítica y confirman la posibilidad de que el colorante orgánico penetre en los canales de la arcilla [7, 8].

Recientemente se han hecho numerosos estudios con gran variedad de técnicas fisicoquímicas como difracción de rayos X (Chiari y Giustetto, 2004), análisis térmicos (Frini-Srasra, 2008), espectroscopia infrarroja (Suárez y García-Romero, 2006.), y espectroscopia Moessbauer (Heller-Kallai, 1981), microscopia electrónica para caracterizar la arcilla, sin embargo, no se conocen muchos detalles de su estructura, probablemente debido a sus granos finos y su pobre cristalinidad.

## *2.2 Génesis y localización de la palygorskita*

Por su origen, existen dos tipos principales de arcillas sedimentarias: detríticas y autigénicas. Las arcillas detríticas están formadas por restos de otras rocas transportadas por el viento o el agua. Las arcillas autigénicas se forman por la precipitación directa de una solución y cristalización de estructuras a partir de iones existentes en el lugar (neo-formación), en este caso no es resultado de un mineral preexistente o por la formación de nuevos minerales, en la cual, parte o toda la estructura es heredada (transformación) [2, 15].

Existen diversas opiniones con respecto a la formación de la palygorskita con dos modelos principales. Una considera que la arcilla proviene de precursores magnesio-aluminoso. De acuerdo con Trahud (1977) el mineral precursor probablemente es la esmectita [2], Weaver & Beck (1977) proponen a la motmorillonita [2, 16]. Ambos trabajos aseguran que para la formación de la palygorskita son necesarios ambientes ricos  $Mg^{2+}$  y sílice, así como pH entre 8 y 9. Bajo estas condiciones el  $Mg^{2+}$  podría migrar de la capa octaédrica en la esmectita produciendo distorsiones, que podría reflejarse en las inversiones tetraédricas, produciendo la palygorskita [17]. Una segunda opinión se inclina por la precipitación directa de una solución. Suarez (1992) asegura que el origen de la arcilla está asociado con la erosión de los filosilicatos y la disolución del cuarzo en el sedimento [17]. En suelos de regiones semiáridas se asocia con suelos relativamente modernos que fueron afectados por la creciente agua subterránea, acompañada de pH entre 7 y 8, y alta salinidad. En estos casos la arcilla es precipitada. Estos minerales pueden cristalizarse directamente de soluciones en ambientes lacustres o perimarinicos con alta actividad de Al y Mg [2].

La mayoría de estos minerales se formaron en tres ambientes diferentes: a) En mares e islas epicontinentales, b) en lagos por reconstrucción de arcillas sedimentarias, en océano abierto con cuencas sedimentarias y en crestas oceánicas y c) en suelos calcáreos por cristalización del mineral. Se desarrolla principalmente influenciada por una fuente mineral proveniente de una arcilla rica en Aluminio, Magnesio y Silicio en zonas vadosas o sedimentos lacustres, pertenecientes a climas áridos y semiáridos con precipitaciones pluviales

restringidas y parámetros físicos como pH entre 7 y 9, y alta salinidad [2, 15, 16].

La localización de yacimientos la palygorskita fue identificada, anteriormente, solo en Estados Unidos, Australia, África y la Unión Soviética. En sedimentos de lagos antiguos y rocas marinas de la costa, sin embargo, se han localizado yacimientos en la península de Yucatán, México.

*Estados Unidos:* En depósitos del sur de Georgia y Norte de Florida. Esta área es conocida como “*The Meigs-Attapulcus-Quincy Distric*”. Los yacimientos localizados en el golfo de *Trough-Apalachicola* con antigüedad del mioceno medio. De acuerdo con Galán y Singer (2011) la palygorskita se formó a partir de motmorillonita en ambientes de aguas superficiales y de lagunas perimarinadas. El golfo de *Trough-Apalachicola* contiene estratos de esta arcilla con espesor alrededor de 2m y contenido mineral en las camas que contienen sepiolita, kaolinita, cuarzo y dolomita [15, 2].

*España:* Existen dos principales depósitos: uno en Torrejón (Torrejón el Rubio Basin), localizado en una pequeña cuenca llena con sedimentos del terciario de 37km de largo por 12km de ancho y espesor de 8m. Contiene concentraciones de pureza entre 75 y 85%, estas impurezas consisten principalmente en cuarzo, calcita, dolomita, motmorillonita, kaolinita y mica. Un segundo depósito está localizado en Bercimuel (Duero Basin). Una unidad arcillosa horizontal de contenido promedio de palygorskita del 60 al 70% sobre una cama de carbonatos. Dicho depósito cubre un área de 1.5km de largo por 500m de ancho y aproximadamente 3m de espesor, y también asociada con kaolinita, dolomita y cuarzo [2, 15].

*Senegal:* depósito conocido como *Theis*, localizado alrededor de 100km de Dakar, la palygorskita se superpone a un depósito de fosfato de aluminio de la edad del eoceno temprano. Cuenta con un espesor de 2 a 6m, en el yacimiento se cuenta principalmente con palygorskita, pero acompañada, en menor cantidad, de dolomita, cuarzo, chert y sepiolita [2, 17].

*Grecia:* Cuenta con un depósito descubierto en el oeste de Macenia con extensión de 22km por 6km y 18m de espesor. Las concentraciones de palygorskita varían entre 60 y 95% acompañada de dolomita y cuarzo [2].

*Ucrania:* descubierta en Fursa en 1963, en la cuenca de Gurnyitikich y Gniliitikkch Rivers. Cubre un área mayor a 120 Km<sup>2</sup> y 5 m de espesor. La

edad de la cama de palygorskita es de la época terciaria y cuaternaria. En grueso consiste en cuarzo, ópalo, mica, ilmenita y hematita [2, 17, 15].

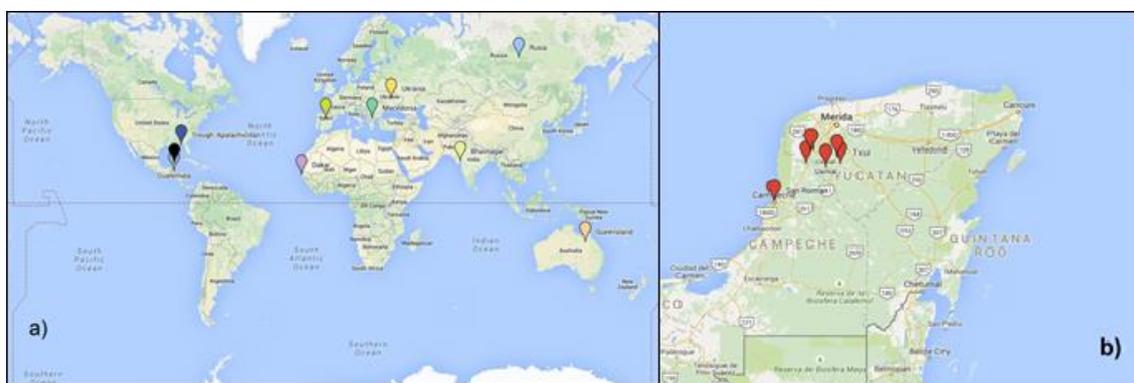
*México:* La palygorskita era conocida desde tiempos muy antiguos en Mesoamérica y principalmente en la península de Yucatán. La geología de esta región normalmente percibida como una plataforma de carbonatos del terciario. En esta superficie se localizan gran cantidad de cenotes y la mayoría de los yacimientos cerca de una cordillera montañosa conocida como la “Sierrita de Ticul” [18].

Yacimientos de *Sacalum* son los más conocidos y estudiados localizadas a 23.5 km al noroeste de Ticul, es una mina localizada en un cenote al cual solo se puede acceder con escalera, es un túnel excavado en un depósito de palygorskita de aproximadamente 1.5m de espesor y cubre un área de 307m<sup>2</sup>, normalmente acompañada de dolomita. Las rocas de palygorskita de este depósito son muy duras, y una piscina de poca profundidad cubre parte del piso en temporada de lluvias. Probablemente este depósito fue la fuente de abastecimiento de los Mayas [18]. Yacimiento de *Ticul*, localizado a 84km sobre la carretera a Mérida, en la base escarpada de la Sierrita de Ticul, a 4km al noreste de Ticul, en un área llamada la Propiedad, donde alfareros de Ticul van a esta mina para abastecerse. Estos pozos revelan que la palygorskita y rocas de alrededor se exponen mejor en el área ya que los yacimientos están cubiertos por una capa de caliche. La cama cuenta con espesor aproximado de 1.1m rodeada de un estrato de dolomita. Otra cama de palygorskita mezclada con dolomita se encontró en la hacienda de Yo´kal [18].

Otro yacimiento se reporta en Maxcanú ubicado alrededor de 63km al suroeste de Mérida, cubre un área de 10.5m de base por 11m de altura. La arcilla de este yacimiento está acompañada principalmente por dolomita y calcita [18, 42]. En la península de Yucatán, recientemente, se ha reportado otro yacimiento ubicado en el corte de carretera de Paraíso a San Román (18° 49.309N, 88° 37.8610O), en el depósito se encuentra la arcilla con 85% de palygorskita y 15% de motmorillonita. Desde el punto de vista mineralógico este yacimiento es más uniforme y carece de impurezas [16]. A lo largo de la autopista 180 de Mérida se encuentra un depósito justo al norte de Uxmal [19, 16]. Una muestra localizada en Oaxaca, en un poblado conocido como Zaachila. Perteneciente a un pigmento hallado en una tumba que se considera a base de palygorskita. [20]

En los montes en las inmediaciones del pueblo de Tepakán, Campeche, México, se encuentra este mineral en la superficie, el cual es arrastrado en época de lluvias, y se puede localizar con facilidad en los pequeños charcos que allí se forman. El mineral empleado en el presente estudio proviene de esta región.

*Otros lugares:* Queensland, Australia cerca de Ipswich cubriendo un área de 23Km por 55 Km es usada como absorbentes insecticidas, arenas para mascotas refinamiento de petróleo y cosméticos. En Kutch y Bhavnagar, India, normalmente aparece mezclada con dolomita. En Guatemala descubierto en las costas con frontera con Belice y En Rusia, en la bahía de Aeveasdeve con 95% de pureza y 5% de cuarzo y dolomita [2, 17].



**Figura 2.1.** Principales yacimientos de palygorskita. a) Mapa donde se presentan los yacimientos, a nivel mundial: Georgia, USA; Torrejón, España; Theis, Senegal; Macedonia, Grecia; Fursa, Ucrania; Queensland, Australia; Kutch, India; Bahía de Aeveasdeve, Rusia; Guatemala y la península de Yucatán, México. b) Mapa de la península de Yucatán donde se muestran las ubicaciones de los yacimientos reportados en la literatura: en la Sierrita de Ticul, Sacalum, Hacienda de Yo'kal, Maxcandú, San Román y Tepakán.

### 2.3. Nomenclatura y aplicaciones

Los mineralogistas, por su apariencia parecida al corcho, agruparon la arcilla bajo el nombre de “*asbestos suberiformes*” (1807) [10]. De acuerdo con Kukovsky y Ostrovskaya (1961) el nombre de “*Palygorskite*” fue usado por Ssafthebkov (1862) para identificar un mineral descubierto en 1860 en la mina de *Palygorsk Rangel*, montañas de Ural, ex USSR [2]. El mismo mineral se encontró en el sitio de Attapulgus, Georgia, USA, que fue nombrado “*Attapulguite*” por De Llaparen (1935) [7, 2], sin embargo, en la industria farmacéutica es conocida con diversos nombres como *Atapulguite*, *Attacote*, *Attagel*, *Attapulguita activa*, *Diluex*, *Gastropulguita*, entre otros [2].

En Mesoamérica, en la península de Yucatán esta arcilla es conocida como “*Sak lu'um*” (tierra blanca) en maya, mientras que en la zona centro de México

se conoce como “*Toximue*”, en Hñatho [39]. Sin embargo, en 1985, la comisión para la nomenclatura de minerales de la IMA (International Mineralogical Association) aprobó definitivamente el nombre de “*Palygorskite*” para dicha arcilla [2, 8].

Por su singular estructura, morfología, sus especiales propiedades de sorción, reológicas y catalíticas la palygorskita tiene un amplio rango de aplicaciones industriales y comerciales. Como resultado se produce un material de alta porosidad con gran variedad de aplicaciones como absorbentes, desodorantes ambientales, agentes decolorantes, agentes anti-apelmazamiento, portadores agroquímicos, fertilizantes y catalizadores, diversos usos farmacéuticos, en la industria de la construcción y asbestos, adhesivos [2].

En la industria farmacéutica debido a la estabilidad, pureza, no reactividad es utilizada como excipiente en tabletas o suspensiones para la administración de agentes activos, también como absorbente de toxinas, bacterias y como revestimiento protector para el intestino y el estómago, potencialmente como antidiarreico o antiácido. Recientemente en Francia se ha estado estudiando su uso en el tratamiento gastritis y úlceras gastrointestinales [2, 10].

En la industria de los cosméticos se usa ampliamente como adhesivo y agente protector para la piel ya que forma una película protectora, absorbe grasa y otras sustancias dando opacidad a la piel, por su capacidad de sorción se usa como desodorante en cremas, en shampoos secos para absorber la grasa del cuero cabelludo, al igual que en talcos para bebés, como adhesivo en cremas depiladoras ya que incrementa el área de contacto [15, 2].

Como adhesivo en pinturas para sustituir espesantes costosos. La compleja composición química hace que las pinturas tiendan a aglutinar los minerales usados como suspensión. La arcilla reduce la sedimentación y ayuda al cepillado, sirve como protector de coloides y evita el apelmazamiento en pinturas [8, 3].

Pulverizada es usada extensamente, mezclándose con adhesivos para controlar la viscosidad y la contracción, ya que comúnmente los adhesivos se encojen después de la aplicación y la arcilla evita este efecto. En el rellenado de grietas, la palygorskita mezclada con bentonita de sodio prevé la desecación, formando una barrera [2, 15].

Hasta 1950, las arcillas de palygorskita fueron utilizadas para limpiar y purificar aceites, pero ahora como absorbentes granulares. Granulada y pulverizada

funciona como limpiador de pisos para absorber aceite, agua, químicos y sustancias indeseadas. Los granos son separados del agua, aceite, grasa en derrames y facilita el barrido. Absorbente de gases peligrosos, y olores desagradables como amoníaco, dióxido de nitrógeno, ozono, metano [2, 3].

Por su gran capacidad de sorción la palygorskita es usada como cargador para pesticidas, insecticidas y herbicidas. La mayoría de estos materiales son líquidos o pastas pegajosas, lo que las hace difíciles o imposibles de usar solas. Impregnados o absorbidos en la arcilla se pueden aplicar en el campo, los químicos son colocados en los granos y agregados en las semillas [15].

En mineralogía la palygorskita se ha usado como lodos de perforación en agua salada, gas y petróleo. Como aditivos para morteros, cementos y asfaltos. Los antiguos y modernos mayas, mezclada con cal viva y agua, en un mortero, es usada para fabricar un pavimento, aplicada también para la cerámica.

Posiblemente su principal aplicación es en la arena para gato, ya que elimina olores indeseados y absorbe los orines de las mascotas [21, 2].

Recientemente ha recibido considerable atención relacionada a la absorción de orgánicos y su uso como soporte para catalizadores [4].

Esta arcilla es conocida desde hace siglos por los antiguos mesoamericanos y en particular en la península de Yucatán y ha estado ligada a aspectos socioculturales de la cultura Maya, era usada con fines curativos, rituales, en la alfarería de Ticul y principalmente para la obtención del pigmento llamado “Azul Maya”, conseguido de encapsular el colorante orgánico índigo en la matriz de la arcilla. El resultado de esta combinación original presenta extraordinarias propiedades de resistencia a agresores químicos y la biodegradación, lo que hace que ciertas obras se hayan conservado en buenas condiciones durante siglos en ambiente tan hostil como la selva tropical.

#### *2.4. Estructura cristalina de la palygorskita*

La Palygorskita se describe como una estructura de filosilicatos que contiene capas 2:1; es decir, una cadena octaédrica entre dos capas tetraédricas. Estos minerales son relativamente raros pero muy usados desde hace varios siglos.

Los filosilicatos están constituidos por unas unidades estructurales de Si-O piramidales de base triangular con todas sus caras iguales con el silicio en el centro y cuatro oxígenos en cada uno de los vértices (tetraedros formados por cuatro triángulos equiláteros). El tetraedro se encuentra eléctricamente descompensado ya que el silicio aporta cuatro cargas positivas frente a las

ocho cargas negativas de los oxígenos en los vértices ( $\text{SiO}_4^{-4}$ ), por lo que ha de unirse a otros cationes para neutralizar las cargas, en este caso cada oxígeno de la base se une con dos silicios, dando como resultado una capa tetraédrica extendida bidimensionalmente [22].

Los tetraedros comparten su vértice superior (ápice) con un octaedro de coordinación con aluminio o magnesio en el centro y oxígenos u OH en los seis vértices del poliedro (los octaedros ideales son bipirámides con su plano ecuatorial cuadrado y todas sus caras formadas por triángulos equiláteros iguales). Los octaedros en la estructura de la palygorskita se observan apoyados sobre una de sus caras. Éstos se encuentran, también, eléctricamente descompensados: dos cargas positivas que aporta el catión si es Magnesio y tres si es Aluminio frente a doce cargas negativas posibles que pueden aportar los seis vértices ( $\text{MgO}_6^{-10}$  y  $\text{AlO}_6^{-9}$ ) [23, 22]. Para neutralizarse se comparten entre sí sus vértices, formando una capa de octaedros que se unirán con la capa tetraédrica.

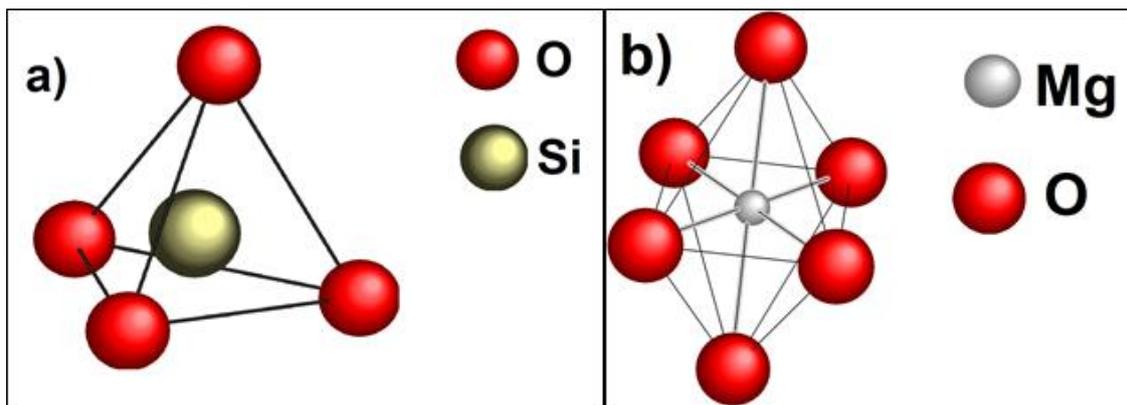


Figura 2.2. Estructuras básicas de los filosilicatos: a) Tetraedro compuesto por un átomo de Silicio, en el centro, y en los cuatro vértices átomos de Oxígeno ( $\text{SiO}_4^{-4}$ ). b) Octaedro formado por un átomo de Magnesio, en el centro, y en cada uno de los 6 vértices del poliedro un átomo de oxígeno ( $\text{MgO}_6^{-10}$ ).

### Capa tetraédrica.

La estructura de la arcilla se puede visualizar considerándola como un conjunto de átomos dispuestos en planos paralelos horizontales. En estos planos los átomos tendrán siempre simetría hexagonal.

Es importante considerar que los planos que se expondrán en esta sección no son necesariamente los cristalográficos.

**Plano de oxígenos basales:** Ocupado por oxígenos dispuestos en una red hexagonal, separados aproximadamente  $2.6\text{\AA}$ , en el centro de tal red existe un hueco debido al exceso de cargas negativas de los oxígenos. Dichos huecos son ocupados por los cationes de uno de los planos superiores.

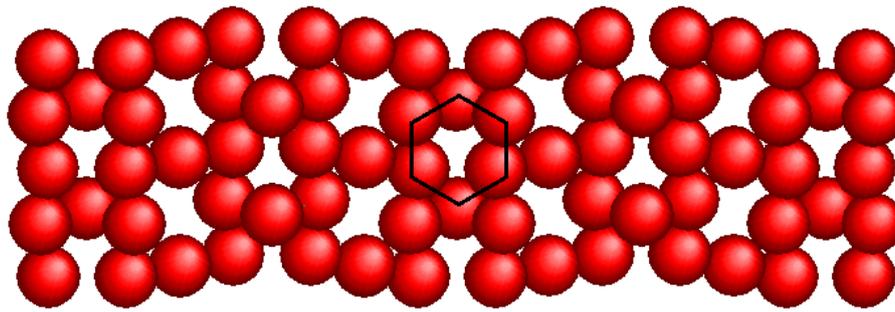


Figura 2.3. Vista aérea del plano de oxígenos basales de las capas tetraedricas. Los oxígenos están dispuestos en redes hexagonales.

**Plano de silicios, centro de los tetraedros:** Los Silicios se sitúan en el hueco sobre cada tres oxígenos. Gálan y Carretero (1999) estudian la posible sustitución de aluminio entre los sitios de este plano y proponen que puede haber 0.5 Al por cada 8 Si, una ocupación casi despreciable para esta estructura. Los silicios, en este plano, también se disponen formando una red hexagonal.

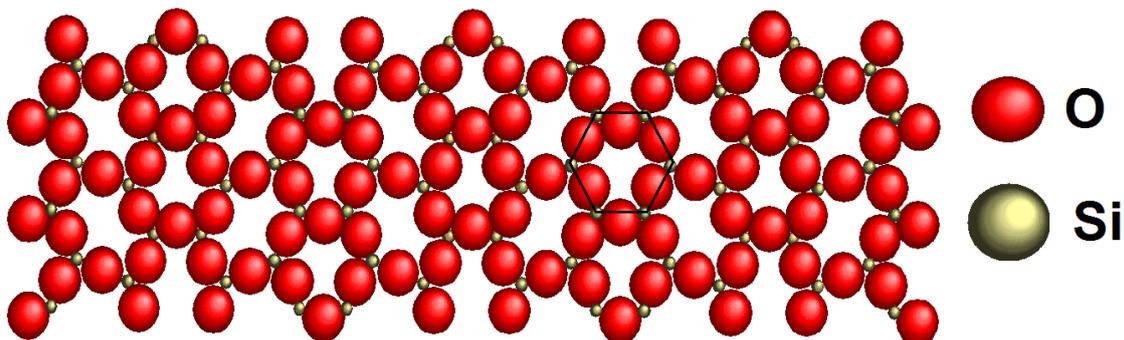


Figura 2.4. Vista aérea del plano de Silicios sobre los Oxígenos basales. La línea negra muestra el hexágono formado por los átomos de Si.

**Plano de Oxígenos e Hidroxilos (OH) apicales.** Con este plano se completa la capa tetraédrica. Los átomos de oxígeno se sitúan justo encima de los de silicio, ocupando el vértice superior de los tetraedros, el resto de oxígenos de este plano se sitúan sobre los huecos que dejan los átomos de oxígenos basales. Como no tienen ningún Silicio debajo compensan su carga uniéndose a un Hidrógeno formando un grupo OH. A partir del acoplamiento de estos poliedros se forma una estructura de anillos hexagonales de tetraedros ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) que se extiende infinitamente, con los grupos OH ocupando los huecos de los anillos [24, 22], por lo tanto, los O y OH de este plano quedan coordinados por abajo al Si de los tetraedros y por arriba al Magnesio o Aluminio de la capa octaédrica.

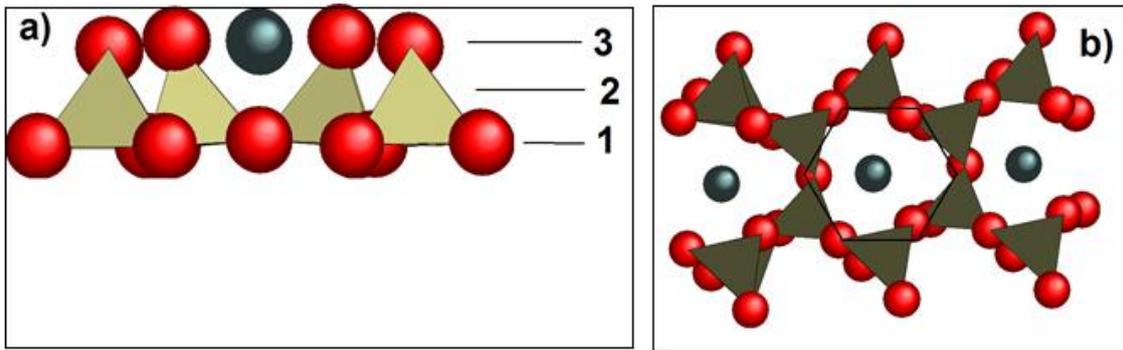


Figura 2.5. Capa tetraédrica completa. a) Vista lateral donde se observan: 1. Plano de Oxígenos basales, 2. Plano de Silicios y 3. Plano de Oxígenos apicales y OH. b) Vista aérea de la capa. Se observa la formación de anillos hexagonales de tetraedros.

Los tetraedros de este plano son eléctricamente neutros. En el interior los Si aporta 4 cargas positivas y los oxígenos, al compartirse con otros tetraedros y los octaedros aportan solo una de sus cargas al Si del interior.

Para el caso particular de la palygorskita la capa tetraédrica presenta inversiones de los oxígenos apicales a lo largo de las direcciones [100], es decir en direcciones opuestas, formando cintas cada cuatro cadenas de tetraedros, que se extienden a lo largo de las fibras. La estructura formada por O-T-O presenta distancias de Si-O aproximadamente 1.6Å [4] y ángulos  $O_{\text{apical}}\text{-T-O}_{\text{basal}}$  de  $109.5^\circ$  [2].

### Capa octaédrica

**Plano de los cationes octaédricos.** Constituido por los átomos de Magnesio o Aluminio que se sitúan en los huecos dejados por cada tres átomos de Oxígeno e Hidroxilo del plano anterior. Si el catión es un  $Mg^{2+}$  se ocupan todas estas posiciones posibles, tratándose de un filosilicato trioctaédrico, en donde cada ion de O o OH está rodeado por 3 cationes divalentes ( $Mg^{2+}$  o  $Fe^{2+}$ ) [6]. Pero si los cationes se tratan de  $Al^{3+}$ , por su mayor carga, quedan posiciones vacías en la red, es decir, se ocupan dos de cada tres posibles. A esa capa se le llama dioctaédrica, en donde cada ion de O o OH se rodea de 2 cationes trivalentes. Al igual que el resto de los planos los cationes se distribuyen en una red hexagonal [23, 22].

Para la palygorskita los sitios octaédricos son principalmente ocupados por cationes de Mg con algunas sustituciones de Al o Fe.

Este plano está conectado con el siguiente a través de enlaces Si-O-Si, resultando en capas continuas de tetraedros y cadenas discontinuas de

octaedros. Los cationes localizados en las orillas de los canales completan su coordinación con moléculas de agua [2].

**Plano superior de los octaedros.** Constituido por los oxígenos e hidroxilos formando la cara superior de los octaedros, se trata de un plano compacto con todos los nudos de la red hexagonal ocupados.

La formación discontinua de cadenas octaédricas favorece la generación de canales, en donde los octaedros completan su coordinación dentro de tales canales enlazándose con grupos de hidroxilos, moléculas de agua y algunas veces con cationes como  $K^{+1}$ .

Existen dos tipos de moléculas de agua enlazadas con los cationes octaédricos un tipo de moléculas de agua fuertemente ligado a los cationes de Mg o Al, llamada agua estructural y el otro tipo ocupando los canales y ligadas débilmente conocidas como agua zeolítica. Estas son expulsadas fácilmente al incrementar la temperatura [22].

Como ocurre con la capa tetraédrica, los octaedros son eléctricamente neutros. De las dos cargas que aporta cada oxígeno de los vértices sólo una se comparte con el catión octaédrico (Mg o Al), la otra carga se comparte con el otro octaedro o con el silicio tetraédrico de la capa inferior. Si el catión octaédrico es  $Mg^{2+}$  los vértices del octaedro deben proporcionar un total de dos cargas negativas y para ello cada vértice se comparte entre tres Mg, de esta manera cada vértice aporta un tercio de su carga y como hay seis vértices tendremos un total de dos cargas negativas por octaedro. En el caso del  $Al^{3+}$  se necesitan tres cargas negativas en el octaedro y para ello ahora los vértices se comparten entre solo dos octaedros y cada vértice aporta un medio de carga [24, 22].

Si la estructura termina en este plano, todos los vértices están ocupados por OH y se trataría de una estructura laminar 1:1, formada por una capa tetraédrica y una octaédrica, (Figura 2.6) pero si la estructura continúa, este plano sería igual al plano de los oxígenos apicales de los tetraedros, es decir, el plano de los cationes octaédricos forma un plano de simetría que refleja a los primeros dos planos a cada lado, en este caso se forma la lámina 2:1 (dos capas de tetraedros que encierran a una de octaedros), cuando se presentan las inversiones de tetraedros, se forma una estructura fibrosa, que es el caso de la palygorskita [24, 22].

La estructura de cintas discontinuas octaédricas entre dos capas continuas de tetraedros favorece la formación de canales a lo largo de las fibras, alojando moléculas, hidroxilos y en ocasiones cationes monovalentes.

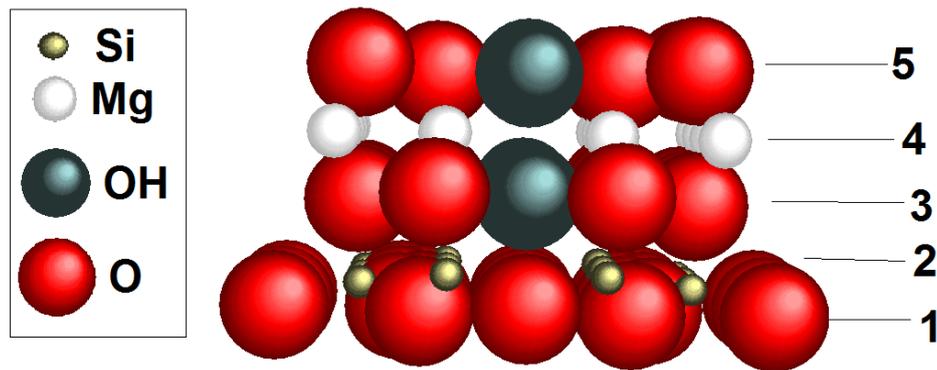


Figura 2.6. Estructura del filosilicato: 1) Plano de oxígenos basales de la capa tetraédrica. 2) Planos de los Silicios, localizados en el centro de los tetraedros. 3) Plano de oxígenos apicales, forman parte de la capa tetraédrica y coordinan con los cationes de Mg localizados en el plano superior. 4) Plano donde se localizan los cationes de Mg, estos se encuentran en el centro de los octaedros. 5) Plano superior de la capa octaédrica. Con los oxígenos de este plano se completa la capa octaédrica.

**Moléculas de agua y deshidratación de la arcilla.** En la palygorskita las tiras de octaedros están limitadas por canales, dichos canales alojan moléculas de agua. Teóricamente la arcilla contiene a tres tipos de moléculas de agua: los hidroxilos colocados dentro de los sitios octaédricos, agua estructural (fuertemente ligadas) que ocupan la posición externa en la cadena octaédrica, completando la coordinación de los cationes octaédricos, finalmente existe el agua zeolítica, alojada dentro de los canales, débilmente ligada a la estructura y es fácilmente expulsada de ellos por medio de tratamientos térmicos [7, 11].

No se puede esperar una única distribución del agua zeolítica, pero series de arreglos alternativos describen su compleja realidad, todas las observaciones fueron hechas basándose en las posiciones de los oxígenos. Chisholm [13] propone ciertas posiciones atómicas para estas moléculas, Artioli y Galli [14] sugieren dos nuevas posiciones, mientras que Serna y VanScoyoc [11], mediante espectroscopia infrarroja, aseguran la presencia de cuatro moléculas de agua por celda unitaria, finalmente Giustetto y Chiari [8], usando agua deuterada proponen cuatro formas posibles de posicionamiento de dichas moléculas, todos ellos dando resultados similares y congruentes para el modelo propuesto Bradley en 1980.

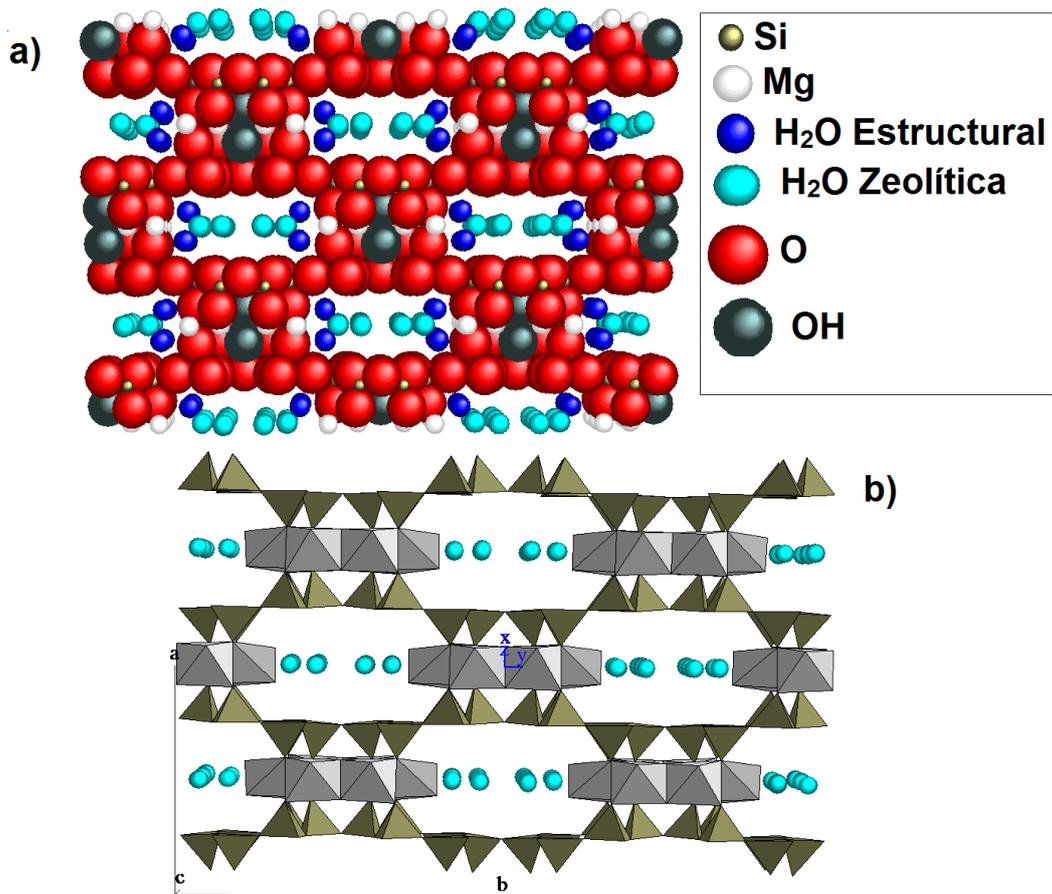


Figura 2.7. Palygorskita ideal. Estructura de filossilicatos del tipo 2:1, una capa octaédrica entre dos tetraédricas. a) Estructura cristalina donde se observan los OH y moléculas de agua estructural que completan la coordinación octaédrica. b) Estructura de la arcilla donde se aprecian los poliedros que la conforman. La inversión de los oxígenos apicales cada cuatro tetraedros favorecen la formación de canales donde se alojan moléculas de agua zeolítica.

La deshidratación de la arcilla ha sido estudiada por diferentes autores [5, 25, 11, 12, 4, 10, 26 y 27], todos ellos sugieren que, calentando la arcilla, en aire o en vacío, y a relativamente bajas temperaturas se remueve selectivamente el agua absorbida de la superficie y el agua zeolítica de los canales, dejando al agua estructural y los grupos Mg-OH sin alterar hasta temperaturas más altas donde el agua estructural es expulsada y la estructura se ve afectada [25].

Varias investigaciones revelan que las temperaturas en las que se expulsa el agua varía con las condiciones ambientales en las cuales fue calentada la muestra, sin embargo, el número específico y los rangos de temperaturas de cada estado están aún en debate.

Generalmente se reporta la pérdida de agua y contracción de la estructura en cuatro fases principales.

La primera etapa, pérdida de agua zeolítica y la absorbida, sucede a temperaturas superiores a los 100°C, pero menores a los 130°C, correspondiendo a la pérdida aproximada del 12% del peso [8, 10] y la reducción del 1.3% del tamaño de celda unitaria [4]. Hayashi en 1969 observó esta pérdida de agua entre los 90 y 200°C, usando IR [4]. Artioli a los 190°C mediante TGA [25]. Giustetto y Christ mediante DTA lo observan a los 152°C [11].

Una segunda etapa se presenta entre 130°C a 450°C observándose una pérdida de peso aproximada de 6%, relacionada con la expulsión del agua estructural. Post y Heney [4] reportan que la mitad de los átomos de oxígeno fueron expulsados entre 202 y 267°C, coincidiendo con la transición de fase a 252°C y la reducción de la celda unitaria en un 2.6% que propone Hayashi. Artioli sugiere lo mismo a temperaturas entre 273 y 350°C [25, 2]. A estas temperaturas el desorden de los túneles la deshidratación de la arcilla es irreversible, formando un tipo de palygorskita anhídrida [25, 4].

La tercera etapa corresponde a la pérdida de los grupos OH. Corresponde a temperaturas entre 450 y 750°C, donde la forma anhídrida de la arcilla permanece relativamente estable [4]. La pérdida aproximada de peso del 2.5% se expresa en el proceso de deshidroxilización y la destrucción de la arcilla. Rosenzon [27] reporta una nueva fase cristalina a 550°C, que lo distingue con un nuevo patrón de difracción y una reducción del tamaño de la fibra observada mediante SEM (*Scanning Electron Microscopy*, en sus siglas en inglés).

Finalmente, a temperaturas superiores a los 750°C se observa una destrucción completa de la estructura de la arcilla y la recristalización de la arcilla en el crecimiento de cuarzo- $\beta$  [4]. Preisinger en 1963 propone un modelo de la palygorskita para estas temperaturas, sin embargo, Brindley sugiere la transformación de fase de palygorskita a, posiblemente, enstatita, sillimanita y cristobalita [10].

En resumen, la palygorskita es un filosilicato de naturaleza fibrosa cuyas dimensiones varían entre 0.2 y 2.0 $\mu\text{m}$  de longitud, así como 100 y 300 $\text{\AA}$  de ancho [2, 26]. La morfología fibrosa se forma gracias a la presencia, en la estructura cristalina, de cintas construidas por capas continuas de tetraedros de silicio con sus oxígenos apicales girados 180° cada 4 cadenas, sirviendo de enlace con los cationes de Mg o Al de la capa octaédrica y favoreciendo la formación de canales cuyas dimensiones transversales se reportan en la literatura de 3.7 $\text{\AA}$  por 6.4 $\text{\AA}$  [2], en donde se alojan dos tipos de moléculas de

agua: el agua estructural, fuertemente ligada a los cationes octaédricos, y las moléculas de agua zeolítica, débilmente ligada a la estructura, y que son fácilmente expulsadas del interior de los canales mediante tratamientos térmicos [28].

Debido a su pobre cristalinidad y sus granos finos no ha sido posible hacer estudios de difracción de mono cristal y en consecuencia muchos detalles de la estructura cristalina no se han revelado. Recientemente los refinamientos por el método de Rietveld, usando difracción de rayos-x de polvos y difracción de neutrones, confirman la presencia de dos fases cristalinas en la estructura, una monoclinica con grupo espacial C2/m y ortorrómbica con grupo espacial Pbm $\bar{n}$  [26, 8, 14].

La estructura descrita anteriormente se presenta para ambas fases de la arcilla, teniendo como abundancia relativa de ellas aproximadamente de 40% para la fase monoclinica y 60% de la ortorrómbica [14, 7, 29, 21]. Mediante el refinamiento por el método de Rietveld se han logrado calcular los parámetros de la celda unitaria para ambas fases, encontrando que para la fase monoclinica: **a** varía entre 12 y 13.5Å, **b** alrededor de los 17.5Å, **c** de 5.3Å y el ángulo  **$\beta$**  entre 105 y 108°, mientras que para la fase ortorrómbica se reportan los parámetros **a** de aproximadamente 13Å, **b** de 17Å y **c** de 5.5Å [11, 13, 25, 28, 8]. Gracias al método de Rietveld ha sido posible calcular, también, las distancias interatómicas, reportándose para una estructura ideal de la arcilla longitudes de Si-O=1.6Å y O-O=2.7Å en las capas tetraédricas, Mg-O=2.0Å y O-O=2.5Å en las cadenas octaédricas [4, 8, 14, 2].

# 3. Desarrollo experimental

---

## 3.1. Difracción de rayos X de polvos

Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz visible, pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los rayos X es el *Armstrong* ( $\text{Å}=10^{-10}\text{m}$ ) y las ondas electromagnéticas usadas en la difracción tienen longitudes en el rango de 0.5-2.5 Å. Los rayos X son fotones emitidos que se producen cuando un electrón golpea un blanco e interactúa con los electrones localizados en las orbitas que rodean los núcleos atómicos de dicho metal. Cuando los electrones incidentes son deflectados y frenados al mismo tiempo se genera *radiación continua*, se llama así ya que contiene un espectro de muchas longitudes de onda. Por otro lado, los electrones de alta energía también interactúan con los átomos del blanco para producir otro tipo de radiación llamada *característica*. En este caso el electrón emitido “colisiona” con un electrón de las capas internas del átomo y lo arranca de su órbita, de esta manera el átomo queda en un estado excitado y para restablecer el estado energético base, el electrón expulsado es remplazado por otro de una capa exterior. La transmisión del electrón de las capas exteriores a interiores es acompañada por un desprendimiento de energía en forma de rayos X [33].

La difracción de rayos X de polvos es una poderosa técnica de análisis no destructiva usada para determinar un amplio rango de características físicas y químicas de los materiales. En la difracción los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase reforzándose mutuamente para formar así rayos difractados.

La manera más fácil de acceder a la información estructural en difracción de rayos X de polvos es por medio de la bien conocida Ley de Bragg, la cual describe el principio de difracción en términos de las reflexiones por un conjunto de planos reticulares. La radiación X penetra en el material donde ocurren reflexiones provocadas por cientos de planos paralelos de átomos. Si los rayos son reflejados en la misma dirección éstos se superponen generando así interferencia constructiva [34].

En la figura 3.1 se observa que una segunda onda viaja una mayor distancia “PN”, antes, y otra “NQ” después de la reflexión. Dicha interferencia constructiva sucede solo si la diferencia de camino óptico,  $\Delta$ , es un múltiplo entero de la longitud  $\lambda$  de onda del haz [34], esto es:

$$\Delta = PN + NQ = n\lambda \quad (1)$$

Donde  $n = 0 \pm 1 \pm 2 \pm \dots$

En todos los casos restantes el resultado es de tipo interferencia destructiva, tal caso es posible siempre y cuando el haz se encuentre con un plano interno para el cual la relación de Bragg se cumpla, pero con  $n$  múltiplo semientero de  $\lambda$ , es decir,  $n = \frac{1}{2} \pm \frac{3}{2} \dots$

La intensidad máxima emerge de la muestra solamente en el ángulo especial en la cual la ecuación siguiente se satisface.

$$\Delta = 2d \sin \theta \quad (2)$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia con respecto al plano de difracción y por lo tanto  $2\theta$  es el ángulo de difracción, es decir, el ángulo entre el haz incidente y el reflejado. Combinando las ecuaciones (1) y (2) se obtiene la ecuación de Bragg [34]:

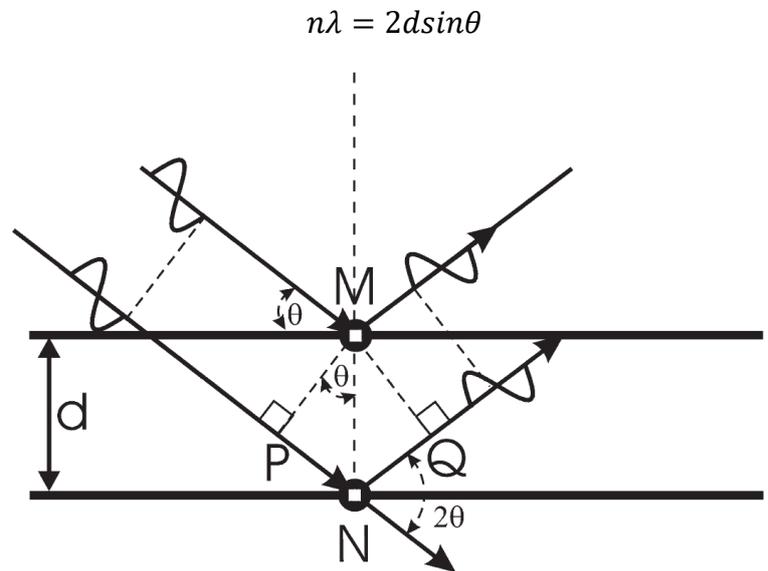


Figura 3.1. Esquema de la geometría usada para simplificar la derivación de la ecuación de Bragg.

Los patrones de difracción característicos de las muestras se obtienen mediante un instrumento denominado difractómetro de rayos-x.

Para este trabajo se usaron dos modelos: D8- ADVANCE y D8- DISCOVER, ambos de la compañía Bruker de Alemania.

### Difractómetro Bruker D8-ADVANCE.

El difractómetro consiste en el goniómetro, la fuente de rayos-x, la óptica requerida para la medición, porta-muestras, y el sistema de detección. Armado bajo la geometría de Bragg-Brentano, en la configuración  $\theta$ - $\theta$ , en la cual la fuente de rayos-x y el detector se mueven de manera sincronizada mientras que la muestra se mantiene fija en el centro. El radio de goniómetro es de  $217.5 \text{ mm}$ . La fuente emite radiación característica de  $\text{Cu}$  cuya longitud de onda  $\lambda$  para la  $k_{\alpha}$  es de  $1.54\text{\AA}$ .

La óptica primaria, localizada entre el tubo y la muestra, consta de una rendija variable “*Divergence Slit*” con apertura entre  $0.1^\circ$  y  $3.0^\circ$ , un colimador, *Soller*, primario de  $2.5^\circ$  de apertura entre laminas. En el centro del goniómetro la muestra es colocada en un *porta-muestras* de acero el cual puede girar en el plano horizontal a una velocidad entre  $15$  y  $120$  rpm.

En la óptica secundaria se localiza un filtro de  $k\beta$ . Para este tipo de radiación es usado un filtro de Ni de  $0.02$  mm de espesor. Una rendija variable, *Anti-Scatter Slit*, con apertura optima de  $0.01$ mm hasta  $8.0$ mm, un colimador, *Soller*, secundario de  $3.11^\circ$  de apertura. Finalmente se localiza el detector “*Lynxeye*” el cual consiste en  $192$  laminillas de silicón con ángulo máximo de captura de  $4^\circ$  y resolución espacial de  $75$   $\mu$ m. La figura 3.2 esquematiza el camino del haz a través del difractómetro incluida la óptica que interviene en la medición.

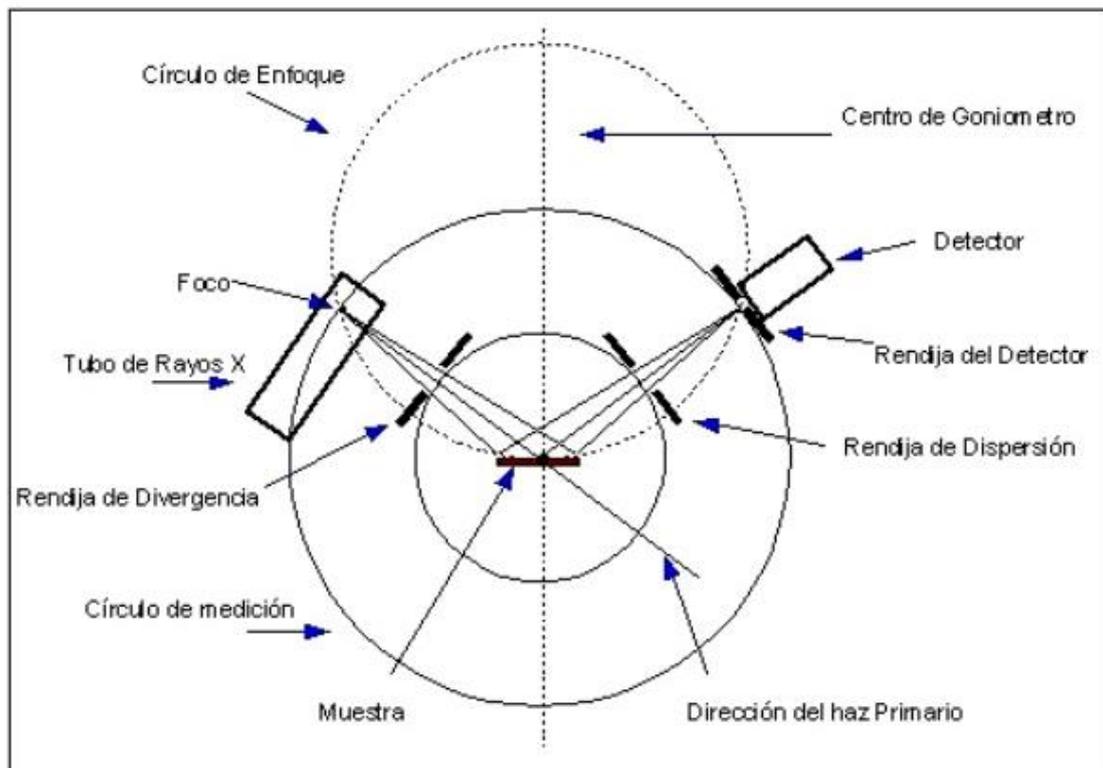


Figura 3.2. Diagrama de la configuración Bragg-Brentano. Se esquematiza la óptica empleada y el camino recorrido por el haz de rayos X.

### Condiciones de medición en el D8-ADVANCE.

Ánodo de cobre	$k_{\alpha 1} = 1.54\text{\AA}$
Voltaje	40 KV
Corriente	35mA
Radio del goniómetro	217.5 mm
Apertura de divergencia	0.5° (0.873mm)
Apertura fija	Absorbedor de $k_{\beta}$ de Ni, 0.02mm de espesor
Colimador Soller primario	2.5°
Rotación de la muestra	15rpm
Apertura anti-dispersión	0.5°
Colimador Soller secundario	3.11°
Absorbedor secundario	No se usó
Apertura del detector	3.0°
Detector	Lynxeye
Tipo de escaneo	Acoplados Two y Teta/Teta
Ángulo $2\theta$ de inicio	5.0°
Ángulo $2\theta$ final	110°
Incremento en $2\theta$	0.02°
Tiempo por paso	2.5seg
Tiempo total	4hrs, 17min

### Difractómetro Bruker D8-DISCOVER

En este difractómetro se usaron dos configuraciones: la primera es la convencional de Bragg-Brentano y la segunda usando una cámara de alta temperatura. A continuación, se describen ambas configuraciones.

Difractómetro armado para la geometría en reflexión Bragg-Brentano, operando bajo la configuración  $\theta$ - $\theta$ . Radio de goniómetro de 280 mm. La fuente tenía un ánodo de Cu de  $\lambda_{K\alpha 1} = 1.5405 \text{\AA}$ .

Óptica primaria: Rendija variable de divergencia con apertura optima desde 0.01 mm hasta 6.0mm, un Soller primario cuyo ángulo de apertura es de 2.5°.

El porta-muestras con la posibilidad de girar a una velocidad entre 5 y 150rpm.

En el caso de la cámara de alta temperatura se usó la cámara de marca *Anton Paar HTK 1200N* con la que se puede trabajar a temperaturas desde el ambiente hasta  $1200^{\circ}\text{C}$ , incluye un porta-muestras de alúmina, control de temperatura *TCU 1000N*, equipada con ventanas de *Kapton* transparentes a la radiación-x.

Óptica secundaria: Rendija variable (Anti-Scatter Slit) con amplitud de apertura desde  $0.01\text{mm}$  hasta  $9.0\text{mm}$ , soller secundario de  $2.5^{\circ}$  de apertura. Por último, se localiza el detector “*Lynxeye*” el cual consiste en 192 laminillas de silicón cuya área activa total es de  $14.16\text{ mm}^2$ , ángulo máximo de captura de  $4^{\circ}$  y resolución espacial de  $75\mu\text{m}$ .

### Condiciones de medición en el D8-DICOVER

<b>Ánodo de cobre</b>	$\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.5405 \text{ \AA}$
<b>Voltaje</b>	40 KV
<b>Corriente</b>	40mA
<b>Radio del goniómetro</b>	280 mm
<b>Apertura de divergencia</b>	$0.5^{\circ}$ (0.873mm)
<b>Apertura fija</b>	Absorbedor de $\text{K}\beta$ de Ni, 0.02mm de espesor
<b>Colimador Soller primario</b>	$2.5^{\circ}$
<b>Rotación de la muestra</b>	15rpm
<b>Apertura anti-dispersión</b>	6.0mm
<b>Colimador Soller secundario</b>	$2.5^{\circ}$
<b>Absorbedor secundario</b>	No se usó
<b>Apertura del detector</b>	$3.0^{\circ}$
<b>Detector</b>	Lynxeye
<b>Tipo de escaneo</b>	Acoplados Two y Teta/Teta
<b>Ángulo <math>2\theta</math> de inicio</b>	$5.0^{\circ}$
<b>Ángulo <math>2\theta</math> final</b>	$100^{\circ}$
<b>Incremento en <math>2\theta</math></b>	$0.008^{\circ}$
<b>Tiempo por paso</b>	0.6seg
<b>Tiempo total</b>	2hrs

## Condiciones de medición en el D8-DICOVER usando la cámara de temperatura HTK 1200N

En esta configuración se realizaron mediciones a varias temperaturas (°C): 25, 100, 200, 300, 400, 500.

<b>Ánodo de cobre</b>	$\lambda_{K\alpha 1} = 1.5405 \text{ \AA}$
<b>Voltaje</b>	40 KV
<b>Corriente</b>	40mA
<b>Radio del goniómetro</b>	280 mm
<b>Apertura de divergencia</b>	0.5° (0.873mm)
<b>Apertura fija</b>	Absorbedor de $K\beta$ de Ni, 0.02mm de espesor
<b>Colimador Soller primario</b>	2.5°
<b>Rotación de la muestra</b>	sin rotación
<b>Apertura anti-dispersión</b>	6.0mm
<b>Colimador Soller secundario</b>	2.5°
<b>Absorbedor secundario</b>	No se usó
<b>Apertura del detector</b>	3.0°
<b>Detector</b>	Lynxeye
<b>Tipo de escaneo</b>	Acoplados Two y Teta/Teta
<b>Ángulo <math>2\theta</math> de inicio</b>	5.0°
<b>Ángulo <math>2\theta</math> final</b>	100°
<b>Incremento en <math>2\theta</math></b>	0.008°
<b>Tiempo por paso</b>	0.6seg
<b>Tiempo total</b>	2hrs
<b>Temperatura</b>	25, 100, 200, 300, 400, 500°C

### *3.2 Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld*

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones. Con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos-x con muy buenos resultados [35, 54].

El método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, distribución

atómica, factores térmicos y parámetros de la celda unitaria), micro estructurales (concentración, tamaño del cristal, micro deformaciones), e instrumentales (FWHM, apertura de las rendijas, radio del goniómetro). La función que se minimiza es llamada residuo [35, 36, 37],  $S_y$ .

$$S_y = \sum_i W_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)})^2$$

$Y_{i(obs)}$  y  $Y_{i(calc)}$  son las intensidades experimentales y calculadas en el punto  $i$  del patrón de difracción, respectivamente,  $W_i$  es el peso respectivo a estas intensidades y la suma es sobre todos los puntos del patrón de difracción.

Para modelar las intensidades mencionadas se toma en cuenta que el patrón obtenido experimentalmente contiene tres contribuciones: la producida por el equipo la producida por el fondo, y la producida por las fases cristalinas.

Lo cual queda expresado en la siguiente ecuación [35, 36, 37]

$$Y_{i,c} = \sum_j Y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \Phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + Y_{b,i}$$

Donde:

$Y_{c,i}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$  del patrón de difracción.

$Y_{i,j}$  es la intensidad en el punto  $i$ , de la fase  $j$

$S_j$  factor de escala correspondiente a la fase  $j$

$K_j$  los índices de Miller que producen la difracción debido a la fase  $j$

$L_{k,j}$  los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad

$F_{k,j}^2$  factor de estructura de la fase  $j$

$\Phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$  es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg de la fase  $j$

$P_{k,j}$  es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales no se encuentran orientados al azar.

$A$  es el factor de absorción el cual depende de la muestra y de la geometría del equipo.

$Y_{b,i}$  es la intensidad del fondo en el punto  $2\theta_i$  [35, 36, 37].

### Software empleado

Hugo Rietveld desarrollo el código para el refinamiento, el cual fue público desde el inicio, lo que favoreció que varios grupos de investigación

desarrollaran nuevos códigos basados en el de Rietveld. Algunos de los códigos libres que se emplean para el refinamiento son: DBWS, Fullprof, RIETAN. Sin embargo, para el desarrollo de este trabajo de investigación se empleó el *software* incluido con los difractómetros Bruker, mencionados anteriormente. En la identificación de las fases presentes en las muestras se utilizó el *software Bruker AXS, DIFFRAC.EVA*, versión 2.0, (2010) [39, 55], mientras que para los refinamientos se empleó el *software Bruker AXS TOPAS*, versión 4.2, (2009) [38, 55].

### 3.3 Otras técnicas de caracterización

También fue necesario someter a la arcilla a otras técnicas de caracterización tales como la espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS en sus siglas en inglés), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y el análisis termo-gravimétrico (TGA). Esto para complementar y corroborar los resultados obtenidos en los análisis de difracción de rayos X.

**TGA:** 5.76g de arcilla se sometieron a este estudio en un analizador termo-gravimétrico SDT-Q600 V20.9, en atmosfera controlada de Nitrógeno a 50ml/min. Se requirió de un crisol de alúmina. La temperatura se elevó desde la ambiente hasta 1000°C con un incremento de 5°C/min.

**FTIR:** Se utilizó un espectrómetro FTIR Nicolet iS-50 equipado con una celda de DRIFT Pike con ventanas de KBr. Los espectros se colectaron en el rango de 4000cm<sup>-1</sup> a 400cm<sup>-1</sup>, con 256 barridos y resolución de 4cm<sup>-1</sup>. La arcilla se colocó en una celda por la cual se pasó un flujo N<sub>2</sub> de 30 ml/min durante un tiempo de 30 min. La arcilla se sometió a tratamiento térmico progresivo incrementando la temperatura de la celda desde el ambiente a 100, 200, 300, 400 y 500°C, dejando un tiempo de estabilización de 15 minutos al alcanzar la temperatura deseada y siempre manteniendo el flujo de N<sub>2</sub>. Durante el calentamiento se monitorearon los cambios de intensidad y posición de las bandas dentro del espectro.

**SEM:** Microscópio electrónico de barrido JEOL JSM-7800F. Los EDS se realizaron con un voltaje de 20KV, a una distancia de trabajo de 9.0mm, a una amplificación de 2000X y se colectaron durante 5 minutos cada uno. Las micrografías se tomaron con 15KV, a una distancia de trabajo de 3.5mm, se tomaron a amplificaciones de 5000, 10000, 20000, 30000 y 50000X para cada una de las muestras que se sometieron a tratamiento térmico.

### 3.4. Colección y preparación de las muestras

#### Colecta de muestras

Las muestras minerales de palygorskita usadas en este estudio son procedentes, en su mayoría, de la península de Yucatán. Son pocos los yacimientos de esta arcilla de los que se conoce su uso por las culturas

antiguas. El más importante yacimiento es el de Sacalum, de donde se supone que los mayas extrajeron gran cantidad de palygorskita [29]. La muestra TSY-07-12 fue colectada en este yacimiento, Sacalum Yucatán en julio del 2012. En las proximidades de Tikul, Yucatán, conocida actualmente como fuente para el uso de alfarería, aquí se colectaron las muestras del tipo TTY-08-98, en agosto de 1998. Las muestras TUY-07-12 fueron colectadas en Uxmal, Yucatán en julio del 2012, las TSRY-07-12 se colectaron en el poblado de San Román Yucatán, sobre la carretera Kantunil-Cancún, en julio del 2012. Finalmente, en Campeche se localizaron yacimientos de esta arcilla, en un poblado de nombre Tepacán, las muestras PTC-03-98 se colectaron durante un viaje realizado en marzo de 1998. La localización geográfica de las muestras se observa en la figura 3.3.

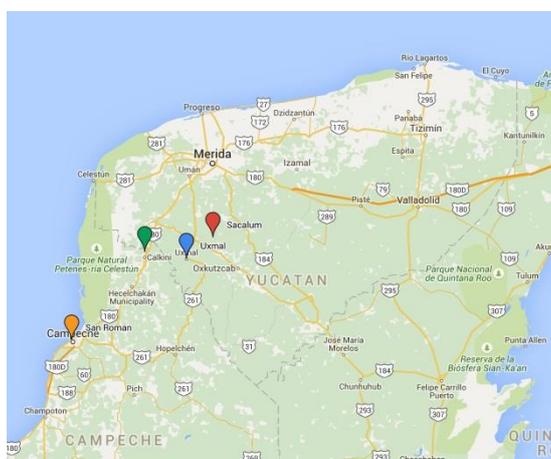


Figura 3.3. Yacimientos de palygorskita de donde se colectaron las muestras estudiadas en este trabajo de investigación: **Sacalum**, **Uxmal** y **San Román**; en Yucatán, y **Tepacán** en Campeche.

### Preparación de las muestras

La palygorskita, la mayoría de las veces se presenta como una piedra blanca y muy dura por lo que fue necesario molerla hasta obtener granos muy finos, ya hecha polvo se montó aproximadamente 400mgr de arcilla. En el difractómetro D8-ADVANCE se usó un porta-muestras cilíndrico de vidrio cuyas dimensiones son diámetro exterior de 5.1cm y altura de 6.0mm, y el depósito tiene un diámetro de 3.0cm y 2.0mm de profundidad. Para el D8-Discover se usaron porta-muestras de acrílico de 5.2cm de diámetro y altura de 9.0mm, cuyo depósito es de 2.5cm de diámetro y 2.0mm de profundidad. Las mediciones a temperaturas elevadas se usó el porta-muestras incluido en la configuración, hecho de alúmina de 1.8cm de diámetro y 2.0mm de altura, depósito de 1.6cm de diámetro y 1.0mm de profundidad.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Análisis cualitativo

Los patrones de difracción de la palygorskita usada en este estudio fue comparada con patrones de estudios encontrados en la literatura usando el software DIFFRAC EVA, V-2.0, y la base de datos *PDF-2 (2004) (Powder Diffraction File-2)*, del *ICDD (International Center for Diffraction Data)*.

La palygorskita es una arcilla que presenta la combinación de dos fases: una monoclinica y otra ortorrómbica. De las fichas de identificación encontradas, las que mejor coinciden con los patrones obtenidos en este trabajo de investigación son las publicados en 1994 por los italianos Artioli, G y Galli, E. [14], cuyas fichas son:

**Fase monoclinica:** código de colección del *ICDD 075974*, donde propone la formula  $(Mg_{0.669}Al_{0.331})_4(Si_4O_{10})_2(OH)_2(H_2O)_8$  y grupo espacial *C2/m (12)*, [44].

**Fase ortorrómbica:** código de colección de *ICDD 075975*, grupo espacial *Pbmn (53)* y formula  $(Mg_{2.074}Al_{1.026})(Si_{10.48})_2(OH)_2(H_2O)_{10.68}$  [44].

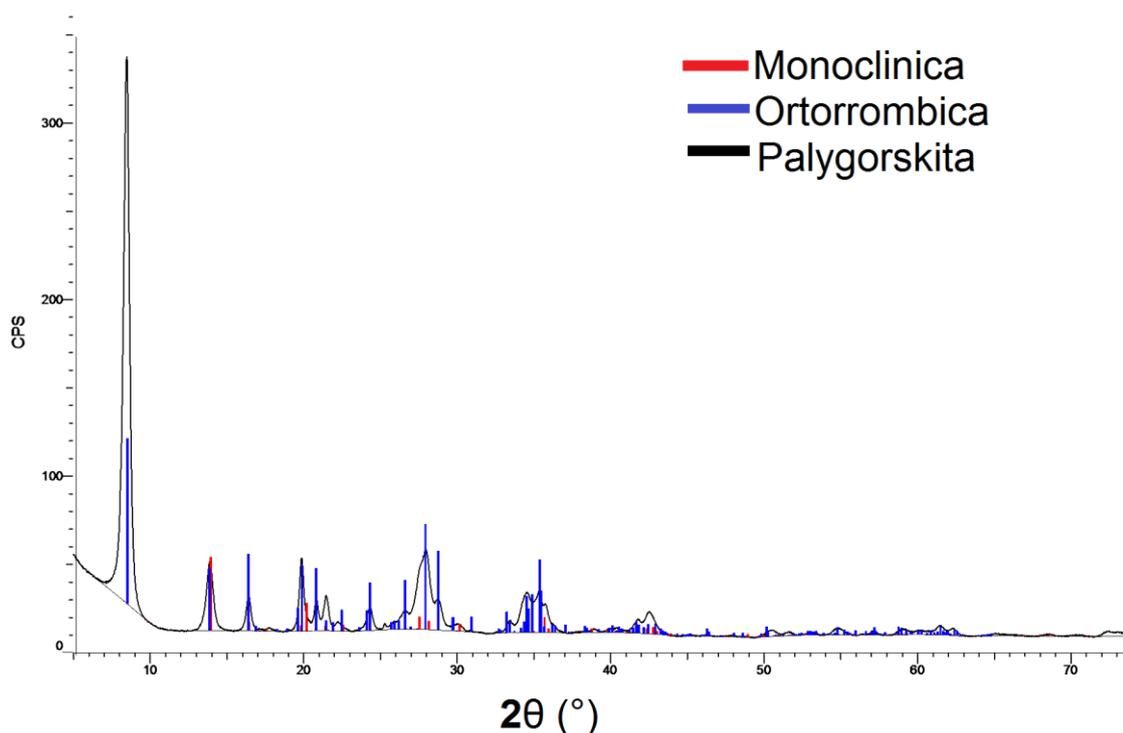


Figura 4.1. Identificación de las fases presentes en la arcilla: fase **monoclinica C2/m (ICDD-075974)**, fase **ortorrómbica Pbmn (ICDD-075975)**.

### 4.2 Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo de este trabajo de investigación corresponde a los refinamientos de las estructuras cristalinas mediante el método de Rietveld. Se realizaron varios ensayos antes de obtener un modelo adecuado para la

estructura de la arcilla. El refinamiento se llevó a cabo de manera paulatina y cuidadosa realizando un análisis en donde los perfiles de los picos se modelaron mediante suma de perfiles Lorentzianos.

El proceso se podría resumir en tres principales etapas. La primera corresponde al ajuste, para ambas fases, de los factores de escala, el desplazamiento que presenta el difractograma experimental con respecto a la localización de los picos reportados en literatura y el fondo [14].

En la segunda etapa del refinamiento se ajustaron los parámetros de tamaño de cristal, micro-deformaciones, orientación preferencial, factores de temperatura isotrópicos, de los cuales en los tres primeros fue necesario usar los armónicos esféricos para modelar el efecto de estos parámetros sobre el patrón de difracción, en cuyo caso se monitorearon mediante el modelo de las figuras que representan a cada uno de estos parámetros.

En la tercera etapa se refinaron los parámetros de red asociados a cada fase y al final, paulatinamente, las posiciones atómicas dentro de las estructuras, imponiendo restricciones en las longitudes de los enlaces para los poliedros principales, es decir, las longitudes de los enlaces de Si-O y O-O para los tetraedros y los enlaces de Mg/Al-O y O-O para los octaedros.

En el refinamiento de las estructuras cristalinas por el método de Rietveld la única premisa que se requiere es de proponer un modelo estructural base como punto de partida. En el caso de este trabajo de investigación se usó la cristalografía propuesta por Artioli, G. y Galli, E. (1994) [14], la cual es la que mejor ajusta las posiciones de los picos de difracción con el patrón experimental obtenido en este estudio. Para la fase monoclinica se usó la cristalografía con número de identificación ICSD 75974 y la ICSD 75975 para la ortorrómbica (Tablas 4.1, 4.2 y 4.3), tomándose de aquí los parámetros de red iniciales, las coordenadas atómicas y los factores de temperatura isotrópicos.

#### *4.2.1. Parámetros globales*

Como se mencionó anteriormente en las primeras etapas del refinamiento se ajustó la contribución del fondo, el desplazamiento del patrón de difracción y los factores de escala para cada una de las fases.

Para modelar la contribución debida al fondo fue necesario usar un polinomio de quinto orden de Chebichev. El desplazamiento del patrón experimental con respecto al teórico se observó de  $0.05318 \pm 0.00297^\circ$  en  $2\theta$ , mientras que los valores para los factores de escala obtenidos fueron de  $0.002354$  para la monoclinica y de  $0.001080$  para la ortorrómbica. Estos valores son válidos y exclusivos para la muestra refinada (PTC9803).

#### *4.2.2. Celda unitaria*

La celda unitaria es la unidad mínima en una estructura cristalina la cual se puede definir mediante los parámetros de red (**a**, **b**, **c**,  **$\alpha$** ,  **$\beta$**  y  **$\gamma$** ). A partir de esta

se puede construir un cristal mediante traslación de ésta misma en las tres direcciones.

La palygorskita presenta la mezcla de dos fases cristalinas; una monoclinica que se define mediante los parámetros de red;  $a \neq b \neq c$  y  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  y  $\beta > 90^\circ$ , cuyo grupo espacial es  $C2/m$ , mientras que la fase ortorrómbica se define mediante  $a \neq b \neq c$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  y grupo espacial  $Pbmn$ .

En las primeras etapas de los ajustes entre los patrones observados y los calculados fueron insatisfactorios por lo que fue necesario recurrir al ajuste de los parámetros de red y las posiciones atómicas en cada una de las fases. Al realizar esto se observaron pequeñas variaciones de los parámetros de red de ambas fases; Para las dos fases el parámetro **a** refinado mostro ser mayor en la muestra estudiada que el parámetro reportado por Artioli y Galli, los parámetros **b** y **c** se presentan de menores dimensiones que los reportados en la literatura. El ángulo  $\beta$  que se reporta en la literatura de  $107.38^\circ$  se observa disminuido en los modelos obtenidos en este trabajo a  $107.032^\circ(2)$ . En la tabla 4.1 se presentan los parámetros de red iniciales y refinados para ambas fases.

	Monoclínica inicial	Monoclínica refinada	Ortorrómbica inicial	Ortorrómbica refinada
<b>a</b>	13.274 Å	13.326(2) Å	17.8420 Å	17.93(1) Å
<b>b</b>	17.868 Å	17.832(2) Å	5.2410 Å	5.237(1) Å
<b>c</b>	5.279 Å	5.252(2) Å	12.7630 Å	12.688(4) Å
$\alpha$	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$
$\beta$	$107.38^\circ$	$107.030(2)^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$
$\gamma$	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$

Tabla 4.1. Parámetros de la celda unitaria. Los parámetros obtenidos en este trabajo se etiquetan como Monoclínica refinada y Ortorrómbica refinada, mientras que los parámetros tomados como referencia, de la literatura, como Monoclínica inicial y Ortorrómbica inicial [14].

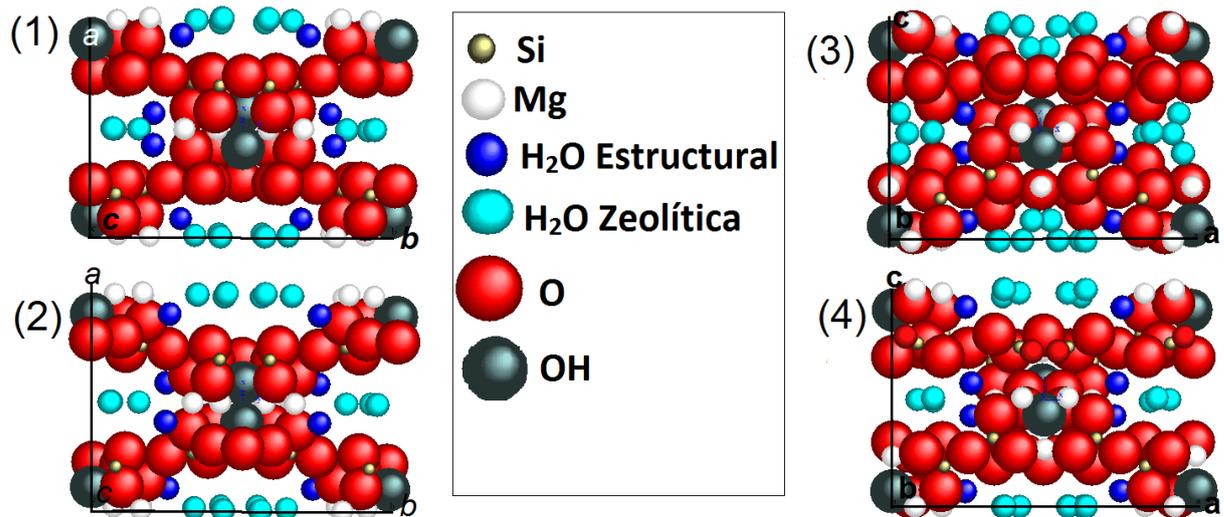


Figura 4.2. Celdas unitarias de ambas fases. Para la fase monoclinica se presenta el plano “ab”, mientras que para la ortorrómbica el plano “ac”. (1) Monoclinica inicial, cristalografía propuesta por Artioli y Gally [14], que sirvió de modelo inicial para el desarrollo de esta investigación. (2) Monoclinica refinada, obtenida en este trabajo de investigación. (3) Ortorrómbica inicial. (4) Ortorrómbica refinada. Se han elegido estos planos de las fases pues desde estos se observan claramente los canales donde se depositan las moléculas de agua zeolítica.

#### 4.2.3. Posiciones atómicas

En las últimas etapas del refinamiento se ajustaron las coordenadas atómicas de ambas fases comenzando por las moléculas de agua zeolítica “ZW” de las cuales solo se tomaron en cuenta los átomos de oxígeno para el estudio ya que los átomos de hidrógeno son transparentes a los rayos X. Estas moléculas de agua se localizan libres dentro de los canales de la arcilla y por esta razón fueron las primeras que se consideraron para el ajuste de su posición. El ajuste mostro ligeros desplazamientos en la dirección “y” para la fase monoclinica, pero en la fase ortorrómbica se aprecia gran movilidad de la molécula ZW3 (se etiquetaron tres tipos de agua zeolítica, esto debido las posiciones que ocupan dentro del canal) en las direcciones “y” y “z” pero sin abandonar los canales.

Después de ajustar el agua zeolítica dentro de los canales se refinaron las moléculas de agua estructural, las cuales están fuertemente ligadas a la estructura de la arcilla, sin observarse variaciones considerables en ambas fases.

En una tercera etapa del ajuste de las posiciones atómicas se refinaron los oxígenos que rodean los cationes de Mg/Al (octaedros) ya que estos son los más cercanos a los canales. Siempre restringiendo las longitudes de los enlaces Mg/Al-O (2.0Å) y las de O-O (2.5Å). Refinados estos oxígenos se procedieron a refinar los oxígenos que rodean a los átomos de Si (tetraedros), también restringiendo las longitudes de los enlaces Si-O (1.6 Å) y de O-O (2.5 Å). En una fase final del refinamiento se ajustaron las posiciones atómicas de los cationes de Mg/Al y los átomos de Si, siempre imponiendo restricciones en las longitudes de los enlaces para ambos poliedros y en ambas fases.

En las Tablas 4.2 y 4.3 se presentan las posiciones atómicas iniciales y las refinadas.

Átomo	Etiqueta	Inicial			Refinado		
		X	y	Z	x	Y	Z
Si	S1	0.197	0.08	0.089	0.194 (1)	0.084 (1)	0.049 (5)
Si	S2	0.215	0.166	0.591	0.226 (1)	0.162 (1)	0.534 (6)
Mg	M2	0	0.084	0.5	0	0.084 (1)	0.5
Al	A2	0	0.084	0.5	0	0.084 (1)	0.5
Mg	M3	0	0.193	0	0	0.167 (1)	0
Al	A3	0	0.193	0	0	0.167 (1)	0
O	OH	0.088	0	0.52	0.076 (3)	0	0.591 (1)
O	O1	0.084	0.093	0.154	0.086 (1)	0.110 (1)	0.152 (1)
O	O2	0.097	0.17	0.634	0.124 (2)	0.16 (2)	0.480 (1)
O	W	0.075	0.296	-0.05	0.064 (2)	0.257 (1)	-0.189 (1)
O	O3	0.242	0	0.023	0.173 (4)	0	-0.234 (1)
O	O4	0.25	0.25	0.5	0.25	0.25	0.5
O	O5	0.252	0.105	0.4	0.289 (2)	0.113 (2)	0.320 (1)
O	O6	0.250	0.127	0.889	0.23 (1)	0.099 (2)	0.561 (1)
O	ZW1	0	0.344	0.5	0	0.346 (2)	0.5
O	ZW2	0	0.427	0	0	0.444 (2)	0

Tabla 4.2. Posiciones atómicas iniciales tomadas de Artioli y Galli [14], y refinadas de la fase monoclinica, expresadas en fracciones de los parámetros de red.

Átomo	Etiqueta	Inicial			Refinado		
		X	y	z	x	Y	Z
Si	S1	0.0913	0.701	0.2669	0.088 (1)	0.713 (2)	0.250 (2)
Si	S2	0.1677	0.178	0.1948	0.166 (1)	0.166 (3)	0.176 (1)
Mg	M2	0.072	0	0	0.086 (4)	0	0
Al	A2	0.072	0	0	0.086 (4)	0	0
Mg	M3	0.173	0.5	0	0.167 (1)	0.5	0
Al	A3	0.173	0.5	0	0.167 (1)	0.5	0
O	OH	0	0.28	0.07	0	0.265 (8)	0.141 (3)
O	O1	0.798	0.712	0.034	0.101 (1)	0.644 (7)	0.0078 (3)
O	O2	0.172	0.128	0.0694	0.145 (2)	0.104 (5)	0.054 (3)
O	W	0.255	0.646	0.89	0.248 (2)	0.622 (3)	0.109 (2)
O	O3	0	0.646	0.262	0	0.618 (8)	0.300 (5)
O	O4	0.25	0.115	0.25	0.25	0.167 (7)	0.25
O	O5	0.1162	0.004	0.73	0.104 (1)	-0.070 (7)	0.733 (4)
O	O6	0.126	0.432	0.233	0.106 (1)	0.357 (6)	0.224 (3)
O	O7	0.347	0.64	0.14	0.342 (1)	0.612 (1)	0.098 (12)
O	ZW1	0.441	0.5	0	0.409 (2)	0.5	0
O	ZW2	0.359	0	0	0.340 (2)	0	0
O	ZW3	0.031	0.257	0.405	0.029 (3)	0.910	0.188 (8)
Mg	M4	0	0.25	0.249	0	0.169 (26)	0.310 (1)
Al	A4	0	0.25	0.249	0	0.169 (26)	0.310 (1)

Tabla 4.3. Posiciones atómicas, iniciales, tomadas de Alriolli y Galli [14], y refinadas en fracciones de los parámetros de red, de la fase ortorrómbica

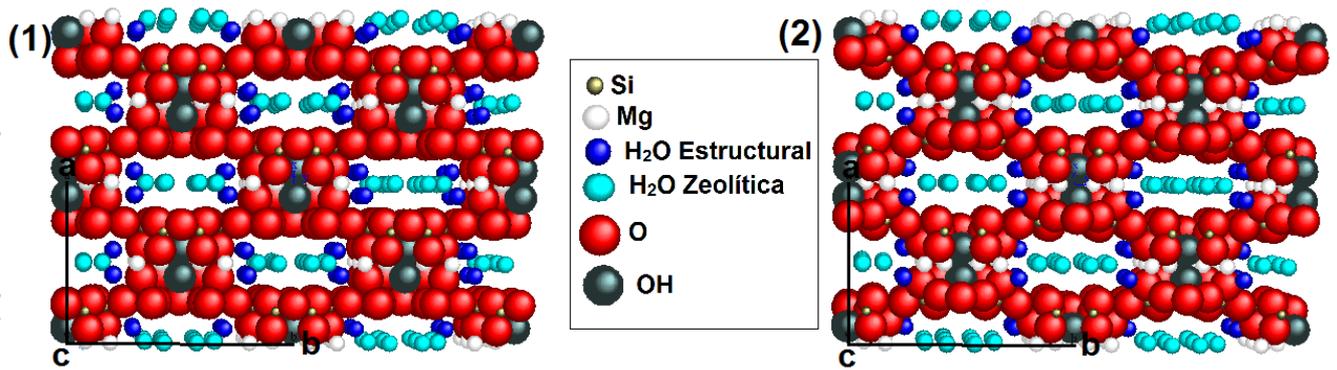


Figura 4.3. Cristal de 2X2 de la fase monoclinica. A lo largo del eje “c”, dirección [001], se forman los canales en donde se alojan las moléculas de agua zeolítica. (1) estructura cristalina inicial. (2) Estructura cristalina a la que se llegó después del refinamiento. Se ha escogido estos planos pues es por donde se aprecian mejor los canales.

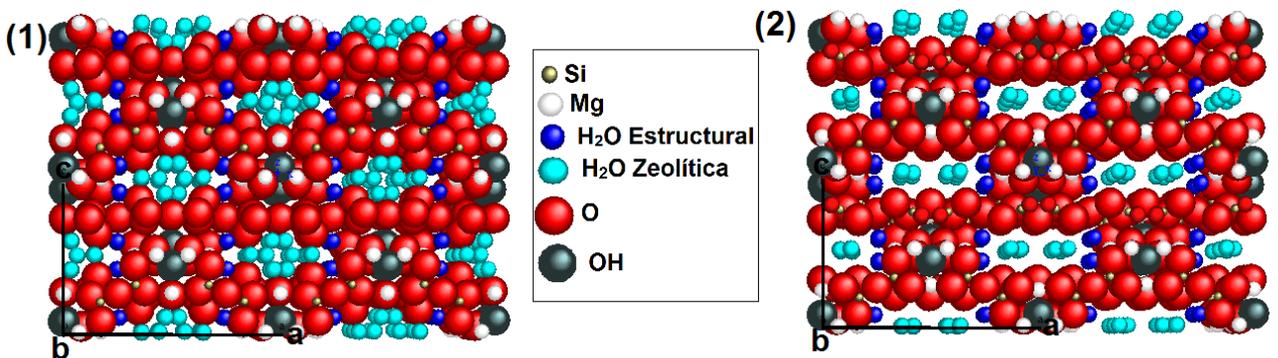


Figura 4.4. Cristal de 2X2 de la fase ortorrómbica. A lo largo del eje “b”, dirección [010], se forman los canales en donde se alojan las moléculas de agua zeolítica. (1) estructura cristalina inicial. (2) Estructura cristalina a la que se llegó después del refinamiento. La el plano c-a es donde se aprecian los canales.

#### 4.2.4. Microestructura.

##### Tamaño de cristal

El ensanchamiento de los picos de difracción está relacionado con el tamaño de los cristales el cual se logra modelar en el refinamiento. En el presente trabajo se obtuvo el tamaño promedio de cristal con el apoyo de los armónicos esféricos para modelar la anisotropía en la morfología de los cristales, es decir cuando los cristales no tienen las mismas dimensiones en todas las direcciones de la estructura.

La fase monoclinica sólo fue necesario usar los dos primeros armónicos esféricos ( $y_{20}$ ,  $y_{22p}$ ), observándose un tamaño promedio de cristal de  $14.6(5)$  nm. Para tal caso se usaron también los coeficientes de los armónicos esféricos asociados al grupo espacial que describe la simetría de la fase para obtener la imagen del tamaño promedio del cristal en la cual se muestra la distribución anisotrópica del tamaño favoreciendo el crecimiento de este sobre el plano xz. (Figura 4.5)

Para el caso de la fase ortorrómbica el cálculo del tamaño promedio de cristal empleando los armónicos esféricos ( $y_{20}$ ,  $y_{22p}$ ). Para esta fase se obtuvo un tamaño promedio del cristal de  $16.1(7)nm$  y una distribución isotrópica del tamaño del cristal (Figura 4.5).

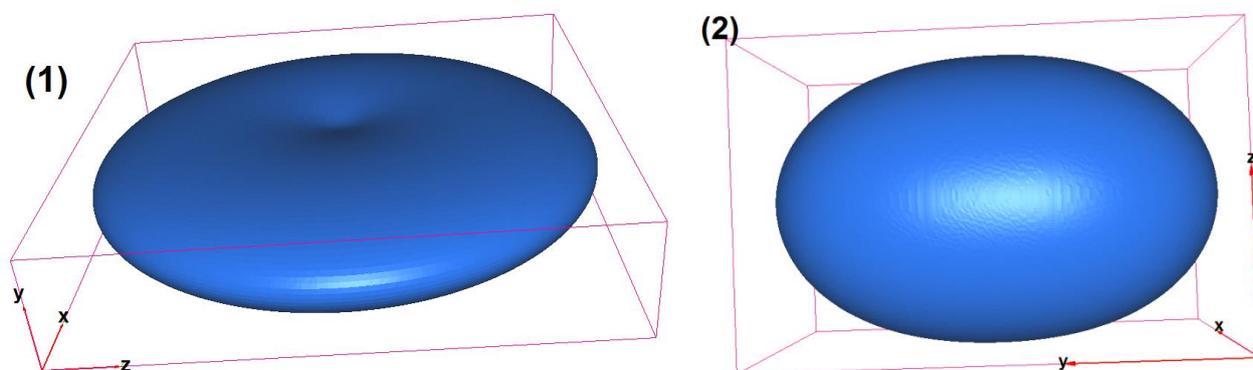


Figura 4.5. Modelo de la distribución del tamaño promedio del cristal. (1) Fase monoclinica; los cristales de esta fase presentan anisotropía en la distribución del tamaño promedio, muestran crecimiento preferencial sobre el plano “xz”. (2) Fase ortorrómbica; los cristales de esta fase presentan, también, anisotropía del tamaño promedio del cristal. Esto posiblemente se justifica por la morfología fibrosa de la arcilla.

### Micro-deformación

Otro de los factores que influyen en el ensanchamiento de los picos de difracción es la micro-deformación de los cristales. Para el caso de la palygorskita no se observaron tales deformaciones en los cristales y al momento de refinar este aspecto de la estructura no fue necesario usar los armónicos esféricos.

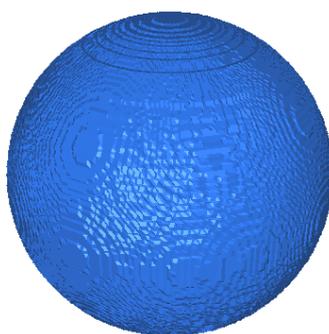


Figura 4.6. Modelo de la micro-deformación. No se observan deformaciones en los cristales de la arcilla por lo que el modelo se presenta como una esfera, es decir, se tiene un modelo isotrópico para la micro-deformación.

### Orientación preferencial

Cuando la morfología de los cristales no es isotrópica, como es el caso de esta arcilla, al colocarla dentro del porta-muestras los cristales se orienten preferencialmente hacia ciertas direcciones y no se acomodan aleatoriamente como sucedería en el caso isotrópico.

Esta orientación preferencial se puede modelar dándole diferentes valores de escala a cada pico. En este estudio se modeló la clara orientación preferencial debido a la naturaleza fibrosa (Ver Figura 4.7), obtenida con microscopía electrónica) de la arcilla haciendo uso nuevamente de los armónicos esféricos. Para el caso de la fase monoclinica se requirió el empleo de 5 coeficientes ( $y_{20}$ ,  $y_{22p}$ ,  $y_{22m}$ ,  $y_{40}$ ,  $y_{42p}$ ), donde se aprecia la distribución preferencial de los cristales sobre el plano. Para la fase ortorrómbica se requirió el empleo de 9 coeficientes ( $y_{20}$ ,  $y_{22p}$ ,  $y_{40}$ ,  $y_{42p}$ ,  $y_{44p}$ ,  $y_{60}$ ,  $y_{62p}$ ,  $y_{64p}$ ,  $y_{66p}$ ) que se refleja la fuerte orientación preferencial (Figura 4.8).

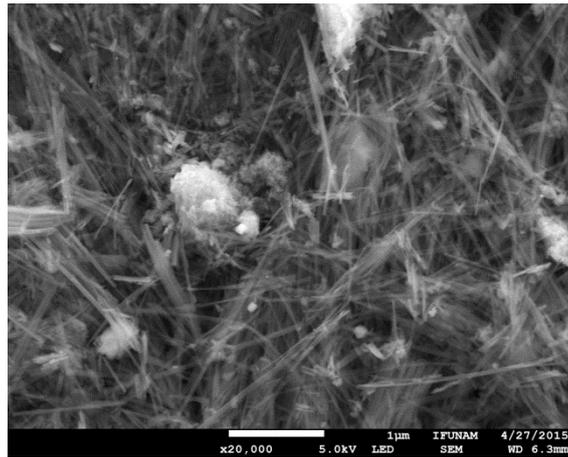


Figura 4.7. Micrografía, a 20,000 aumentos, de la arcilla . En esta imagen se aprecia la morfología fibrosa de la palygorslita.

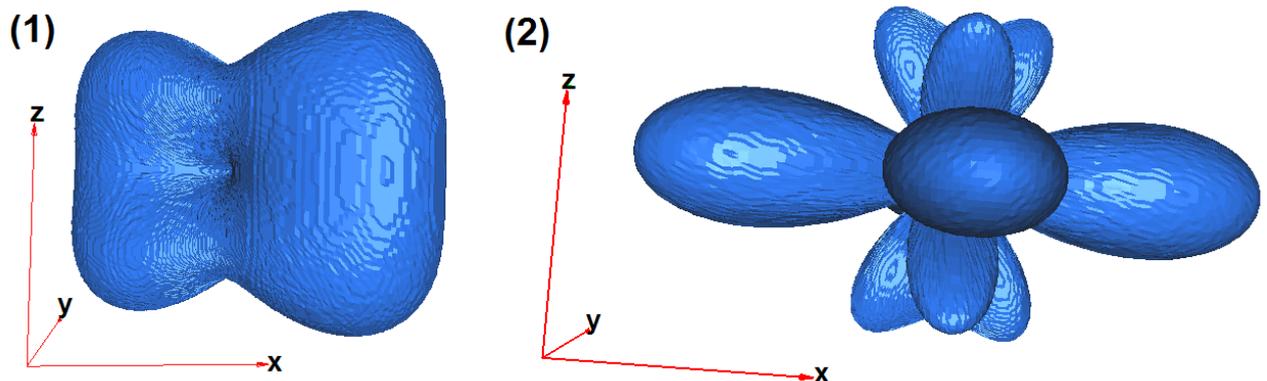


Figura 4.8. Modelo de la orientación preferencial para ambas fases. (1) Fase monoclinica los cristales se orientan preferentemente en el plano que corta a los ejes  $x$  y  $y$  es paralelo al eje  $z$ . (2) Fase ortorrómbica. Los cristales fuerte orientación sobre el eje  $z$ .

### Volumen, densidad y concentración de las fases

Durante el refinamiento se obtuvieron parámetros adicionales útiles para la descripción de la estructura cristalina; tales datos son el volumen, la densidad y la masa, los cuales están íntimamente ligados a cada fase presente.

Para la fase monoclinica se obtuvieron los valores de volumen de  $1192.8(8)nm^3$ , una masa de  $1610.854 \times 10^{-21}gr$ , concentración de la fase de  $67.924 \pm 1.384gr$  y densidad de  $2.242(2)gr/cm^3$ .

Para la fase ortorrómbica se obtuvo un volumen de  $1188.6(7)nm^3$ , masa de  $1664.174 \times 10^{-21}gr$ , concentración de la fase de  $32.076 \pm 1.384gr$  y densidad de  $2.324(1)gr/cm^3$ .

#### 4.2.5. Estructura cristalina

La arcilla Toximue es básicamente la mezcla de dos polimorfos; uno monoclinico con concentración de 69.76%, grupo espacial  $C2/m$  y parámetros de celda unitaria  $a = 13.326(2)\text{Å}$ ,  $b = 17.832(2)$ ,  $c = 5.252\text{Å}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 107.030(2)^\circ$ , mientras que el otro es ortorrómbico (30.24%) con grupo espacial  $Pbmn$  y parámetros de celda  $a = 17.930(1)\text{Å}$ ,  $b = 5.237(1)\text{Å}$ ,  $c = 12.688(1)\text{Å}$   $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ .

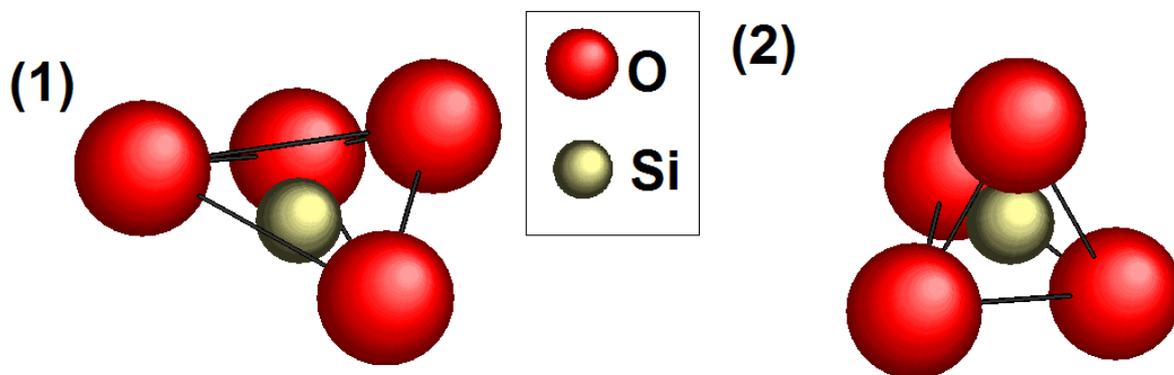
Ambos polimorfos muestran la repetición de capas discontinuas de octaedros entre dos capas continuas de tetraedros, caracterizadas por el regular cambio de orientación de los ápices tetraédricos de  $SiO_4$ . Debido a la interrupción de la cadena octaédrica se favorece la formación de canales donde se depositan moléculas de agua libres "agua zeolítica". Los cationes de Mg/Al completan su coordinación con moléculas de agua estructural (fuertemente ligadas a la estructura) y moléculas de OH.

**Fase monoclinica:** A pesar de que después del refinamiento se observa mayor desorden en los átomos, se conservan los poliedros y la estructura básica de esta fase: la capa continua de tetraedros, las cadenas discontinuas de octaedros y los canales alojando dentro de ellos a las moléculas de agua zeolítica.

En este modelo se presentan dos tipos de tetraedros (tipo S1 y S2) (Figura 4.9) claramente deformados debido al ajuste de las coordenadas atómicas. Los tetraedros tipo S2 presentan distancias interatómicas de Si-O entre  $1.59$  y  $1.62\text{Å}$ , y de O-O entre  $1.72$  y  $3.07\text{Å}$ , valores del ángulo  $\tau$  (se mide entre un oxígeno apical, el catión de Si y un oxígeno basal,  $O_{\text{basal}}-Si-O_{\text{apical}}$ ) de  $70^\circ \leq \tau \leq 149^\circ$ , de esta manera incrementando la dimensión lateral del tetraedro. En la literatura se reporta un  $\tau$  ideal de  $109.47^\circ$  [3]. Para cada una de las caras, conformadas por triángulos donde sus vértices son átomos de oxígeno, se observan ángulos  $\mu$ , formado por tres oxígenos pertenecientes a alguna de las caras del tetraedro, que van desde  $36$  hasta  $99^\circ$ , es decir,  $36^\circ \leq \mu \leq 99^\circ$ .

Por otro lado, en los tetraedros tipo S1 se observan distancias Si-O de  $1.61\text{Å} \leq Si - O \leq 1.65\text{Å}$  y de O-O entre  $1.98$  hasta  $3.07\text{Å}$ , mientras que el ángulo  $\tau$  se observa  $74.94^\circ \leq \tau \leq 139.55^\circ$ . Para cada una de las caras que forman el tetraedro se calcularon ángulos  $\mu$  que varían desde  $41.15^\circ$  hasta  $91.9^\circ$ , es decir

$41.15^\circ \leq \mu \leq 91.9^\circ$ . Dentro de las capas tetraédricas los ápices de dichos poliedros presentan inversiones de orientación periódicas, cada cuatro poliedros, dichos ápices se coordinan con los cationes de Mg/Al para formar las cadenas de octaedros.



**Figura 4.9. Tetraedros, deformados, de la fase monoclinica debido al ajuste de las posiciones atómicas. (1) Tetraedro tipo S2 con distancias interatómicas de  $1.59\text{\AA} \leq Si - O \leq 1.62\text{\AA}$  y  $1.72\text{\AA} \leq O - O \leq 3.07\text{\AA}$ . (2) Tetraedro tipo S1 presentando distancias de  $1.61\text{\AA} \leq Si - O \leq 1.65\text{\AA}$  y  $1.98\text{\AA} \leq Si - O \leq 3.07\text{\AA}$ .**

En los octaedros se forman ángulos importantes que vale la pena revisar. Uno es el ángulo  $\psi$  (ideal= $54.73^\circ$ ) [2, 45, 48] el cual se define como el ángulo entre la vertical (espesor del octaedro) y la diagonal de del cuerpo de este; y el ángulo  $\mu$  que se define como el ángulo formado en cualquiera de las caras del octaedro, por tres los oxígenos, hidroxilos o moléculas de agua estructural que se ubican en los vértices de las caras triangulares.

Las cadenas octaédricas en esta fase están formadas también por dos tipos de octaedros (M2 y M3) (Figura 4.10). Los octaedros tipo M2 localizados en el interior de la cadena, formados por dos hidroxilos y cuatro oxígenos. En ellos se observan longitudes de los enlaces de  $1.78\text{\AA} \leq Mg/Al - O/OH \geq 2.71\text{\AA}$  y de  $2.413\text{\AA} \leq O/OH - O/OH \geq 3.18\text{\AA}$ , el ángulo  $\psi$  para este poliedro tipo M2 se calculó de  $62.08^\circ$ , mientras que los ángulos  $\mu$  varían entre  $42.2^\circ \leq \mu \leq 84.55^\circ$  dependiendo la cara triangular que se observe.

Los octaedros tipo M3 localizados en el exterior de la cadena octaédrica y formando las paredes de loa canales, están constituidos por cuatro oxígenos y dos moléculas de agua estructural. Las dimensiones de los enlaces se calcularon de  $2.85\text{\AA} \leq Mg/Al - O/W \geq 3.08\text{\AA}$ , los enlaces entre oxígenos o moléculas de agua de  $2.57\text{\AA} \leq O/W - O/W \geq 3.18\text{\AA}$ , el ángulo  $\psi$  para este poliedro tipo M3 se calculó de  $78.14^\circ$ , mientras que los ángulos  $\mu$  varían de  $28.37^\circ \leq \mu \leq 95.2^\circ$ .

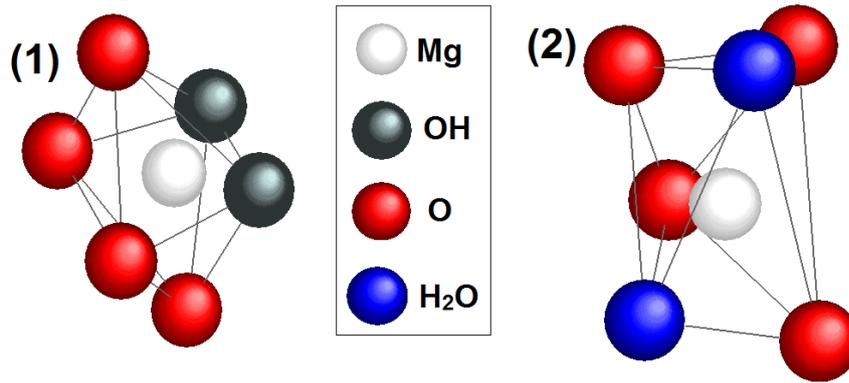


Figura 4.10. Octaedros, deformes, de la fase monoclinica debido al ajuste de las posiciones atómicas. (1) Octaedro tipo M2, formado por un átomo de Mg, rodeado de 4 oxígenos y dos moléculas de OH. (2) Octaedro tipo M3, formado por un átomo de Mg y coordinado con cuatro átomos de oxígeno y dos moléculas de agua estructural.

En promedio, cuatro de los cinco cationes de Mg son ocupados, dejando la posición M1 vacía, en el centro de la cadena. En la literatura se sugiere el carácter dioctaédrico del mineral, en donde la mayoría de los cationes octaédricos son Al [2, 45, 48], sin embargo en el presente estudio se observa fuerte presencia cationes de Mg lo que sugiere que el mineral con carácter ditrioctaédrico con una proporción de 66.9% de Mg y 33.1% de átomos de Al, presentando un arreglo estrecho entre cationes y oxígenos.

La discontinuidad de la capa octaédrica mencionada anteriormente favorece la formación de canales que se extienden infinitamente a lo largo del eje **c** (dirección [001]) en la fase monoclinica y a lo largo de eje **b** (dirección [010]) en la fase ortorrómbica, y a lo largo de las fibras de la arcilla. En el presente estudio se calcularon las dimensiones transversales de los canales, vistos desde el plano (001) y (010) de la fase monoclinica y ortorrómbica, respectivamente, tomando para el ancho del canal la distancia entre moléculas de agua estructural y para el alto la distancia entre los oxígenos O3 dando como resultado canales de 6.6Å por 8.76Å.

Dentro de los canales se alojan moléculas de agua, (18 moléculas por celda unitaria monoclinica) [2, 9, 10] que pueden ser fácilmente expulsadas con tratamiento térmico, facilitando el acceso de otras moléculas en los canales.

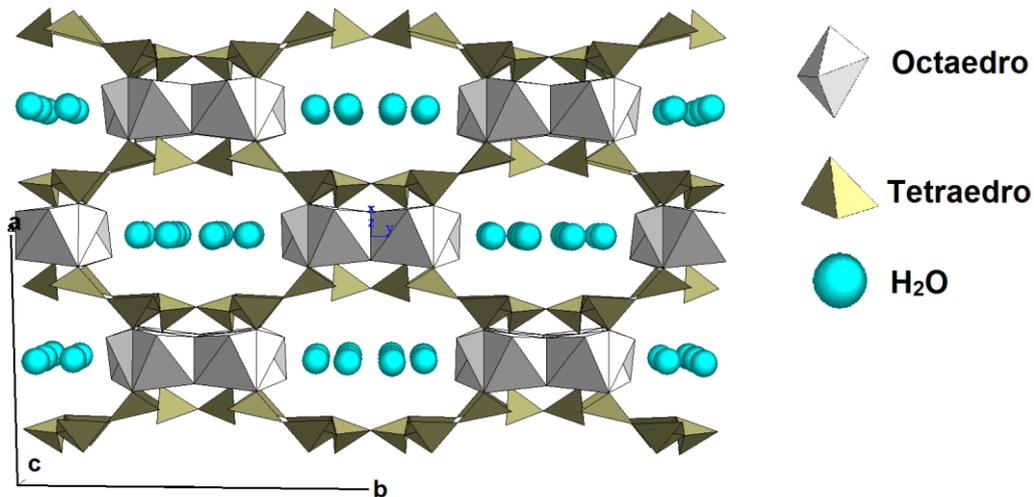


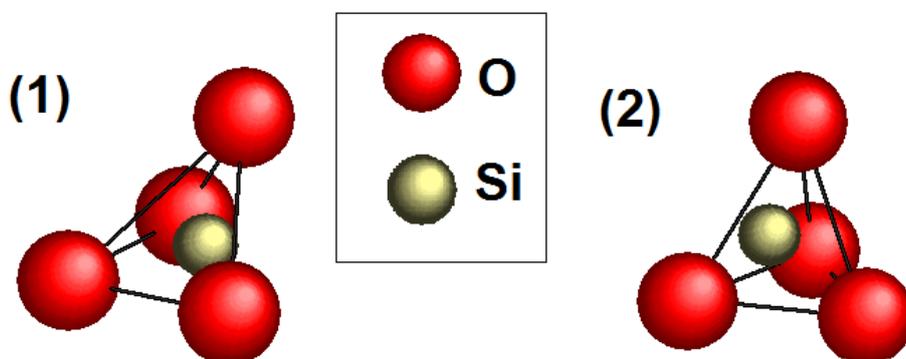
Figura 4.11. Estructura cristalina (de  $2 \times 2 \times 2$ ) de la fase monoclinica vista a través del plano (001). En esta imagen se logra apreciar que la palygorskita es un filosilicato del tipo 2:1, una tira octaédrica discontinua entre dos capas continuas de tetraedros. A lo largo de la dirección [001] se forman canales infinitos donde se alojan las moléculas de agua zeolítica.

**Fase ortorrómbica:** Como se ha mencionado, en la fase final del refinamiento se ajustaron las coordenadas atómicas en cada una de las fases, siempre monitoreando la deformación de los poliedros que componen la estructura de este mineral, observándose que aumentaba el grado de desorden con respecto a la estructura ideal propuesta por Artioli y Galli [14]. Al ajustar dichas posiciones se aprecia mayor deformación de los poliedros (tetraedros y octaedros) que conforman esta estructura, sin embargo la estructura básica se conserva, es decir, la formación 2:1 de capas tetraédricas y octaédricas, así como la presencia de canales y la ocupación dentro de estos por moléculas de agua zeolítica.

Como en la fase monoclinica, en esta fase también se presenta la formación de dos tipos de tetraedros (tipo S1 y S2), pero se forman tres tipos de octaedros (M2, M3, M4) y como en la fase monoclinica aquí también se considera vacía la posición M1 de los cationes octaédricos. Finalmente de igual manera se describen a partir de las dimensiones y los ángulos principales que los conforman.

**Capa tetraédrica:** Los tetraedros S2 formados por un átomo de Si rodeado de 4 de oxígenos, en donde los enlaces interatómicos se calcularon, para los enlaces Si-O, de  $1.53 \text{ \AA} \leq Si - O \leq 1.72 \text{ \AA}$ , mientras que los enlaces O-O de  $2.031 \text{ \AA} \leq O - O \leq 2.935 \text{ \AA}$ , construyéndose tetraedros ligeramente deformados. Considerando que el tetraedro ideal está formado por cuatro triángulos equiláteros, los tetraedros S2 presentan ángulos  $\mu$  en los vértices de las caras que varían de  $44.10^\circ \leq \mu \leq 74.41^\circ$  y el ángulo central  $\tau$  (O-Si-O) de  $77.55^\circ \leq \tau \leq 128^\circ$ . Por otro lado los tetraedros S1 presentan mayor deformación aparentando ser comprimidos en los ápices, de esta forma mostrando longitudes para los enlaces Si-O de  $1.69 \text{ \AA} \leq Si - O \leq 1.77 \text{ \AA}$  y enlaces O-O de

$2.16\text{\AA} \leq O - O \leq 2.95\text{\AA}$ , el ángulo  $\tau$  entre  $78.9^\circ \leq \tau \leq 173.6^\circ$ , mientras que en las caras se calcularon ángulos  $\mu$  de  $425.75 \leq \mu \leq 90.5^\circ$ . En la figura 4.12 se esquematizan los dos tipos de tetraedros formados en esta fase cristalográfica.



**Figura 4.12. Tetraedros, deformados, de la fase ortorrómbica debido al ajuste de las posiciones atómicas. (1) Tetraedro tipo S1 con distancias interatómicas de  $1.69\text{\AA} \leq Si - O \leq 1.77\text{\AA}$  y  $1.72\text{\AA} \leq O - O \leq 3.07\text{\AA}$ . (2) Tetraedro tipo S2 presentando distancias de  $1.53\text{\AA} \leq Si - O \leq 1.72\text{\AA}$  y  $2.16\text{\AA} \leq O - O \leq 2.95\text{\AA}$ .**

**Capa octaédrica:** Formada por dos tipo de octaedros (M2 y M3) y un tercer sitio ocupado por Mg/Al (M4) en el cual no es posible formar el poliedro. Los octaedros M3 localizados en el exterior de las cadenas octaédricas, son los localizados las paredes de los canales, formados por cuatro oxígenos y dos moléculas de agua estructural.

Estos octaedros M3 presentan ángulos principales  $\psi$ , formado entre la diagonal del poliedro y la recta localizada al ancho del octaedro, de  $\psi=78.25^\circ$ . La formación estrecha se observa al definir sus dimensiones. Los enlaces Mg/Al-O/W calculados varían entre  $1.964\text{\AA} \leq Mg/Al - O/W \leq 1.97\text{\AA}$ , mientras que los enlaces O/W-O/W variaron entre  $2.02\text{\AA} \leq O/W - O/W \leq 2.88\text{\AA}$ . Finalmente los ángulos  $\mu$ , definidos por los oxígenos o moléculas de agua localizados en los vértices del octaedro, variaron entre  $40.38^\circ \leq O/W - O/W \leq 100.88^\circ$ . Estas dimensiones estrechas y ángulos dispares se reflejan en la deformación del poliedro (Figura 4.13).

Para los octaedros M2 sucede el caso contrario, se observan extendidos y los ápices se han rotado sobre la dirección **c** al grado de aparentar estar verticales dentro de la estructura (Figura 4.13). Formados por dos hidroxilos y cuatro oxígenos, estos poliedros se localizan en la parte central de las cadenas. Para el caso de este poliedro el ángulo  $\psi$  se observa de  $99.49^\circ$ , los enlaces Mg/Al-O/OH varían entre  $2.006\text{\AA} \leq Mg/Al - O/OH \leq 2.814\text{\AA}$ , de  $2.52\text{\AA} \leq O/OH - O/OH \leq 3.16\text{\AA}$  para los enlaces O/OH-O/OH. En cada una de las caras de este octaedros se describen los ángulos  $\mu$  que varían de  $44.14^\circ \leq \mu \leq 98.9^\circ$ .

Un tercer átomo de Mg/Al (M4) está presente en esta fase, localizados en la parte superior e inferior de las cadenas octaédrica. Para el caso de M4 no se formaron octaedros debido a las posiciones de los oxígenos con los que se coordina, el hecho de que no se construyan octaedros con este catión no significa que esté libre, de hecho, M4 se coordina con dos átomos O7, dos O6 de oxígeno y termina su coordinación con dos hidroxilos.

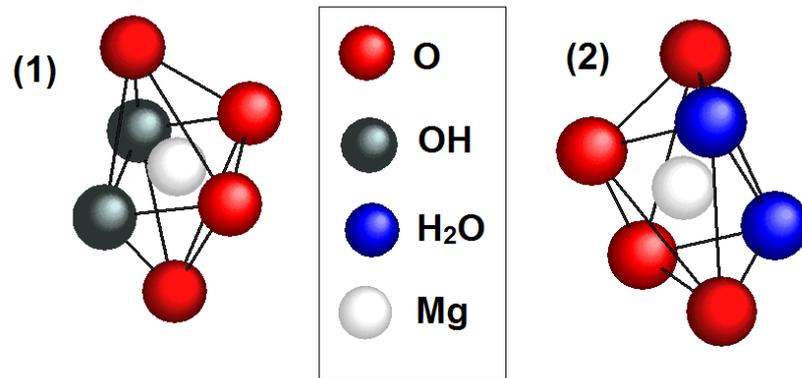


Figura 4.13. Octaedros, deformados, de la fase monoclinica debido al ajuste de las posiciones atómicas. (1) Octaedro tipo M2, formado por un átomo de Mg y rodeado por 4 oxígenos y dos moléculas de OH. Este poliedro se localiza en el interior de las tiras discontinuas octaédricas. (2) Octaedro tipo M3, formado por un átomo de Mg y coordinado con cuatro átomos de oxígeno y dos moléculas de agua estructural.

Como en el caso de la fase ortorrómbica la formación de canales es favorecida por la discontinuidad de cadenas octaédricas entre dos capas continuas de tetraedros. Alojado dentro de estos canales se encuentran tres tipos de moléculas de agua zeolítica (ZW1, ZW2, ZW3), seis moléculas por canal y por celda unitaria. Los canales se extienden, a lo largo de la dirección **b**, es decir la dirección [010], presentando dimensiones transversales (en el plano (010)) de 5.40Å de alto, sobre la dirección [001], de 9.26Å de ancho, dirección [100] e infinitamente sobre la dirección [010], los canales se extienden a lo largo de las fibras,

morfología principal de este mineral

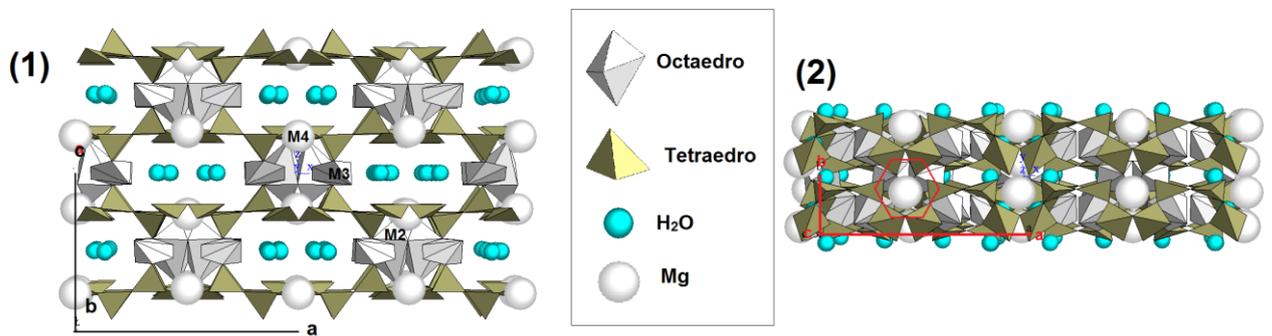


Figura 4.14. Estructura cristalina (de 2x2x2) de la fase ortorrómbica. (1) Vista desde el plano (010) donde se aprecian los canales que corren a lo largo del eje "b", los átomos Mg localizados en el sitio M4 en donde no fue posible formar los poliedros, los sitios M3 (coordinados con moléculas de agua estructural) localizados en las paredes de los canales y los sitios M2 (coordinados con OH) localizados en el interior de las tiras octaédricas. (2) Vista del plano (001) donde se observan los sitios M4 debajo del hueco formado por la estrella de seis tetraedros de las capas tetraédricas.

#### 4.2.6 Difractograma de la palygorskita

Se colectaron varios patrones de difracción con un número suficiente de reflexiones,  $hkl$ , que hacen más fácil la identificación. Usando la difracción de rayos-x de polvos convencional para analizar las muestras, y el refinamiento por el método de Rietveld para elucidar las características estructurales de la arcilla partiendo de modelos propuestos.

En la figura 4.15 se muestra la traza del difractograma de la arcilla Toximue, proveniente de Tepakán, Campeche, medido desde  $5^\circ$  hasta  $110^\circ$  en  $2\theta$ , y las reflexiones principales de la arcilla.

La palygorskita sin tratar presenta fuertes reflexiones en  $d=10.3704$ ,  $6.37254$ ,  $5.3885$ ,  $4.45956$ ,  $4.25828$ ,  $4.12565$ ,  $3.65374\text{\AA}$ , superposición de picos en las zonas  $3.24713\text{\AA} \leq d \leq 3.09226\text{\AA}$ ,  $2.61261\text{\AA} \leq d \leq 2.47029\text{\AA}$  y  $2.13628\text{\AA} \leq d \leq 2.09907$ .

De estas reflexiones las ubicadas en  $d=10.3704$ ,  $4.45956$ ,  $4.12565\text{\AA}$  son ajustadas mayoritariamente por la fase monoclinica, mientras que la fase en ortorrómbica sobresalen las reflexiones  $d=4.25828\text{\AA}$  y la zona de  $3.24713\text{\AA} \leq d \leq 3.09226\text{\AA}$ .

En los anexos, tabla A1, se presenta una lista completa de los planos de difracción  $hkl$ ,  $d$  y el ángulo  $2\theta$  principales pertenecientes a cada fase. Los trabajos de Frini-Srasra y Srasra E. [21], de Artioli y Galli [14], de Christ y Hataway [20], y de Chilsom [13] presentan reflexiones muy similares a las reportadas en este trabajo, sin embargo se observan diferencias significativas en los modelos estructurales con, los propuestos es la literatura.

A pesar de la calidad del difractograma y la precisión del refinamiento, el ajuste entre los patrones observado y calculado no es completamente satisfactorio. Esto podría deberse al desorden aparente de la estructura. Sin embargo, al final del refinamiento se lograron obtener valores aceptables para los criterios de confiabilidad del refinamiento,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $R_B$  y  $\chi^2$ ; residuo del patrón pesado, residuo del valor esperado, residuo de Bragg y ajuste de bondad, respectivamente. Estos criterios que indican la confiabilidad del refinamiento convergen a los siguientes valores:  $R_{wp}=6.835$ ,  $R_{exp}=5.976$ ,  $R_{B(m)}=1.39089219$  para la fase monoclinica y  $R_{B(o)}= 1.31319075$  para la ortorrómbica y  $\chi^2= 1.218$ .

Los valores de los residuos son útiles para la evaluación del refinamiento especialmente en el caso de pequeños mejoramientos en el modelo, pero no debe sobreestimarse. Constituyen una guía al momento de decidir si un ajuste es satisfactorio o no, pero en ningún caso debe sustituir al juicio crítico de una persona familiarizada con ese tipo de ajustes. Los criterios más importantes para juzgar la calidad de un refinamiento son:

- a) El ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón experimental. Para ello se debe incluir la gráfica con las intensidades calculadas, observadas u la curva de diferencia.
- b) No perder de vista el sentido físico de los datos en el refinamiento.
- c) La estructura cristalina debe ser consistente con los resultados de otras técnicas de caracterización.

Los perfiles finales, observados, calculados y diferencia se muestran en la figura 4.15.

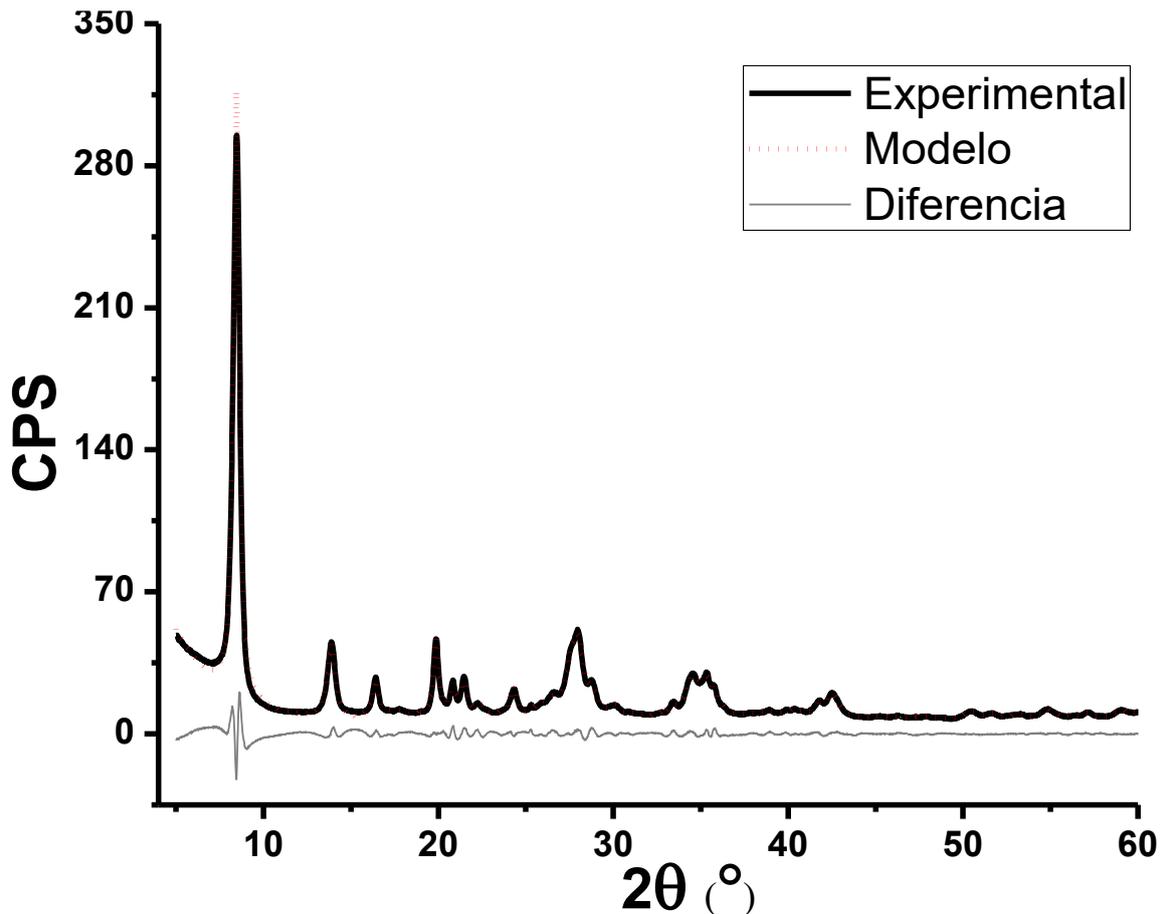


Figura 4.15. Modelo de la palygorskita obtenido mediante el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld. La línea negra corresponde al patrón experimental, la roja, discontinua, al modelo y la gris a la diferencia. Los refinamientos de la palygorskita resultaron ser un desafío debido a que las dos fases son estructuras similares y presentan superposición de demasiados picos en el difractograma. Para el modelo de la arcilla a temperatura ambiente se obtuvo un residuo,  $R_{wp}=6.83$ .

#### 4.3. Tratamiento térmico

La motivación de someter a tratamiento térmico a la arcilla es porque el calentamiento de los ingredientes, palygorskita e índigo, son un factor importante durante la elaboración del Azul Maya.

Recientemente se han hecho diversos estudios donde se somete la arcilla a tratamiento térmico controlado con la intención de conocer que cambios sufre en el proceso, sin embargo las condiciones exactas bajo las cuales la estructura de la palygorskita cambia durante el calentamiento están todavía en disputa. Respecto a esto, los estudios térmicos de diversas investigaciones, VanScoyoc et. al. (1979); Post, Jeffery et. al. (2008); Frini-Srasra (2008), develan que la temperatura exacta a la cual la palygorskita pierde las moléculas de agua e hidroxilos depende de las condiciones ambientales bajo las cuales se calentó la muestra.

En el presente trabajo de investigación las muestras de arcilla se sometieron a tres tratamientos térmicos independientes: un tratamiento se realizó al vacío y en horno horizontal, el segundo a presión atmosférica en horno horizontal y el tercero se llevó a cabo en la cámara de temperatura del difractómetro, en donde la toma de patrones de difracción se realizó *in situ* (a tiempo real). En los tres procesos las muestras se calentaron a temperatura ambiente, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 y 800°C. La elección de estas temperaturas no es arbitraria, de hecho a estas temperaturas se aprecian mejor los cambios en los difractogramas.

- a) **Calentamiento al vacío:** se realizó en un horno cilíndrico, en posición horizontal, usando un tubo de cuarzo para poder realizar el vacío (11.4 mbar). Se empleó una rampa de incremento de la temperatura de aproximadamente 50°C/hr, sometiendo la muestra a temperaturas desde la ambiente hasta los 800°C, manteniendo la muestra a la temperatura deseada durante dos horas, concluido ese tiempo, se colectó el patrón de difracción en el difractómetro D8-Advance bajo las condiciones descritas en la sección 3.1, página 28.
- b) **Calentamiento a presión atmosférica y en aire:** igualmente se realizaron en horno cilíndrico horizontal. Las muestras se sometieron a temperaturas desde el ambiente hasta 800°C en intervalos de 100°C, con una rampa de temperatura aproximadamente de 50°C/hr y dejando la muestra en la temperatura deseada durante 2 horas, concluido ese tiempo se colectó el patrón de difracción en el difractómetro D8-Advance bajo las condiciones descritas en la sección 3.1, página 29.
- c) **Calentamiento *in-situ*:** Se llevó a cabo en el difractómetro Bruker D8-Discover en la configuración "Cámara de temperatura HTK1200". La muestra se sometió a vacío (11.5 mbar). A diferencia del proceso anteriormente descrito, en este tratamiento no fue posible cambiar la

muestra después de cada calentamiento, es decir, la misma muestra se llevó desde la temperatura ambiente hasta 500°C en intervalos de 100°C, con una rampa de temperatura de 50°C/hr. La colecta de los patrones de difracción se hicieron *in-situ* durante 2 horas a la temperatura deseada bajo las condiciones descritas en la sección 3.1, página 30.

Los patrones de difracción que se escogieron para este estudio fueron los realizados en el horno horizontal, al vacío, ya que en estos se aprecian mejor los cambios estructurales de la arcilla.

El agua, dentro de la estructura de la palygorskita se localiza en cuatro diferentes posiciones: agua higroscópica (moléculas de agua absorbida que se localizan en la superficie), agua zeolítica (localizada dentro de los canales pero es débilmente ligada a la estructura), agua estructural (ésta fuertemente ligada a la estructura y terminan la coordinación de las cadenas octaédricas) y los grupos hidroxilos (OH localizados en el centro de las cadenas octaédricas, forman parte esencial de la estructura de la arcilla).

La deshidratación de la arcilla ha sido estudiada en diversas investigaciones donde la exponen en tres fases: a) llamada de bajas temperaturas, con temperaturas menores a 75°C (Cases, J. et. al. 1991), menores a 200°C (VanScoyoc et. al. 1979), menores a 180°C (Frini-Srasra et. al. 2008) y menores a 150°C (Post, Jeffrey et. al. 2008), donde las moléculas de agua zeolítica son expulsadas de la estructura. b) Región central, entre 75 Y 150°C (Cases et. al. 1991), entre 200 y 400°C (VanScoyoc et. al. 1979), entre 150 y 300°C (Post, Jeffrey et. al. 2008), y menores a los 350°C (Frini-Srasra et. al. 2008), que coincide con la expulsión de las moléculas de agua coordinada y el posible cizallamiento de la estructura. c) La tercera etapa es conocida como la zona de altas temperaturas con temperaturas mayores a los 370°C (Cases, J. et. al. 1991), mayores 400°C (VanScoyoc et. al. 1979), superiores a 350°C (Post, Jeffrey et. al. 2008), y superiores a los 450°C (Frini-Srasra et. al. 2008), donde se presenta la deshidroxilización, el colapso de los canales y la aparición de las fases clinoenstatita, cristobalita y  $\beta$ -cuarzo [4]. Por otro lado, VanScoyoc (1979) propone una estructura de la arcilla a la que nombra "Palygorskita deshidratada" y sugiere la cristalografía para ésta.

Para este estudio se comparó el refinamiento a temperatura ambiente con el modelo de Bradley (1940), el parametrizado con Chilsom et. al. (1992) y con los recientes trabajos de Chiari et. al. (2003) y Giustetto y Chiari et. al. (2004) con los que concuerda. Sin embargo, a temperaturas mayores los resultados que se presentan muestran diferencias significativas con respecto a los estudios expuestos en la literatura.

Los difractogramas permanecen sin alterarse desde la temperatura ambiente hasta los 200°C, donde las intensidades de los picos aumentan ligeramente a

los 100°C y comienzan a decrecer a partir de esta temperatura, los parámetros de red no varían considerablemente y las concentraciones de fases permanecen alrededor de 70% para la monoclinica y 30% para la ortorrómbica. Para estas temperaturas se usó el modelo obtenido a temperatura ambiente, el cual ajusta satisfactoriamente para las muestras calentadas a 100y 200°C. Por otro lado existe una transición entre los 200°C y 300°C en donde se presentan los cambios interesantes y permaneciendo así hasta los 700°C. Finalmente hay una transición de fase en la palygorskita que ocurre después de los 700°C, corresponde a la destrucción de la estructura y la aparición de una fase amorfa de la arcilla (Figura 4.16).

A continuación, se exponen, como primera aproximación, los cambios estructurales que sufre esta arcilla durante el tratamiento térmico. La presentación de estos resultados, basándose en los cambios observados en el estudio de difracción de rayos-X, se divide en dos etapas. En la primera se expone la estructura de la arcilla desde la temperatura ambiente hasta los 200°C y la segunda etapa corresponde a los cambios observados en la transición de 200°C a 300°C y hasta los 700°C.

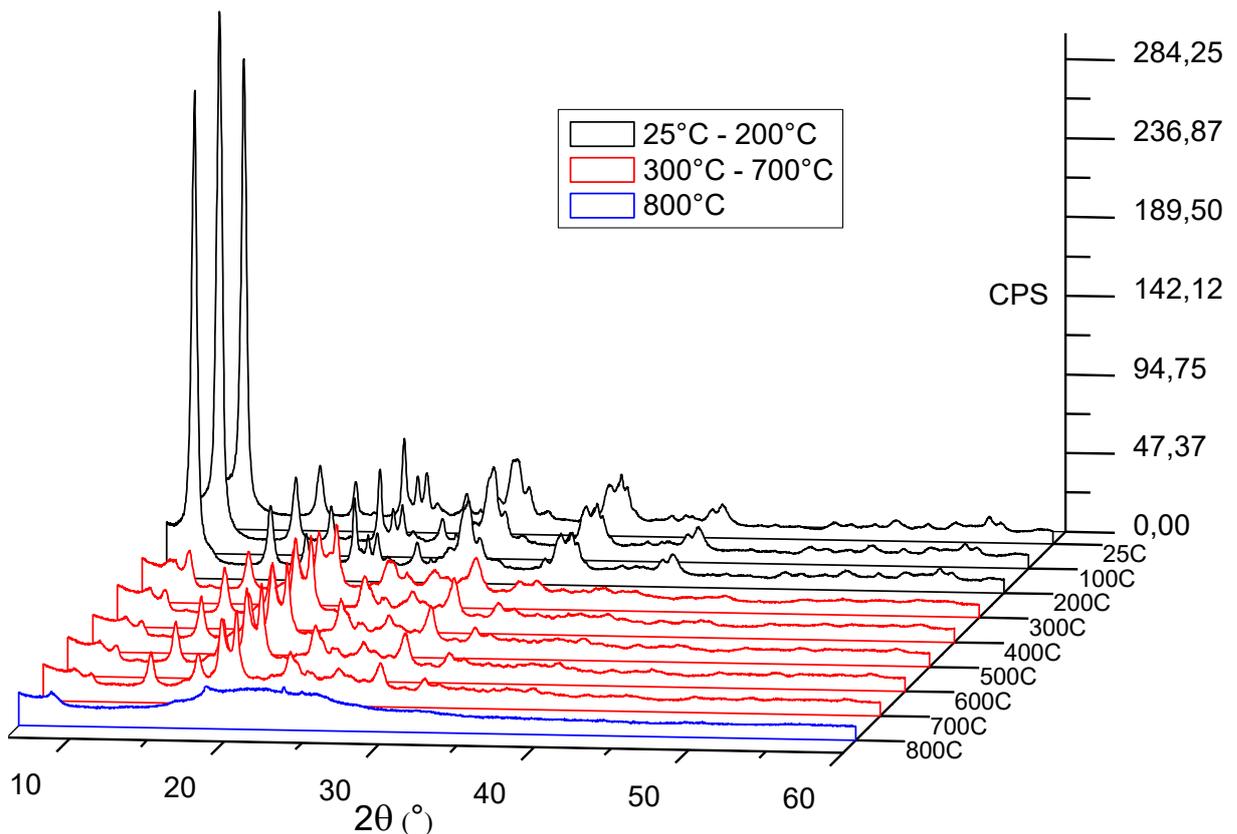
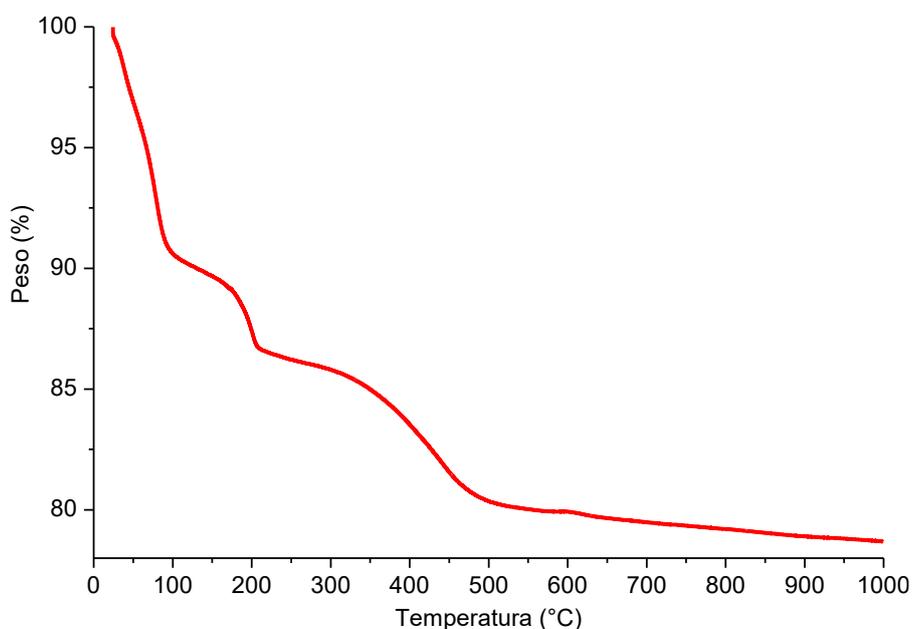


Figura 4.16. Difractogramas de la palygorskita a diferentes temperaturas: en los patrones de 25, 100, 200°C la estructura parece no verse afectada por la temperatura, sin embargo, a temperaturas de 300, 400, 500, 600, 700°C se presentan cambios importantes en la estructura de la arcilla, finalmente el difractograma de la arcilla a 800°C donde se la fase amorfa de la misma.

**Etapa de 25 a 200°C.** Para modelar los difractogramas a 100°C y 200°C se usó el modelo obtenido a temperatura ambiente. A partir del difractograma de 100°C se refinaron todos los valores ajustables como son parámetro de red, tamaño promedio del cristal, micro-deformación y orientación preferencial, por otro lado, no fue necesario ajustar las coordenadas atómicas ya que las posiciones de los picos permanecieron constantes, aunque en el difractograma a 100°C se ganó un poco de intensidad (alrededor del 13%) a 200°C comenzó a decaer. No se observan cambios en los parámetros de red, conservando los valores obtenidos en temperatura ambiente ( $a:13.32\text{Å}$ ,  $b:17.83\text{Å}$   $c:2.25\text{Å}$  y  $\beta:107.07^\circ$  para la fase monoclinica y  $a:17.86\text{Å}$ ,  $b:5.24\text{Å}$  y  $c:12.69\text{Å}$  para la ortorrómbica). El tamaño promedio del cristal comenzó a disminuir pasando de 14.12nm, 13.74nm y 12.44nm para 25°C, 100°C y 200°C respectivamente para la monoclinica, y en el caso de la ortorrómbica pasa de 16.83nm, 16.64nm y 16.19nm.

La concentración de las fases permanece alrededor de 70% para la fase monoclinica y 30% para la ortorrómbica, finalmente los residuos (rwp: 5.88, 6.98 y 6.23 para 25°C, 100°C y 200°C respectivamente), reflejan a los modelos como una buena aproximación del experimento.

Con el análisis de los difractogramas no se pudo determinar la pérdida de agua en esta etapa del calentamiento ya que la estructura no se ve afectada, pero en el análisis termo-gravimétrico se aprecia que en el intervalo de 25°C a 100°C una pérdida de 9.4% de la masa total (Figura 4.17), pérdida que se atribuye a una fracción del agua higroscópica (agua que es absorbida y se localiza en la superficie de la arcilla). Un segundo lapso, de 170°C a 250°C, donde se pierde 3.4% del peso se atribuye a la pérdida de una fracción de las moléculas de agua zeolítica.



**Figura 4.17. Análisis Termo-gravimétrico.** De temperatura ambiente los 100°C se observa un caída de la masa de 9.4%, un segundo lapso corresponde a la temperatura entre 170°C y 250°C donde se observa pérdida de masa de 3.4%.

Este resultado se corrobora con el estudio hecho de FTIR (Figura 4.18) donde se observa que a temperatura ambiente las bandas en la región de  $3700\text{ cm}^{-1}$  a  $2900\text{ cm}^{-1}$  se superponen y se ven opacadas debido a esta humedad absorbida, y conforme aumenta la temperatura se empiezan a definir bandas importantes en la región de los grupos funcionales de los OH: i) se comienza a definir una banda en  $3700\text{ cm}^{-1}$  relacionada con las moléculas de agua coordinada [12], ii) comienza a definirse la banda estrecha a  $3613\text{ cm}^{-1}$  la cual es característica de la palygorskita y se atribuye a los enlaces de Mg-OH, es decir, los OH que terminan la coordinación de las cadenas octaédricas [40, 41] [12, 56], iii) la definición, a  $100^\circ\text{C}$ , de la banda a  $3215\text{ cm}^{-1}$  que se le asigna a moléculas de agua zeolítica y superficial, y iv) en la zona de número de onda corta ( $2000\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ ) se presentan los modos rotacionales de vibración de las moléculas de agua y los modos de vibración de los grupos de silicatos. A temperatura ambiente se observa una banda asimétrica (doblete de  $1650\text{ cm}^{-1}$  y  $1630\text{ cm}^{-1}$ ) en donde a  $100^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$  desaparece la banda de  $1650\text{ cm}^{-1}$  o se desplaza a  $1360\text{ cm}^{-1}$  bandas bien conocidas como los modos de absorción de agua zeolítica y superficial [40, 11, 41, 56].

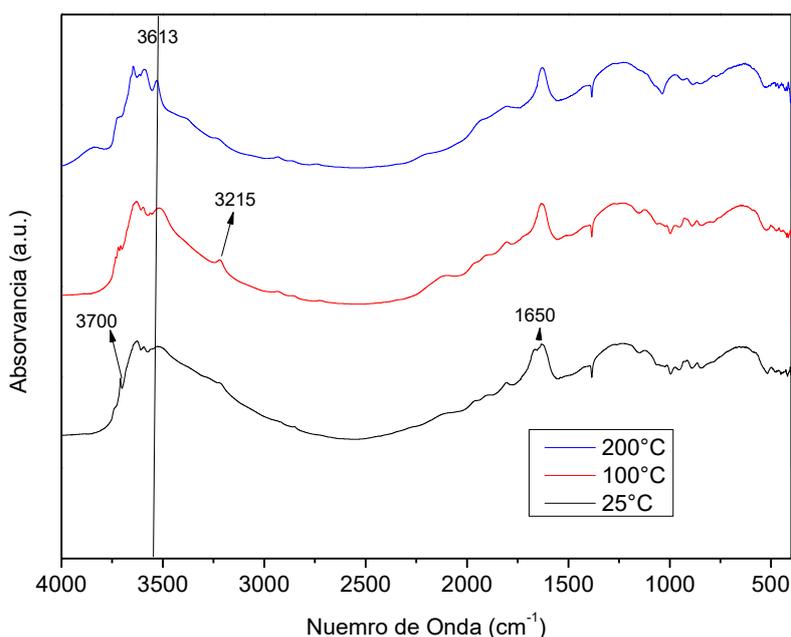


Figura 4.18. Estudios de FTIR hecho a la palygorskita. FTIR correspondientes a la temperatura ambiente,  $100^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$ . En la zona de número de onda alto se aprecia la banda característica de esta arcilla ( $3613\text{ cm}^{-1}$ ).

**Transición entre  $200^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ .** Entre los  $200^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$  se presenta una transición en la estructura de la palygorskita, pero después de los  $300^\circ\text{C}$  y hasta los  $700^\circ\text{C}$  los difractogramas prevalecen de esta forma. En la Figura 4.19 se presentan los difractogramas de  $200^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$  donde se puede apreciar esta transición.

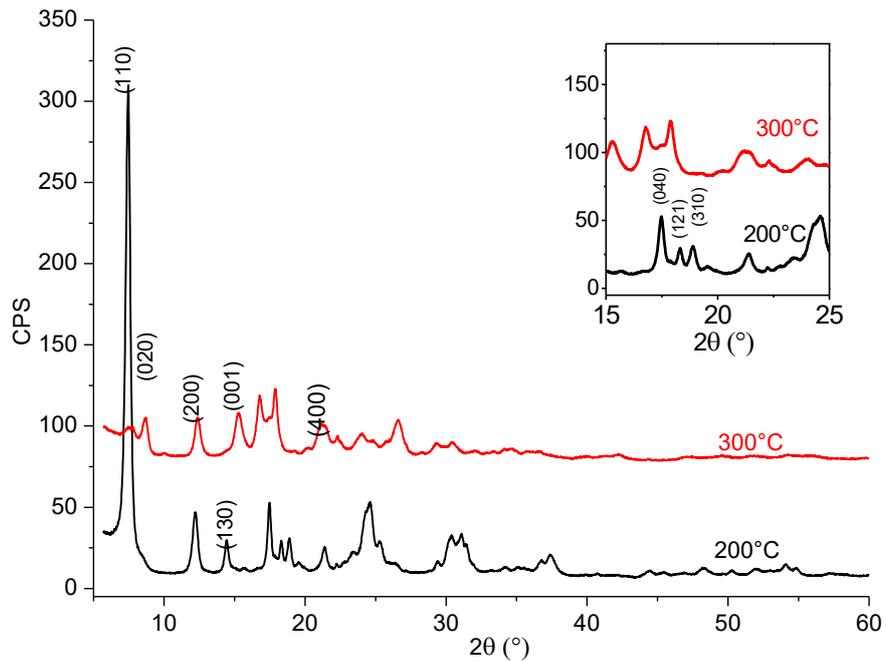


Figura 4.19. Comparación de los difractogramas de la arcilla en la transición de 200°C y 300°C. Se aprecia la desaparición del pico principal, plano (110) de la fase monoclinica y (101) para la ortorrómbica.

Se monitorearon los cambios ocurridos dentro de la estructura de la arcilla mediante el estudio de los difractogramas y el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld, tomando como punto de partida el modelo obtenido de la estructura a temperatura ambiente.

Para obtener el modelo de la arcilla de 300°C a 700°C se procedió a ajustar los factores de ocupación de las moléculas de agua zeolítica, de agua estructural y de los OH presentes en ambas fases cristalinas. Al igual que ajustar el tamaño promedio del cristal, micro-deformación, orientación preferencial y parámetros de red. Cabe mencionar que no fue necesario modificar las coordenadas atómicas dentro de la estructura con excepción de las pertenecientes a las moléculas de agua zeolítica. En la figura 4.20 se muestra el patrón de difracción de la arcilla obtenido a 300°C junto con el modelo, acompañado con la descripción de los cambios observados dentro de la estructura.

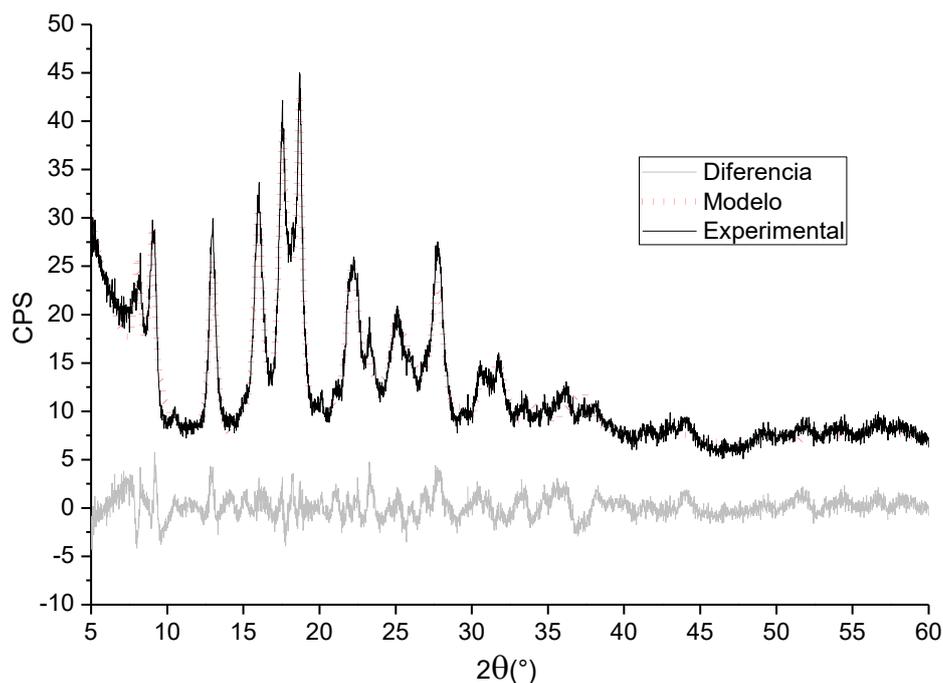


Figura 4.20. Modelo de Rietveld de la palygorskita calentada a 300°C. Para lograr el ajuste se refinaron los factores de ocupación de las moléculas de agua zeolítica, se observa la presencia de cationes en estas posiciones en la fase monoclinica y la ausencia de la molécula ZW2 para la ortorrómbica. Para el modelo a 300°C se obtuvo un residuo,  $rwp=8.76$ .

1. Las concentraciones de fase de las muestras a partir de 300°C y hasta los 700°C se presentan alrededor de 10% y 90% para la fase monoclinica y la ortorrómbica respectivamente, indicando transformación de la fase monoclinica a ortorrómbica.
2. Con respecto a los parámetros de red, en la fase monoclinica,  $a$  y  $c$  incrementan sus dimensiones en la transición y permanecen alrededor de 14Å, el parámetro  $b$  permanece sin alterarse (alrededor de los 17.8Å), mientras que el ángulo  $\beta$  disminuye de 107° a 105°, esta disminución del ángulo  $\beta$  justifica que en este estudio se proponga la transformación de la fase monoclinica a la ortorrómbica. Para la fase ortorrómbica sucede algo parecido los parámetros  $a$  y  $c$  aumentando sus dimensiones, pasando de 17.8Å a 18.9Å y de 12.7Å a 12.8Å, mientras que el parámetro  $b$  disminuye considerablemente de 5.25Å a 4.6Å. En la tabla 4.5 se presentan, de manera ordenada, las dimensiones de los parámetros de red para todas las temperaturas estudiadas en esta investigación.

	25°C		100°C		200°C		300°C		400°C		500°C		600°C		700°C	
	Mo	Or	Mo	Or	Mo	Or	Mo	Or								
a	13.32	17.86	13.32	18.86	13.33	17.86	14.26	19.13	14.07	18.93	14.03	18.85	14.05	18.92	14.04	18.87
b	17.83	5.24	17.83	5.24	17.84	5.24	17.69	4.63	17.89	4.63	17.85	4.62	17.91	4.63	17.91	4.63
c	5.25	12.69	5.25	12.69	5.25	12.70	5.48	13.06	5.42	12.89	5.39	12.82	5.42	12.89	5.42	12.87
$\beta$	107.07		107.07		107.01		105.85		105.98		105.9		105.9		105.94	

Tabla 4.5. Parámetros de red para todas las temperaturas estudiadas.

3. Se observa un crecimiento gradual del tamaño promedio del cristal para ambas fases. La fase monoclinica aumenta de  $14.44\text{nm}$ , a  $200^\circ\text{C}$ , hasta  $22.21\text{nm}$ , a  $300^\circ\text{C}$ , y continúa creciendo de esta manera hasta los  $29.12\text{nm}$  a  $700^\circ\text{C}$ . En la fase ortorrómbica se observa un proceso similar pasando de  $16.19\text{nm}$ , a  $200^\circ\text{C}$ , a  $19.44\text{nm}$ , a  $300^\circ\text{C}$ , y  $31.93\text{nm}$  a  $700^\circ\text{C}$ . Este crecimiento de la región cristalina puede estar relacionado con la pérdida de agua dentro de los canales, es decir que a estas temperaturas se dilata el cristal, por lo tanto los canales, permitiendo de este modo el escape de las moléculas de agua zeolítica. En la tabla 4.6 se aprecian con precisión estos resultados.

	25°C	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
<b>Mono</b>	14.12	13.74	12.44	22.21	28.16	28.35	28.45	29.12
<b>Orto</b>	16.83	16.64	16.19	19.44	24.51	24.63	29.38	31.93

Tabla 4.6. Tamaño promedio del cristal, medido en nanómetros, desde la temperatura ambiente hasta  $700^\circ\text{C}$ , después de esta temperatura se destruye la estructura y se aprecia la presencia de una fase amorfa.

4. Al ajustar los factores de ocupación para las moléculas de agua presentes en la fase monoclinica se determinó que las moléculas de agua que se localizan en los sitios ZW1 y ZW2 (ZW, *zeolitic water*) presentan más del 100% de probabilidad de estar ocupado, esto sugiere la presencia de no solo moléculas de agua sino también de otros cationes dentro de los canales. Para la fase ortorrómbica los factores de ocupación disminuyen a 68% para el sitio ZW1, 0% para el ZW2 y del 107% para el sitio ZW3 lo demuestra la expulsión de las moléculas de agua zeolítica pero la presencia de otras moléculas tales como cationes de potasio, siendo éste un catión monovalente más probable para localizar en estas posiciones, además del hecho de que fue posible identificarlo dentro de la muestra mediante los análisis EDS, donde el 0.4% del peso total de la muestra es perteneciente a este elemento. Con respecto a las moléculas de agua estructural y los OH no se observan cambios en los factores de ocupación, sin embargo, se ven desplazadas de su posición original provocando la deformación de la estructura inicial y la deformación de las cadenas octaédricas. La fuerte presencia de moléculas de agua estructural y de OH se corrobora gracias a los análisis de FTIR donde se aprecia la presencia de éstas por la identificación de las bandas a  $3580\text{cm}^{-1}$ ,  $3530\text{cm}^{-1}$  y  $3512\text{cm}^{-1}$  relacionadas con las moléculas de agua estructural (Figura 4.18).
5. La desaparición del pico principal de la palygorskita localizado en  $d=10.5\text{Å}$ , plano (110) y (101) para la monoclinica y ortorrómbica respectivamente (Figura 4.19). Este pico a temperatura ambiente se ajusta casi completamente con la fase monoclinica y un pequeño porcentaje con la ortorrómbica. A temperaturas mayores a los  $300^\circ\text{C}$  las reminiscencias de este pico se ajustan con la fase ortorrómbica. Plano

que corresponde a un corte diagonal de las celdas unitarias. Las familias de planos como este cortan también los canales donde se depositan las aguas zeolíticas. La desaparición de este pico es debido a que se pierde la periodicidad de estas familias de planos lo que sugiere la deformación de los canales.

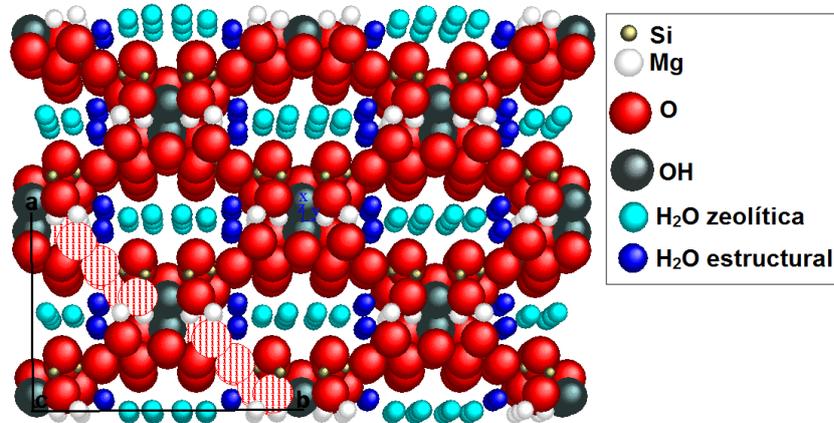


Figura 4.21. Cristal de 2X2X2 a 100°C de la fase monoclinica donde se aprecia el corte del plano (110).

6. A partir de 300°C se presenta el crecimiento del pico perteneciente a los planos (020) de la fase monoclinica y el (200) en la ortorrómbica ( $d=9.54 \text{ \AA}$ ). Este pico se ajusta completamente con la fase ortorrómbica, aparece más intenso en 300°C y decrece gradualmente, sin desaparecer, a temperaturas mayores. Este plano corta al eje *a* a la mitad, así también corta a las cadenas octaédricas y los canales, pasando por las moléculas de agua ZW2.

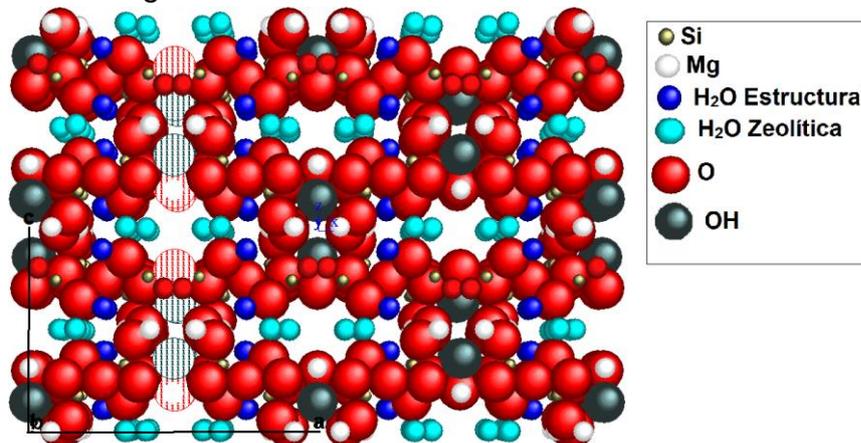


Figura 4.22. El plano (200) de la fase ortorrómbica corta a la celda a la mitad en el eje "a", atraviesa los canales y las moléculas de agua zeolítica "ZW1". Para la fase monoclinica este corte es equivalente.

7. El plano (200) para la monoclinica y (002) para la ortorrómbica ( $d=6.34 \text{ \AA}$ ). Mientras que a 25, 100 y 200°C permanece constante, a 300°C aumenta el ancho y se desplaza a  $d=6.25 \text{ \AA}$  con intensidad relativamente constante hasta los 700°C. Pico ajustado por ambas fases

a temperaturas menores a los  $200^{\circ}\text{C}$  y a mayores a  $300^{\circ}\text{C}$  se ajusta completamente con la fase ortorrómbica. Los planos  $(200)$  y  $(002)$  cortan a los canales a la mitad de manera horizontal lo mismo que a las cadenas octaédricas discontinuas. La deshidratación de la arcilla estaría parcialmente relacionada con este plano y la desaparición de este pico se traduciría con la expulsión de las moléculas de agua zeolítica y el colapso de los canales mediante la destrucción de las cadenas octaédricas, lo cual no sucede.

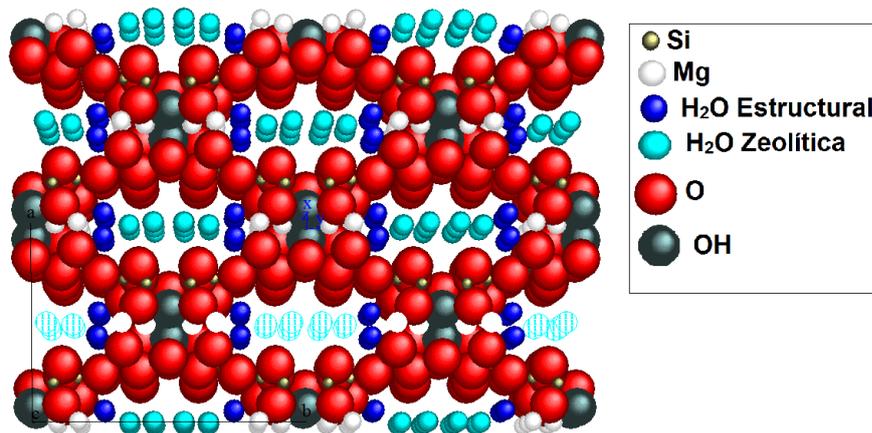


Figura 4.23. Plano  $(200)$  de la fase monoclinica y  $(002)$  para la ortorrómbica. Este plano pasa a través de los canales y por todas las moléculas de agua zeolítica al igual que por las cadenas octaédricas.

- El plano monoclinico  $(130)$  y ortorrómbico  $(103)$  (Figura 4.24), en distancia  $d=5.39\text{\AA}$ , se ajusta mayoritariamente con la fase ortorrómbica y se desplaza a distancias de  $d=5.17\text{\AA}$  a temperaturas mayores a los  $300^{\circ}\text{C}$ . En este plano se localizan moléculas de agua zeolítica, este plano lo forman también los OH que se coordinan las cadenas octaédricas.

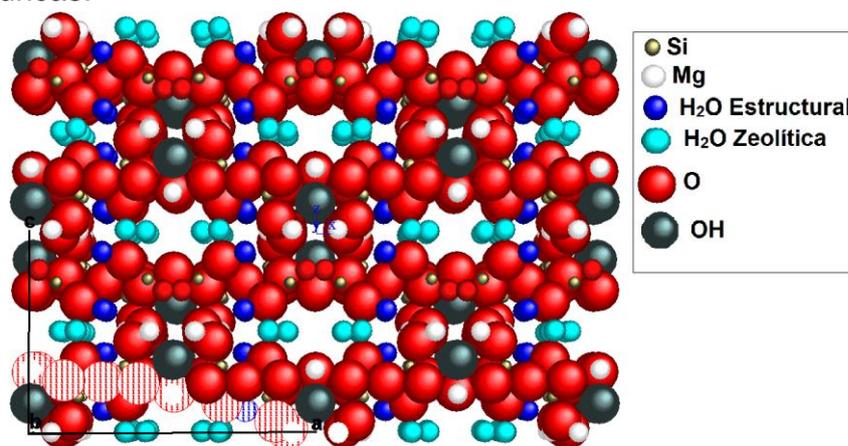


Figura 4.24. Proyección de la palygorskita a lo largo de la dirección  $[010]$ , fase ortorrómbica. Se observa el corte hecho por el plano  $(103)$  que atraviesa por las posiciones atómicas de las aguas zeolíticas ZW1 y los átomos de oxígeno O6 y OH.

9. Zona de picos superpuestos  $19.01^\circ \leq 2\theta \leq 20.34^\circ$  ( $4.62\text{\AA} \leq d \leq 4.36\text{\AA}$ ). Conformada por dos picos principales pero formados por la superposición de otros menores. En esta zona se modela gracias a las dos fases. Sin embargo, a temperaturas mayores a los  $400^\circ\text{C}$  desaparecen. El pico en  $d=4.62\text{\AA}$  se ensancha a  $300^\circ\text{C}$ , y a partir de  $400^\circ\text{C}$  se define. Pico que se forma por el conjunto de átomos en los planos (400) y (040) de la fase ortorrómbica. Por otro lado, el pico centrado en  $d=4.36\text{\AA}$  es formado por los planos (310), (111) y (011) de la fase monoclinica.
10. Zona  $20.5^\circ \leq 2\theta \leq 21.9^\circ$  ( $4.45\text{\AA} \leq d \leq 4.13\text{\AA}$ ). Se observa la presencia de tres picos dominantes, uno de ellos es el más interesante pues lo conforman las moléculas de agua estructural. Dicho pico disminuye su intensidad desde la temperatura ambiente hasta los  $300^\circ\text{C}$ ; plano monoclinico (040) y ortorrómbico (400) (Figura 4.25). En los espectros de FTIR las moléculas de agua se identifican en las bandas  $3530\text{cm}^{-1}$ ,  $3400\text{cm}^{-1}$ , así como el hombro centrado en  $635\text{cm}^{-1}$ . Al aumentar la temperatura la banda en  $3530\text{cm}^{-1}$  se observa bien definida y no disminuye su intensidad atribuyéndose la fuerte presencia de estas moléculas dentro de la estructura aún a altas temperaturas (Figura 4.18).

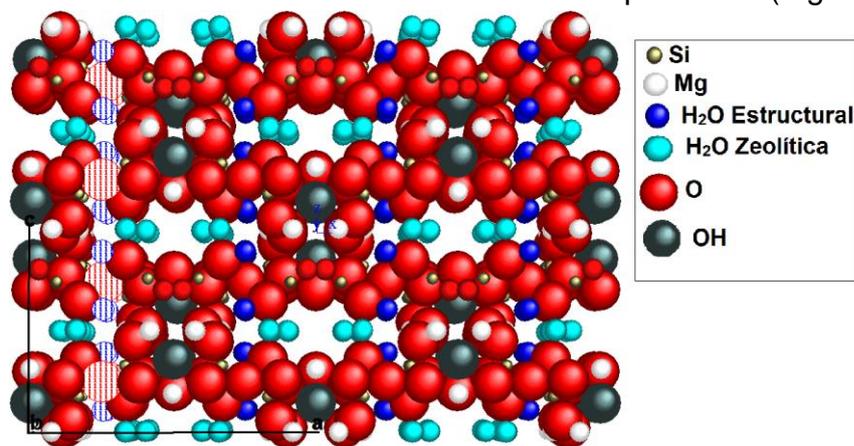


Figura 4.25. Plano (400) de la fase ortorrómbica donde se aprecia la fuerte influencia de las moléculas de agua estructural en la formación de este plano.

11. La zona  $23.65^\circ \leq 2\theta \leq 26.02^\circ$  ( $3.80\text{\AA} \leq d \leq 3.42\text{\AA}$ ). Otro caso de los picos que a temperaturas menores las transiciones se ajustan con la fase monoclinica, pero a temperaturas mayores se ve modelado completamente por la fase ortorrómbica con planos correspondientes a la fase ortorrómbica (112) y (012).
12.  $27.21^\circ \leq 2\theta \leq 24.16^\circ$  ( $3.23\text{\AA} \leq d \leq 3.17\text{\AA}$ ). Se observa la superposición de gran cantidad de picos que se refleja en la formación de un pico ancho que a temperaturas menores a  $200^\circ\text{C}$  se modela gracias a la presencia de ambas fases, pero a temperaturas mayores este pico decrece y comienza a formarse otro a  $d=2.93\text{\AA}$  y que se modela completamente

con la fase ortorrómbica. Los planos principales asociados a este pico son (113), (004) y (213).

13. Zona de  $33.65^\circ \leq 2\theta \leq 37.21^\circ$  ( $2.61\text{\AA} \leq d \leq 2.09\text{\AA}$ ), donde se ubican gran cantidad de planos de difícil definición que a temperaturas menores a los  $300^\circ\text{C}$  se ajustan gracias a la presencia de ambas fases pero que a temperaturas mayores desaparecen.

La interpretación de estos resultados muestra que la palygorskita comienza a perder agua a temperaturas relativamente bajas (alrededor de  $100^\circ\text{C}$ ), arriba de los  $300^\circ\text{C}$  sufre un cambio estructural acompañado con la pérdida de agua zeolítica, y la estructura permanece así sin alterarse hasta los  $700^\circ\text{C}$ , finalmente a los  $800^\circ\text{C}$  la estructura se destruye presentándose una fase amorfa.

En esta investigación se propone que agua que se pierde alrededor de los  $100^\circ\text{C}$  no es la zeolítica, sino, el agua conocida como higroscópica, agua absorbida que se deposita en la superficie.

Arriba de los  $250^\circ\text{C}$  se pierde parte del agua zeolítica contenida en la estructura y que el resto del agua zeolítica es expulsada junto con una fracción de las moléculas de agua estructural a temperaturas superiores a los  $500^\circ\text{C}$ , por otro lado, no se considera que los hidroxilos sean expulsados a estas temperaturas, sino por encima de los  $700^\circ\text{C}$ .

Estas hipótesis son soportadas gracias a los estudios hechos a la arcilla: i) el análisis termo-gravimétrico muestra que alrededor de  $100^\circ\text{C}$  se pierde el 9.4% de la masa (masa relacionada con las moléculas de agua higroscópica), alrededor de los  $250^\circ\text{C}$  hay un segundo lapso de pérdida de peso (3.6%), el cual se atribuye a una fracción de las aguas zeolíticas, finalmente existe una tercer etapa de pérdida de peso relacionada con una caída suave en la gráfica que inicia alrededor de los  $300^\circ\text{C}$  y termina en los  $500^\circ\text{C}$  presentándose un pérdida de peso del 6.16% relacionada con el agua zeolítica restante y una fracción del agua estructural (Figura 4.17).

ii) En los espectros de FTIR se observa que hasta  $200^\circ\text{C}$  se definen bandas asociadas a las moléculas de agua zeolítica y estructural ( $3613\text{cm}^{-1}$ ,  $3700\text{cm}^{-1}$ ,  $3580\text{cm}^{-1}$ ,  $3530\text{cm}^{-1}$ ,  $3512\text{cm}^{-1}$ ), que estaban siendo opacadas por un hombro y que con la temperatura desaparece. A temperaturas mayores a  $200^\circ\text{C}$  desaparece la banda  $3512\text{cm}^{-1}$ , asociada las moléculas de agua zeolítica, lo mismo sucede en la zona de número de onda corta donde las bandas  $1655\text{cm}^{-1}$  y  $1630\text{cm}^{-1}$  desaparecen a temperaturas arriba de los  $300^\circ\text{C}$ , mientras que las bandas asociadas a los OH y las moléculas de agua estructural prevalecen (Figura 4.26).

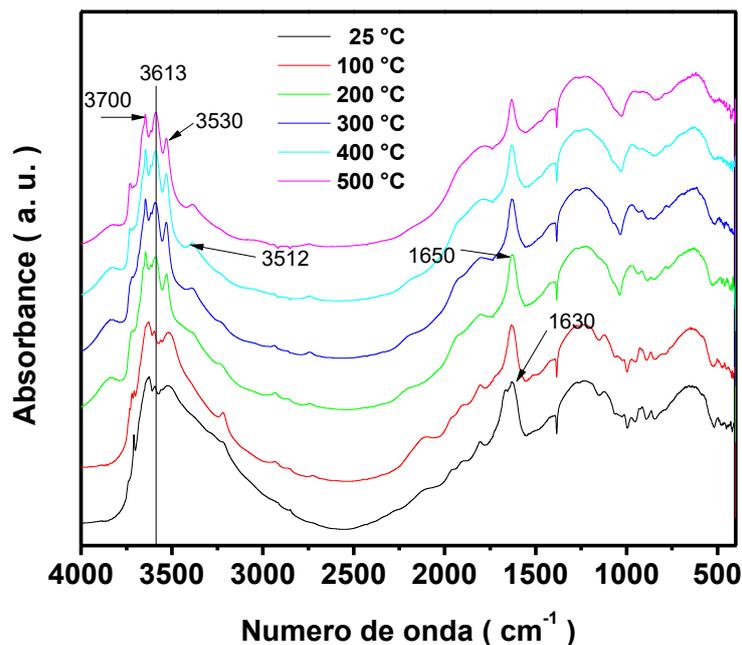
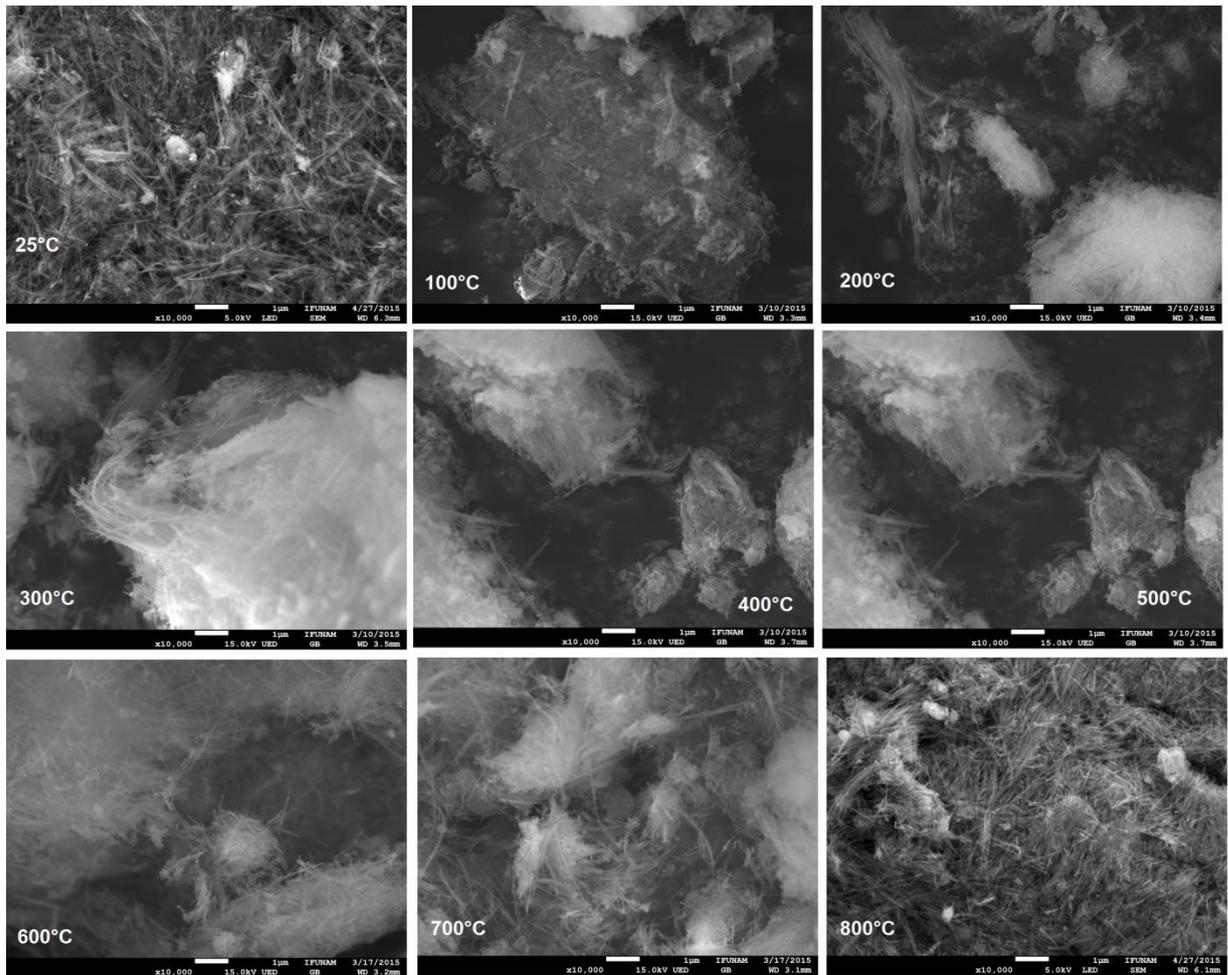


Figura 4.26. FTIR desde temperatura ambiente hasta 500°C. Se aprecia la desaparición de la banda 1630cm<sup>-1</sup> y 3512cm<sup>-1</sup>, bandas relacionadas con las moléculas de agua zeolítica.

*iii)* Los difractogramas no se modificaron hasta los 200°C, lo que sugiere que la estructura no se vio afectada a estas temperaturas, además del hecho de que los factores de ocupación de las moléculas de agua zeolítica, estructural y los OH se mantienen sin alterarse. De hecho, los factores de ocupación de las aguas zeolíticas revelan la presencia de elementos más pesados en estas posiciones, tales pueden ser cationes monovalentes como potasio.

A los 300°C la estructura se ve afectada: en los patrones de difracción se aprecia la pérdida de intensidad y desaparición del pico principal ( $d=10.5\text{\AA}$ ) entre otros mencionados anteriormente, acompañado con la disminución de los factores de ocupación de las moléculas de agua zeolítica (desaparece de la fase ortorrómbica la molécula ZW2).

*iv)* La morfología de la arcilla, obtenida mediante micrografías, no se observa que fue afectada por el tratamiento térmico, es decir, las fibras por las que está compuesta la arcilla no se descomponen ni se destruyen, esto habla de la gran resistencia a la temperatura de la palygorskita. La razón por la que no se observaron cambios en la morfología puede ser a la gran capacidad de absorción de la arcilla. Como las muestras no se analizaron en el microscopio inmediatamente después del calentamiento, estas pudieron haber absorbido humedad del ambiente en el transcurso (Figura 4.27).



**Figura 4.27.** Serie de micrografías, a 10, 000 aumentos, de las diferentes temperaturas a las que fue calentada la arcilla. Es estas micrografías se aprecia que la temperatura no dañó la morfología de la palygorskita, lo que sugiere la gran resistencia de la arcilla a la temperatura.

Después de los 300°C la estructura se ve modificada y para lograr un buen modelo fue necesario refinar las posiciones atómicas de las moléculas de agua estructural y los OH, dichos ajustes a las posiciones repercuten en la deformación de los poliedros dentro de la estructura.

Las afectaciones a estos poliedros se observan con claridad en las cadenas octaédricas, formadas por cationes de Mg o Al, por átomos de oxígeno y terminan su coordinación con moléculas de agua estructural. Reflejándose de esta manera en la rotación del eje principal de los octaedros M2 y M3, así como la imposibilidad de formar octaedros M4 (fase ortorrómbica), que desde temperatura ambiente no fue posible hacer (Figura 4.28). Se pierde la periodicidad de los tetraedros en ambas fases, sin embargo, se mantienen las coordinaciones tetraedro-octaedros.

Para la fase monoclinica los poliedros quedan de la siguiente manera: los tetraedros tipo S1 muestran distancias interatómicas entre Si-O de  $1.81\text{Å} \leq Si - O \leq 2.07\text{Å}$  y entre oxígenos de  $1.58\text{Å} \leq O - O \leq 2.77\text{Å}$ , para los tetraedros tipo

S2 de  $1.0\text{\AA} \leq Si - O \leq 1.7\text{\AA}$  y  $1.58\text{\AA} \leq O - O \leq 2.84\text{\AA}$ , para los octaedros M2 se presentan distancias entre Mg/Al y O/OH de  $2.09\text{\AA} \leq Mg/Al - O/OH \leq 2.07\text{\AA}$ , entre O/OH-O/OH de  $2.54\text{\AA} \leq Si - O \leq 3.1\text{\AA}$ , mientras que para los octaedros M3 se observaron distancias de  $1.81\text{\AA} \leq Mg/Al - O/W \leq 2.07\text{\AA}$  y de  $2.19\text{\AA} \leq O/W - O/W \leq 2.98\text{\AA}$ .

En la fase ortorrómbica se observa que para los tetraedros S1 las distancias son de  $1.54\text{\AA} \leq Si - O \leq 2.03\text{\AA}$ , y  $1.59\text{\AA} \leq O - O \leq 2.8\text{\AA}$ , los tetraedros S2 se deformaron a  $1.46\text{\AA} \leq Si - O \leq 1.83\text{\AA}$  y de  $1.59\text{\AA} \leq O - O \leq 2.77\text{\AA}$ , los octaedros tipo M2, que son los que coordinan con OH, mantienen distancias de  $1.44\text{\AA} \leq Mg/Al - O/OH \leq 2.16\text{\AA}$  y entre oxígenos y OH  $1.85\text{\AA} \leq Mg/Al - O/OH \leq 3.06\text{\AA}$ , los octaedros M3, que son los terminan su coordinación con las moléculas de agua estructural (W)  $1.36\text{\AA} \leq Mg/Al - O/W \leq 1.89\text{\AA}$  y entre oxígenos y moléculas de agua  $1.85\text{\AA} \leq O/W - O/W \leq 2.75\text{\AA}$ .

A pesar de estas deformaciones prevalecen los canales, cuyas dimensiones quedan de  $8.59\text{\AA}$  por  $5.78\text{\AA}$  para la fase monoclinica y de  $10.71\text{\AA}$  por  $3.93\text{\AA}$  para la ortorrómbica, presentándose una disminución de las dimensiones de estos canales posiblemente debido a la pérdida de moléculas de agua zeolítica, reflejándose en la caída del pico en  $d=10.5\text{\AA}$  ( $2\theta=8.26^\circ$ ).

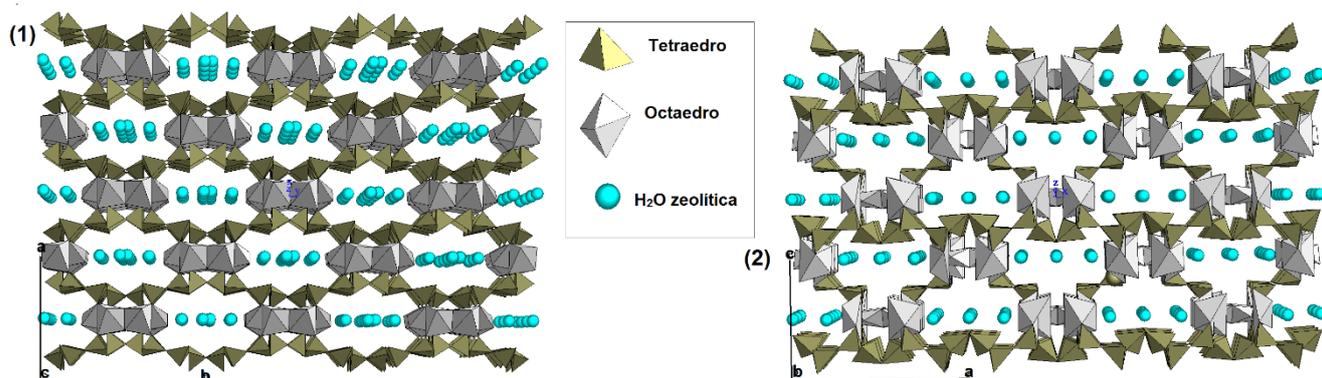
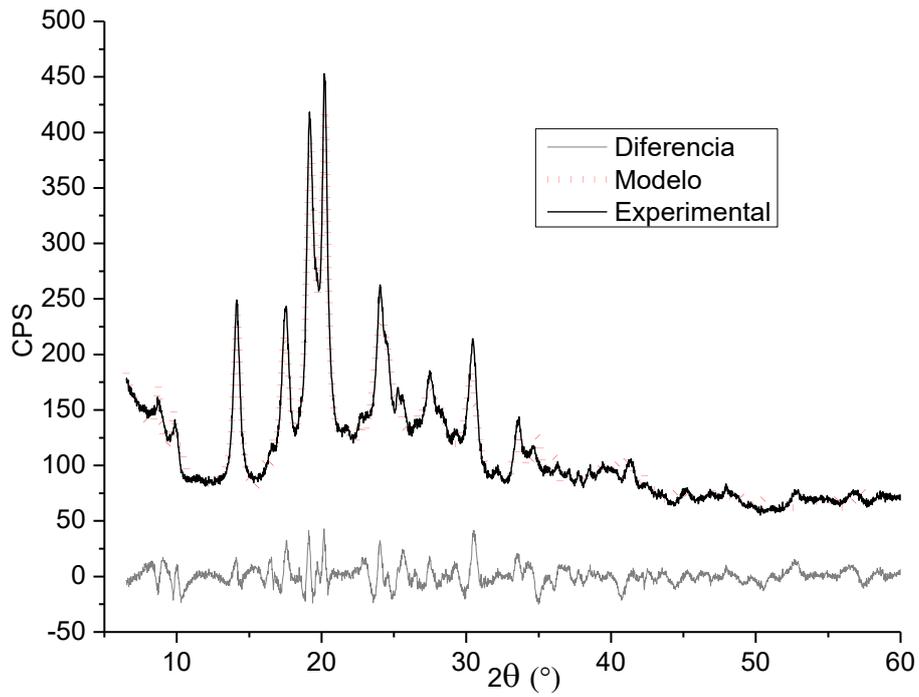


Figura 4.28. Estructuras cristalinas de la palygorskita después del calentamiento a  $300^\circ\text{C}$ . Ambos polimorfos (1) monoclinico, proyección sobre el plano (001), y (2) ortorrómbico, proyección sobre el plano (010). Se observa que los canales prevalecen y los poliedros se deformaron o rotaron su orientación. Se dejaron indicadas las posiciones de las moléculas de agua dentro de los canales, aunque no están del todo ocupados por estas moléculas, de hecho, por microscopia electrónica se detectó la presencia de Potasio el cual podría estar alojado dentro de los canales y por TGA se determinó la pérdida de peso que puede asociarse a las aguas zeolíticas.

Finalmente se observan modelos aceptables para las diferentes temperaturas a las que se trató la arcilla, obteniendo valores para los residuos, rwp, de 5.883 para temperatura ambiente, 6.988 para  $100^\circ\text{C}$ , 6.231 a  $200^\circ\text{C}$ , 8.765 a  $300^\circ\text{C}$ , 7.729 a  $400^\circ\text{C}$ , 7.411 a  $500^\circ\text{C}$ , 7.686 a  $600^\circ\text{C}$  y 6.756 para  $700^\circ\text{C}$ .

En la figura 4.29 se presenta el modelo por el método de Rietveld de la arcilla a  $700^\circ\text{C}$  donde se observa que el ajuste es satisfactorio, en esta figura se presenta el difractograma obtenido experimentalmente, el modelo obtenido mediante el método de Rietveld y la diferencia entre ellos.



**Figura 4.29.** Refinamiento por el método de Rietveld de la palygorskita a 700°C, obteniéndose un rwp de 6.756, el cual es un indicador de que el ajuste es satisfactorio. Después de esta temperatura ya no se logró identificar fases en la arcilla, considerándola amorfa.

## 5. Conclusiones

---

Palygorskita proveniente de la Península de Yucatán se caracterizó por difracción de rayos X de polvos, identificando las fases cristalográficas presentes en la misma (monoclínica y ortorrómbica). Mediante el uso de la técnica de refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld se determinó la distribución atómica de la arcilla a temperatura ambiente, a 100, 200, 300, 400, 500, 600 y 700°C, obteniendo valores para la concentración de los polimorfos, parámetros de la celda unitaria (**a**, **b**, **c**,  **$\alpha$** ,  **$\beta$** ,  **$\gamma$** ), tamaño promedio del cristal, también, modelos de la cristalografía a estas temperaturas. Este análisis cuantitativo se complementó con estudio termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y micrografías electrónicas (SEM). Las principales características del modelo de la estructura de la arcilla son:

### Modelo a temperatura ambiente

- Las estructuras refinadas de ambos polimorfos no muestran diferencias significativas con respecto a lo reportado en la literatura que se adoptó como modelo de partida [14]. Las concentraciones de las fases presentes en la arcilla se calcularon de 67.92% y 32.8% para la monoclínica y la ortorrómbica, respectivamente. Los parámetros de la celda unitaria se presentan ligeramente menores. Se obtuvo un promedio tamaño de cristal de 14.6(5) nm (monoclínica) y de 16.(7)nm (ortorrómbica). Los residuos convergieron a  $R_{wp}=6.835$ , lo que indica la confiabilidad del refinamiento. Se obtuvieron valores menores a los reportados en la literatura.
- Los poliedros (tetraedros y octaedros) de ambas fases se presentan ligeramente deformes, mientras que la estructura monoclínica es similar al modelo ideal propuesto, la estructura ortorrómbica es altamente defectuosa en las cadenas octaédricas, observándose rotaciones de los octaedros, esto sin afectar la formación de los canales característicos de la estructura.
- En este estudio se propone una cristalografía alternativa, con nuevas posiciones atómicas y parámetros de la celda unitaria, para el análisis de posteriores palygorskitas mexicanas, tomando en cuenta que en este trabajo se presentan primeras aproximaciones a la estructura real de la arcilla. A pesar de la calidad del difractograma y la precisión del refinamiento, el ajuste entre los patrones observado y calculado no es completamente satisfactorio. Esto podría deberse al desorden aparente de la estructura.

## Tratamiento térmico

- La temperatura exacta a la cual la palygorskita pierde las moléculas de agua e hidroxilos depende de las condiciones ambientales bajo las cuales se calentó la muestra. Para este trabajo se usó el tratamiento térmico en horno independiente y al vacío debido a que bajo este esquema fue más fácil seguir, mediante difracción de rayos X, los cambios estructurales de la arcilla.
- Se proponen cuatro posibles tipos de las moléculas de agua dentro de la arcilla: *i)* higroscópica; son moléculas de agua depositada en la superficie de la arcilla, *ii)* zeolítica; agua atrapada dentro de los canales de la arcilla y está débilmente enlazada a la estructura, *iii)* estructural; moléculas de agua fuertemente ligada a la estructura, de hecho, estas terminan la coordinación de los cationes de Mg y se localizan en las paredes de los canales, y *iv)* los grupos hidroxilos (OH); estos se localizan en la parte central de las cadenas octaédricas y coordinan con los cationes de Mg, están fuertemente ligados a la estructura y son de difícil expulsión.
- Como una primera aproximación de los cambios estructurales presentados en este trabajo, basados en los análisis de difracción de rayos X, ocurridos en la palygorskita se resumen en dos etapas principales:
  - a) de 25°C a 200°C.** Donde los difractogramas permanecen sin presentar alteraciones relevantes; las concentraciones de las fases permanecen alrededor de 70% y 30% para la monoclinica y la ortorrómbica, respectivamente. Ligera disminución de la región cristalina reflejada en el tamaño promedio de los cristales. Los parámetros de la celda unitaria presentan pequeñas alteraciones, en un aumento de las dimensiones. Los estudios termo-gravimétricos reflejan una pérdida del 9.4% de masa, que se asocian a la expulsión de las moléculas de agua higroscópica. Esta hipótesis se apoya con los estudios hechos por FTIR donde las bandas características de las moléculas de agua zeolítica ( $3215\text{cm}^{-1}$ ), agua estructural ( $3700\text{cm}^{-1}$ ) y los grupos hidroxilos, OH-Mg, ( $3613\text{cm}^{-1}$ ) permanecen sin alterarse hasta los 200°C
  - b) Transición de 200°C a 300°C.** En esta etapa existe una transformación de la fase monoclinica a la ortorrómbica, reflejada en los cambios ocurridos en las concentraciones de las fases (monoclinica de 70% a 10% y ortorrómbica de 30% a 90%), la desaparición del pico principal (110) de la fase monoclinica y disminución del ángulo  $\beta$  de  $107^\circ$  a  $105^\circ$ . Se observa un aumento considerable de los parámetros de red en ambas fases, lo que favorece la expulsión de las moléculas de agua. El tamaño promedio de los cristales incrementó sus dimensiones considerablemente,

pasando de  $14.44\text{nm}$  a  $29.12\text{nm}$  para la monoclinica y de  $16.19\text{nm}$  a  $31.93\text{nm}$  para la ortorrómbica. Los factores de ocupación de las moléculas de agua, refinados, revelan la presencia de otros cationes monovalentes como el potasio dentro de los canales dentro de la estructura monoclinica, pero en la ortorrómbica estos valores refinados revelan la ausencia de agua en las posiciones ZW1 y ZW2. Este resultado se apoya con los estudios termo-gravimétricos, donde se aprecia una pérdida de masa del 3.6% alrededor de los  $250^{\circ}\text{C}$  y otra caída suave (6.16%) entre los  $300^{\circ}\text{C}$  y  $500^{\circ}\text{C}$ , asociadas a las moléculas de agua zeolítica y relacionadas con las bandas de absorción  $1650\text{cm}^{-1}$  y  $1630\text{cm}^{-1}$ , que decrecen conforme se aplica el tratamiento térmico. Para la estructura de la palygorskita prevalecen los poliedros principales pero deformes y se presentan rotados con respecto a la posición original, sin embargo, hasta los  $700^{\circ}\text{C}$  no se destruyen los canales característicos de la arcilla.

- Desde los  $300^{\circ}\text{C}$  hasta los  $700^{\circ}\text{C}$  la estructura permanece sin alterar, es hasta los  $800^{\circ}\text{C}$  cuando la palygorskita se presenta en una fase amorfa de la misma, la cual no se logró identificar. Esto sin sufrir alteraciones en la morfología de la arcilla, es decir, durante el tratamiento térmico la morfología fibrosa prevalece.
- La estructura de la Palygorskita debe ser más investigada debido a su complejidad, la cual es el resultado de sustituciones que frecuentemente ocurren en las capas tetraédricas y octaédricas y la existencia de diferentes hidroxilos la estructura. Los resultados finales presentados por los refinamientos no son lo suficientemente finos para poder observar cambios estructurales precisos presentes en la muestra al momento de estudiarlos a diferentes temperaturas.

## 6. Anexos

### *A1. Planos de difracción hkl, distancias interplanares, d, y ángulos 2θ principales de la palygorskita*

En la siguiente tabla, A1, se presenta una lista completa de los planos de difracción *hkl*, *d* y el ángulo  $2\theta$  principales pertenecientes a cada fase. Los trabajos de Frini-Srasra y Srasra E. [5], de Artioli y Galli [14], de Christ y Hataway [20], y de Chilsom [13] presentan reflexiones muy similares a las reportadas en este trabajo, sin embargo, se observan diferencias significativas en los modelos estructurales con, los propuestos es la literatura.

Monoclínica			Ortorrómbica		
hkl	d (Å)	2θ (°)	hkl	d (Å)	2θ (°)
0 1 1	10.37014	8.519	1 0 1	10.35282	8.53
2 0 0	6.37254	13.88	0 0 2	6.36082	13.91
1 3 0	5.38850	16.43	3 0 1	5.38080	16.46
0 4 0	4.45956	19.89	0 1 0	5.24395	16.89
0 2 1	4.37807	20.26	2 1 0	4.51896	19.62
1 1 1	4.15504	21.36	4 0 0	4.45359	19.92
3 1 0	4.13277	21.48	2 1 1	4.25828	20.84
2 -2 -1	4.12565	21.52	1 0 3	4.12528	21.52
2 4 0	3.65374	24.34	1 1 2	3.94571	22.51
0 4 1	3.33549	26.70	3 1 1	3.75548	23.67
2 2 1	3.24713	27.44	2 1 2	3.68392	24.13
2 -4 -1	3.21974	27.68	3 1 2	3.34374	26.63
4 0 -1	3.13098	28.48	0 1 3	3.29734	27.01
0 6 0	2.97304	30.03	4 1 1	3.27981	27.16
4 -2 -1	2.95424	30.22	1 1 3	3.24227	27.48
3 -5 -1	2.61261	34.29	0 0 4	3.18041	28.03
2 0 -2	2.60865	34.34	4 1 2	2.99479	29.80

4 4 0	2.59254	34.56	6 0 0	2.96906	30.07
1 -1 -2	2.58494	34.67	3 1 3	2.88273	30.99
3 3 1	2.57890	34.75	5 1 1	2.87099	31.12
2 -6 -1	2.50536	35.81	6 0 2	2.69040	33.27
2 -2 -2	2.50385	35.83	1 1 4	2.68822	33.30
1 7 0	2.49886	35.90	6 1 0	2.58368	34.69
4 0 -2	2.32671	38.66	0 2 1	2.5688	34.91
1 1 2	2.32026	38.77	1 2 1	2.54173	35.28
4 2 1	2.31396	38.88	6 1 1	2.53199	35.42
3 5 1	2.23249	40.36	1 0 5	2.51877	35.61
0 8 0	2.22978	40.41	2 2 0	2.51526	35.66
2 0 2	2.13628	42.27	4 2 0	2.25948	39.86
6 -2 -1	2.13366	42.32	7 1 1	2.25333	39.27
6 0 0	2.12418	42.52	3 2 2	2.24430	40.14
3 -7 -1	2.12272	42.55	7 0 3	2.18211	41.34
4 4 1	2.11065	42.80	6 0 4	2.17032	41.57
1 -5 -2	2.10781	42.87	2 2 3	2.16333	41.71
5 -1 -2	2.10714	42.88	5 1 4	2.16166	41.75
2 8 0	2.10466	42.93	7 1 2	2.15423	41.90
2 2 2	2.07752	43.52	3 1 5	2.13590	42.27
5 5 0	2.07403	43.60	4 2 2	2.12914	42.41
6 2 0	2.06639	43.77	0 0 6	2.12027	42.60

Tabla A1. Principales planos de difracción, hkl, relacionado con su respectiva distancia, d, y los ángulos de difracción  $2\theta$  para ambas fases.

## 7. Referencias bibliográficas

---

- [1] Sánchez de Río, Manuel; Reyes-Valerio, Constantino. “*Nuevas investigaciones sobre el azul maya*”. La ciencia de materiales y su impacto en la arqueología, **3**, 11-20, (2006).
- [2] Galán, Emilio; Singer, Arieh; et al. “*Developments in palygorskite-sepiolite research*”. Oxford, UK, Elsevier, 500. (2011).
- [3] Galan, E. “*Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays*”. Clay Minerals, **31**, 443-453. (1996).
- [4] Post, Jeffrey E. and Heaney Petter J. “*Synchrotron powder X-ray diffraction of the structure and dehydration behavior of palygorskite*”. American Mineralogist, **93**, 667-675, (2008).
- [5] Frini-Srasra, N. and Srasra, E. “*Effect of heating on palygorskite and acid treated palygorskite properties*”. Surface Engineering and applied Electrochemistry, **44**, 43-49, (2008).
- [6] Suárez, M.; Garcia-Romero, E. “*FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet*”. Applied Clay Science, 154-163, (2006).
- [7] Chiari, Giacomo; Giustetto, Roberto; y Ricchiardi, Gabriele. “*Crystal structure refinements of palygorskite an Maya Blue from molecular modelling and poder synchrotron diffraction*”. Eur. J. Mineral, **15**, 21-33. (2003).
- [8] Giustetto, Roberto y Chiari, Giacomo. “*Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction*”. Eur. J. Minerals, **16**, 521-532. (2004).
- [9] Drits, V.A. and Sokolova, G. V. “*Structure of palygorskite*”. Soviet Physics Crystallography, **16**, 183-185. (1971).
- [10] Brindley, G.W. et al. “*X-Ray identification and crystal structures of clay minerals*”. The mineralogical society, London, 345, (1951).
- [11] Serna, C.; VanScoyoc, G.E. & Ahlrichs, J.L. “*Hydroxyl groups and water in palygorskite*”. American Mineralogist, **62**, 784-792, (1977).
- [12] VanScoyoc, George E.; Serna J. and Ahlrichs James L. “*Structural changes in palygorskite during dehydration and dehydroxylation*”. American Mineralogist, **64**, 215-223, (1979).
- [13] Chisholm, Jim E. “*Powder-diffraction patterns and structural models for palygorskite*” Canadian Mineralogist, **30**, 61-73. (1992)
- [14] Artioli, G.; Galli E. “*The crystal structures of orthorhombic and monoclinic palygorskite*”. Material Science Forum, **166-169**, pag. 647-652. (1994).

- [15] Murray, Haydn H. *“Applied clay mineralogy. Occurrence, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite – Sepiolite, and Common clays”*. Elsevier. Oxford, UK. 180, (2007).
- [16] Krekeler, Mark P.S. and Kearns, Lance E. *“A new locality of palygorskite-rich from southeastern Yucatán: a potential material source for environmental applications”*. Environmental Geology, **58**, 715-726, (2009).
- [17] Singer, A.; Galan, E. *“Palygorskite – Sepiolite Occurrences, Genesis and Uses”*. Elsevier Science Publishers B.V. New York, USA, 352, (1984).
- [18] Bohor, F. Bruce. *“Attapulgitite in Yucatan”*. Tropical Soils, International Clay Conference. Mexico City, 95-125, (1975).
- [19] Yacamán, M.José; Serra Puche, M. Carmen. *“High resolution electron microscopy of maya blue paint”*. Materials research society, **352**, 11, (1995).
- [20] Christ, C.L.; Hathaway J.C.; et al. *“Palygorskite: new x-ray data”* The American Mineralogist, **54**. 198-205. (1969)
- [21] Neaman, Alexander; Singer, Ariech. *“Use of sacalum (Yucatan) palygorskite as drilling muds”*. Applied Clay Science. 121-124, (2004).
- [22] Dorronsoró, C. *“Estructura de los filosilicatos”*. Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada, España. (2013).  
<http://edafologia.ugr.es/imaginter/arcillas/arcillas.htm>
- [23] Hillel, Daniel. *“Building the phyllosilicates”*. Chemistry of Soils, Soil Science 702/802, (1998). <http://pubpages.unh.edu/~harter/crystal.htm>
- [24] Stephen A. Nelson. *“Phyllosilicates (Micas, Chlorite, Talc & Serpentine)”* EENS2110, Mineralogy, Tulane University. (2011).  
<http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/phyllsilicates.htm>
- [25] Kuang, Wenxing; Facey A. Glen y Detellier Christian. *“Dehydration and rehydration of palygorskite and influence of water in nanopores”*. Clays and Clays Minerals, **5**, 635-642. (2004).
- [26] Cases, J. M.; Grillet, Y.; François M.; Michot L.; Villèras F.; and Yvon J. *“Evolution of the porous structure and surface area of palygorskite under vacuum thermal treatment”*. Clay and Clays minerals. **39**, 191-201, (1991).
- [27] Heller-Kallai, L. and Rozenon, I. *“Mössbauer studies of palygorskite and some aspects of palygorskite mineralogy”*. Clays and Clay Minerals, **29**, 226-232, (1981).
- [28] Güven, Necip; D’Espinose de la Caillerie, Jean-Baptiste and Frepiat, Jose J. *“The coordination of aluminum ions in the palygorskite structure”*. Clays and Clays Minerals, **40**, 457-461, (1992).
- [29] Sánchez del Río, M.; Suárez, M. y Garcia-Romero, E. *“Palygorskita en la península de Yucatán. Contexto etno-hotórico y arqueológico”*. MACLA, **6**, 437-440, (2006).

- [30] Sánchez del Río, M.; Martinetto, P.; Reyes-Valerio, C.; Dooryhée, E. y Suárez M. “*Synthesis and acid resistance of maya blue pigment*”. *Archaeometry* **48**, 115-130, (2006).
- [31] Sánchez del Río, Manuel; Boccarelli, Enrico; et al. “*A combined synchrotron powder diffraction and vibrational study of the thermal treatment of palygorskite-indigo to produce Maya blue*” *Journal of Materials Science*, **44**, 5524-5536, (2009).
- [32] Giustetto, Roberto; Levy Davide and Chiari, Giacomo. “*Crystal structure refinement of Maya Blue pigment with deuterated indigo, using neutron powder diffraction*” *Eur. J. Mineral*, 629-640, (2006).
- [33] Bruker AXS, “D8 Series, User Manual, D8ADVANCE/ D8 DISCOVER, Original Instructions”. Karlsruhe, Germany, 184, (2010).
- [34] Dinnebier, Robert E. y Billinge, Simon J.L. “*Powder diffraction. Theory and practice*”. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 605, (2008).
- [35] Ma. Luisa Ramón García, “Introducción al método de Rietveld”, Centro de Investigación en energía, UNAM, México, 34, (2007).
- [36] Young, R.A. “The Rietveld Method” International Union of Crystallography, Oxford University Press, 309, (2002).
- [37] Georg Will, “Powder Diffraction, The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data”, Springer Berlin Heidelberg, New York, 232, (2006),
- [38] Bruker AXS, Diffrac. Plus. User manual, TOPAS 4.5, Tutorial”, Karlsruhe, Germany, 118, (2009).
- [39] Bruker AXS, “Diffrac. Suite, Diffrac. Evaluation. Package, Tutorial”, Karlsruhe, Germany, 152, (2011).
- [40] Mendelovici, E. “Infrared Study of Attapulguite and HCl Treated Attapulguite”. *Clays and Clay Minerals*, **21**, 115-119, (1973).
- [41] Wenchang, Yang; Dong, Lui; Daoyong, Tan; Peng, Tuan; Ming, Chen. “FTIR Spectroscopy Study of the Changes of Palygorskite Undes Heating”. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1052-1057, (2012).
- [42] Verduch Garcia, A. “*Origen y composición de las arcilla cerámicas*” *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **24**, 395-404. (1985).
- [43] Gómez-Romero, Pedro; Sanchez Clément. “*Hybrid materials. Functional properties. From Maya Blue to 21st century materials*”. *New J. Chem*, **29**, 57-58. (2004).
- [44] Garcia Romero, Emilia; Suárez barrios Mercedes. “*Sobre la composición química de sepiolita y palygorskite*”. *Revista de la sociedad española de mineralogía.* **9**, 11-112. (2008).

- [45] Chryssiko, Georgios D.; Gionis, Vassilis; Kacandes, George H.; Stathopoulou, Elizabeth T.; Suárez, Mercedes; Garcia-Romero, Emilia and Sánchez del Río, Manuel. "Octahedral cation distribution in palygorskite". *American Mineralogist*, **94**, 200-203, (2009).
- [46] Wagner, J.C.; Griffiths D.M.; Munday D.E. "*Experimental studies with palygorskite dusts*" *British Journal of Industrial Medicine*, 749-763, (1987).
- [47] Gonzalez, F.; Pesquera, C. and Benito, I. "*Mechanism of acid activation of magnesian palygorskite*". *Clay and Clays Minerals*, **37**, 258-262, (1989).
- [48] Suárez, M.; Garcia-Romero E.; Sánchez de Río, M.; Martinetto, P. and Dooryheé, E. "*The effect of the octahedral cations on the dimensions of the palygorskite cell*" *Clay Minerals*, 287-297, (2007).
- [49] García-Romero, E.; Suárez, M.; Santerén, J. and Alvarez A. "*Crystallochemical characterization of the palygorskite and sepiolite from the Allou Kagne deposit, Senegal*" *The mineralogical Society*, **42**, 287-297, (2008).
- [50] M. Sánchez del Rio, P. Martinetto, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhee, M. Suárez, "Synthesis and Acid Resistance of Maya Blue Pigment", *Archaeometry* **48**, 115- 130, (2006).
- [51] Dean, E. Arnold. "*Maya blue and palygorskite, a second possible pre-Colombian source*". *Ancient Mesoamerica*, 51-62, (2005).
- [52] Littmann, Edwin R. "*Maya Blue, a new perspective*" *American Antiquity*, **45**, 87-100, (1980).
- [53] Littmann, Edwin R. "*Maya Blue. Further perspectives and the use of indigo as the colorant*" *American Antiquity*, **47**, 404-408, (1982).
- [54] Lifshin, Eric. "*X-ray Characterization of Materials*". WILEY-VCH. Weinheim, New York, USA, 261, (1999).
- [55] Bruker AXS. "User Manual, D8 series. D8 Advance/ D8 Discover". Vol 1. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, 183, (2010).
- [56] Shackelford, James F. "Ciencia de materiales para ingenieros". Prentice Hall Hispanoamericano. 3° Edición. Naucalpan de Juárez, México, 794, (1992).