



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**  
**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**  
**ÁREA ACADÉMICA CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES**

**"Síntesis y caracterización de kaliofilita y zeolita X  
utilizando caolín procedente del municipio de Agua  
Blanca del estado de Hidalgo"**

**TESIS**

**QUE, PARA OBTENER EL GRADO DE**  
Doctora en Ciencias de los Materiales

**PRESENTA**

MBT Cynthia Aristeo Domínguez

**Directora de tesis**

Dra. Marissa Vargas Ramírez

**Codirector de tesis**

Dr. Alejandro Cruz Ramírez

Mineral de la reforma, Hgo., México mayo de 2024



Mineral de la Reforma, Hgo., a 13 de mayo de 2024

Número de control: ICBI-D/612/2024

Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO**  
**DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

El Comité Tutorial de la tesis titulada **“Síntesis y caracterización de kaliofilita y zeolita X utilizando caolín procedente del municipio de Agua Blanca del estado de Hidalgo”**, realizado por la sustentante **Cynthia Aristeo Domínguez** con número de cuenta **111796** perteneciente al programa de **Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

### AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente  
“Amor, Orden y Progreso”

El Comité Tutorial

  
Dra. Marissa Vargas Ramírez  
Directora de tesis

  
Dr. Alejandro Cruz Ramírez  
Codirector

  
Dr. Alejandro Téllez Jurado  
Titular

  
Dr. Jesús García Serrano  
Suplente

  
Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184  
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 2231 Fax 2109  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx

OAAS/IBO





A Dios, por ser mi guía y darme la fortaleza necesaria en el proceso de investigación y redacción de esta tesis.

Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Marissa Vargas Ramírez, mi directora de tesis, por su orientación, apoyo y confianza a lo largo de este proceso. Su experiencia, conocimientos y dedicación fueron esenciales para el desarrollo y la culminación de este trabajo. Gracias, Dra. Marissa, por creer en mí, por inspirarme a superar mis límites y por ser un ejemplo de dedicación y excelencia. Su influencia perdurará más allá de esta tesis, dejando una huella imborrable en mi formación académica y personal.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Alejandro Cruz, mi codirector de tesis, por su invaluable contribución a este trabajo. Su guía, conocimientos y apoyo fueron fundamentales para el desarrollo y la finalización de esta investigación.

También quiero agradecer a mis sinodales, el Dr. Jesús García Serrano y el Dr. Alejandro Téllez Jurado, por dedicar su tiempo, interés y brindar valiosos comentarios que enriquecieron enormemente esta tesis. Su contribución ha sido fundamental para su mejora y desarrollo. Estoy verdaderamente agradecida por su apoyo y orientación durante este proceso.

De manera encarecida, a mi familia, no puedo expresar con palabras cuanto les agradezco su amor incondicional, paciencia, sacrificio y constante

aliento. Ustedes han sido mi mayor motivación y fortaleza a lo largo de este camino académico. Sin su respaldo este logro no habría sido posible.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, al CONAHCyT, al laboratorio de agrobiotecnología de la Universidad Politécnica de Pachuca y al SIP-Instituto Politécnico Nacional - Grupo de Metalurgia de Procesos en el Departamento de Metalurgia y Materiales de ESIQIE.

# ÍNDICE

Resumen.....	1
Abstract .....	3
1. INTRODUCCIÓN.....	5
2. ANTECEDENTES .....	7
2.1 Arcillas.....	7
2.1.1 Caolín.....	8
2.2 Feldespatoides .....	10
2.2.1 Kaliofilita.....	10
2.3 Zeolita.....	12
2.3.1 Zeolita X .....	12
2.4 Fusión alcalina .....	15
2.5 Tratamiento ultrasónico.....	15
Justificación.....	17
OBJETIVOS.....	18
Planteamiento del problema.....	19
Hipótesis .....	20
3. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN.....	21
3.1 Materiales .....	21
3.2 Metodología experimental.....	22
3.2.1 Síntesis de kaliofilita.....	22
3.2.2 Síntesis de Zeolita X .....	23
3.3 Técnicas de caracterización.....	24
3.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	24
3.3.2 Índice de cristalinidad.....	24
3.3.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	25
3.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA).....	25

3.3.6 Microscopio electrónico de barrido (MEB-EDS) .....	25
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>	<b>26</b>
4.1 Caracterización de kaliofilita .....	26
4.1.1. Difracción de rayos X (DRX) .....	26
4.1.2. Índice de cristalinidad .....	34
4.1.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	34
4.1.4. Análisis termogravimétrico (TGA) .....	38
4.1.5. Microscopio electrónico de barrido (MEB).....	41
4.2 Caracterización de compuestos zeolita X.....	46
4.2.1. Difracción de rayos X (DRX) .....	46
4.2.2 Índice de cristalinidad.....	47
4.2.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	48
4.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA) .....	51
4.2.5. Microscopio electrónico de barrido (MEB-EDS) .....	53
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>57</b>
<b>6. REFERENCIAS .....</b>	<b>59</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructura de un aluminosilicato (catión silicio - color anaranjado, rodeado de aniones de oxígeno - color azul) (COMG, 2007). .....	8
<b>Figura 2.</b> Estructura de una lámina formada por capas tetraédricas y octaédricas (COMG, 2007).....	9
<b>Figura 3.</b> Estructura esquemática del marco de la zeolita FAU. Los círculos pequeños con signo de suma representan los posibles sitios donde se pueden ubicar los cationes dentro de esta estructura zeolítica (Nakano et. al. 2006).....	14
<b>Figura 4.</b> Patrones de DRX de las muestras a) caolín A crudo, b) caolín A tratado térmicamente a 700 °C, c) mezcla de caolín A-KOH en proporciones 1:1 sometida a 700 °C, d) mezcla de caolín A-KOH en proporciones 1:1 después del tratamiento ultrasónico, e) mezcla de caolín A-KOH en proporciones 1:1.2 sometida a 700 °C, y f) mezcla de caolín A-KOH en proporciones 1:1.2 después del tratamiento ultrasónico. ....	28
<b>Figura 5.</b> Patrones de DRX de las muestras a) caolín B crudo, b) caolín B tratado térmicamente a 700 °C, c) mezcla caolín B-KOH en proporción 1:1 sometidas a 700 °C, d) mezcla de caolín B-KOH en proporciones 1:1 después del tratamiento ultrasónico, e) mezcla de caolín B-KOH en proporciones 1:1.2 sometida a 700 °C y f) mezcla de caolín B-KOH en proporciones 1:1.2 después del tratamiento ultrasónico. ....	30
<b>Figura 6.</b> Patrones de DRX de la muestra a) caolín A crudo y de las mezclas caolín A-KOH 1:1 después de ser sometidas a ultrasonido de 28kHz durante b) 2h, c) 4h, d) 8h, e) 12h y f) 16 h. ....	32

<b>Figura 7.</b> Patrones de DRX de la muestra a) caolín B crudo y de las mezclas caolín B-KOH 1:1 después de ser sometidas a ultrasonido de 28kHz durante b) 2h, c) 4h, d) 8h, e) 12h y f) 16h. ....	33
<b>Figura 8.</b> Espectros FTIR de la muestra a) caolín A crudo y de las mezclas caolín A-KOH 1:1 después de ser sometidas a ultrasonido de 28 kHz durante b) 2h, c) 4h, d) 8h, e) 12h y f) 16h. ....	36
<b>Figura 9.</b> Espectros FTIR de la muestra a) caolín A crudo y de las mezclas caolín A-KOH 1:1 después de ser sometidas a ultrasonido de 28 kHz durante b) 2h, c) 4h, d) 8h, e) 12h y f) 16h. ....	37
<b>Figura 10.</b> Curvas TGA de las muestras de caolín A crudo y de la mezcla de caolín A-KOH 1:1 después de ser sometidas a fusión alcalina seguida de tratamiento ultrasónico a 28 kHz durante 2, 4, 8, 12 y 16 horas. ....	40
<b>Figura 11.</b> Curvas TGA de las muestras de caolín B crudo y de la mezcla de caolín B-KOH 1:1 después de ser sometidas a fusión alcalina seguida de tratamiento ultrasónico a 28 kHz durante 2, 4, 8, 12 y 16 horas. ....	40
<b>Figura 12.</b> Micrografías SEM de a) caolín A crudo y de las mezclas caolín A-KOH 1:1 después de fusión alcalina y ultrasonido de 28kHz durante b) 2h, c) 4h, d) 8h, e) 12h y f) 16h. Los resultados de EDS se exhiben en las micrografías SEM. ....	42
<b>Figura 13.</b> Micrografías SEM de a) caolín B crudo y de las mezclas caolín B-KOH 1:1 después de fusión alcalina y ultrasonido de 28kHz durante b) 2h, c) 4h, d) 8h, e) 12h y f) 16h. Los resultados de EDS se exhiben en las micrografías SEM. ....	44
<b>Figura 14.</b> Patrones de difracción de rayos X de muestras a) caolín crudo A y mezclas de caolín A-KOH 1:1 después de fusión y tratamiento ultrasónico durante 2 horas a b) 40 kHz, c) 28 kHz y durante 12 horas a d) 40 kHz, e) 28 kHz. ....	47

**Figura 15.** Espectros FTIR de la muestra a) kaolín crudo A y las mezclas de kaolín A-KOH 1:1 después de fusión alcalina y tratamiento ultrasónico durante 2 horas a b)40 kHz, c) 28 kHz y durante 12 horas a d) 40 kHz, e) 28 kHz. .... 50

**Figura 16.** Curvas de TGA de la muestra de caolín A crudo y de las mezclas de caolín A-KOH 1:1 después de ser sometidas a fusión alcalina seguida de tratamiento ultrasónico a 28 y 40 kHz durante 2 y 12 horas..... 52

**Figura 17.** Micrografías MEB de las mezclas de caolín A-KOH 1:1 sometidas a fusión alcalina y tratamiento ultrasónico durante 2 horas a) 40 kHz, b) 28 kHz y durante 12 horas c) 40 kHz, d) 28 kHz. Los resultados de EDS se exhiben en las micrografías SEM..... 54

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Composición de las materias primas del caolín (% en masa).....	21
<b>Tabla 2.</b> Composición experimental de las mezclas iniciales para la síntesis de kaliofilita mediante el tratamiento de fusión alcalina a 700°C seguido por un tratamiento ultrasónico a una frecuencia de 28 kHz.....	23
<b>Tabla 3.</b> Composición experimental de las mezclas en relación 1:1 caolín-NaOH para la síntesis de zeolita mediante el tratamiento de fusión alcalina a 700°C seguido por un tratamiento ultrasónico.....	24
<b>Tabla 4.</b> Índice de cristalinidad de las muestras sometidas a fusión-KOH y tratamiento ultrasónico.....	34
<b>Tabla 5.</b> Índice de cristalinidad fusión-NaOH.....	48

## Resumen

El presente trabajo aborda los resultados de la síntesis tanto de kaliofilita como de zeolita X utilizando como precursores caolines del municipio de Agua Blanca (Hidalgo-México).

Para la síntesis de kaliofilita se utilizaron dos caolines, A y B, con relaciones aproximadas de  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1 y 1.2, respectivamente, como fuente de Al y Si a través de un proceso de fusión alcalina a 700 °C seguido de un tratamiento ultrasónico a 28 kHz durante diferentes tiempos y para relaciones de Caolín-KOH de 1:1 y 1:1.2 (masa:masa). Para la síntesis de la zeolita X se utilizó la relación caolín A-NaOH de 1:1 a través de fusión alcalina seguida de tratamiento ultrasónico a 28 y 40 kHz durante 2 y 12 horas.

Para analizar las fases cristalinas, grupos funcionales, morfología y estabilidad térmica de los productos sintetizados, los caolines tal como se recibieron y las mezclas alcalinas tratadas con calor y ultrasonido se analizaron por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (MEB-EDS).

El caolín más adecuado para sintetizar kaliofilita fue el caolín A con una relación de masa Si/Al de aproximadamente 1, que exhibió un rango de índice de cristalinidad más alto, de 54 a 79.6%. Las mayores concentraciones de KOH promueven la formación de material amorfo, disminuyendo la cantidad de kaliofilita. El índice de cristalinidad aumentó cuando se incrementó el tiempo de tratamiento ultrasónico.

Los resultados obtenidos mostraron que el caolín A fue adecuado para la síntesis de zeolita X permitió obtenerla en tan solo 12 horas de tratamiento ultrasónico a 28 kHz, mostrando estabilidad estructural hasta temperaturas superiores a los 1000 °C.

Se presenta un cambio significativo en la estructura de las muestras caoliníticas al someter a los caolines a condiciones alcalinas, alta temperatura y tratamiento

ultrasónico, logrando sintetizar con éxito materiales con alto valor agregado. Estos resultados resaltan la eficacia de los procesos de síntesis empleados y la importancia de seleccionar el caolín adecuado para obtener kaliofilita y zeolita X con propiedades estructurales y térmicas óptimas para diversas aplicaciones industriales.

## **Abstract**

This work addresses the results of the synthesis of both kaliophilita and X zeolite using kaolins from the municipality of Agua Blanca (Hidalgo-Mexico) as precursors.

For the synthesis of kaliophilita, two kaolins, A and B, with approximate SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios of 1 and 1.2, respectively, were used as a source of Al and Si through an alkaline fusion process at 700°C followed by ultrasonic treatment at 28 kHz for different times and for Kaolin-KOH ratios of 1:1 and 1:1.2 (mass:mass). For the synthesis of zeolite X, the kaolin A-NaOH ratio of 1:1 was used through alkaline fusion followed by ultrasonic treatment at 28 and 40 kHz for 2 and 12 hours.

To analyze the crystalline phases, functional groups, morphology, and thermal stability of the synthesized products, the kaolins as received and the alkaline mixtures treated with heat and ultrasound were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS).

The most suitable kaolin for synthesizing kaliophilita was kaolin A with a Si/Al mass ratio of approximately 1, which exhibited a higher range of crystallinity index, from 54 to 79.6%. Higher concentrations of KOH promote the formation of amorphous material, decreasing the amount of kaliophilita. The crystallinity index increased when the ultrasonic treatment time was increased.

The results obtained showed that kaolin A was suitable for zeolite X synthesis and allowed obtaining it in just 12 hours of ultrasonic treatment at 28 kHz, showing structural stability at temperatures above 1000°C.

The results showed that subjecting the kaolins to alkaline conditions, high temperature, and ultrasonic treatment leads to a significant change in the structure of the kaolinitic samples, successfully synthesizing materials with high added value. These findings highlight the effectiveness of the synthesis processes used and the

importance of selecting the appropriate kaolin to obtain kaliofilita and zeolite X with optimal structural and thermal properties for various industrial applications.

## 1. INTRODUCCIÓN

El caolín es un mineral de silicato en capas abundante y de gran importancia económica, especialmente en estados como Hidalgo, Guanajuato y Veracruz, donde se encuentran yacimientos significativos (De Pablo-Galan, 1979).

Este recurso mineral versátil se utiliza como materia prima en la síntesis de diversos materiales, como geopolímeros, aluminosilicatos mesoporosos y zeolitas, con aplicaciones en industrias como la cerámica, construcción y cosméticos, entre otras (Ayele et al., 2015; Barrer et al., 1968; Doyle et al., 2016; Ekosse, 2010; Heah et al., 2011; Mahloujifar & Mansournia, 2018; Murray, 1991; Mymrin et al., 2018; Ramírez-Ortiz et al., 2011).

Una de las transformaciones más prometedoras del caolín es la síntesis de kaliofilita ( $\text{KAlSiO}_4$ ), un feldespatóide con estructura similar a las zeolitas y potenciales aplicaciones en la producción de materiales refractarios, biodiesel y catalizadores (Becerro et al., 2009; Cook et al., 1977; He et al., 2019; Wang et al., 2018).

Asimismo, el caolín puede ser utilizado para sintetizar zeolitas, como la zeolita microporosa cristalina con una amplia gama de aplicaciones industriales en catálisis, adsorción, intercambio iónico y separación molecular (Chandrasekhar & Pramada, 1999).

La caracterización detallada de los productos obtenidos mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido con análisis de espectros de dispersión de energía (MEB-EDS) y análisis termogravimétrico (TGA), brinda información valiosa sobre las fases cristalinas, grupos funcionales, morfología y estabilidad térmica de la kaliofilita y zeolita X sintetizadas a partir de caolín.

Esta investigación contribuye al desarrollo de procesos sostenibles y eficientes para la transformación de un recurso mineral abundante en México, como el caolín, en materiales zeolíticos de alto valor agregado. Además, fomenta la innovación y el

avance tecnológico al explorar las propiedades y aplicaciones potenciales de estos materiales en sectores clave de la economía.

La contribución de este trabajo se centra en la evaluación y optimización de procesos de transformación del caolín en kaliofilita y zeolita X. Se exploran métodos de síntesis eficientes, como la fusión alcalina con KOH o NaOH seguida de tratamiento ultrasónico, que permiten aprovechar el caolín crudo sin necesidad de purificación previa ni adición de sílice o alúmina, con el fin de obtener nuevos materiales con potenciales aplicaciones industriales.

## 2. ANTECEDENTES

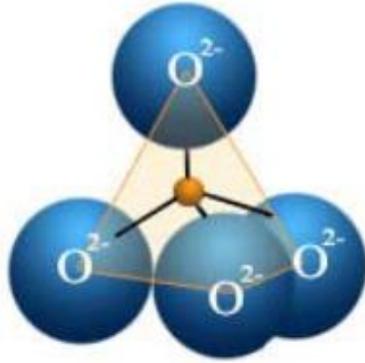
Este capítulo presenta una breve reseña de la arcilla caolín, de los feldespatoideos principalmente la kaliofilita, así como de las zeolitas abordando a la zeolita X. Además de los métodos de síntesis utilizados para generar kaliofilita y zeolita X. Finalmente se aborda el método de fusión alcalina y el tratamiento ultrasónico.

### 2.1 Arcillas

De acuerdo con el campo de trabajo, el termino arcilla tomo un significado diferente. La más reciente definición de arcilla es que está compuesta por minerales naturales de grano fino que con el contenido adecuado de agua presentan comportamiento plástico y que al secarse se endurece (Do Nascimento, 2016). En mineralogía, las arcillas son minerales de sílice coloidales de tamaño de grano  $<2 \mu\text{m}$ , en geología, una arcilla es una roca sedimentaria blanda y sin laminado aparente y se compone de materiales arcillosos que provienen de rocas cristalinas, son impermeables (aunque presentan afinidad por el agua) y al secarse disminuye su volumen y aumenta su dureza (COMG, 2007)

Las arcillas son minerales silicatos de alúmina hidratados formados por silicio y oxígeno, además de estos elementos contienen aluminio, hierro, calcio, sodio y magnesio, que se originan por hidrólisis de los feldespatos, su fórmula general es  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (caolinita). El radio iónico de cada catión determina su coordinación, así, el  $\text{Si}^{4+}$  ocupa espacios de coordinación tetraédrica, el  $\text{Al}^{3+}$  puede ocupar huecos octaédricos o suplir al silicio en coordinación tetraédrica, el  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  ocupan huecos de coordinación octaédrica, los cationes  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  se sitúan en el espacio que hay entre los planos de aniones.

Los silicatos presentan estructura tetraédrica con un ion silicio al centro con un ion oxígeno en cada uno de sus vértices (figura 1).



*Figura 1. Estructura de un aluminosilicato (catión silicio - color anaranjado, rodeado de aniones de oxígeno - color azul) (COMG, 2007).*

### 2.1.1 Caolín

El caolín está compuesto por arcillas que contienen mayoritariamente caolinita, que forma parte del grupo de minerales industriales. Se compone por caolinita, halloysita (menos del 20 %), cuarzo, feldespatos, micas y otros minerales (depende de la roca madre). El caolín lavado (con contenido de filosilicatos mayor al 80%) se obtiene después de someter al caolín a procesos de tamizado, separación magnética, hidroclonado, centrifugado, deslaminación, etc. (COMG, 2007).

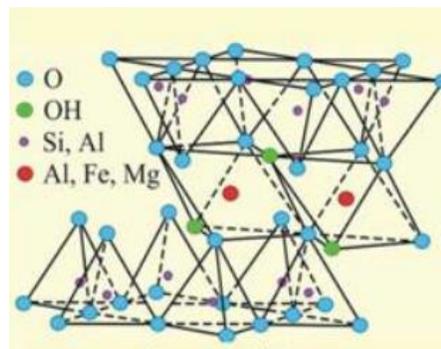
**Primario:** es el residuo insoluble que queda al descomponerse una roca formada por silicatos de aluminio y minerales feldespáticos dando como resultado caolinita, con elevada pureza ya que el yacimiento donde se encuentra está muy próximo a la roca madre de la cual se solubilizo. El caolín primario se subdivide en: hidrotermales (se genera por la circulación de agua a altas temperaturas en macizos rocosos graníticos) y residuales (periodos geológicos con clima cálido y alta pluviosidad dieron lugar a este caolín,) (COMG, 2007).

**Secundario:** se forman por meteorización o alteración hidrotermal, se encuentran en zonas sedimentarias no ligadas de forma directa a la roca madre (COMG, 2007).

Un caolín de alta calidad tiene bajos niveles de impurezas (como hierro, titanio y minerales de tierras alcalinas) (SE, 2021).

Su composición química es  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , su peso específico es de 2.6; su dureza es 2; de color blanco, si presenta coloraciones es debido a las impurezas, con brillo generalmente terroso mate, es higroscópico, su plasticidad es de baja a moderada, elevada refractariedad, inercia ante agentes químicos, inodoro, aislante eléctrico, moldeable y de fácil extrusión; resiste altas temperaturas, no es tóxico ni abrasivo y tiene y facilidad de dispersión, es compacto, suave al tacto y difícilmente fusible (SE, 2021).

El caolín presenta una estructura en capas, compuesta de láminas de Si tetraédricas y Al octaédricas con uniones en común de oxígeno, con una relación Si/Al 1:1 (figura 2).



*Figura 2. Estructura de una lámina formada por capas tetraédricas y octaédricas (COMG, 2007).*

En México existen varios yacimientos de caolín, que se encuentran ampliamente distribuidos, generalmente ubicados en la Faja Volcánica Transmexicana y los más importantes se encuentran en los estados de Guanajuato, Hidalgo y Veracruz (De Pablo-Galan, 1979). La explotación del caolín es de gran importancia económica debido a que se utiliza como materia prima, barata, abundante, no corrosiva en la síntesis de geopolímeros, aluminosilicatos mesoporosos y estructuras microporosas de zeolita, en aplicaciones como cerámica, masillas de caucho, tintas y plásticos, cosméticos, materiales de construcción, pinturas, papel, absorbentes y como catalizador (Ayele et al., 2015; Barrer et al., 1968; Doyle et al., 2016; Ekosse, 2010;

Heah et al., 2011; Mahloujifar & Mansournia, 2018; Murray, 1991; Mymrin et al., 2018; Ramírez-Ortiz et al., 2011). Por lo que sus características únicas lo convierten en una materia prima atractiva para explorar su potencial para la producción de materiales zeolíticos como la zeolita X y la kaliofilita.

## **2.2 Feldespatoides**

Los feldespaoides son un grupo de aluminosilicatos que tienen una composición única con contenido de sílice mucho menor que el de los feldespatos (Mahloujifar & Mansournia, 2018).

Los feldespaoides se han utilizado ampliamente para la deshidrogenación de etilbenceno a estireno, el reformado con vapor de hidrocarburos para la producción de hidrógeno, la síntesis de amoníaco para aplicaciones industriales y de construcción y como catalizador heterogéneo prometedor de biodiesel (Ellis et al., 2015; Esaifan et al., 2016; He et al., 2019; Okamoto & Kawahara, 1996; Wen et al., 2010).

### **2.2.1 Kaliofilita**

La kaliofilita ( $\text{KAlSiO}_4$ ) es un feldespatoide que tienen una estructura similar a la zeolita que comprende tetraedros  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  y  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  interconectados (Okamoto & Kawahara, 1996). En 1958, Tuttle & Smith (1958) lograron obtener kaliofilita sintética, que fue llamada kaliofilita H2 por Merlino (1984). Okamoto (1997) refinó su estructura y observó que tenía simetría hexagonal (P63mc) con  $a=5.17$  y  $c= 8.49$  Å.

#### ***2.2.1.1 Síntesis de kaliofilita***

La kaliofilita, ha sido sintetizada por varios investigadores utilizando métodos hidrotermales y de fusión en medio carbonatado. En el caso de la síntesis a partir de cenizas volantes, el método hidrotermal ha sido empleado con éxito Chen et al., 2022) sintetizaron kaliofilita utilizando el método hidrotermal a partir de cenizas volantes con alto contenido de calcio, examinando el efecto de la concentración de álcali en el proceso. Este estudio involucró la combinación de cenizas con diferentes

concentraciones de KOH a 8 °C durante 24 horas, seguido de un tratamiento en autoclave a 180 °C durante 48 horas. Además, He et al. (2019) sintetizaron catalizadores de kaliofilita para la producción de biodiesel mediante el método hidrotermal, mezclando cenizas con KOH a 80 °C y posteriormente tratando la muestra en autoclave a 180 °C durante 24 horas. En cuanto a la síntesis de kaliofilita a partir de caolín, se ha recurrido principalmente a la fusión en medio carbonatado. Novembre y Gimeno (2017) a partir de fusión en medio carbonatado investigaron los efectos del tiempo y la temperatura en el proceso de síntesis de polimorfos de  $\text{KAlSiO}_4$ , incluida la kaliofilita, utilizando caolín calcinado (a 650 °C) y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en relación 1:1 sólido a sólido como material de partida. Los resultados mostraron que la kalsilita y  $\text{KAlSiO}_4$ -01 se sintetizó a 700°C y 800°C respectivamente, llevando a la formación de kaliofilita sintética H2 como fase metaestable. Mahloujifar y Mansournia (2018) sintetizaron kaliofilita, kalsilita, trikalsilita y nefelina a partir de mezclas sólidas de caolín y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  en relación molar 1:1.2 a través de proceso utilizando fusión en medio carbonatado, en un rango de 800 °C a 1100 °C obteniendo kaliofilita a 800 °C y 900 °C. Adicionalmente, Heller-Kallai y Lapidés (2003) llevaron a cabo la fusión en medio carbonatado para sintetizar minerales  $\text{KAlSiO}_4$ , mediante reacciones térmicas entre caolinita y carbonato de potasio en relación 1:10 sólido a sólido a 700 °C durante 1 hora, generando kaliofilita sintética como producto principal y kalsilita como subproducto. Gracias a sus propiedades particulares, la kaliofilita y sus polimorfos ( $\text{KAlSiO}_4$ ) se han utilizado en la reducción de hollín de diésel, en materiales refractarios, como catalizador en la producción de biodiesel y en la formación de aglomerados en reactores de lecho fluidizado (Becerro et al., 2009; Cook et al., 1977; He et al., 2019; Wang et al., 2018). Esto sugiere que existe un importante enfoque en el desarrollo de catalizadores para la producción de biodiesel, dado el sustancial comercio internacional de biodiesel (13 % de la producción mundial) (OECD, 2023).

## 2.3 Zeolita

Las zeolitas son tecnosilicatos cristalinos, microporosos, cuya unidad estructural básica es un tetraedro constituido por cuatro átomos de oxígeno alrededor de Si o Al ( $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ ), cada tetraedro se une a otros tetraedros por la compartición de átomos de oxígeno, si en la estructura solamente existen átomos de Si y O, será una molécula neutra (Apell & Boyer, 2010; Auerbach et al., 2003; Barrer, 1981).

Cuando algunos átomos de silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) con carga  $4^+$  se cambian con aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) que tiene carga  $3^+$ , la presencia de aluminios en la red induce cargas negativas o centros ácidos que deben neutralizarse o compensarse con cationes externos como:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  (Auerbach et al., 2003). Estos cationes junto con las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  se encuentran ocupando el espacio intracrystalino de los aluminosilicatos.

La fórmula general de la composición química de la celda unitaria de una zeolita se representa de la siguiente manera:



Dónde:

M: catión que compensa los defectos de carga generados por el Al

x: número que puede variar desde 0 a 0,5.

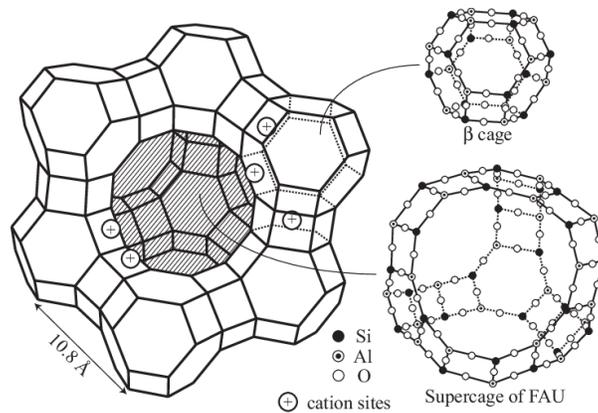
La función de estos cationes es de estabilización en la zeolita, no son componentes de la red, más bien están localizados dentro de los espacios de los poros (Wright & Lozinska, 2011).

### 2.3.1 Zeolita X

Las zeolitas con bajo contenido de sílice son NaA, NaX y NaY, que se utilizan en la industria como intercambiadores de iones, adsorbentes y catalizadores (Chandrasekhar & Pramada, 1999). Las zeolitas NaX y NaY son zeolitas sintéticas análogas del mineral faujosita (FAU) y tienen la fórmula general

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , si el valor de  $n$  es 2-3 se denomina zeolita X y si el valor es más alto se denomina zeolita Y.

La zeolita X, se caracteriza por su estructura tridimensional compleja compuesta por dos sistemas de canales interconectados. Esta zeolita presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados, donde los cationes de compensación se distribuyen. El primer sistema está formado por canales amplios denominados superjaulas (supercages), con un diámetro de 13 Å. Estas superjaulas se conectan entre sí a través de tetraedros que comparten anillos de 12 oxígenos, creando un diámetro libre de 8 Å. El segundo sistema, se compone de jaulas más pequeñas llamadas sodalitas ( $\beta$  cages). Estas sodalitas se unen mediante anillos de 6 tetraedros, dando lugar a canales secundarios en forma de prisma hexagonal entre ellas (Sherry, 2003). Cada superjaula se conecta a otras cuatro a través de canales de 8 Å de diámetro. La velocidad con la que estas moléculas se difunden, rotan y experimentan movimientos conformacionales dentro de la zeolita X depende en gran medida de su forma, tamaño y de las interacciones químicas específicas que establecen con la estructura zeolítica. Los cationes de compensación pueden ocupar tres posiciones en la zeolita X. La representación gráfica de la zeolita se muestra en la figura 3 (Nakano et al., 2006) con los posibles lugares para la colocación de los cationes de compensación dentro de su disposición esquemática. Para la zeolita X sódica (13X) los cationes  $\text{Na}^+$  ocupan todos los sitios.



**Figura 3.** Estructura esquemática del marco de la zeolita FAU. Los círculos pequeños con signo de suma representan los posibles sitios donde se pueden ubicar los cationes dentro de esta estructura zeolítica (Nakano et. al. 2006).

### 2.3.1.1 Síntesis de zeolita

Las zeolita de tipo faujosita como la zeolita X, cuentan con un tamaño de diámetro de poro grandes con alto contenido de sodio, por lo que se utilizan ampliamente en aplicaciones industriales y ambientales como remoción de metales pesados (Ahmed et. al., 2023; Murukutti & Jena 2022), catalizadores (Otieno et. al., 2022), intercambiadores iónicos, adsorbentes (Sowunmi et al., 2022) y en la purificación y separación de gases (Chen et al., 2014).

Gracias a sus propiedades, las zeolitas se han sintetizado a partir de diversos materiales, y sus aplicaciones se limitan por el tamaño de poro, la morfología y el tipo de canales. Por lo cual en la síntesis de zeolita hay un interes muy importante por controlar el tamaño de los cristales y la morfología de las zeolitas (Duan et al., 2015).

Los métodos más utilizados para sintetizar zeolita a partir de caolín, son el hidrotermal, hidrotermal con previa fusion y ultrasónico (Aragaw & Ayalew, 2019; Gordina et al., 2016; Park et al., 2001; Villaquirán-Caicedo et al., 2016).

## **2.4 Fusión alcalina**

La síntesis de zeolita a partir de caolín por el método hidrotermal con fusión alcalina se lleva a cabo mezclando caolín con polvo de hidróxido de sodio en un crisol de porcelana recubierto de teflón, la mezcla resultante se fusiona a 600 °C; durante la fusión, se produce una reacción seca entre el hidróxido de sodio y las fases minerales del caolín. Rios y colaboradores (2009) sintetizaron zeolita LTA a partir de caolín y sin adición de agentes directores de estructura, mediante síntesis hidrotermal y por previa fusión alcalina, por el método hidrotermal obtuvieron coprecipitación de varias fases zeolíticas, entre las que se encuentran LTA, X, P y además cancrinita y sodalita; mediante previa fusión alcalina, la caolinita solo se convirtió en zeolita LTA.

La síntesis con previa fusión alcalina comparada con el método hidrotermal convencional, reduce costos de energía y tiempo, y aumenta la calidad de la zeolita obtenida (Ayele et al., 2016).

La principal ventaja del proceso de fusión alcalina es que al sintetizar zeolita se puede utilizar caolín virgen de baja calidad sin purificar, ya que se puede disolver eficazmente el cuarzo e incorporar el silicio procedente de él como parte de la zeolita, logrando así una mayor cristalinidad en la zeolita sintetizada (Ayele et al., 2016; Ma et al., 2014)

## **2.5 Tratamiento ultrasónico**

Las ondas ultrasónicas proporcionan condiciones de reacción únicas a través de la cavitación acústica, permitiendo su propagación en diferentes materiales, esto las hace ideales para investigar las propiedades de polímeros, metales, líquidos, gases, y estudiar cómo las ondas afectan a los materiales. (Bang & Suslick, 2010). La radiación ultrasónica induce cavitación en medio acuoso lo que implica la formación, crecimiento y colapso de microburbujas (Suslick, 1990). Esto puede estimular la reactividad de las especies químicas implicadas, acelerando las reacciones heterogéneas entre reactivos líquidos y sólidos. Estos procesos

involucran la disolución y recepción de sólidos a través de la reducción del tamaño de partícula y la activación superficial mediante agitación intensa. Además, el uso del ultrasonido en la producción de feldspatos como las zeolitas a partir de caolín puede mejorar la eficiencia, la calidad y la homogeneidad del proceso de síntesis (Park et al., 2001).

## **Justificación**

El caolín, como materia prima mineral, es un recurso mineral versátil con un potencial en el desarrollo de diversas industrias, desde la cerámica hasta la producción de catalizadores y materiales avanzados (Becerro et al., 2009; Cook et al., 1977; He et al., 2019a; Wang et al., 2018). Su versatilidad, abundancia y su capacidad para ser transformado en productos de alto valor añadido, como la kaliofilita y la zeolita X lo convierten en un recurso valioso que, al ser aprovechado de manera eficiente, puede contribuir significativamente al desarrollo industrial y tecnológico. Al explorar y optimizar los procesos de transformación del caolín en productos de alto valor, se abre la puerta a la innovación y al desarrollo de aplicaciones especializadas en sectores clave de la economía.

La investigación y optimización de los procesos de transformación del caolín en estos materiales zeolíticos fomenta la sostenibilidad al aprovechar un recurso natural de manera eficiente y respetuosa con el medio ambiente. La capacidad de sintetizar estos materiales a partir del caolín, un recurso mineral abundante y versátil, representa una oportunidad para desarrollar nuevos productos y tecnologías que puedan impulsar avances significativos en diversos campos industriales y tecnológicos.

Por lo que el presente trabajo está dirigido para aquellas personas que se interesen en darle un uso al caolín que vaya más allá de su simple extracción y comercialización; explorando y optimizando los procesos de transformación del caolín en materiales zeolíticos innovadores, como la kaliofilita y la zeolita X, con el objetivo de generar nuevos productos de alto valor añadido y contribuir a un futuro más sostenible y próspero contribuyendo así al avance tecnológico, la sostenibilidad y el desarrollo económico en diversos sectores industriales.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Desarrollar y evaluar métodos experimentales para la síntesis de kaliofilita y zeolita X a partir de caolín crudo, mediante tratamientos térmicos dopados con K y Na mediante fusión alcalina seguido de tratamiento ultrasónico, para investigar y comparar la eficacia de estos procesos en la obtención de materiales zeolíticos de alta calidad con el fin de obtener nuevos materiales con potenciales aplicaciones industriales.

### **Objetivos específicos**

1. Sintetizar kaliofilita a partir de dos tipos de caolín crudo (A y B) mediante tratamientos térmicos de los caolines dopados con K a través de fusión alcalina seguido de tratamiento ultrasónico, para evaluar la efectividad de los métodos de síntesis de kaliofilita.
2. Sintetizar zeolita X a partir del caolín crudo A mediante tratamientos térmicos dopados con Na a través de fusión alcalina seguido de tratamiento ultrasónico, para evaluar la efectividad de los métodos de síntesis de zeolita X.
3. Caracterizar la kaliofilita y zeolita X sintetizados a partir de los caolines crudos para obtener información sobre las fases cristalinas, grupos funcionales, morfología y estabilidad térmica de la kaliofilita y zeolita X sintetizadas a partir de caolín.

## **Planteamiento del problema**

En México, los yacimientos de caolín están ampliamente distribuidos, siendo más significativos en estados como Guanajuato, Hidalgo y Veracruz (De Pablo-Galan, 1979).

El caolín ha sido utilizado como precursor en la síntesis de kaliofilita ( $\text{KAlSiO}_4$ ), con potenciales aplicaciones en la producción de materiales refractarios, biodiesel y catalizadores (Becerro et al., 2009; Cook et al., 1977; He et al., 2019; G. Wang et al., 2018). Igualmente, el caolín se ha utilizado en la síntesis de zeolita X con aplicaciones en catálisis, adsorción, intercambio iónico y separación molecular (Chandrasekhar & Pramada, 1999). Sin embargo, los procesos de transformación del caolín en estos materiales innovadores aún presentan retos en términos de eficiencia, calidad y homogeneidad de los productos obtenidos.

Por lo tanto, es necesario explorar métodos de síntesis eficientes que permitan aprovechar el caolín crudo que optimicen las propiedades y características de los materiales resultantes, como la kaliofilita y la zeolita X. Esto contribuiría al desarrollo de procesos sostenibles y al avance tecnológico en sectores clave de la economía que utilizan estos materiales innovadores.

## **Hipótesis**

La aplicación de procesos de fusión alcalina seguidos de tratamiento ultrasónico permitirá transformar eficientemente el caolín, un recurso mineral abundante en México, en materiales de alto valor agregado como la kaliofilita y la zeolita X, optimizando sus propiedades y características para diversas aplicaciones industriales.

Los tratamientos de fusión alcalina con KOH o NaOH, seguidos de tratamiento ultrasónico, podrían facilitar la disolución del caolín, promoviendo la formación de las estructuras cristalinas deseadas de kaliofilita y zeolita X, respectivamente. Además, el uso del ultrasonido podría mejorar la homogeneidad de estos procesos de síntesis.

De esta manera, se espera obtener materiales de alto valor agregado con potencial para diversas aplicaciones industriales, a partir de un recurso mineral abundante y de bajo costo como el caolín.

### 3. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN

En este capítulo se describen los materiales y métodos utilizados para la síntesis de kaliofilita y zeolita X a través de fusión alcalina seguida de tratamiento ultrasónico. A continuación, se describen las técnicas de caracterización de los materiales sintetizados.

#### 3.1 Materiales

En el presente trabajo, se utilizaron dos tipos de caolín proceden del municipio de Agua Blanca del estado de Hidalgo para la síntesis de kaliofilita como fuente de Al y Si. La composición química (Tabla 1) fue determinada previamente (Hernández-Chávez et al., en 2021) mediante espectrofotometría de emisión de plasma ICP-OES con un modelo Perkin Elmer Optima 8300 y el procedimiento reportado por P. J. Potts (2003) mientras que la cuantificación mineralógica se realizó mediante el Método Rietveld utilizando el software TOPAS 4.2 de Bruker y el procedimiento reportado por Cheary & Coelho en 1992 para el caolín crudo. Para la activación alcalina de los caolines se utilizó hidróxido de potasio (KOH) en polvo con 85 % de pureza e hidróxido de sodio NaOH con 98 % de pureza.

*Tabla 1. Composición de las materias primas del caolín (% en masa)*

	<i>Arcilla caolín A</i>		<i>Arcilla caolín B</i>	
	Química	Mineralógica	Química	Mineralógica
$SiO_2$	46.65	Caolinita = 21 ( $\pm$ 2)	46.38	Caolinita = 46 ( $\pm$ 3)
$Al_2O_3$	44.27	Cuarzo = 7 ( $\pm$ 1)	36.86	Cuarzo = 12 ( $\pm$ 2)
$Fe_2O_3$	0.14	Cristobalita = 26 ( $\pm$ 3)	0.81	Cristobalita = 4 ( $\pm$ 2)
$K_2O$	0.1	Tridimita = 39 ( $\pm$ 2)	1.34	Tridimita = 24 ( $\pm$ 3)
$TiO_2$	0.09	Alunita = 7 ( $\pm$ 1)	0.66	Alunita = 14 ( $\pm$ 2)

## 3.2 Metodología experimental

### 3.2.1 Síntesis de kaliofilita

Se realizó el procedimiento para cada caolín por separado, los cuales se denominaron como “caolín A” (con relación  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1$ ) y “caolín B” (con relación  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1.2$ ).

El KOH en polvo se mezcló con el caolín en dos relaciones caolín-KOH sólido a sólido 1:1 y 1:1.2. Las mezclas se colocaron en crisoles y se trataron térmicamente en una mufla a 700 °C durante 2 horas para eliminar los grupos hidroxilo (OH) de su estructura y propiciar un alto grado de desorden para formar metacaolín que es altamente reactivo (Breck, 1984; Wang et al., 2019), transcurrido el tiempo de reacción se extrajeron las muestras y se enfriaron por choque térmico a temperatura ambiente y se dejaron reposar durante 24 horas. A continuación, se les adicionó agua, y se sometieron a tratamiento ultrasónico a 70 °C durante 2 horas a 28 kHz de frecuencia (tabla 2). Transcurrido el tiempo de reacción se enjuagaron los productos con agua destilada, se filtraron y secaron a 60 °C.

Para ambos caolines se realizó el tratamiento térmico seguido del ultrasónico para la mezcla de composición caolín-KOH 1:1 en tiempos de 4, 8, 12 y 16 horas (tabla 2).

En la Tabla 2, la nomenclatura de las muestras es la siguiente: el tiempo de tratamiento ultrasónico, el tipo de caolín y la proporción de masa de la mezcla.

**Tabla 2.** Composición experimental de las mezclas iniciales para la síntesis de kaliofilita mediante el tratamiento de fusión alcalina a 700°C seguido por un tratamiento ultrasónico a una frecuencia de 28 kHz.

Caolín	Muestra	Relación caolín-KOH (m/m)	Tiempo (h) de permanencia en baño ultrasónico
A	2A2	1:1.2	2
	2A1	1:1	2
	4A1	1:1	4
	8A1	1:1	8
	12A1	1:1	12
	16A1	1:1	16
B	2B2	1:1.2	2
	2B1	1:1	2
	4B1	1:1	4
	8B1	1:1	8
	12B1	1:1	12
	16B1	1:1	16

### 3.2.2 Síntesis de Zeolita X

Se realizó el mismo procedimiento utilizado para la síntesis de kaliofilita, utilizando únicamente el caolín A, como activador alcalino NaOH y dos frecuencias de irradiación ultrasónica.

El NaOH en polvo se mezcló con el caolín en relación caolín-NaOH sólido a sólido 1:1. Las mezclas se colocaron en crisoles y se trataron térmicamente en una mufla a 700 °C durante 2 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se extrajeron las muestras y se enfriaron por choque térmico a temperatura ambiente y se dejaron reposar durante 24 horas. A continuación, se les adicionó agua, y se sometieron a tratamiento

ultrasónico a 70 °C durante 2 y 12 horas a 28 y 40 kHz de frecuencia (tabla 3). Transcurrido el tiempo de reacción se enjuagaron los productos con agua destilada, se filtraron y secaron a 60 °C.

**Tabla 3.** Composición experimental de las mezclas en relación 1:1 caolín-NaOH para la síntesis de zeolita mediante el tratamiento de fusión alcalina a 700°C seguido por un tratamiento ultrasónico.

Muestra	Tiempo (h) de	
	permanencia en baño ultrasónico	Frecuencia (kHz)
2A28	2	28
2A40	2	40
12A28	12	28
12A40	12	40

### 3.3 Técnicas de caracterización

#### 3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los productos resultantes del tratamiento térmico se caracterizaron por Espectroscopia de Rayos X, utilizando un difractómetro de rayos X de la marca INEL, modelo EQUINOX 2000 con radiación monocromática Co K $\alpha$  ( $\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$ ) trabajando en configuración  $\theta/2\theta$ , con un rango angular de adquisición de datos de 10 a 70°.

#### 3.3.2 Índice de cristalinidad

A partir de los patrones de difracción de rayos X, la integración del área bajo los picos cristalinos y el área total del patrón de rayos X se realizó utilizando el software ORIGINPRO 2023b.

Posteriormente se evaluó el índice de cristalinidad siguiendo la ecuación 1 (Hato et al., 2017; Navarro-Pardo et al., 2013):

$$IC(\%) = \frac{AC}{AT} \times 100 \quad (1)$$

*Donde:*

*AC: área del dominio cristalino*

*AT: área del dominio total*

### **3.3.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

Los grupos funcionales correspondientes al caolín crudo, caolín sinterizado y a las muestras después de ser sometidas a tratamiento ultrasónico, fueron identificados por espectroscopia infrarroja utilizando un espectrómetro FTIR Agilent Cary 630. El intervalo analizado del número de onda oscila entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)**

Los análisis térmicos de las muestras de caolín y de los productos sintetizados se realizaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) en un analizador termogravimétrico Mettler Toledo TGA/DSC1. Se empleó un gradiente de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  con una velocidad de flujo de nitrógeno de  $50 \text{ ml min}^{-1}$  en crisoles de alúmina, con un intervalo de temperatura de 50 a  $1200^{\circ}\text{C}$ .

### **3.3.6 Microscopio electrónico de barrido (MEB-EDS)**

Para revelar la microestructura y realizar un análisis cualitativo de los productos sintetizados, se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6701F con análisis de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS). Se depositó una película de Au-Pd sobre las superficies de los polvos para hacerlos conductores. Las imágenes se obtuvieron a varios aumentos utilizando electrones retrodispersados.

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIONES**

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos en el presente trabajo. Se ha dividido el capítulo en dos secciones. Primeramente, se presentan los resultados de los materiales de kaliofilita obtenidos mediante tratamientos térmicos dopados con K mediante fusión alcalina seguido de tratamiento ultrasónico y finalmente se presentan los resultados de los materiales zeolíticos obtenidos mediante tratamientos térmicos dopados con Na mediante fusión alcalina seguido de tratamiento ultrasónico.

### **4.1 Caracterización de kaliofilita**

Las muestras de caolín dopadas con K mediante fusión alcalina seguido de tratamiento ultrasónico fueron caracterizadas para determinar sus transformaciones de fase mediante difracción de rayos X en polvo, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopio electrónico de barrido (MEB) y análisis termogravimétrico (TGA). Asimismo, se determinó el índice de cristalinidad a partir de los resultados obtenidos en los patrones de DRX.

#### **4.1.1. Difracción de rayos X (DRX)**

Las muestras sometidas a tratamiento térmico y antes del tratamiento ultrasónico fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X en polvo para determinar sus transformaciones de fase.

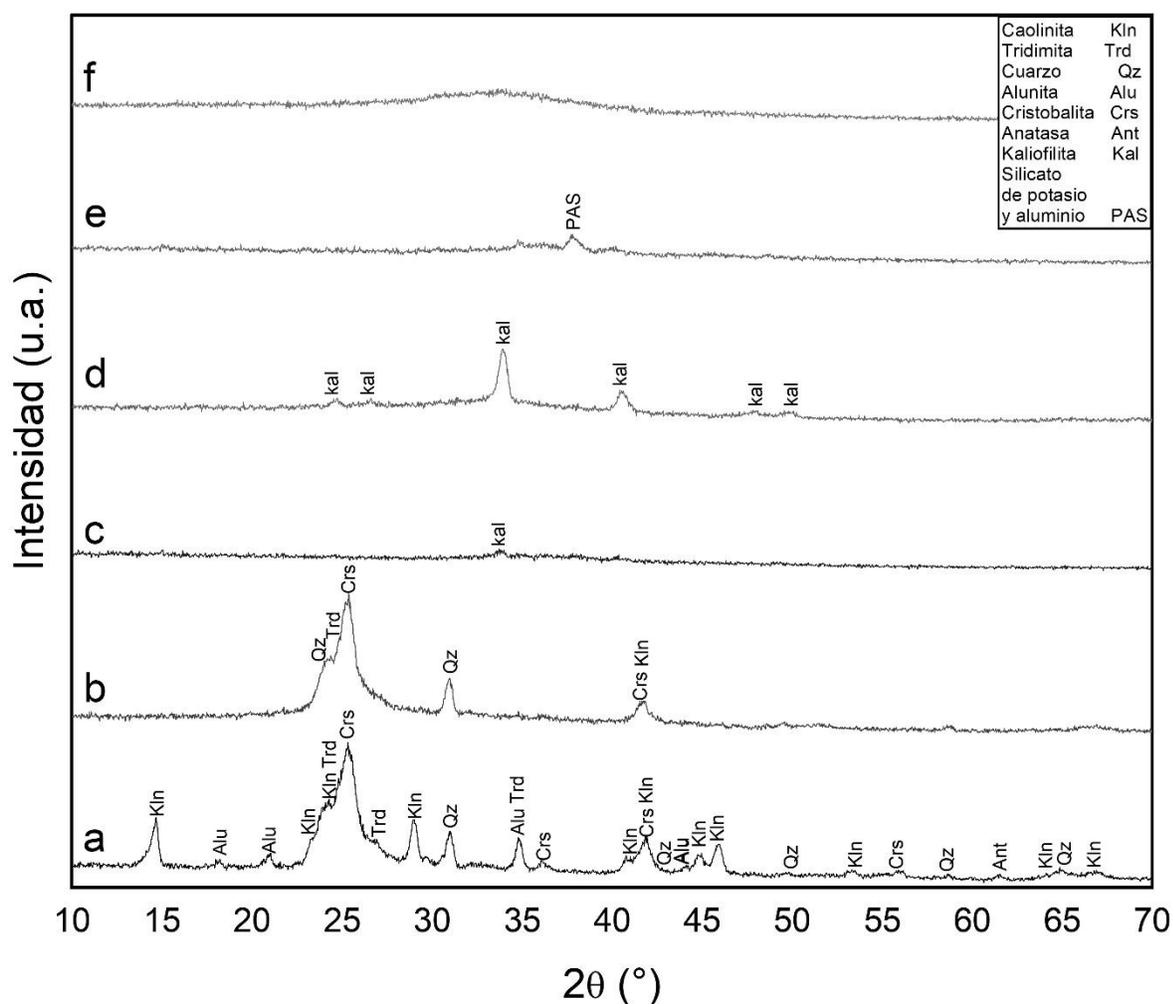
Las Figuras 4 y 5 muestran los patrones de DRX de las muestras de caolín A y B tal como se recibieron y tratados térmicamente a 700 °C, además de los productos obtenidos a partir de muestras de caolín-KOH después de ser tratados térmicamente a 700 °C durante 2 horas, y las fases sólidas obtenidas después de someter las mezclas de caolín-KOH a tratamiento ultrasónico a 28 kHz durante dos horas.

En la figura 4a se observa la presencia de caolinita (PDF 01-078-1996), tridimita (PDF 00-016-0152), cuarzo (PDF 01-089-8938), cristobalita (PDF 01-085-0621) y en menor proporción alunita (PDF 01-071-1776) y anatasa (PDF 01-071-1169). Después de la calcinación del caolín A durante 2 horas a 700 °C (figura 4b), el patrón de DRX

confirma la transformación de caolinita a metacaolinita, ya que la mayoría de los picos correspondientes a la caolinita desaparecen (Wang et al., 2019), aunque quedan tres picos de caolinita, uno de tridimita, dos de cristobalita y dos de cuarzo. El tratamiento térmico del caolín produce un cambio notable en la composición de la fase cristalina alrededor de 700 °C, que puede atribuirse a la deshidroxilación de los grupos OH estructurales en la caolinita. La desaparición de la mayoría de los picos pertenecientes al cuarzo y la cristobalita está relacionada con su transformación en sílice amorfa debido al tratamiento térmico. La desaparición de todos los picos correspondientes a la alunita puede explicarse por la pérdida de moléculas de agua del mineral de caolín, lo que lleva a su desaparición (M. I. Khan et al., 2017; Wang et al., 2019). El patrón de DRX para el caolín A sometido a 700 °C muestra que no se logra la formación completa de metacaolinita debido a la persistencia de los picos de caolinita, tridimita, cristobalita y cuarzo.

El patrón de DRX para la mezcla de caolín A-KOH 1:1 después de la fusión alcalina con KOH a 700 °C muestra una modificación estructural, ya que exhibe la aparición de un pico aproximadamente a 33.62° de 2θ correspondiente a la kaliophilita sintética (PDF 00-012-0134), eliminando los picos característicos de la muestra de caolín A sin tratar (figura 4c). Después de someter la mezcla de caolín A-KOH 1:1 a tratamiento ultrasónico a 28 kHz y 70 °C durante 2 horas (muestra 2A1) (figura 4d), se observan picos de DRX correspondientes a la kaliophilita sintética (PDF 00-012 - 0134) aproximadamente a 24.59°, 26.35°, 34°, 40.55°, 47.60° y 50.10° de 2θ (Smith & Tuttle, 1957). De manera similar, el caolín A-KOH 1:1.2 sometido a 700 °C muestra una modificación total en su estructura debido a la aparición de un pico característico de silicato de aluminio y potasio (PDF 00-018-0987) aproximadamente a 37.56° de 2θ (figura 4e). El patrón de DRX para la composición de caolín A-KOH 1:1.2 después de ser expuesto a 700 °C seguida de irradiación ultrasónica (2A2) (figura 4f) presenta una banda ancha correspondiente a un geopolímero amorfo aproximadamente entre 27.90 ° y 42.95° de 2θ (Autef et al., 2013; He et al., 2019). La

mezcla de caolín A-KOH 1:1 favorece la formación de kaliofilita, aunque una concentración más alta de KOH impacta negativamente en su formación; por lo tanto, los ensayos de tratamiento ultrasónico se realizaron solo para la muestra 2A1 en los tiempos de 4, 8, 12 y 16 horas a una frecuencia de 28 kHz y 70 °C.

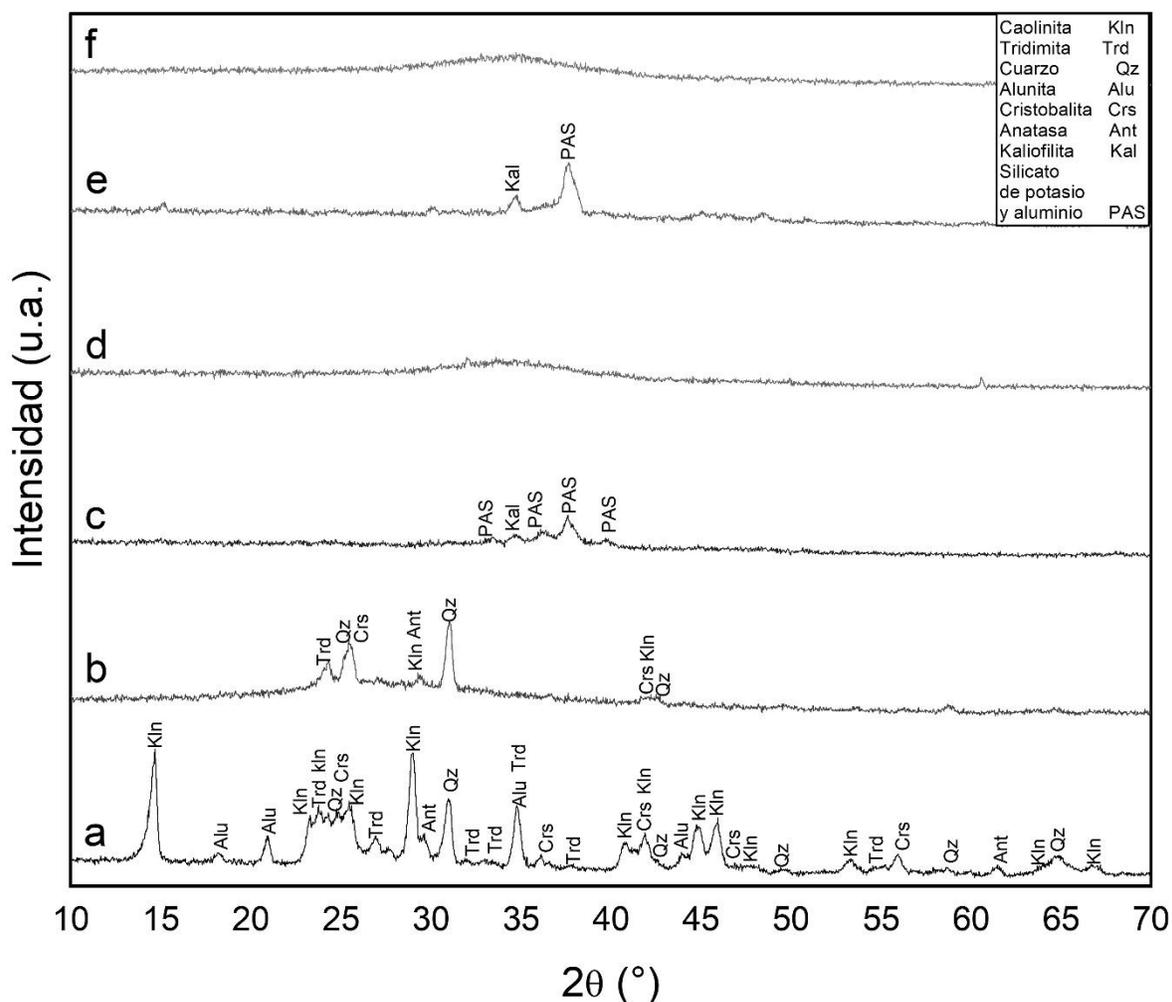


**Figura 4.** Patrones de DRX de las muestras a) caolín A crudo, b) caolín A tratado térmicamente a 700 °C, c) mezcla de caolín A-KOH en proporciones 1:1 sometida a 700 °C, d) mezcla de caolín A-KOH en proporciones 1:1 después del tratamiento ultrasónico, e) mezcla de caolín A-KOH en proporciones 1:1.2 sometida a 700 °C, y f) mezcla de caolín A-KOH en proporciones 1:1.2 después del tratamiento ultrasónico.

La Figura 5 muestra los patrones de DRX obtenidos para el caolín B en la condición recibida y después de tratamientos térmicos para la materia prima y las mezclas de caolín B-KOH tratadas térmicamente y con tratamiento ultrasónico. El patrón de DRX para el caolín B (figura 5a) muestra un comportamiento similar al del caolín A, donde se observa la presencia de caolinita, tridimita, cuarzo, cristobalita, alunita y anatasa. En el patrón de DRX correspondiente al caolín B después de ser calcinado a 700 °C durante 2 horas (figura 5b), se observa la desaparición de la mayoría de los picos pertenecientes a la caolinita, lo que indica que el material experimentó una transformación parcial a metacaolinita (Wang et al., 2019).

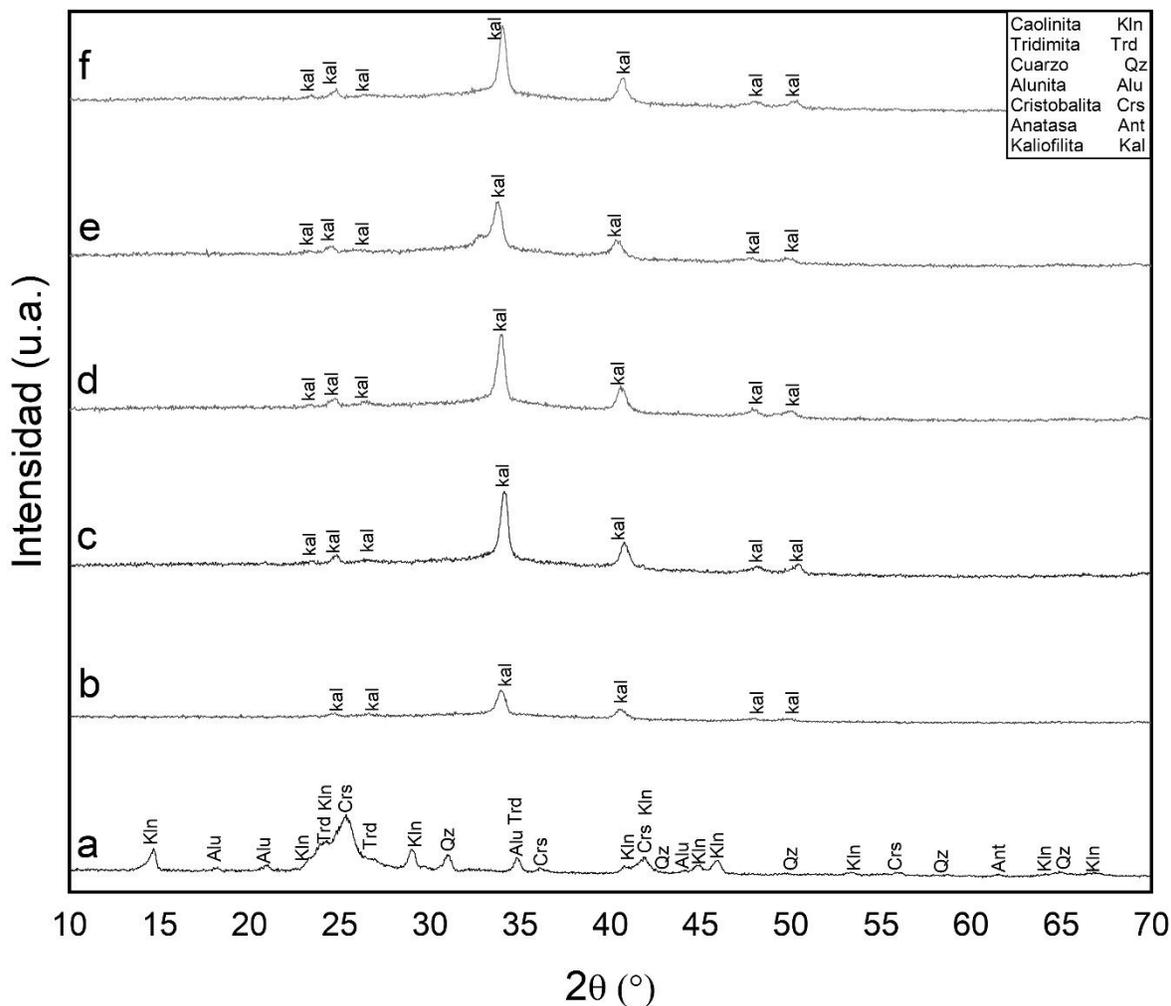
Se presenta un comportamiento similar al del caolín A, donde persisten impurezas de cuarzo, tridimita y cristobalita, y todos los picos correspondientes a la alunita y anatasa desaparecen, pero se conserva un pico de anatasa, lo que indica una formación parcial de metacaolinita. Se observa que la mezcla de caolín B-KOH 1:1 después de la fusión alcalina a 700 °C (figura 5c) muestra una modificación estructural, con la aparición de picos aproximadamente a 33.28°, 36.30°, 37.56° y 39.50° de 2θ correspondientes al silicato de aluminio y potasio, junto con un pico correspondiente a la kaliofilita sintética aproximadamente a 34° de 2θ. Al igual que en el caolín A, hay una desaparición total de los picos característicos de la muestra de caolín B crudo. Después de someter el caolín B a fusión alcalina y 2 horas de tratamiento ultrasónico a 28 kHz y 70 °C, se observa que el caolín B-KOH 1:1 (muestra 2B1) (figura 5d) presenta una banda ancha correspondiente a un geopolímero amorfo entre 24.50° y 42.50° de 2θ (Autef et al., 2013; He et al., 2019). El caolín B-KOH 1:1 sometido a fusión alcalina a 700 °C muestra un pico característico de kaliofilita a 34° y un pico de silicato de aluminio y potasio a 37.56° de 2θ (figura 5e), lo que indica una modificación total en su estructura, mientras que la muestra 2B2 (figura 5f) presenta una banda ancha correspondiente a un geopolímero amorfo entre 24.50° y 42.50° de 2θ (Autef et al., 2013; He et al., 2019).

El comportamiento del caolín B-KOH 1:1.2 después de los tratamientos térmicos y ultrasónicos muestra que un mayor contenido de álcali promueve la formación de un geopolímero amorfo, mientras que se obtiene kaliofilita para la menor adición de KOH, por lo tanto, se evaluó el efecto del tratamiento ultrasónico (28 kHz y 70 °C) a diferentes tiempos (4, 8, 12 y 16 h) solo para la muestra 2B1 previamente tratada térmicamente.



**Figura 5.** Patrones de DRX de las muestras a) caolín B crudo, b) caolín B tratado térmicamente a 700 °C, c) mezcla caolín B-KOH en proporción 1:1 sometidas a 700 °C, d) mezcla de caolín B-KOH en proporciones 1:1 después del tratamiento ultrasónico, e) mezcla de caolín B-KOH en proporciones 1:1.2 sometida a 700 °C y f) mezcla de caolín B-KOH en proporciones 1:1.2 después del tratamiento ultrasónico.

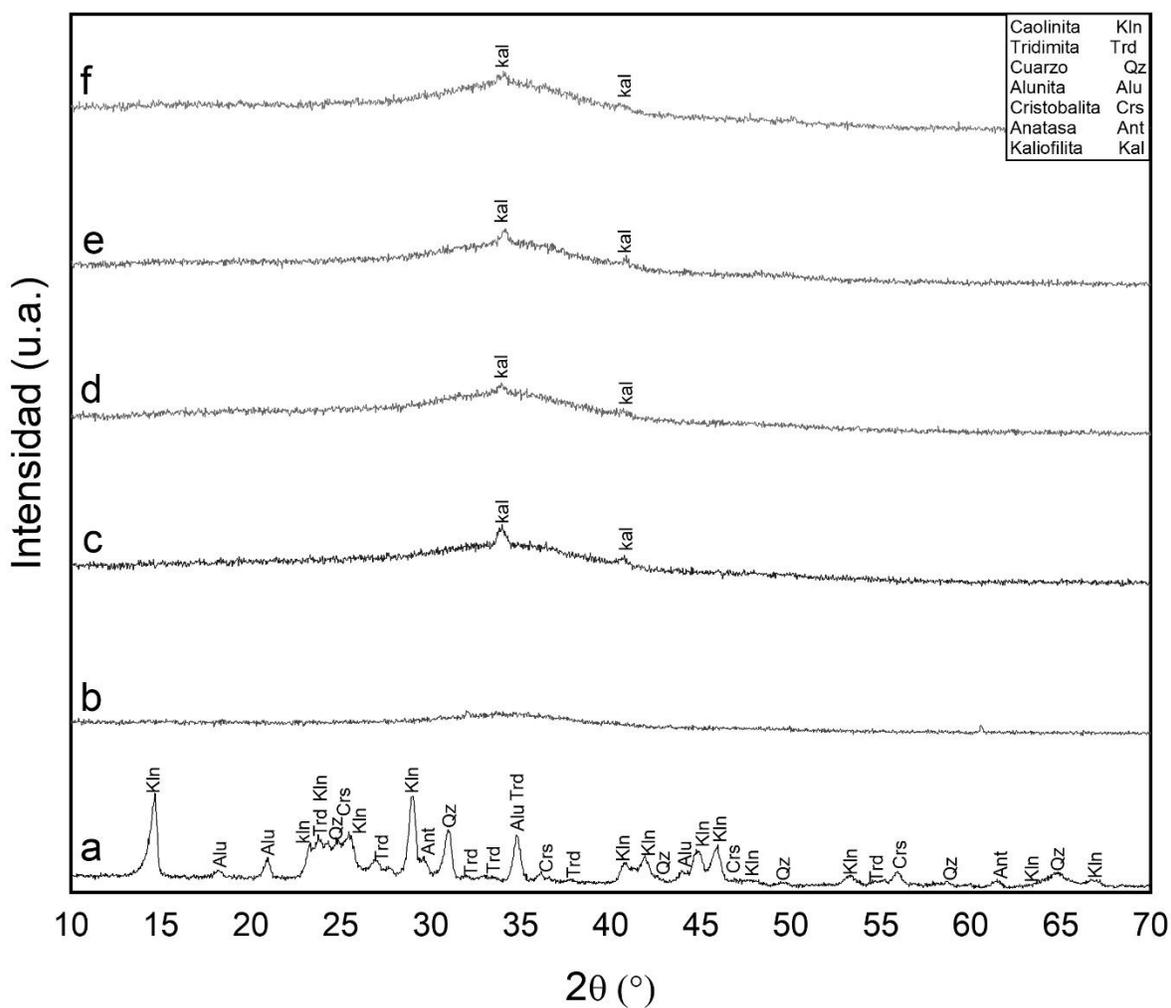
Los patrones de DRX de la mezcla de caolín A-KOH 1:1 después de ser sometida a tratamiento ultrasónico a 28 kHz durante 2, 4, 8, 12 y 16 horas se muestran en la Fig. 6. Se observan picos correspondientes a la kaliofilita hexagonal (Chen et al., 2022; Mahloujifar & Mansournia, 2018; Smith & Tuttle, 1957; J. Wang et al., 2023) aproximadamente a  $24.74^\circ$ ,  $26.35^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $40.55^\circ$ ,  $48.01^\circ$  y  $50.1^\circ$  de  $2\theta$  (figs. 6b a 6f). En los tiempos de reacción de 4, 8, 12 y 16 horas, aparece un pico adicional a  $23.40^\circ$  de  $2\theta$ , también atribuido a la kaliofilita. Además, se observa que los picos de DRX de la kaliofilita exhiben mayores intensidades en las muestras 4A1, 8A1, 12A1 y 16A1 que en la muestra 2A1 con el tratamiento ultrasónico más corto, mientras que la muestra tratada durante el tiempo más largo (16A1) muestra los picos más intensos. El efecto positivo sobre la intensidad de los picos de kaliofilita se debe a que el uso de procesamiento de alta frecuencia o vibraciones ultrasónicas es una forma eficaz de dispersar y homogeneizar diferentes partículas sólidas dispersas en agua (Furtado et al., 2004; Sauter et al., 2008).



**Figura 6.** Patrones de DRX de la muestra a) caolín A crudo y de las mezclas caolín A-KOH 1:1 después de ser sometidas a ultrasonido de 28kHz durante b) 2h, c) 4h, d) 8h, e) 12h y f) 16 h.

La Figura 7 muestra los patrones de DRX de las muestras de caolín B-KOH 1:1 después del tratamiento ultrasónico a 28 kHz durante 2, 4, 8, 12 y 16 horas. Los patrones de DRX para las muestras 4B1, 8B1, 12B1 y 16B1 muestran una banda amorfa entre 24.50° y 42.50° de 2θ, de la cual sobresalen dos picos a 34° y 40.54° de 2θ correspondientes a la kaliofilita (figs. 7c a 7f). Según la composición de la materia prima (Tabla 1), el caolín B presenta porcentajes más altos de impurezas como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O y TiO<sub>2</sub> (0.81%, 1.34% y 0.66% respectivamente) en comparación con el caolín A (0.14% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1% K<sub>2</sub>O y 0.09% TiO<sub>2</sub>). Estas impurezas juegan un papel crucial en

la síntesis de kaliofilita, donde el hierro, en particular, afecta las propiedades fisicoquímicas del caolín, perjudicando la calidad del producto final (Ramaswamy & Raghavan, 2011). En este contexto, se encontró que el caolín A, con un contenido más bajo de impurezas, fue más adecuado para la síntesis de kaliofilita. En contraste, las impurezas presentes en el caolín B obstaculizaron la formación de kaliofilita, como se refleja en la presencia de una banda amorfa en la muestra 2B1 y la presencia de dos picos de kaliofilita en los patrones de difracción de rayos X de las muestras 4B1, 8B1, 12B1 y 16B1.



**Figura 7.** Patrones de DRX de la muestra a) caolín B crudo y de las mezclas caolín B-KOH 1:1 después de ser sometidas a ultrasonido de 28kHz durante b) 2h, c) 4h, d) 8h, e) 12h y f) 16h.

#### 4.1.2. Índice de cristalinidad

La Tabla 4 muestra el índice de cristalinidad para ambas muestras de caolín-KOH determinado a partir de los resultados obtenidos en las Figuras 3 y 4. Se observa que las muestras de caolín B presentan un índice de cristalinidad más bajo que varía de cero a 13.98 %. Por otro lado, en las muestras de caolín A, se presenta un índice de cristalinidad en el rango de 54.14 a 79.61%. La kaliofilita sintetizada para el tratamiento ultrasónico más largo muestra el índice de cristalinidad más alto.

*Tabla 4. Índice de cristalinidad de las muestras sometidas a fusión-KOH y tratamiento ultrasónico*

Muestra	Índice de cristalinidad (%)	Muestra	Cristalinidad (%)
2A1	54.14	2B1-28	0
4A1	65.46	4B1-28	13.98
8A1	71.79	8B1-28	8.83
12A1	63.98	12B1-28	11.69
16A1	79.61	16B1-28	7.96

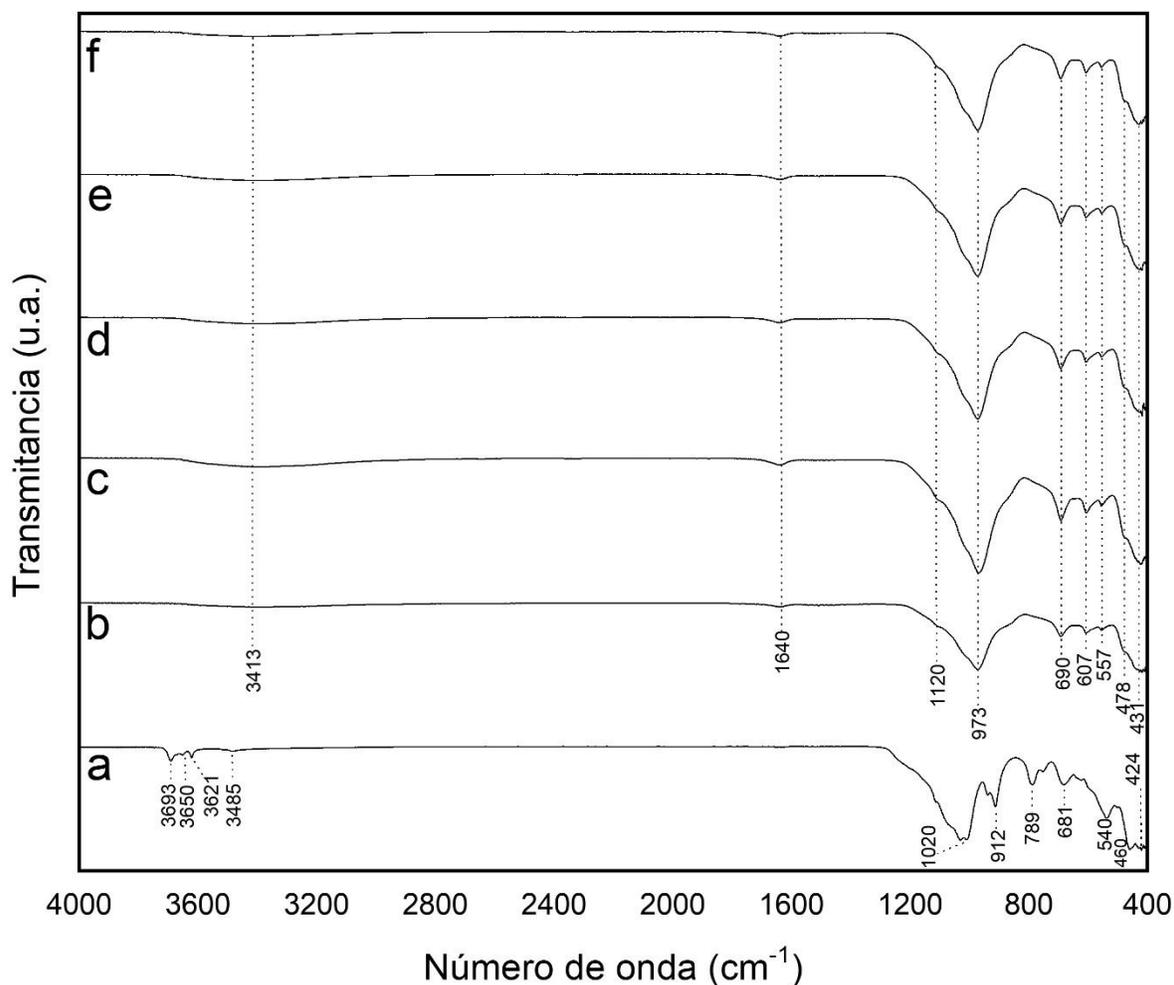
#### 4.1.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Las Figuras 8 y 9 muestran los espectros de FTIR correspondientes al caolín A y al caolín B sin tratar, respectivamente, y sus mezclas correspondientes con KOH después de la fusión alcalina y el tratamiento ultrasónico. El espectro correspondiente al caolín A registra bandas características para la caolinita (fig. 8a). Las bandas en 3693, 3650 y 3621  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a grupos OH externos unidos al aluminio (Ayeni et al., 2021; Erasmus, 2016; Ilic et al., 2010; Koutnik, 2019; Sruthi & Reddy 2017). La banda en 3485  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces de estiramiento OH del agua contenido en el caolín (Ayeni et al., 2021; Mahloujifar & Mansournia, 2018). La banda en 1020  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces de estiramiento Si-O (Ilic et al., 2010), y la banda en 912  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace Al-OH en la estructura interna (Erasmus, 2016; Ilic et al., 2010; Mahloujifar y Mansournia, 2018). La flexión de los

enlaces Al-O y Si-O se encuentra entre las bandas en 789 y 681  $\text{cm}^{-1}$  (Koutnik, 2019). La banda en 540  $\text{cm}^{-1}$  representa los enlaces Al-O-Si (Ilic et al., 2010; A. Khan et al., 2019; Soury et al., 2015), la banda en 460  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace de flexión T-O-T (T: Si o Al) y la banda en 424  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace vibracional Si-O (Koutnik, 2019).

Se empleó la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) para identificar el cambio de fases en las muestras de Caolín A-KOH después del tratamiento ultrasónico en diferentes tiempos (Figs. 8b a 8f).

Los resultados coinciden con los obtenidos en los patrones de DRX, es decir, las bandas características de la caolinita entre 3693 y 3621  $\text{cm}^{-1}$  desaparecen (Esaifan et al., 2016). Las anchas bandas en 3413 y 1640  $\text{cm}^{-1}$  indican agua absorbida, mientras que la banda en 1120  $\text{cm}^{-1}$  representa la transformación de la fase amorfa a kaliofillita (Mahloujifar & Mansournia, 2018). Además, las principales bandas de kaliofillita aparecen en 973, 690 y 607  $\text{cm}^{-1}$  (Chen et al., 2022), mostrando un cambio significativo en las vibraciones de los enlaces de estiramiento asimétrico Si-OT (T: Si o Al), que en la caolinita se encuentran en 1020  $\text{cm}^{-1}$  y se desplazan a 973  $\text{cm}^{-1}$  al formarse la kaliofillita (Esaifan et al., 2016). Las bandas en 690 y 607  $\text{cm}^{-1}$  indican la formación de anillos característicos de seis miembros de kaliofillita (Chen et al., 2022), correspondientes a vibraciones de estiramiento simétrico del enlace Si (Al)-O (He et al., 2019). Las bandas en 557 y 478  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de flexión del enlace Si-O (He et al., 2019), y la banda en 427  $\text{cm}^{-1}$  indica vibraciones internas de Si-O-Al (Mahloujifar & Mansurnia, 2018). Se observa que la intensidad de las bandas es menor al cabo de 2 horas (Fig. 8b) y aumenta a partir de las 4 horas en adelante (Figs. 8c a 8f), lo cual se atribuye al mayor tiempo de residencia en el baño ultrasónico.

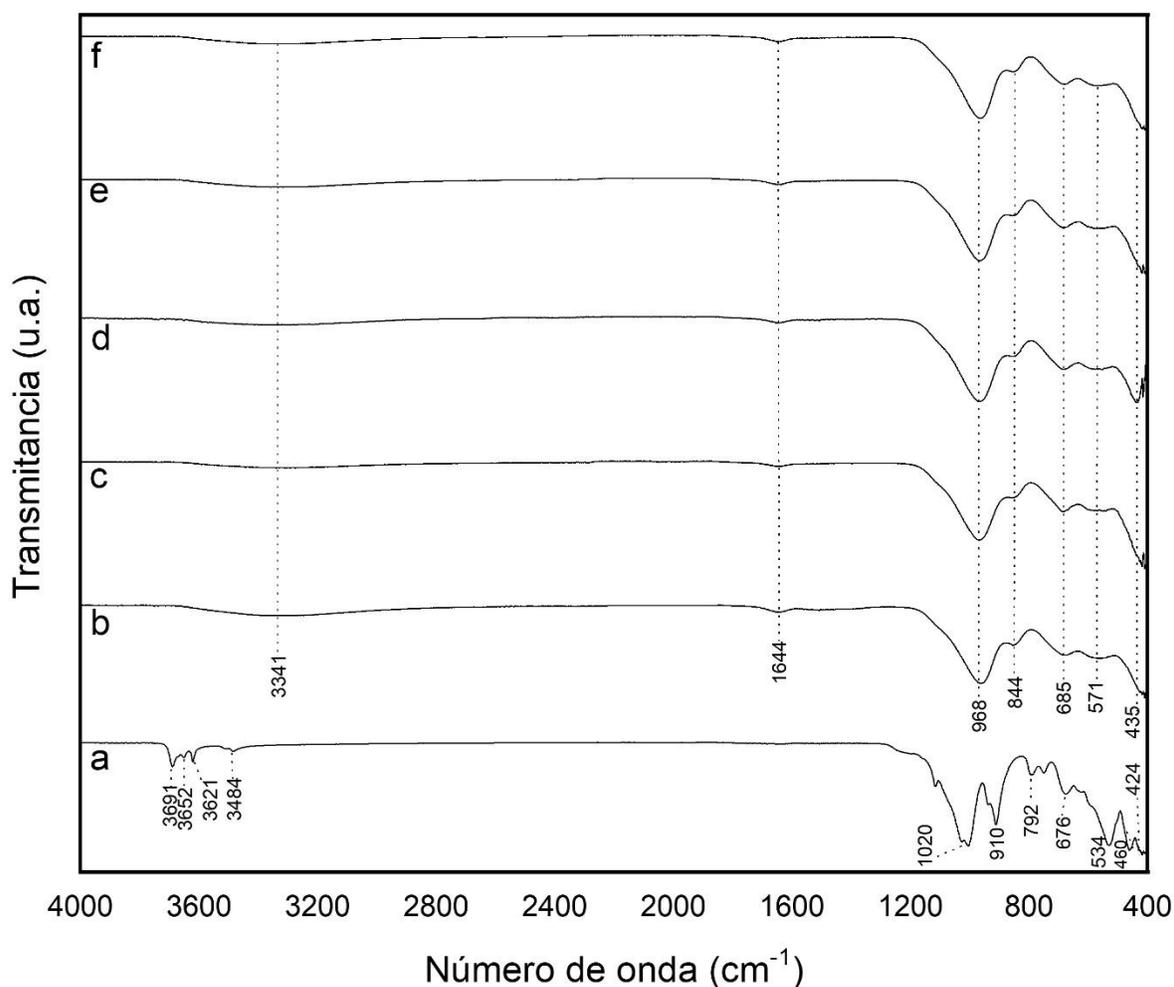


**Figura 8.** Espectros FTIR de la muestra a) caolín A crudo y de las mezclas caolín A-KOH 1:1 después de ser sometidas a ultrasonido de 28 kHz durante b) 2h, c) 4h, d) 8h, e) 12h y f) 16h.

De la Figura 9, se observa que las bandas características de la caolinita entre 3691 y 3621  $\text{cm}^{-1}$  desaparecen (Esaifan et al., 2016), y la intensidad de las bandas para la caolinita obtenida del caolín B es menor que las bandas para la caolinita obtenida en el caolín A. Se observa que la transformación completa de la fase amorfa a kaliofilita no se logró, ya que no se observa la formación de la banda alrededor de 1120  $\text{cm}^{-1}$ , como fue el caso en los espectros de kaliofilita del caolín A.

La presencia de una única banda que indica la formación de anillos característicos de seis miembros de kaliofilita a 685  $\text{cm}^{-1}$  es evidente, mientras que la banda a 607  $\text{cm}^{-1}$  está ausente. La banda a 478  $\text{cm}^{-1}$ , atribuida a vibraciones de flexión Si-O,

tampoco está presente en los espectros de FTIR para las mezclas de caolín B-KOH (Figuras 9b a 9f). Los resultados de FTIR son consistentes con los hallazgos en los patrones de XRD y, en general, son similares a los resultados de los espectros de FTIR del caolín A.



**Figura 9.** Espectros FTIR de la muestra a) caolín A crudo y de las mezclas caolín A-KOH 1:1 después de ser sometidas a ultrasonido de 28 kHz durante b) 2h, c) 4h, d) 8h, e) 12h y f) 16h.

Estos resultados indican que la transformación de la fase amorfa a kaliofilita no se logró de manera tan completa en el caolín B como en el caolín A, lo cual se atribuye a la mayor presencia de impurezas en el caolín B, que dificultaron la formación de la estructura cristalina deseada.

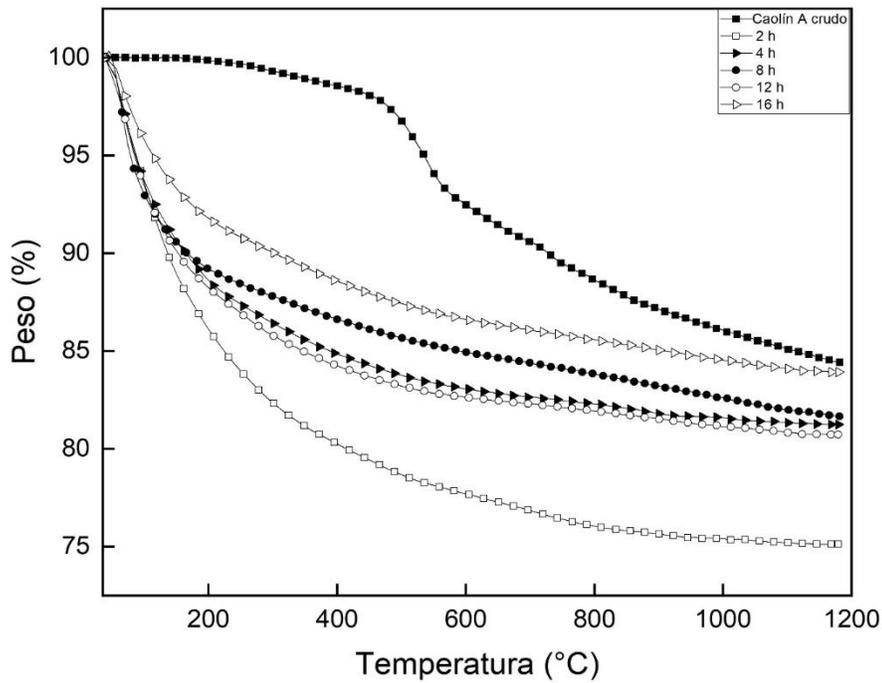
#### **4.1.4. Análisis termogravimétrico (TGA)**

Las figuras 10 y 11, exhiben los termogramas de TGA de las muestras de los caolines A y B crudos, así como muestras tratadas térmicamente con KOH y tratamiento ultrasónico. La curva TGA para el caolín A crudo exhibe una reducción de peso de aproximadamente 15.58 % (fig. 10), mientras que la curva TGA para el caolín B crudo muestra una reducción de peso de aproximadamente 17.9 % (fig. 10). La pérdida de peso inicial se atribuye a la pérdida de agua y a la quema de materiales orgánicos a bajas temperaturas. Los minerales de caolín sufren deshidroxilación en el rango de 500 a 600 °C y la descomposición del caolín ocurre en el rango de 700 a 800 °C, donde se descompone alunita ( $KAl(SO_4)_2$ ) en  $K_2SO_4$ ,  $Al_2O_3$  y  $SO_3$  alrededor de 710 °C (Hernández Chávez et al., 2020).

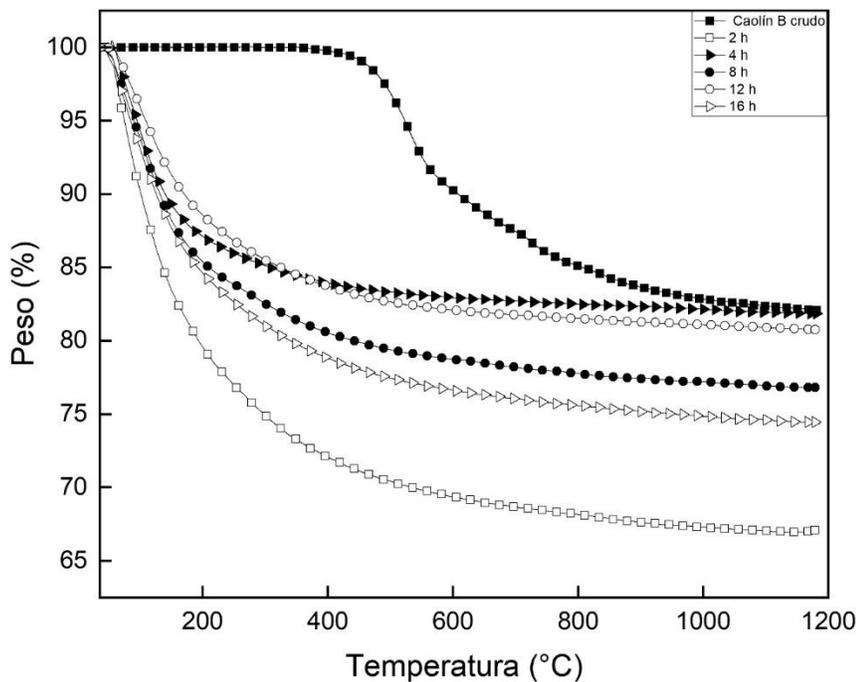
Las mezclas caolín A-KOH 1:1 y caolín B-KOH 1:1 mostradas en las figuras 10 y 11, respectivamente experimentaron reducciones de masa con el aumento de temperatura. Para las muestras sometidas a fusión alcalina seguido de tratamiento ultrasónico de las mezclas caolín A-KOH 1:1 se registró una reducción de peso de alrededor de 24.89% a 16.08%, siendo la muestra 2A1 la que mostró la mayor pérdida de peso (~24.89%) y la muestra 16A1 exhibió la menor pérdida de peso (~16.08%). De manera similar, las mezclas caolín B-KOH 1:1 presentan reducción de peso que oscilaba entre aproximadamente 32.90 a 17.90% siendo la muestra 2B1 la que mostró la mayor pérdida de peso (~32.90%) y la muestra 4B1 la que mostró menor pérdida de peso (~18.15%). Esta tendencia de pérdida de peso fue debido exclusivamente a la pérdida de agua por evaporación del agua libre y por condensación de grupos hidroxilo (Duxson et al., 2006), correlacionándose con su porcentaje de cristalinidad (Tabla 4). Ya que las muestras menos cristalinas se empaquetan menos, dejando más

espacio y permitiendo que las moléculas de agua tengan mayor movilidad, lo que permite que el agua se elimine más fácilmente.

Para ambos caolines, las muestras con el tratamiento ultrasónico más corto (2A1 y 2B1) presentaron la mayor pérdida de peso debido a su menor porcentaje de cristalinidad, lo que permite que las moléculas de agua se muevan más fácilmente y se eliminen. En el rango de 50 a 200 °C se perdió el agua absorbida en la superficie de los materiales (Prud'homme et al., 2011; Selmani et al., 2017). Después de los 200 °C, se presenta la deshidroxilación debido al componente alcalino (KOH) agregado a las mezclas (Prud'homme *et. al.*, 2011).



*Figura 10. Curvas TGA de las muestras de caolín A crudo y de la mezcla de caolín A-KOH 1:1 después de ser sometidas a fusión alcalina seguida de tratamiento ultrasónico a 28 kHz durante 2, 4, 8, 12 y 16 horas.*

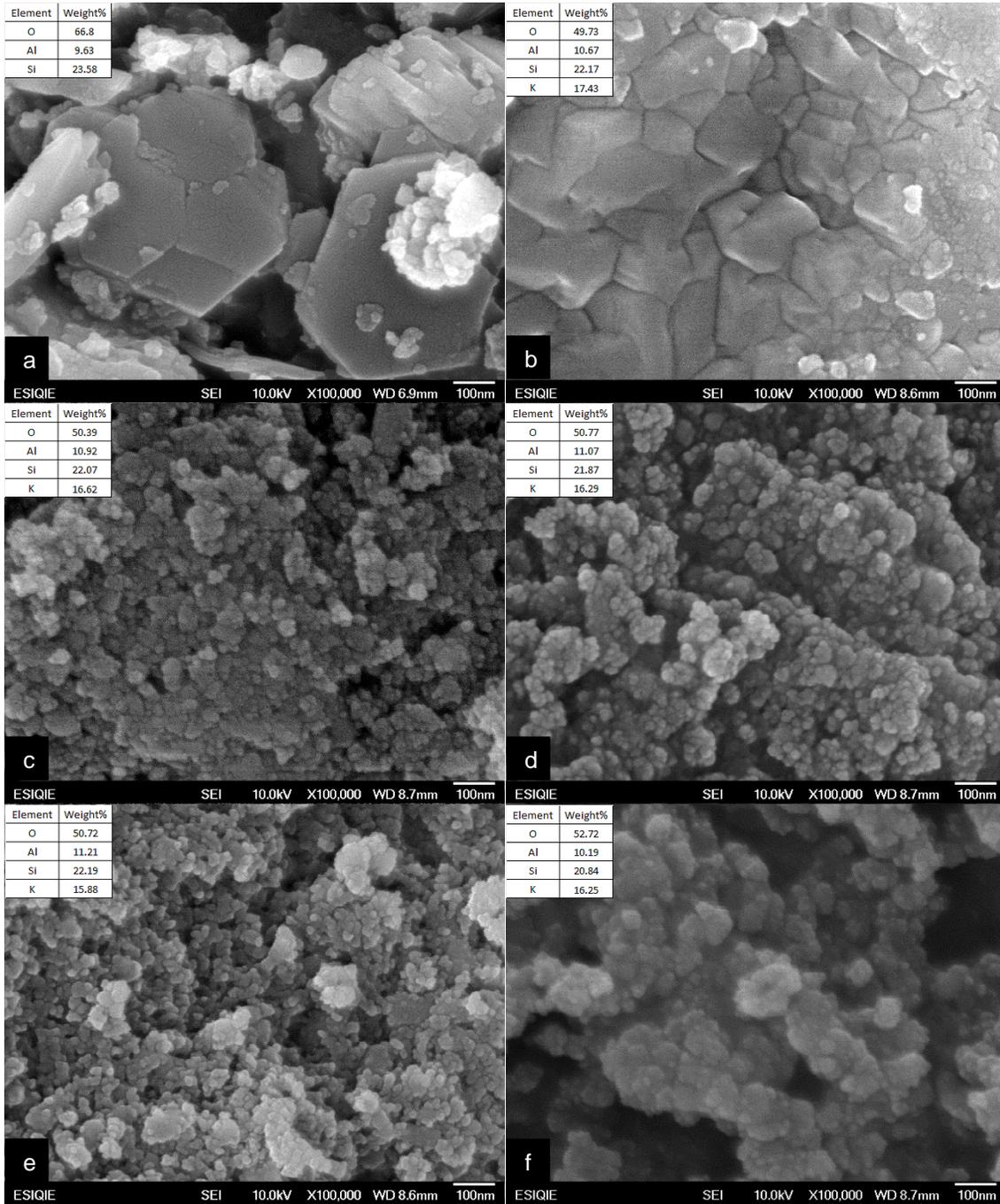


*Figura 11. Curvas TGA de las muestras de caolín B crudo y de la mezcla de caolín B-KOH 1:1 después de ser sometidas a fusión alcalina seguida de tratamiento ultrasónico a 28 kHz durante 2, 4, 8, 12 y 16 horas.*

#### 4.1.5. Microscopio electrónico de barrido (MEB)

La figura 12 muestra las imágenes MEB-EDS de las muestras de caolín A crudo y de las mezclas caolín A-KOH 1:1 después del tratamiento ultrasónico durante 2, 4, 8, 12 y 16 horas.

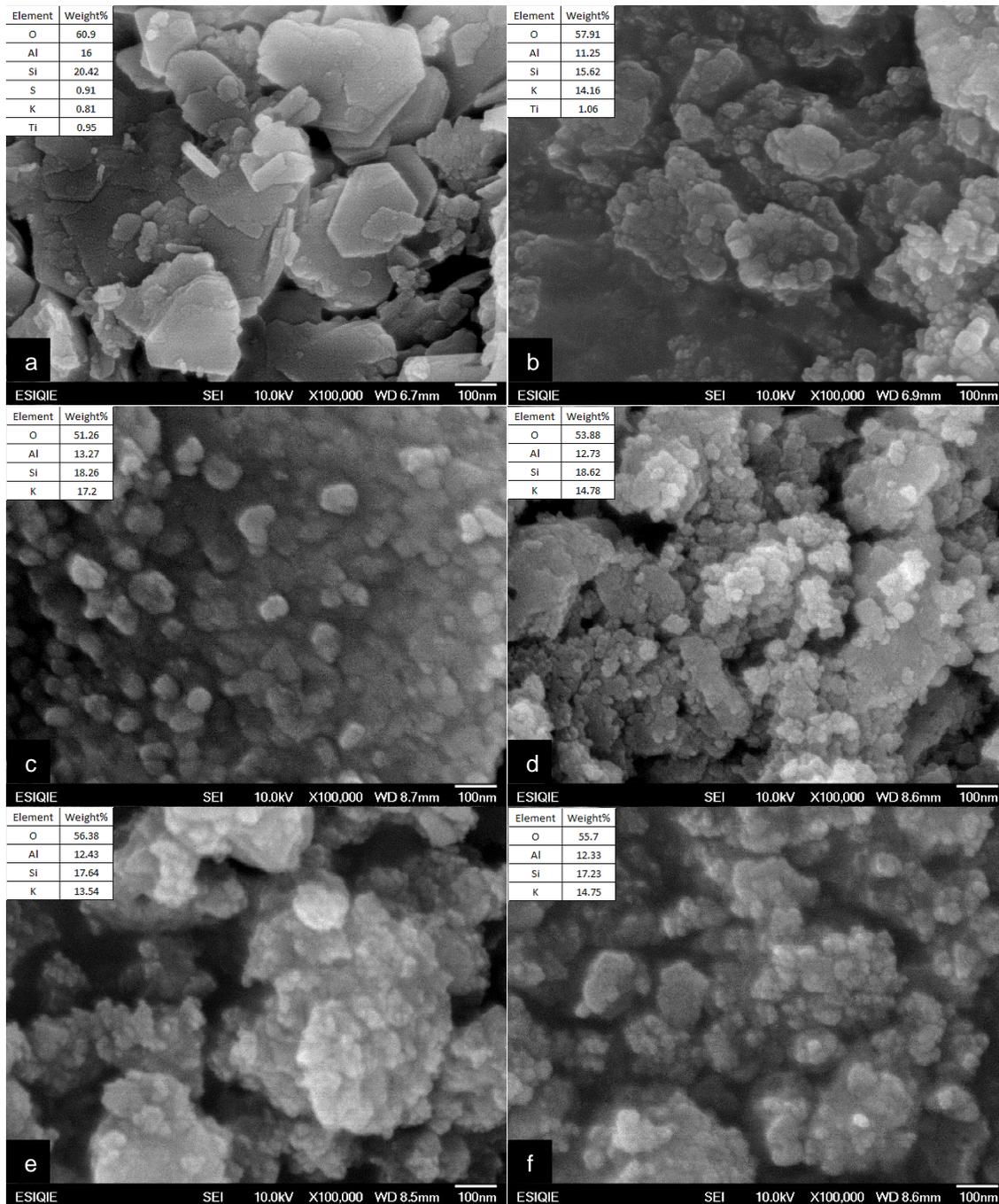
En la Figura 12a, se observan escamas hexagonales compuestas por granos gruesos y compactos que muestran la morfología característica de la caolinita (Lee et al., 2003). Los cambios morfológicos en la arcilla caolín A después del tratamiento con KOH, se confirman mediante las micrografías MEB revelando la formación de cristales de kaliofilita (Mahloujifar & Mansournia, 2018; Sruthi et al., 2020; Sruthi & Reddy, 2017; Yao et al., 2011) que se ajustan a los resultados de DRX. La micrografía para el tratamiento ultrasónico de dos horas (fig. 12b) exhibe la formación de estructuras aglomeradas de kaliofilita. Además, a medida que aumenta el tiempo de tratamiento ultrasónico, se producen partículas de kaliofilita a nanoescala que muestran una mayor porosidad residual (figs. 12c a 12f). Los resultados de EDS para el caolín A (fig. 12a) confirman la presencia de Al, Si y O, correspondientes principalmente a caolinita y polimorfos de sílice, ajustándose con los resultados de XRD. Asimismo, el análisis de EDS de las muestras con el tratamiento ultrasónico confirma la presencia de kaliofilita compuestas de O, Si, Al y K.



**Figura 12.** Micrografías SEM de a) caolín A crudo y de las mezclas caolín A-KOH 1:1 después de fusión alcalina y ultrasonido de 28kHz durante b) 2h, c) 4h, d) 8h, e) 12h y f) 16h. Los resultados de EDS se exhiben en las micrografías SEM.

En la figura 13 se presentan las imágenes MEB-EDS de las muestras de caolín B crudo y de las mezclas caolín B-KOH 1:1. El caolín B crudo (figura 13a) muestra morfologías similares al caolín A, es decir, escamas hexagonales con la morfología característica de la caolinita. Después del tratamiento ultrasónico durante 2, 4, 8, 12 y 16 horas, se observa la formación de kaliofilita, en forma de nanoestructuras más aglomeradas y de forma menos regulares que las estructuras obtenidas para las mezclas caolín A-KOH 1:1. que aparece como nanoestructuras más agrupadas y menos regulares que las estructuras obtenidas para la mezcla de caolín A-KOH 1:1. El microanálisis del caolín B muestra altas cantidades de Al, Si y O dentro de las estructuras de caolinita y polimorfos de sílice. Además, se encuentran impurezas de K, Ti y S, correspondientes a los minerales alunita y anatasa observados en el patrón de DRX. Los resultados de EDS para las mezclas de caolín B-KOH 1:1 confirman la presencia de kaliofilita compuesta por O, Si, Al y K, y concuerdan con los resultados de DRX.

Estos resultados de MEB-EDS corroboran la transformación de la caolinita a kaliofilita inducida por el tratamiento con KOH y el tratamiento ultrasónico, lo cual coincide con los hallazgos de DRX y FTIR. La morfología y la composición química de las muestras evolucionan a medida que aumenta el tiempo de tratamiento ultrasónico, lo que indica una mayor formación y cristalinidad de la kaliofilita.



**Figura 13.** Micrografías SEM de a) caolín B crudo y de las mezclas caolín B-KOH 1:1 después de fusión alcalina y ultrasonido de 28kHz durante b) 2h, c) 4h, d) 8h, e) 12h y f) 16h. Los resultados de EDS se exhiben en las micrografías SEM.

La ruta experimental de este trabajo, que implica una fusión alcalina a 700 °C seguida de un tratamiento ultrasónico a 70 °C, permitió la síntesis de kaliofilita a una temperatura más baja que las utilizadas por Mahloujifar y Mansournia en 2018 (800 °C y 900 °C) y He et al. en 2019 (1000 °C). La ruta experimental propuesta representa un menor consumo de energía. Además, la kaliofilita producida como único producto fue estable sin volverse inestable con el tiempo, a diferencia de estudios previos donde la kaliofilita H2 se volvió inestable (Heller-Kallai & Lapidés, 2003; Novembre & Gimeno, 2017). Esta capacidad de producir kaliofilita como único producto de reacción a una temperatura más baja, asegurando su estabilidad, representa un avance significativo en la síntesis mineral a partir de materia prima de caolín.

Los depósitos de caolín se distribuyen ampliamente en México, generalmente ubicados en el Cinturón Volcánico Transmexicano. Agua Blanca en Hidalgo y Huayacocotla en Veracruz son dos depósitos de caolín económicamente importantes y bien conocidos (De Pablo-Galán, 1978). Con base en las propiedades mineralógicas y térmicas de los caolines evaluados, son adecuados como materia prima para la industria cerámica.

Sin embargo, los resultados obtenidos en esta investigación establecieron una metodología experimental que permite la formación de kaliofilita principalmente en las mezclas de caolín A-KOH, obtenidas mediante un proceso de tratamiento térmico combinado con tratamiento ultrasónico.

Esta ruta de síntesis representa una alternativa potencial para ampliar las opciones de procesamiento de los caolines industriales mexicanos. La kaliofilita obtenida tiene aplicación potencial en el desarrollo de catalizadores de kaliofilita, lo que la hace adecuada para su evaluación en la industria de producción de biodiesel. Esto podría contribuir al desarrollo de procesos más eficientes y sostenibles, alineándose con la creciente demanda de biocombustibles y la necesidad de métodos de producción respetuosos con el medio ambiente. Por lo tanto, la síntesis de kaliofilita

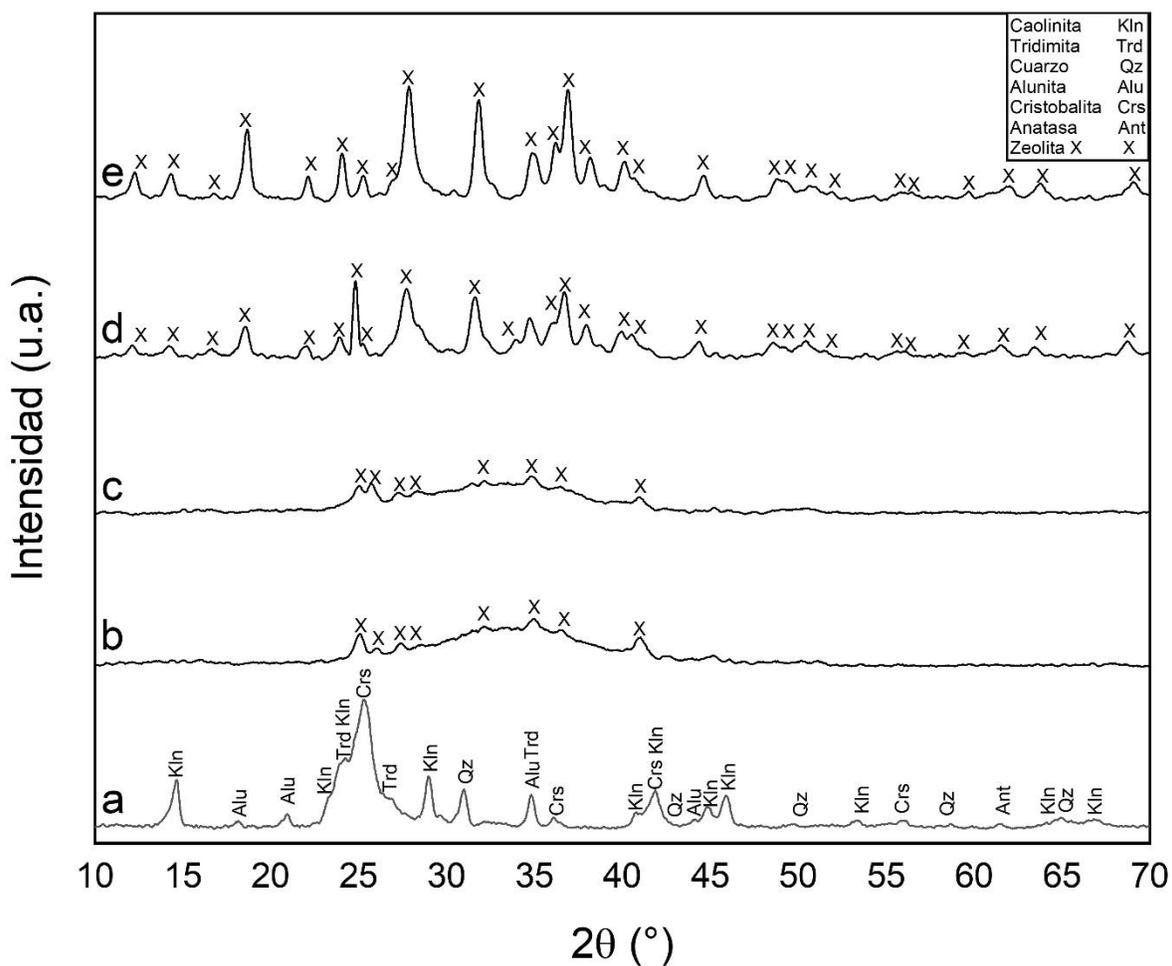
ofrece perspectivas prometedoras para el avance de la industria del biodiesel y el apoyo a la transición hacia fuentes de energía renovables.

## **4.2 Caracterización de compuestos zeolita X**

Al igual que ocurrió con las muestras de caolín dopadas con K, se caracterizaron las muestras dopadas con Na sometidas a fusión alcalina seguido de tratamiento ultrasónico para determinar sus transformaciones de fase mediante difracción de rayos X en polvo, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopio electrónico de barrido (MEB) y Análisis termogravimétrico (TGA) así como el índice de cristalinidad a partir de los resultados obtenidos en los patrones de DRX.

### **4.2.1. Difracción de rayos X (DRX)**

La Figura 14 muestra los patrones de DRX de las muestras de caolín A-NaOH 1:1 después del tratamiento ultrasónico a 28 kHz y 40 kHz durante 2 y 12 horas reacción. Debido a que el equipo de DRX no es muy preciso en la medición de señales debajo de  $10^\circ$ , no se alcanza a percibir el primer pico característico de la zeolita X. Las muestras 2A28 y 2A40 exhiben patrones de difracción de rayos X que incluyen una banda ancha, lo que sugiere la presencia de material amorfo, indicando que no se había logrado una completa transformación en zeolita del caolín (Musyoka et al., 2014). Los patrones de DRX para las muestras 12A40 y 12A28 exhiben los picos definidos que son característicos de la zeolita X (Sowunmi et al., 2022), exhibiendo picos consistentes a  $\sim 12.25^\circ$ ,  $18.68^\circ$ ,  $27.8^\circ$ ,  $31.89^\circ$ ,  $36.86^\circ$ ,  $38.12^\circ$  y  $40.11^\circ$  de  $2\theta$ , exhibiendo picos de mayor intensidad la muestra 12A28.



**Figura 14.** Patrones de difracción de rayos X de muestras a) caolín crudo A y mezclas de caolín A-KOH 1:1 después de fusión y tratamiento ultrasónico durante 2 horas a b) 40 kHz, c) 28 kHz y durante 12 horas a d) 40 kHz, e) 28 kHz.

#### 4.2.2 Índice de cristalinidad

La Tabla 5 muestra los índices de cristalinidad para los productos de caolín-NaOH determinados a partir de los resultados de la figura 14. Se observa que las muestras 2A40 y 2A28 presentan un índice de cristalinidad bajo, de 8.91 y 9.80%, respectivamente. Por otro lado, en las muestras 12A40 y 12A28 presentan índices de cristalinidad de 57.91 y 69.45%, respectivamente. Por lo tanto, la zeolita X sintetizada para el tratamiento ultrasónico más largo y con la menor frecuencia (12A28) evidencia el índice de cristalinidad más alto.

**Tabla 5.** Índice de cristalinidad fusión-NaOH

Muestra	Índice de cristalinidad (%)
2A40	8.91
2A28	9.80
12A40	57.91
12A28	69.45

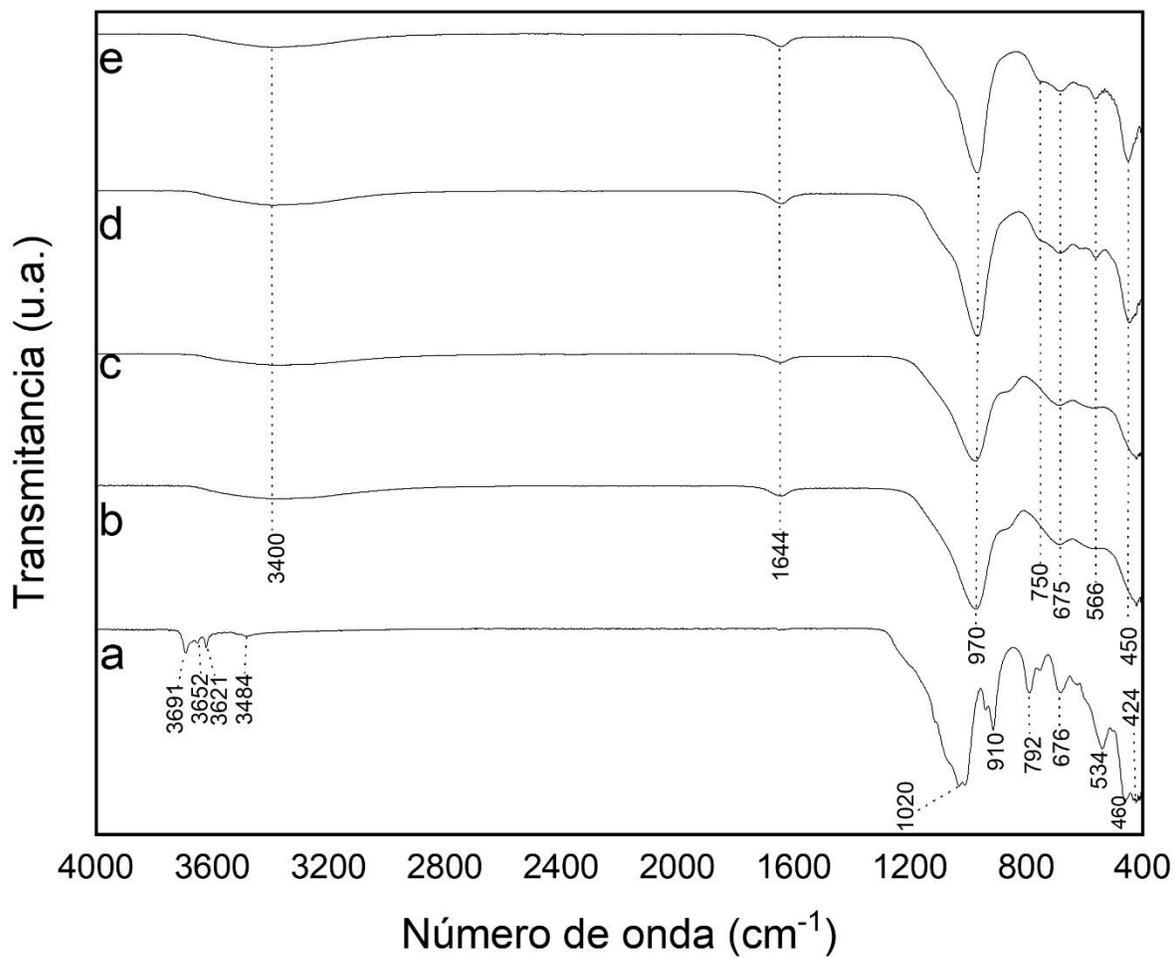
#### **4.2.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

La caracterización de zeolitas mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en modo de transmisión se describe en la Figura 15.

Se observa que las mezclas caolín A-NaOH sufrieron una transformación total debido a que desaparecen las bandas características de caolinita, dichos resultados coinciden con los patrones de DRX.

Cada zeolita tiene un patrón infrarrojo característico, no obstante, se presentan dos bandas de absorción particularmente intensas entre 860–1230  $\text{cm}^{-1}$  y 420–500  $\text{cm}^{-1}$  (Bai et al., 2018). Para todas zeolitas sintetizadas, se presentan cinco bandas que aportan información sobre su estructura y composición química. El análisis de estas bandas permite caracterizar la zeolita y comprender mejor sus propiedades características. La banda alrededor de 970  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a los enlaces internos de la zona de estiramiento asimétrico tetraédrico (Bai et al., 2018; Belviso et al., 2013; Moneim & Ahmed, 2015), las bandas a aproximadamente a 750 y 675  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de estiramiento simétrico de unidades tetraédricas internas (Chandrasekhar & Pramada, 1999; Moneim & Ahmed, 2015; Quiang et al., 2019), la vibración de apertura del doble anillo de seis miembros alrededor de 560  $\text{cm}^{-1}$  (Bai et al., 2018; Chandrasekhar & Pramada, 1999; Moneim & Ahmed, 2015) es

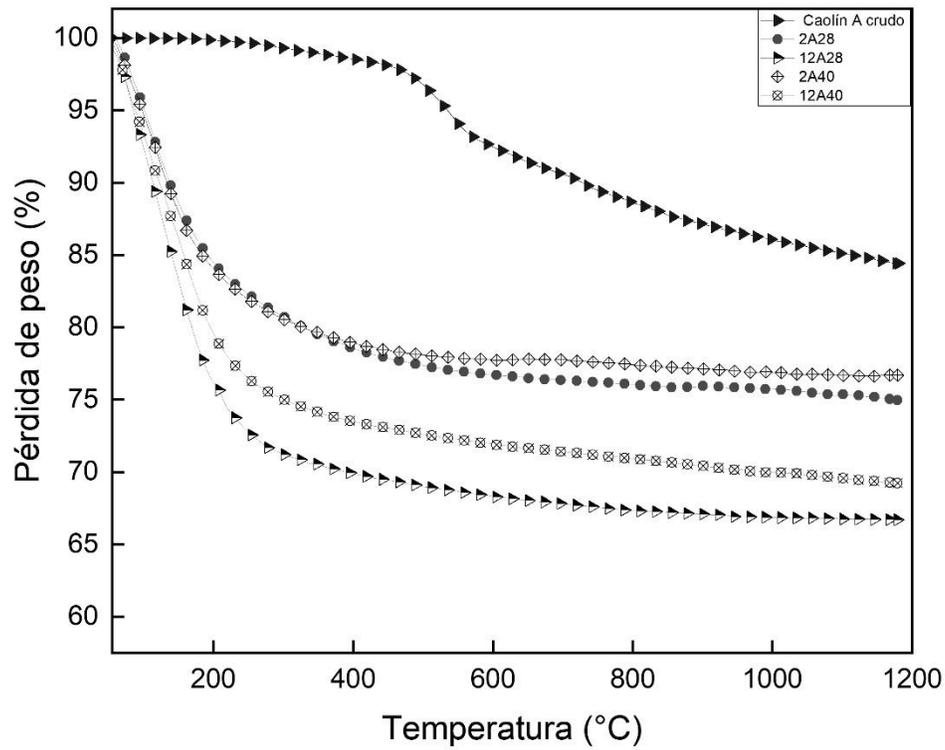
característico de la faujasita (Mohamed et. al., 2015). La banda a  $450\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de flexión de enlace interno de los tetraedros  $\text{TO}_4$  (T=Si o Al) (Chandrasekhar & Pramada, 1999). En las muestras 2A40 y 2A28, correspondientes a las figuras 15b y 15c respectivamente, se observó que la banda de absorción característica de las vibraciones de flexión T-O se desplazó hacia frecuencias más bajas, aproximadamente a  $420\text{ cm}^{-1}$ , como resultado de la reducción de la proporción Si/Al en la estructura interna, influenciada por las distintas longitudes de los enlaces Al-O ( $1,73\text{ \AA}$ ) y Si-O ( $1,62\text{ \AA}$ ) (Mohamed et al., 2015). La banda alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al modo de estiramiento asimétrico del agua molecular coordinada a los bordes de los canales de la zeolita y la banda a aproximadamente  $1644\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de flexión de agua zeolítica en los canales de la zeolita (Moneim & Ahmed, 2015; Murukutti & Jena, 2022). Se distingue que, a partir de las dos horas de reacción (figs. 15b y 15c) las bandas de la zeolita X comienzan a hacerse presentes en orden de intensidad creciente, lo que sugiere que la cristalización de la zeolita X está avanzando. Estas bandas son evidentes en las muestras a partir de las 12 horas de reacción (figs. 15d y 15e), por otro lado, son menos perceptibles en las muestras de solo 2 horas de reacción.



**Figura 15.** Espectros FTIR de la muestra a) kaolín crudo A y las mezclas de kaolín A-KOH 1:1 después de fusión alcalina y tratamiento ultrasónico durante 2 horas a b)40 kHz, c) 28 kHz y durante 12 horas a d) 40 kHz, e) 28 kHz.

#### **4.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA)**

La figura 16, presenta los termogramas de TGA de las muestras del caolín A crudo, así como muestras tratadas térmicamente con NaOH y tratamiento ultrasónico. La pérdida de peso inicial se atribuye a la pérdida de agua. Las muestras 2A40, 2A28, 12A40 y 12A28 pierden del 20 al 28.83 % de su peso por debajo de los 300 °C, lo que indica que pueden absorber una gran cantidad de agua (Georgiev et. al., 2013) destacando su notable capacidad de adsorción de agua como una característica distintiva de estos materiales. La pérdida de peso a temperatura entre 300 °C y 1000 °C se produjo en porcentajes de 3.77% (2A40), 5.65 % (2A40), 5.29 % (12A40) 4.64% (12A28), manifestando que, las zeolitas sintetizadas fueron encontradas estructuralmente estables. Esta propiedad es importante para la zeolita sintetizada la cual es usada como absorbente y catalizador (Khoramzadeh et al., 2019).

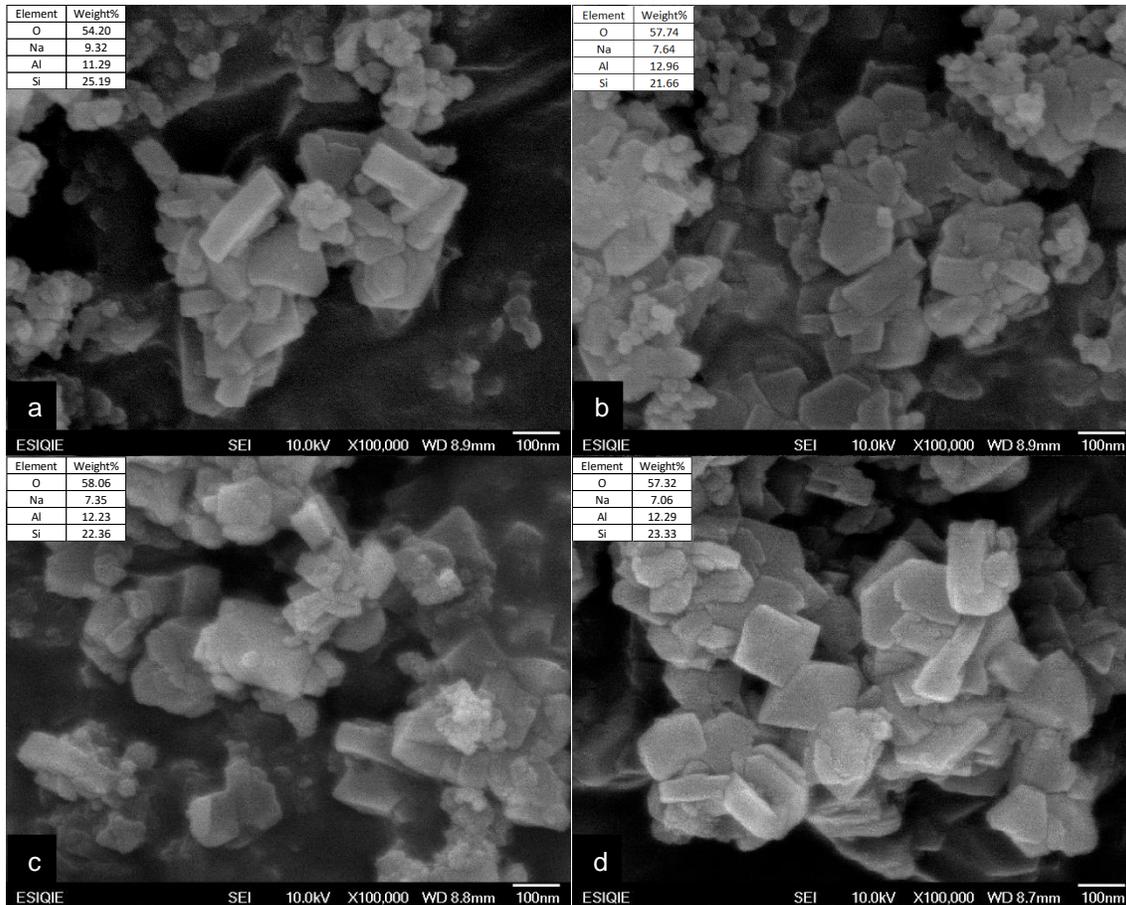


**Figura 16.** Curvas de TGA de la muestra de caolín A crudo y de las mezclas de caolín A-KOH 1:1 después de ser sometidas a fusión alcalina seguida de tratamiento ultrasónico a 28 y 40 kHz durante 2 y 12 horas.

#### 4.2.5. Microscopio electrónico de barrido (MEB-EDS)

La figura 17 muestra las imágenes MEB de las mezclas caolín A-NaOH 1:1 después del tratamiento ultrasónico durante 2 y 12 horas. En las imágenes MEB de las muestras 2A40, 2A28 y 12A40 (figuras 17a, 17b y 17c respectivamente) se observa la zeolita X en forma de nanoestructuras aglomeradas y de forma irregular con tamaño menor a 100 nm, además se observa la presencia de estructuras más regulares con una morfología octaédrica, morfología característica de la zeolita faujasita (Ma et al., 2014; Porcher et al., 2000; Zhan et al., 2002) también presentan una morfología alargada que se agrupan formando partículas de tamaños aproximados a 1  $\mu\text{m}$  (Rongchapo et al., 2018) las muestras 12A28 y 12A40 las que presenta una menor formación de aglomerados, siendo la muestra 12A28 la que presentó una mayor morfología octaédrica (Zhan et. al., 2002; Porcher et. al. 2000).

Los resultados de MEB confirman que el tratamiento con NaOH y el tratamiento ultrasónico inducen la transformación de la caolinita a zeolita X. Esta transformación se ve favorecida a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento ultrasónico, lo que se refleja en una mayor formación y cristalinidad de la zeolita X. Estos hallazgos corroboran los resultados obtenidos en difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), confirmando así la evolución de la morfología y composición química de las muestras durante el proceso. Los resultados de EDS de las muestras 2A40, 2A28, 12A40 y 12A28 (fig. 17) confirma la presencia de zeolita X compuesta principalmente por silicio, aluminio, oxígeno y sodio.



**Figura 17.** Micrografías MEB de las mezclas de caolín A-KOH 1:1 sometidas a fusión alcalina y tratamiento ultrasónico durante 2 horas a) 40 kHz, b) 28 kHz y durante 12 horas c) 40 kHz, d) 28 kHz. Los resultados de EDS se exhiben en las micrografías SEM.

En el presente trabajo, la síntesis de zeolita X se logró mediante fusión alcalina a 700 °C seguida de un tratamiento ultrasónico a 70 °C utilizando como materia prima un caolín (dopado con NaOH) con una relación Si/Al ~ 1 adecuada para la síntesis directa de zeolita X sin necesidad de agregar una fuente de aluminio adicional como lo hicieron Musyoka et al. (2014) que utilizaron un caolín con una relación Si/Al más alta (alrededor de 4.59), lo que produjo únicamente material amorfo, requiriendo la

adición de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) para lograr una zeolitización completa. Al no requerir la adición de aluminio, por lo que la ruta experimental propuesta para la síntesis de zeolita X representa un menor consumo de energía. Por otra parte, debido a esa relación  $\text{Si}/\text{Al} \sim 1$  del caolín A, evito el proceso de desaluminación lo cual contrasta con el estudio realizado por Sowunmi et. al. en el 2022, quienes sintetizaron zeolita 13X, que requería desaluminar el metacaolín para aumentar la proporción de sílice/alúmina requiere de un proceso de alrededor de 8 días y con un mayor gasto energético ya que el metacaolín (obtenido a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ) requirió envejecimiento durante 7, seguido de cristalización a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas en un horno, lavado y secado a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas y un tratamiento térmico a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Esto representa una ventaja en términos de menor consumo energético y simplificación del proceso de síntesis en comparación con el método utilizado por Sowunmi y colaboradores.

Además, el proceso de síntesis de fusión alcalina a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante dos horas propició la disolución efectiva del cuarzo, ya que a esta temperatura la fusión alcalina puede disolver el cuarzo de manera eficiente e incorporar el silicio proveniente de él en la formación de la zeolita (Ayele et al., 2016; Ma et al., 2014). Como consecuencia de esto, tras las 2 horas de tratamiento ultrasónico a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , no se detectó presencia de cuarzo en el producto final. Este resultado difiere de lo observado en el estudio de Moneim y Ahmed (2015), donde se empleó fusión alcalina a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora sin lograr una disolución completa del cuarzo. En dicho estudio, se utilizaron tres composiciones minerales (caolinita, arcilla rica en esméctica y una combinación de caolinita con esmectita) para la síntesis de zeolita X. La reducción de los picos de cuarzo y la aparición de los picos de zeolita se observaron después de 48 horas de reacción en este caso.

La obtención de zeolita X a las 12 horas podría indicar un proceso de síntesis optimizado y eficaz, lo cual es un hallazgo relevante en la investigación de materiales. Esta rapidez en la formación de zeolita X puede tener implicaciones importantes en el desarrollo de zeolitas para diversas aplicaciones industriales.

Los resultados obtenidos representan una alternativa prometedora para el procesamiento de los caolines industriales mexicanos, como el caolín de Agua Blanca en Hidalgo. Esta ruta de síntesis simplifica el proceso en comparación con métodos anteriores, al evitar la necesidad de agregar fuentes adicionales de aluminio y de desaluminar la materia prima, logrando reducir el consumo energético.

La zeolita X obtenida mediante este enfoque tiene un gran potencial de aplicación en el desarrollo de adsorbentes zeolíticos, lo que abre nuevas oportunidades para el aprovechamiento de los recursos minerales locales. Este trabajo establece una base sólida para explorar aún más el potencial de los caolines mexicanos en la síntesis de materiales zeolíticos de alto valor agregado.

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo, se logró con éxito la síntesis de kaliofilita utilizando KOH y la síntesis de zeolita X utilizando NaOH a partir de materia prima de caolín mediante fusión alcalina, seguido de tratamiento ultrasónico. Las conclusiones obtenidas son las siguientes:

1. Las muestras de caolín crudo consisten en caolinita, alunita, tridimita, cristobalita, cuarzo y anatasa. La relación de masa Si/Al de aproximadamente 1 en el caolín A permitió obtener kaliofilita con una cristalinidad adecuada para el tratamiento ultrasónico durante 16 h.
2. Los caolines tratados térmicamente a 700 °C seguidos de tratamiento ultrasónico a 28 kHz durante 2 horas permiten obtener kaliofilita sintética como el producto principal en la mezcla de caolín A-KOH 1:1 (masa: masa) y un geopolímero amorfo en la mezcla de caolín B-KOH 1:1. La relación de masa Si/Al de aproximadamente 1,2 en las mezclas de caolín-KOH promueve la formación de material amorfo. Por lo tanto, concentraciones más altas de KOH pueden afectar negativamente la formación de kaliofilita.
3. Los caolines tratados térmicamente a 700 °C seguidos de tratamiento ultrasónico a 28 kHz durante diferentes tiempos permiten la formación de kaliofilita para las mezclas de caolín A-KOH, mientras que las mezclas de caolín B-KOH muestran una banda amorfa con una pequeña cantidad de kaliofilita. El índice de cristalinidad más alto (79,61%) se obtiene para las mezclas de caolín A-KOH con el tratamiento ultrasónico más prolongado.
4. Los cambios de fase identificados por DRX fueron confirmados por FTIR, con la desaparición de las bandas características de la caolinita y la aparición de bandas correspondientes a la kaliofilita en ambas mezclas de caolín después de los tratamientos térmicos y ultrasónicos, mientras que SEM-EDS mostró cristales de kaliofilita en ambas mezclas; Sin embargo, el caolín A-KOH 1:1

presentó morfologías regulares y estructuras menos aglomeradas que las mezclas de caolín B-KOH 1:1.

5. El uso de un caolín con una relación Si/Al  $\sim 1$  permitió la síntesis directa de zeolita X de manera eficiente y a un costo más bajo en comparación con otros métodos que requieren la adición de fuentes de aluminio adicionales o un proceso de desaluminación.
6. Los patrones de DRX revelaron la transformación de caolín a zeolita X, mostrando una completa transformación en las muestras tratadas durante 12 horas, mientras que las muestras tratadas solo durante 2 horas mostraron presencia de material amorfo. Lo cual fue confirmado por FTIR donde se observaron bandas características de la zeolita X, indicando la formación de la estructura cristalina. Los termogramas (TGA) revelaron que los materiales zeolíticos mostraron capacidad para absorber agua. Además, de mantener estabilidad estructural hasta temperaturas superiores a los 1000 °C. Las micrografías (MEB) mostraron la morfología de la zeolita X, con nanoestructuras aglomeradas y de forma irregular, así como la presencia de estructuras octaédricas características de la zeolita faujasita, siendo la muestra 12A28 la que presentó una mayor morfología octaédrica.

## 6. REFERENCIAS

- Apell, J. N., & Boyer, T. H. (2010). Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter and hardness. *Water Research*, 44(8), 2419-2430. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.004>
- Aragaw, T. A., & Ayalew, A. A. (2019). Removal of water hardness using zeolite synthesized from Ethiopian kaolin by hydrothermal method. *Water Practice and Technology*, 14(1), 145-159. <https://doi.org/10.2166/wpt.2018.116>
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (Eds.). (2003). *Handbook of zeolite science and technology*. M. Dekker.
- Autef, A., Joussein, E., Poulesquen, A., Gasgnier, G., Pronier, S., Sobrados, I., Sanz, J., & Rossignol, S. (2013). Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: The existence of several networks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 408, 43-53. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.024>
- Ayele, L., Pérez-Pariente, J., Chebude, Y., & Díaz, I. (2015). Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*, 215, 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.022>
- Ayele, L., Pérez-Pariente, J., Chebude, Y., & Díaz, I. (2016). Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin. *Applied Clay Science*, 132-133, 485-490. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.019>
- Ayeni, O., Onwualu, A. P., & Boakye, E. (2021). Characterization and mechanical performance of metakaolin-based geopolymer for sustainable building applications. *Construction and Building Materials*, 272, 121938. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121938>
- Bai, S., Zhou, L., Chang, Z., Zhang, C., & Chu, M. (2018). Synthesis of Na-X zeolite from Longkou oil shale ash by alkaline fusion hydrothermal method. *Carbon Resources Conversion*, 1(3), 245-250. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.08.005>

- Bang, J. H., & Suslick, K. S. (2010). Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials*, 22(10), 1039-1059. <https://doi.org/10.1002/adma.200904093>
- Barrer, R.M., Cole, J.F., and Sticher, H. (1968). Chemistry of soil minerals. Part V. Low temperature hydrothermal transformations of kaolinite. *Journal of the Chemical Society A*, 2475-2485.
- Barrer, R. M. (1981). Zeolites and their synthesis. *Zeolites*, 1(3), 130-140. [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(81\)80001-2](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(81)80001-2)
- Becerro, A. I., Escudero, A., & Mantovani, M. (2009). The hydrothermal conversion of kaolinite to kalsilite: Influence of time, temperature, and pH. *American Mineralogist*, 94(11-12), 1672-1678. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3284>
- Belviso, C., Cavalcante, F., Lettino, A., & Fiore, S. (2013). A and X-type zeolites synthesised from kaolinite at low temperature. *Applied Clay Science*, 80-81, 162-168. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.003>
- Breck, D. W. (1984). *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. R.E. Krieger.
- Chandrasekhar, S., & Pramada, P. N. (1999). Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin. *Journal of Porous Materials*, 6, 283-297.
- Cheary, R. W., & Coelho, A. (1992). A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography*, 25(2), 109-121. <https://doi.org/10.1107/S0021889891010804>
- Chen, C., Park, D.-W., & Ahn, W.-S. (2014). CO<sub>2</sub> capture using zeolite 13X prepared from bentonite. *Applied Surface Science*, 292, 63-67. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.064>
- Chen, X., Chen, J., Li, M., Wang, J., Zhou, Z., Du, P., & Zhang, X. (2022). Synthesis of kaliophilite from high calcium fly ash: Effect of alkali concentration. *Case Studies in Construction Materials*, 17, e01542. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01542>

- COMG, G., C. (2007). Las Arcillas. Camara Oficial Minera de Galicia. <http://vieja.camaraminera.org/documentos-tecnicos4/las-arcillas/gmx-niv63-con937.htm>
- Cook, L. P., Roth, R. S., Parker, H. S., & Negas, T. (1977). The system  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ; Part 1, Phases on the  $KAlSiO_4-KAlO_2$  join. *American Mineralogist*, 62(11-12), 1180-1190.
- De Pablo-Galan, L. (1979). The Clay Deposits of Mexico. En M. M. Mortland & V. C. Farmer (Eds.), *Developments in Sedimentology* (Vol. 27, pp. 475-486). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0070-4571\(08\)70745-3](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)70745-3)
- Do Nascimento, G. M. (2016). Clays, Clay Minerals and Ceramic Materials Based on Clay Minerals. <https://doi.org/10.5772/60492>
- Doyle, A. M., Albayati, T. M., Abbas, A. S., & Alismaeel, Z. T. (2016). Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin. *Renewable Energy*, 97, 19-23. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.05.067>
- Duan, J., Li, J., & Lu, Z. (2015). One-step facile synthesis of bulk zeolite A through metakaolin-based geopolymer gels. *Journal of Porous Materials*, 22(6), 1519-1526. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-0034-6>
- Duxson, P., Lukey, G. C., & Van Deventer, J. S. J. (2006). Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 - Physical evolution. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(52-54), 5541-5555. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.019>
- Ekosse, G.-I. E. (2010). Kaolin deposits and occurrences in Africa: Geology, mineralogy and utilization. *Applied Clay Science*, 50(2), 212-236. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.003>
- Ellis, N., Masnadi, M. S., Roberts, D. G., Kochanek, M. A., & Ilyushechkin, A. Y. (2015). Mineral matter interactions during co-pyrolysis of coal and biomass and their impact on intrinsic char co-gasification reactivity. *Chemical Engineering Journal*, 279, 402-408. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.057>

- Erasmus, E. (2016). The influence of thermal treatment on properties of kaolin. *Hemijska industrija*, 70(5), 595-601. <https://doi.org/10.2298/HEMIND150720066E>
- Esaifan, M., Khoury, H., Aldabsheh, I., Rahier, H., Hourani, M., & Wastiels, J. (2016). Hydrated lime/potassium carbonate as alkaline activating mixture to produce kaolinitic clay based inorganic polymer. *Applied Clay Science*, 126, 278-286. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.026>
- Furtado, C. A., Kim, U. J., Gutierrez, H. R., Pan, L., Dickey, E. C., & Eklund, P. C. (2004). Debundling and Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes in Amide Solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 126(19), 6095-6105. <https://doi.org/10.1021/ja039588a>
- Gordina, N. E., Prokof'ev, V. Yu., Kul'pina, Y. N., Petuhova, N. V., Gazahova, S. I., & Hmylova, O. E. (2016). Effect of ultrasound on the synthesis of low-modulus zeolites from a metakaolin. *Ultrasonics Sonochemistry*, 33, 210-219. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.008>
- He, P. Y., Zhang, Y. J., Chen, H., Han, Z. C., & Liu, L. C. (2019). Low-energy synthesis of kaliophilite catalyst from circulating fluidized bed fly ash for biodiesel production. *Fuel*, 257, 116041. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116041>
- Heah, C. Y., Kamarudin, H., Bakri, A. M. M. A., Binhussain, M., Luqman, M., Nizar, I. K., Ruzaidi, C. M., & Liew, Y. M. (2011). Effect of Curing Profile on Kaolin-based Geopolymers. *Physics Procedia*, 22, 305-311. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.11.048>
- Heller-Kallai, L., & Lapidés, I. (2003). Thermal reactions of kaolinite with potassium carbonate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71(3), 689-698. <https://doi.org/10.1023/A:1023345303488>
- Hernández Chávez, M., Vargas Ramírez, M., Herrera González, A., García Serrano, J., Cruz Ramírez, A., Romero Serrano, J., & Sánchez Alvarado, R. (2020). Thermodynamic

analysis of the influence of potassium on the thermal behavior of kaolin raw material. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 57(1), 39-52. <https://doi.org/10.37190/ppmp/128393>

Ilic, B., Mitrovic, A., & Milicic, L. (2010). Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin. *Hemijska Industrija*, 64(4), 351-356. <https://doi.org/10.2298/HEMIND100322014I>

Khan, A., Toufiq, A. M., Tariq, F., Khan, Y., Hussain, R., Akhtar, N., & Rahman, S. U. (2019). Influence of Fe doping on the structural, optical and thermal properties of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires. *Materials Research Express*, 6(6), 065043. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0aaf>

Khan, M. I., Khan, H. U., Azizli, K., Sufian, S., Man, Z., Siyal, A. A., Muhammad, N., & Faiz Ur Rehman, M. (2017). The pyrolysis kinetics of the conversion of Malaysian kaolin to metakaolin. *Applied Clay Science*, 146, 152-161. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.017>

Khoramzadeh, E., Mofarahi, M., & Lee, C.-H. (2019). Equilibrium Adsorption Study of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on Synthesized Zeolites 13X, 4A, 5A, and Beta. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(12), 5648-5664. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00690>

Koutnik, P. (2019). Comparison of kaolin and kaolinitic claystones as raw materials for preparing meta-kaolinite-based geopolymers. *Ceramics - Silikaty*, 110-123. <https://doi.org/10.13168/cs.2019.0003>

Lee, S., Kim, Y. J., & Moon, H.-S. (2003). Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy (EF-TEM) Study of a Modulated Structure in Metakaolinite, Represented by a 14 Å Modulation. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(1), 174-176. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03297.x>

- Ma, Y., Yan, C., Alshameri, A., Qiu, X., Zhou, C., & Li, D. (2014). Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin. *Advanced Powder Technology*, 25(2), 495-499. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2013.08.002>
- Mahloujifar, M., & Mansournia, M. (2018). Kaolinite fusion in carbonate media:  $KAlSiO_4 - NaAlSiO_4$  phase transformations and morphological study. *Materials Research Express*, 6(2), 025040. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaefc8>
- Merlino, S. (1984). Their average and real structures. In *Feldspars Feldspathoids*; NATO ASI Series; Brown, W.L., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 137, 435-470. [https://doi.org/10.1007/978-94-015-6929-3\\_12](https://doi.org/10.1007/978-94-015-6929-3_12)
- Moneim, M. A., & Ahmed, E. A. (2015). Synthesis of Faujasite from Egyptian Clays: Characterizations and Removal of Heavy Metals. *Geomaterials*, 05(02), 68-76. <https://doi.org/10.4236/gm.2015.52007>
- Murray, H. H. (1991). Overview – Clay mineral applications. *Applied Clay Science*, 5(5-6), 379-395. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90014-Z](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90014-Z)
- Murukutti, M. K., & Jena, H. (2022). Synthesis of nano-crystalline zeolite-A and zeolite-X from Indian coal fly ash, its characterization and performance evaluation for the removal of  $Cs^+$  and  $Sr^{2+}$  from simulated nuclear waste. *Journal of Hazardous Materials*, 423, 127085. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127085>
- Musyoka, N. M., Missengue, R., Kuisakana, M., & Petrik, L. F. (2014). Conversion of South African clays into high quality zeolites. *Applied Clay Science*, 97-98, 182-186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.05.026>
- Mymrin, V., Santos, C. F. G., Alekseev, K., Avanci, M. A., Kreusch, M. A., Borga, T., Graupmann, O., Cavalin, F. L., Monteiro, R. A., & Ruy, V. A. (2018). Influence of kaolin clay on mechanical properties and on the structure formation processes of white ceramics with inclusion of hazardous laundry sewage sludge. *Applied Clay Science*, 155, 95-102. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.01.006>

- Nakano, T., Goto, K., Watanabe, I., Pratt, F. L., Ikemoto, Y., & Nozue, Y. (2006).  $\mu$ SR study on ferrimagnetic properties of potassium clusters incorporated into low silica X zeolite. *Physica B: Condensed Matter*, 374-375, 21-25. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.11.007>
- Novembre, D., & Gimeno, D. (2017). The Solid-state Conversion of Kaolin to  $\text{KAlSiO}_4$  Minerals: The Effects of Time and Temperature. *Clays and Clay Minerals*, 65(5), 355-366. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2017.064077>
- Okamoto, Y. (1997). Structural Modification of  $\text{KAlSiO}_4$  Minerals. *Earth Science Reports*, 3(1), 57-64.
- Okamoto, Y., & Kawahara, A. (1996). Interpretation of the crystal structure of synthetic kaliophilite from the domain structure of kalsilite. *Okayama University Earth Science Reports*, 3(1), 57-64.
- Park, J., Kim, B. C., Park, S. S., & Park, H. C. (2001). Conventional versus ultrasonic synthesis of zeolite 4A from kaolin. *Journal of Materials Science Letters*, 20, 531-533.
- Porcher, F., Dusausoy, Y., Souhassou, M., & Lecomte, C. (2000). Epitaxial growth of zeolite X on zeolite A and twinning in zeolite A: Structural and topological analysis. *Mineralogical Magazine*, 64(1), 1-8. <https://doi.org/10.1180/002646100549012>
- Prud'homme, E., Michaud, P., Joussein, E., Clacens, J.-M., Arii-Clacens, S., Sobrados, I., Peyratout, C., Smith, A., Sanz, J., & Rossignol, S. (2011). Structural characterization of geomaterial foams—Thermal behavior. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(21), 3637-3647. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2011.06.033>
- Ramaswamy, S., & Raghavan, P. (2011). Significance of Impurity Mineral Identification in the Value Addition of Kaolin - A Case Study with Reference to an Acidic Kaolin from India. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 10(11), 1007-1025. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2011.1011077>

- Ramírez-Ortiz, J., Medina-Valtierra, J., & Rosales, M. M. (2011). Used frying oil for biodiesel production over kaolinite as catalyst. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 80, 977-980.
- Rios, C., Williams, C., & Fullen, M. (2009). Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 446-454. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.05.006>
- Rongchapo, W., Keawkumay, C., Osakoo, N., Deekamwong, K., Chanlek, N., Prayoonpokarach, S., & Wittayakun, J. (2018). Comprehension of paraquat adsorption on faujasite zeolite X and Y in sodium form. *Adsorption Science & Technology*, 36(1-2), 684-693. <https://doi.org/10.1177/0263617417715394>
- Sauter, C., Emin, M. A., Schuchmann, H. P., & Tavman, S. (2008). Influence of hydrostatic pressure and sound amplitude on the ultrasound induced dispersion and deagglomeration of nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(4), 517-523. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.08.010>
- SE. (2021). Perfil del Mercado del caolín. Secretaría de Economía. [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/624831/3Perfil\\_Caol\\_n\\_2020\\_T\\_.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/624831/3Perfil_Caol_n_2020_T_.pdf)
- Selmani, S., Sdiri, A., Bouaziz, S., Joussein, E., & Rossignol, S. (2017). Effects of metakaolin addition on geopolymer prepared from natural kaolinitic clay. *Applied Clay Science*, 146, 457-467. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.019>
- Sherry, H. S. (2003). Intercambio iónico. En *Manual de ciencia y tecnología de zeolitas* (1th ed., pp. 1007-1062). CRC Press.
- Souri, A., Golestani-Fard, F., Naghizadeh, R., & Veisesh, S. (2015). An investigation on pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment. *Applied Clay Science*, 103, 34-39. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.001>

- Sowunmi, A. R., Anafi, F. O., Ajayi, O. A., Omisanya, N. O., Obada, D. O., Oyedeji, A. N., & Salami, K. A. (2022). Mixture optimization of synthesized zeolites 4A and 13X for solar adsorption refrigeration application. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 17, 1177-1185. <https://doi.org/10.1093/ijlct/ctac098>
- Sruthi, P. L., & Reddy P, H. P. (2017). Characterization of kaolinitic clays subjected to alkali contamination. *Applied Clay Science*, 146, 535-547. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.07.012>
- Sruthi, P. L., Reddy, P. H. P., & Moghal, A. A. B. (2020). Role of Alkali Concentration on the Micro-Level Characteristics of Kaolinitic Clay. *Geo-Congress 2020*, 189-198. <https://doi.org/10.1061/9780784482827.021>
- Suslick, K. S. (1990). Sonoquímica. *Science*, 247, 1439-1445. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.247.4949.1439>
- Tuttle, O. F., & Smith, J. V. (1958). The nephelinekalsilite system; II, Phase relations. *American Journal of Science*, 256(8), 571-589. <https://doi.org/10.2475/ajs.256.8.571>
- Villaquirán-Caicedo, M. A., Mejía-De Gutiérrez, R., Gordillo-Suárez, M., & Constanza-Gallego, N. (2016). Producción de zeolitas de baja sílice a partir de caolín colombiano. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 17(1), 109-118. <https://doi.org/10.1016/j.riit.2016.01.010>
- Wang, G., Jensen, P. A., Wu, H., Frandsen, F. J., Laxminarayan, Y., Sander, B., & Glarborg, P. (2019). KOH capture by coal fly ash. *Fuel*, 242, 828-836. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.088>
- Wang, G., Jensen, P. A., Wu, H., Frandsen, F. J., Sander, B., & Glarborg, P. (2018). Potassium Capture by Kaolin, Part 1: KOH. *Energy & Fuels*, 32(2), 1851-1862. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03645>

- Wen, G., Yan, Z., Smith, M., Zhang, P., & Wen, B. (2010). Kalsilite based heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Fuel*, 89(8), 2163-2165. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.02.016>
- Yao, Z., Xia, M., Ye, Y., & Zhang, L. (2011). Kaliophilite from fly ash: Synthesis, characterization and stability. *Bulletin of Materials Science*, 34(7), 1671-1674. <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0375-y>
- Zhan, B.-Z., White, M. A., Lumsden, M., Mueller-Neuhaus, J., Robertson, K. N., Cameron, T. S., & Gharghour, M. (2002). Control of Particle Size and Surface Properties of Crystals of NaX Zeolite. *Chemistry of Materials*, 14(9), 3636-3642. <https://doi.org/10.1021/cm011635f>