



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E
INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA
TIERRA Y MATERIALES

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**“SÍNTESIS DE ZEOLITAS TIPO GISMONDINA Y CANCRINITA
MEDIANTE EL MÉTODO HIDROTHERMAL A PARTIR DE CAOLÍN DE
BAJO COSTO Y ALUMINIO RECICLADO”**

Para obtener el grado de Doctor en Ciencia de los Materiales

PRESENTA

M.I.M. Jonnatan Valdez Sierra

Director de tesis

Dr. Felipe Legorreta García

Co-director de tesis

Dr. Edgar Arturo Chávez Urbiola

Sinodales

Titular: Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz

Suplente: Dr. Miguel Pérez Labra



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 4 de abril de 2025

Número de control: ICBI-D/567/2025
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 de Zeolitas tipo Gismondina y Cancrinita Mediante el Método Hidrotermal a partir de Caolín de Bajo Costo y Aluminio Reciclado", realizado por el sustentante **Jonnatan Valdez Sierra** con número de cuenta **189463** 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 el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Dr. Felipe Legorreta García
Director de tesis

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

El Comité Tutorial

Dr. Edgar Arturo Chávez Urbiola
Codirector

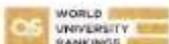
Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz
Titular

Dr. Miguel Pérez Labra
Suplente

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director de ICBI

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tlaxianguillo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergarar@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



2025



uaeh.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a todas las personas que, de manera directa o indirecta, me apoyaron para culminar esta etapa tan importante en mi vida.

- *En primer lugar, agradezco profundamente a Dios, por brindarme cada día una nueva oportunidad, por su fidelidad, su fuerza en los momentos de aflicción, por ser fuente de esperanza, paz y tranquilidad, y por haberme regalado la bendición más grande: mi familia.*
- *A mi querida familia: mi mamá Angelica, mi papá Benjamín y mi hermana Yared, por ser un pilar fundamental en mi vida. Gracias por cada consejo, por sus palabras de aliento y por motivarme siempre a seguir adelante.*
- *A mi asesor de tesis, el Dr. Felipe Legorreta, por su inestimable y continua ayuda, por su valiosa orientación durante el inicio, desarrollo y conclusión de este trabajo de investigación. Agradezco profundamente su generosidad al compartir su conocimiento, así como cada consejo que, más allá de lo académico, dejó una huella duradera en mi formación y crecimiento personal.*
- *A mis sinodales de tesis, el Dr. Edgar Arturo Chávez Urbiola, el Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz, el Dr. Miguel Pérez Labra y el Dr. Màrius Ramírez-Cardona, por su valiosa atención y por las observaciones que contribuyeron significativamente a mejorar y fortalecer el contenido de este trabajo. Agradezco también su apoyo en la publicación del artículo indexado titulado: "Análisis de la transformación del caolín de Hidalgo en zeolita cancrinita y fases secundarias por el método hidrotermal".*
- *A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por facilitarme el acceso a los equipos necesarios para el análisis de muestras. Sin este apoyo, no habría sido posible concluir satisfactoriamente este proyecto.*
- *Expreso mi más sincero agradecimiento al CONAHCYT por la concesión de la beca que me acompañó a lo largo del doctorado. Sin su apoyo generoso y constante, este trabajo de investigación no habría sido posible.*
- *A mi novia Monse, por su cariño constante y sus palabras de motivación, que me impulsaron a completar esta etapa con determinación.*
- *Finalmente, gracias a cada uno de mis amigos y compañeros del laboratorio, por hacer más grata y llevadera la estancia durante el doctorado.*

DEDICATORIA

“Dedico este trabajo con todo mi corazón a mis padres, por su amor incondicional y constante apoyo. Agradezco profundamente a Dios, cuya fidelidad, amor y bondad me dieron la fuerza y el ánimo necesarios para seguir adelante en cada etapa de este camino”.

RESUMEN

En esta investigación, se estudió la síntesis de zeolitas tipo gismondina y cancrinita utilizando el método hidrotermal en un solo paso, con énfasis en el empleo de precursores de bajo costo y parámetros controlados como presión autógena, tiempo de reacción y temperatura. También se evaluaron las concentraciones de los precursores principales: arena de caolín, hidróxido de sodio (NaOH) y aluminio en polvo.

Para la síntesis de gismondina, se analizó el efecto de la adición de aluminio previamente disuelto en una solución de NaOH 2M. El caolín, como precursor principal, fue caracterizado mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Los sólidos obtenidos se analizaron con DRX, microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia IR, FRX y análisis semicuantitativo mediante EDS. Los resultados evidenciaron que la adición de aluminio es crucial para la formación de la zeolita gismondina, uno de los objetivos principales de este trabajo de investigación.

En cuanto a la síntesis de cancrinita junto con fases secundarias, se utilizaron los mismos precursores (arena de caolín y NaOH 3M) bajo condiciones de presión autogenerada a 140 °C, variando el tiempo de reacción en intervalos de 0 y 10 horas. Los sólidos resultantes se caracterizaron mediante DRX, observándose inicialmente fases cristalinas como Na-P2, gismondina, analcima, natrolita y sodalita. Sin embargo, estas fases se disolvieron progresivamente para formar nuevas fases más estables. A las 8 horas de reacción, la zeolita cancrinita predominaba, alcanzando el objetivo principal del estudio.

El material sólido fue analizado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) para estudiar la morfología de las partículas, y por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) para identificar las especies químicas y obtener información estructural. Además, el comportamiento de los elementos Na, Si y Al en las soluciones durante la reacción se evaluó utilizando espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

Con el objetivo de sintetizar exclusivamente zeolita cancrinita, se llevó a cabo un estudio cinético adicional, variando el tiempo de reacción entre 24 y 48 horas, y empleando

concentraciones molares de NaOH de 3, 5 y 7 M. Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX) demostraron que, a un tiempo de 48 horas y con una concentración de 5 M de NaOH, se obtiene cancrinita como única fase, logrando cumplir con el objetivo del estudio

Los resultados demostraron que el caolín proveniente de Hidalgo es un precursor viable para la síntesis de zeolitas, particularmente de tipo cancrinita, como fase predominante en condiciones de 8 horas de reacción a 140 °C y concentraciones moderadas de NaOH.

ABSTRACT

In this research, the synthesis of gismondine and cancrinite zeolites was studied using the one-step hydrothermal method, with emphasis on the use of low-cost precursors and controlled parameters such as autogenous pressure, reaction time and temperature. The concentrations of the main precursors: kaolin sand, sodium hydroxide (NaOH) and aluminum powder were also evaluated.

For the synthesis of gismondine, the effect of the addition of aluminum previously dissolved in a 2M NaOH solution was analyzed. Kaolin, as the main precursor, was characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) techniques. The obtained solids were analyzed by XRD, scanning electron microscopy (SEM), IR spectroscopy, XRF and semi-quantitative analysis by EDS. The results showed that the addition of aluminum is crucial for the formation of gismondine zeolite, one of the main objectives of this research work.

As for the synthesis of cancrinite together with secondary phases, the same precursors (kaolin sand and NaOH 3M) were used under autogenerated pressure conditions at 140 °C, varying the reaction time in intervals of 0 and 10 hours. The resulting solids were characterized by XRD, initially crystalline phases such as Na-P2, gismondine, analcime, natrolite and sodalite were observed. However, these phases progressively dissolved to form new, more stable phases. After 8 hours of reaction, the cancrinite zeolite predominated, achieving the main objective of the study.

The solid material was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) to study particle morphology, and by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) to identify chemical species and obtain structural information. In addition, the behavior of the elements Na, Si and Al in the solutions during the reaction was evaluated using inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy.

With the objective of synthesizing exclusively zeolite cancrinite, an additional kinetic study was carried out, varying the reaction time between 24 and 48 hours, and using NaOH molar concentrations of 3, 5 and 7 M. The results obtained by X-ray diffraction (XRD) showed that,

at a time of 48 hours and with a concentration of 5 M NaOH, cancrinite is obtained as the only phase, achieving the objective of the study.

The results demonstrated that kaolin from Hidalgo is a viable precursor for the synthesis of zeolites, particularly of the cancrinite type, as the predominant phase under conditions of 8 hours of reaction at 140 °C and moderate NaOH concentrations.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ESTADO DEL ARTE	5
2.1 Síntesis de zeolitas.....	6
2.1.1 Métodos de síntesis.....	6
2.1.2 Tipos de precursores	8
2.1.3 Precursores de alta pureza.....	8
2.1.4 Precursores naturales y/o desechos industriales (Feldespatos, lodos de alumbre, cenizas volantes y minerales como precursores).....	10
2.1.5 Caolín como precursor.....	13
3. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	19
4. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	21
4.1 Objetivo general	21
4.1.1 Objetivos Específicos.....	21
5. JUSTIFICACIÓN.....	23
6. HIPÓTESIS	24
7. MARCO TEORICO	25
7.1 Precursores de aluminio y aluminio-silicio.....	26
7.1.1 Crisis del mineral bauxita	26
7.1.2 Reciclaje de aluminio	28
7.1.3 Impacto ambiental y económico del aluminio	29
7.2 Caolín.....	30
7.2.1 Estados mexicanos con caolín.....	30
7.2.2 Aplicaciones del caolín.....	31
7.2.3. Caolín de baja calidad (arena de caolín).....	31
7.2.4 Metacaolín.....	33
7.3 Hidróxido de sodio (NaOH).....	33
7.4 Zeolitas	34
7.4.1 Factores a tomar en cuenta en la síntesis.....	39
7.4.2 Zeolitas naturales y sintéticas	40
7.4.3. Tipos de zeolitas naturales y sintéticas	41
7.4.4 Síntesis de zeolitas por el método hidrotermal.....	42
7.4.5 Agentes directores de estructura (ADE).....	44
7.4.6 “Curva típica de cristalización de una zeolita”	45
7.4.7 El término “Framework”	48

7.4.8 Framework de una zeolita sintética tipo gismondina.....	48
7.4.9 Framework de una zeolita sintética tipo cancrinita.....	50
7.5 Aplicaciones de la zeolita.....	52
7.5.1 Capacidad de intercambio iónico y catiónico.....	52
7.5.2 Absorbentes.....	52
7.5.3 Catalizadores.....	53
7.5.4 Otras aplicaciones.....	53
7.6 Técnicas para caracterizar zeolitas y precursores.....	54
7.6.1 Difracción de rayos X (DRX).....	54
7.6.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	54
7.6.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	54
7.6.4 Composición química elemental por fluorescencia de rayos X (FRX).....	55
7.6.5 Espectrómetro de plasma inducido (ICP).....	55
8. MATERIALES Y METODOS.....	56
8.1 Desarrollo experimental.....	57
8.1.1 Caso I. Análisis integral del caolín y del aluminio utilizando diversas técnicas de caracterización.....	57
8.1.2 Caso II. Proceso experimental con adición de aluminio para la obtención de zeolita gismondina.....	58
8.1.3 Caso III. Segundo proceso experimental (ausencia de aluminio) para la obtención de zeolita cancrinita y fases secundarias.....	63
9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
9.1 Técnicas de caracterización física y química de los principales precursores (caolín y aluminio en polvo) y de las zeolitas obtenidas.....	66
9.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	66
9.1.2 Difracción de rayos X (DRX).....	66
9.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	66
9.1.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	67
9.1.5 Análisis químico por espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplación inductiva (ICP).....	67
9.2 Caracterización de los precursores; caolín y aluminio en polvo (Caso I).....	68
9.2.1 Difracción de rayos X (DRX) del caolín.....	68
9.2.2 Análisis químico por fluorescencia de rayos X (FRX) del caolín de baja calidad.....	69
9.2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) del caolín de baja calidad.....	70
9.2.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB) del caolín de baja calidad.....	73
9.2.5 Análisis químico por fluorescencia de rayos X (FRX) del aluminio.....	75

9.2.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB) del aluminio	76
9.2.7 Análisis termodinámicos de la disolución de la lata de aluminio con NaOH.....	76
9.3 Caracterización de la zeolita obtenida a partir del primer proceso experimental (adición de aluminio), caso II.....	82
9.3.1 Difracción de rayos X (DRX) de la zeolita gismondina obtenida	82
9.3.2 Fluorescencia de rayos X (FRX) de la zeolita gismondina	83
9.3.3 Espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la zeolita gismondina	84
9.3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de la zeolita gismondina	85
9.3.5 Análisis semicuantitativo determinado por EDS.....	87
9.4 Caracterización de la zeolita cancrinita obtenida a partir del segundo proceso experimental (sin aluminio), caso III.....	91
9.4.1 Estudio cristalográfico del proceso de transformación del caolín de baja calidad la zeolita cancrinita, (DRX).	91
9.4.2 Análisis químico por espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP) del Na, Si y Al, contenidos en las soluciones a los tiempos de reacción estudiados.	98
9.4.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB) de la cancrinita	101
9.4.4 Análisis semicuantitativo determinado por EDS.....	102
9.4.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de la cancrinita.....	104
9.4.6 Análisis de distribución de tamaño de partícula (DTP) de la cancrinita.....	106
9.5 Zeolita cancrinita como única fase	108
9.5.1 Obtención de zeolita cancrinita como única fase.....	108
9.5.2 Difracción de rayos X (DRX) de la cancrinita monofásica.	108
9.5.3 Obtención de cancrinita a diferentes molaridades de NaOH y tiempos de reacción hidrotermal, analizada mediante difracción de rayos X (DRX).	109
9.6 Posibles aplicaciones futuras	112
9.6.1 Aplicaciones de la zeolita gismondina	112
9.6.2 Aplicaciones de la zeolita cancrinita.....	112
10. CONCLUSIONES.....	114
11. CONTRIBUCIONES.....	117
12. IMPACTO SOCIAL.....	119
13. BIBLIOGRAFÍA.....	121
14. ANEXOS	135
14.1 Productos realizados	136

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tasas de recuperación de latas de Aluminio a nivel Mundial por país 2007. (The global Aluminum Recycling Committee 2006).....	29
Figura 2. Estructura de subunidades secundarias de construcción (SBU). Cada vértice representa la posición que ocupa un átomo tetraédrico T. El número entre paréntesis indica la frecuencia de aparición en Estructuras Zeolíticas (Baerlocher et al. 2001).....	36
Figura 3. Armazón tridimensional de tetraedros (Si, Al) O ₄	36
Figura 4. Proceso de construcción de materiales Zeolíticos a partir de las unidades primarias tetraédricas TO ₄ . (Rojas, A.E., 2012).	37
Figura 5. Tetraedro de silicio – oxígeno.	37
Figura 6. Agrupación de anillo-6.	38
Figura 7. Unidad sodalita o jaula beta.....	38
Figura 8. Curva de cristalización de una Zeolita.....	45
Figura 9. Esquema del crecimiento de una Zeolita mediante el método de reordenación de un gel estructurado (Breck, D. 1966).	47
Figura 10. Esquema de la estructura de una zeolita donde se muestran los tetraedros con átomos T.....	48
Figura 11. Estructura de la zeolita tipo Gismondina.	49
Figura 12. Caja ε de la Cancrinita.....	51
Figura 13. Secuencia AB-AB de la Cancrinita.	51
Figura 14. Sitios donde se encuentran ubicados los átomos de Na, Al, Si y O en la Cancrinita.	52
Figura 15. Diagrama experimental para la síntesis de la fase gismondina (adición de aluminio).....	58
Figura 16. Precursores para la síntesis de Zeolitas Sintéticas.....	59
Figura 17. Reducción de tamaño de la lata de Aluminio.	60
Figura 18. Abertura, número de malla 30.....	60
Figura 19a. Pesaje de los polvos del Aluminio.....	60
Figura 20a. Agua desionizada con NaOH.....	61
Figura 21a. Filtración del Aluminio con un tamaño de partícula de 595 μm.....	61
Figura 22. Medición del pH.....	61
Figura 23a. Adición de 30 ml de solución NaOH.....	62
Figura 24a. Reactor colocado en una parrilla eléctrica.	62
Figura 25a. Filtración de los cristales.	63
Figura 26. Pulverización de los cristales en un mortero ágata.....	63
Figura 27. Diagrama experimental para la síntesis de la fase cancrinita (sin adición de aluminio).	64

Figura 28. Diagrama del caolín. C: cristobalita, Q: cuarzo, K: colinita, P: pirofilita, U: ulvoespinela.....	69
Figura 29. Espectro del caolín de baja calidad sin calcinar.....	71
Figura 30. Espectro de la Arena Caolín calcinado a 800°C durante 2hrs.....	73
Figura 31. Micrografía del caolín de baja calidad.	74
Figura 32. Micrografía del caolín de baja calidad. Se muestran algunas mediciones realizadas a las partículas.	74
Figura 33. Imagen de MEB del Aluminio (x250).....	76
Figura 34. Diagrama de equilibrio del Aluminio y Sodio 2M.....	77
Figura 35. Diagrama de equilibrio del Aluminio, Silicio y Sodio 2M.....	78
Figura 36. Diagrama de equilibrio del Aluminio, Silicio, Magnesio y Sodio 2M.	78
Figura 37. Diagrama de equilibrio del Aluminio, Silicio, Manganeso y Sodio 2M.	79
Figura 38. Diagrama de equilibrio del Aluminio, Silicio, Manganeso 3+ y Sodio 2M.....	80
Figura 39. Diagrama de equilibrio del Aluminio, Silicio, Hierro y sodio 2M.	80
Figura 40. Identificación de la fase presente en los polvos sintetizados en un reactor hidrotermal a 145 °C durante 24 h.	82
Figura 41. Espectro de la zeolita tipo Gismondina.	84
Figura 42. Imagen de MEB de los polvos obtenidos después del tratamiento hidrotermal (x150).....	86
Figura 43. Imagen de MEB de los polvos obtenidos después del tratamiento hidrotermal (x800).....	87
Figura 44. Imagen de MEB de los polvos obtenidos después del tratamiento hidrotermal (x1700).....	87
Figura 45. Análisis semicuantitativos determinados por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) realizados en una zona sobre los cristales de morfología prismática.	88
Figura 46. Gráfico de la cantidad promedio de los elementos Na, Si y Al en la muestra.	88
Figura 47. Microanálisis realizados a la zeolita Gismondina.....	89
Figura 48. Análisis semicuantitativos determinados por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) realizados en cuatro zonas sobre los cristales de morfología prismática	89
Figura 49. Gráfico de la cantidad promedio de los elementos Na, Si y Al en la muestra.....	90
Figura 50. Difractograma de los sólidos sintetizados a diferentes condiciones experimentales (tiempo de reacción). K: caolinita, P: pirofilita, C: cristobalita, Q: cuarzo, U: ulvoespinela, SAS: aluminosilicato de sodio, ZP: zeolita Na-P2, G: gismondina S: sodalita N: natrolita, A: analcima, Cn: cancrinita.	92
Figura 51. Comportamiento de los iones Sodio en la solución.	99
Figura 52. Comportamiento de los iones Silicio en la solución.	100
Figura 53. Comportamiento de los iones Aluminio en la solución.....	101
Figura 54. Micrografía de la zeolita tipo Cancrinita a 8h de reacción hidrotermal a 3M con NaOH (x3000).	102

<i>Figura 55. Análisis semicuantitativos determinados por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) realizados en una zona sobre los cristales de morfología hexagonal.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 56. Gráfico de la cantidad promedio de los elementos Na, Si y Al en la muestra.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 57. Mapeo por MEB para la identificación de los elementos principales: a) sodio, b) silicio y c) aluminio.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 58. Histograma de tamaño de partícula de la Cancrinita graficada a partir de la imagen MEB....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 59. Espectro de la zeolita tipo cancrinita.</i>	<i>105</i>
<i>Figura 60. Análisis de tamaño de partícula de la zeolita Cancrinita.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 61. Análisis de tamaño de partícula de la zeolita Cancrinita.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 62. Difractograma de los sólidos sintetizados a diferentes condiciones experimentales (tiempo de reacción). Cn: cancrinita y A: analcima.</i>	<i>109</i>

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Aplicaciones Específicas según la Relación Si/Al.</i>	40
<i>Tabla 2. Tipos de algunas Zeolitas Naturales y Sintéticos (Agosto, M. 2012).</i>	42
<i>Tabla 3. Síntesis de Zeolitas Sintéticas con precursores de bajo costo.</i>	43
<i>Tabla 4. Parámetros empleados en la reacción hidrotermal.</i>	44
<i>Tabla 5. Porcentaje en masa de las especies encontradas en el caolín de baja calidad, con una relación SiO₂/Al₂O₃ de 3.5.</i>	70
<i>Tabla 6. Tipos de enlace por cada banda en el espectro del caolín de baja calidad.</i>	72
<i>Tabla 7. Diferencia en peso de una calcinación de Caolín de baja calidad</i>	73
<i>Tabla 8. Composición total del Aluminio en polvo.</i>	75
<i>Tabla 9. Compuestos en foprma de ion o en estado sólido (cr), (s) de la solución precursora.</i>	81
<i>Tabla 10. Parámetros experimentales para la formación de la zeolita gismondina como única fase en la muestra G: gismondina.</i>	83
<i>Tabla 11. Composición de la zeolita Gismondina por medio de FRX.</i>	84
<i>Tabla 12. Fases zeolíticas formadas de acuerdo a los resultados de DRX, representadas en valores porcentuales: ZP: zeolita Na-P2: S: sodalita, G: gismondina, A: analcima, N: natrolita, Cn: cancrinita... ..</i>	95
<i>Tabla 13. Condiciones experimentales empeladas para la obtención de la Cancrinita y fases secundarias.</i>	96
<i>Tabla 14. Tipos de enlace por cada banda en el espectro de la Cancrinita.</i>	105

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad las zeolitas sintéticas son consideradas como importantes materiales avanzados, las cuales son utilizadas en una gran variedad de plantas industriales como; concentradores de oxígeno, catalizadores de automóviles, filtración de aire, tratamiento de aguas residuales, en el uso de detergentes, absorbentes de gases, líquidos o sólidos entre algunas otras. Las zeolitas sintéticas son muy comerciales y utilizadas ya que tienen una mejor respuesta a los requerimientos de la industria debido a su alta pureza y homogeneidad, las propiedades más relevantes de las zeolitas son, porosidad, adsorción e intercambio iónico (Adilson et al. 2006).

Las zeolitas son materiales de alta porosidad con múltiples aplicaciones, específicamente gismondina, cancrinita y sodalita, las cuales son materiales importantes debido a sus aplicaciones en la mejora de la calidad de agua y como agente vehicular de fármacos.

En este mundo caótico se considera necesario, reciclar los materiales urbanos e industriales con la finalidad de crear nuevos materiales como las zeolitas. Existen diferentes tipos de precursores para la síntesis de estos materiales. Los más utilizados son; productos químicos sintéticos de alta pureza y por lo tanto costosos (Iam et al. 2019), (Costa et al. 2019) y (Legorreta et al. 2024). No obstante, también existen precursores de bajo costo como: rocas feldespáticas, lodos de alumbre, cenizas volantes, minerales como la moscovita, desechos sólidos industriales y caolín (Querol et al. 1997), (Naser et al. 2015), (Selim et al. 2018), (Shuangqing et al. 2016), (Qingpeng et al. 2017), (Yusuf et al. 2019) y (Rozhkovskaya et al. 2020). Este último es uno de los precursores más utilizados para la síntesis de zeolitas debido a su accesibilidad y a su bajo costo en diversos países (Yusuf et al. 2019), (Mordor Intelligence, 2023), (Rios et al. 2006), (Youssef et al. 2008) y (Pavlov et al. 2009). El estado de Hidalgo, México, alberga yacimientos de caolín, destacando la comunidad de Metepec.

En la actualidad existen diferentes métodos de síntesis para la elaboración de las zeolitas, cada uno con ventajas y limitaciones dependiendo de los precursores utilizados y las condiciones de reacción. Entre ellos se encuentran; síntesis microondas, microemulsión y hidrotermal, siendo este último el más destacado en la síntesis de zeolitas. El método consiste en aplicar calor y presión a una mezcla de materiales precursores (caolín, aluminio) en una solución alcalina, típicamente de

hidróxido de sodio (NaOH), dentro de un reactor sellado. Por lo cual, bajo estas condiciones, se promueve la formación y el crecimiento de cristales de zeolita mediante la disolución y reorganización de átomos de silicio y aluminio, logrando estructuras cristalinas específicas. Una de las grandes ventajas de este método es que permite controlar las variables de entrada como la temperatura, el tiempo de reacción y la composición del medio alcalino, con el objetivo de obtener fases puras de zeolita con propiedades deseadas para distintas aplicaciones industriales.

Las zeolitas que se han sintetizado con materiales de bajo costo, es la zeolita tipo cancrinita (CAN), sodalita (SOD) esta como una fase secundaria, CAN, SOD por las siglas asignadas por la Asociación Internacional de zeolitas. Las cuales presentan una relación $Si/Al = 1$, siendo unas de las pocas que presentan aniones de compensación en su estructura; por lo que no es extraño que la sodalita pueda ser sintetizada bajo condiciones similares a la cancrinita. La formación de una estructura, en preferencia a la otra, generalmente resulta, entre otros factores, de la simetría, la carga del anión y la basicidad del medio. Aniones con triple eje de rotación como el silicato generalmente propician la formación de la estructura hexagonal de la cancrinita, mientras que iones monoatómicos como el sodio generan la estructura octaédrica de la sodalita. Un factor adicional es que los aniones divalentes propician la formación de la cancrinita, posiblemente debido a la fuerte interacción con los cationes produciendo aglomerado de iones con triple simetría, lo cual favorece la formación de la estructura hexagonal. La gismondina (GIS) es otra fase que se ha sintetizado, presenta una relación $Si/Al = 1.6$, esta zeolita se caracteriza por poseer una estructura tridimensional abierta con canales y cavidades bien definidas, que permiten la adsorción selectiva de moléculas. Se forma a bajas temperaturas en ambientes hidrotermales, donde una mezcla de fuentes de sílice (como gel de sílice o silicato de sodio) y alúmina (como hidróxido de aluminio) se somete a condiciones específicas (Zhang et al. 2019), (Yoldi et al. 2019).

Como se mencionó anteriormente, la síntesis hidrotermal es el método más utilizado para la obtención de zeolitas, gracias a su facilidad de implementación y a la capacidad que ofrece para controlar las variables de síntesis. No obstante, la elección de los precursores resulta fundamental, ya que estos pueden provenir tanto de materiales de alta pureza como de fuentes más económicas, tales como el caolín, las cenizas volantes y otros residuos industriales.

El empleo de precursores de bajo costo no solo disminuye los gastos de producción, sino que también contribuye a la sostenibilidad del proceso, al fomentar la valorización de desechos. En este contexto, el caolín destaca como una de las materias primas más utilizadas para la síntesis de fases como la cancrinita, sodalita y gismondina debido a su amplia disponibilidad y su elevado contenido de alúmina y sílice.

Durante la síntesis hidrotermal, la formación de cancrinita o sodalita y gismondina depende de factores como la relación Si/Al, la basicidad del medio y la presencia de aniones específicos. La caracterización estructural de estos materiales suele realizarse mediante técnicas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (MEB), permitiendo evaluar la pureza de las fases obtenidas y su estructura cristalina.

Esta investigación se inicia con una exhaustiva revisión del estado del arte, en la cual se analizarán los métodos de síntesis de zeolitas, haciendo énfasis en sus principios fundamentales, variaciones en las condiciones experimentales y su impacto en la obtención de diferentes estructuras cristalinas. Asimismo, se examinarán los diversos tipos de precursores utilizados en la síntesis. Posteriormente, se expondrá el planteamiento del problema de investigación, delimitando los aspectos clave que justifican su estudio. A continuación, se presentará el objetivo general, acompañado de los objetivos específicos, los cuales permitirán estructurar el desarrollo del estudio. Además, se incluirá la justificación, donde se argumentará la importancia y relevancia científica del trabajo, así como su impacto en diversas aplicaciones industriales. Finalmente, se establecerá la hipótesis, la cual servirá como base para la validación experimental de los resultados obtenidos.

En el marco teórico, se explorará el reciclaje del aluminio y su importancia en la síntesis de zeolitas, así como el caolín en México, su clasificación según la calidad y la conversión a metacaolín. También se analizará el papel del hidróxido de sodio en el proceso de síntesis, el origen y formación de las zeolitas naturales, y el proceso de síntesis hidrotermal, detallando sus etapas de cristalización. Además, se incluirá una breve explicación sobre las zeolitas del tipo gismondina y cancrinita.

A continuación, se discutirán las aplicaciones de estas zeolitas y las técnicas empleadas para su caracterización. La metodología utilizada en este estudio será presentada antes de exponer los resultados obtenidos, los cuales serán analizados y discutidos en detalle. Finalmente, se presentarán

las conclusiones, destacando los hallazgos más relevantes y su impacto en el campo de la síntesis de zeolitas.

Este trabajo busca aportar una visión integral sobre la síntesis y caracterización de la cancrinita y la gismondina a partir de precursores accesibles, promoviendo alternativas viables y sostenibles para la producción de estos materiales con aplicaciones industriales y medioambientales.

2. ESTADO DEL ARTE

Actualmente, la sociedad necesita materiales naturales o sintéticos que tengan múltiples propiedades, con la finalidad de mejorar las condiciones de vida del ser humano en las que actualmente vivimos como son la contaminación del agua y aire como resultado de la urbanización y el desarrollo industrial. Uno de los materiales que resultan benéficos y pueden ayudar a mejorar distintas áreas son las zeolitas. Las cuales son una de familia de minerales aluminosilicatos que gracias a sus propiedades naturales (porosidad, adsorción e intercambio iónico) es adecuada para ser utilizada en la ganadería, agricultura (producción de alimentos), productos cosméticos, protector de radiación solar, tratamiento de agua, en el área médica, en los detergentes, entre muchas otras aplicaciones.

No obstante, estudiar la creación de este tipo de materiales es necesaria para lograr fabricarlos, como por ejemplo el estudio de los precursores, la manera de sintetizarlos, así como los fenómenos que ocurren durante la síntesis. Por esta razón, en la sección 1.1 se abordarán las tres técnicas principales (hidrotermal, microondas y microemulsión) para realizar la síntesis de zeolitas. Donde se mencionan los parámetros de operación de los trabajos que se han encontrado en la revisión bibliográfica para lograr sintetizar zeolitas. Cabe mencionar que la técnica hidrotermal es la más utilizada, además ya se tienen varios años de experiencia en la elaboración con esta técnica.

2.1 Síntesis de zeolitas

2.1.1 Métodos de síntesis

Método hidrotermal

Entre los diversos métodos de síntesis de zeolitas, destaca el método hidrotermal, también conocido como síntesis convencional. Este procedimiento es ampliamente utilizado debido a la alta pureza y reactividad de los precursores, así como a la posibilidad de controlar parámetros clave, tales como tiempo de reacción, temperatura, presión y concentración de reactivos, lo que permite obtener la fase morfológica deseada.

En términos generales, la síntesis hidrotermal consiste en la preparación de una solución acuosa que contiene compuestos de aluminio, silicio y sodio, a la cual, opcionalmente, se puede añadir una sustancia orgánica. Sin embargo, el uso de estos compuestos orgánicos puede representar un costo elevado, por lo que su inclusión depende de los objetivos específicos del proceso.

La mezcla obtenida se somete a calentamiento en un reactor de teflón, el cual se encuentra dentro de un recipiente de acero inoxidable, alcanzando temperaturas típicas de 100 a 200 °C \pm 50 °C, bajo condiciones controladas de presión (Wang, L., 2016).

Además de lo mencionado el método hidrotermal presenta varias ventajas en la síntesis de zeolitas en comparación con otros métodos, entre las que destacan:

- **Mejor control de la cristalización:** Permite obtener estructuras zeolíticas con alta pureza y cristalinidad, lo que es fundamental para aplicaciones en catálisis y adsorción.
- **Condiciones de reacción más moderadas:** Funciona a temperaturas y presiones bajas, lo que reduce el consumo energético y facilita la operación.
- **Flexibilidad y ajuste de parámetros:** Se pueden variar variables como la concentración, el tiempo de reacción y la temperatura para obtener distintas fases zeolíticas, adaptándose a las necesidades específicas del proceso.
- **Uso de materias primas económicas:** Facilita la incorporación de materiales de bajo costo o reciclados, lo que mejora la viabilidad económica y la sostenibilidad ambiental del proceso.
- **Reproducibilidad y escalabilidad:** La metodología es consistente y puede adaptarse desde experimentos a pequeña escala hasta la producción industrial, garantizando resultados uniformes.
- Estas ventajas hacen del método hidrotermal una opción atractiva para la síntesis de zeolitas frente a otros procesos.

Método por microondas

En los últimos años, se ha utilizado el método por microondas para la síntesis de zeolitas, obteniendo buenos resultados especialmente en la disminución de tiempo y/o temperatura de reacción. Sin embargo, hasta el año 2005 existía poca información, lo cual, lo hacía un campo todavía por reafirmar (Forniés, J. L. 2005).

Método por microemulsión

Las zeolitas son materiales de gran relevancia en diversas aplicaciones industriales, destacándose en procesos de tratamiento de desechos tóxicos y peligrosos, así como en su uso como agentes catalíticos e intercambiadores iónicos.

Uno de los métodos innovadores para su síntesis es la microemulsión inversa, aunque la información científica disponible sobre esta técnica es limitada. En este proceso, gotas nanométricas de agua dispersas en aceite funcionan como nanorreactores, donde ocurre la nucleación y el crecimiento controlado de la zeolita. Este método se fundamenta en el uso de microemulsiones, sistemas compuestos por una fase acuosa, una fase orgánica y un agente surfactante. La interacción de estos componentes permite la formación de microgotas, dentro de las cuales se lleva a cabo la cristalización de la zeolita, favoreciendo la obtención de estructuras con morfología y tamaño de partícula altamente controlados.

2.1.2 Tipos de precursores

Existen diversos tipos de precursores utilizados en la síntesis de zeolitas, siendo los más comunes compuestos químicos sintéticos de alta pureza, los cuales son costosos debido a su solubilidad, tamaño de partícula coloidal y ausencia de impurezas, lo que facilita su uso en la síntesis. Sin embargo, también existen alternativas mucho más económicas, como feldespatos, lodos de alumbre, cenizas volantes y minerales industriales, entre ellos el caolín (Yusuf et al., 2019). En general todos los silicaluminatos tienen esa propiedad, siendo la característica clave de estos precursores es que contienen silicio y aluminio, estructuralmente como tetraedros. A continuación, se describen tanto los precursores de alta pureza como los de bajo costo, usados para sintetizar zeolitas. Si bien la zeolita tipo A es mencionada frecuentemente en el presente trabajo de investigación, no es la zeolita principal en este estudio, que se enfoca en otras variedades como la Cancrinita y la Gismondina.

2.1.3 Precursores de alta pureza

Ocanto y col. 2009 realizaron síntesis de zeolita tipo Cancrinita a partir de zeolita X con concentraciones molares variables de NaOH: 3.07, 4, 6.13, 9.20 y 16, con presión autógena y tiempo de cristalización de 96 y 336 horas los sólidos obtenidos fueron analizados por diversas técnicas analíticas tales como: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia

infrarroja por transformada de fourier (IR-TF), Difracción de Rayos X (DRX). Los resultados obtenidos, en función de las diferentes condiciones de síntesis empleadas, demostraron que la fase intermediaria es más fácil de obtener que la cancrinita estructuralmente desordenada; este último sólido se logra obtener a concentraciones no menores a 4M y no mayores a 6M en NaOH.

En su trabajo de investigación, Salinas (2007) sintetizó la zeolita tipo Sodalita-Cancrinita a través de zeolita X como semilla precursora, con mezcla de aniones sulfato-clorato y sulfito-fosfato a diferentes concentraciones de NaOH (8, 10 y 16 molar respectivamente), una temperatura de 80 °C, y un tiempo de reacción de 7 y 10 días. El autor logró sintetizar la zeolita X además de concluir que para el 100 % de sulfato, se observó la aparición de bandas características de la estructura de la Cancrinita. Mientras la presencia del clorato en el gel de reacción favorece la formación de estructuras sodalíticas. Además, para la reacción con fosfato, Salinas determinó que la concentración de la base es importante, ya que direcciona la reacción de la misma, llegando a formar sodalita octahidratada para una concentración de 16 M de NaOH.

Iam-Khong, Muchan, Sriprang, y Nithitanakul (2019) sintetizaron una zeolita en microemulsión catiónica a temperatura ambiente, como fuentes de aluminio y silicio se utilizó hexadecahidrato de sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) y tetraetilortosilicato con una relación Si/Al de 10/1. La microemulsión se formó con el uso de un tensioactivo de cadena lineal (bromuro de cetiltrimetilamonio, con disolventes mixtos (butanol, heptano y agua). La técnica de purificación con etanol y acetona se empleó con éxito para eliminar los residuos carbonosos por debajo de una temperatura de 250 °C. El producto tal como se sintetizó, se calcinó a 550 °C durante 5 h. Los espectros FT-IR demostraron un rango de vibración similar de Analcima y los resultados del patrón XRD también apoyaron fuertemente la formación de dicha estructura. Finalmente, la zeolita obtenida tuvo un área superficial de Langmuir de $11.29 \text{ m}^2/\text{g}$, con un diámetro de poro medio de 67 nm.

Costa-Moreira, Antunes, Miraglia, Soares, y Gracher (2019) lograron sintetizar una zeolita 4A mediante microemulsión inversa utilizando heptano de grado analítico, el surfactante y el co-surfactante fueron: sulfato de sodio, butanol respectivamente. Además, utilizaron: aluminato de sodio, metasilicato de sodio, óxido de aluminio, óxido de silicio e hidróxido de sodio. Las condiciones óptimas para la síntesis se evaluaron por dos métodos de dispersión; agitación

mecánica y ultrasónica. Las variables ensayadas fueron: relación Si/Al (1.9, 2.2 y 2.4); temperatura (60 °C, 70 °C y 75 °C); lapso de tiempo (6h, 7h y 8h). Los productos se caracterizaron mediante análisis: Difracción de Rayo X (DRX), Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IR-TF), Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), Microscopio electrónico de barrido (MEB), Área Superficial Especifica (BET) y Análisis termogravimétrico (TG/DTA). En el 70% de los experimentos se obtuvieron altos grados de cristalización para ambos métodos de dispersión. Para la agitación mecánica, las variables más importantes fueron la relación Si/Al y la temperatura de cristalización. Para el método de agitación ultrasónica, las relaciones Si/Al más altas dieron lugar a resultados similares, aunque, con un tiempo de reacción más largo, las relaciones Si/Al más bajas dieron como resultado una cristalización más alta.

En su trabajo de tesis, Sichen, L. (2017) sintetizó las zeolitas LTA de alta relación Si/Al partiendo de geles con Si/Al = 50 y Si/Al = 5. También mostró que la caracterización de las zeolitas obtenidas por el método (Boal et al. 2015), indican que son zeolitas LTA de alta cristalinidad con tamaños de cristal similares y se diferencian ligeramente en la relación Si/Al final, siendo cercana a 20 para la zeolita del método (Boal et al. 2015).

La zeolita A tiene una alta capacidad de intercambio iónico debido a su baja relación Si/Al Wang, L. (2016) realizó un estudio en donde investigaron la estabilidad térmica y la estructura de diferentes zeolitas A intercambiadas con cationes (la atención de Wang se centró en las zeolitas de intercambio catiónico Na-A en muestras de monocristal y de polvo).

2.1.4 Precursores naturales y/o desechos industriales (Feldespato, lodos de alumbre, cenizas volantes y minerales como precursores).

Shuangqing, Hongwen, y Xiuyun (2016) sintetizaron zeolita “A” a partir de feldespato-K ($XAlSiO_8$) usando el método hidrotermal. Los polvos de feldespato se pre-trataron con una solución de *KOH* seguido con una solución de H_2SO_4 para la formación de materiales amorfos. Los resultados indicaron que el aluminosilicato se disolvió completamente y se formaron abundantes núcleos durante la primera hora de la etapa de cristalización. La reacción hidrotermal se realizó a 100 °C durante 3 horas. Se caracterizó con los métodos, difracción de rayos X, análisis químico, microscopio electrónico de barrido (SEM) espectroscopia infrarroja por transformada de

Fourier (FT-IR) y resonancia magnética nuclear de giro de ángulo magnético ^{29}Si y ^{27}Al . Con el aumento del tiempo, los núcleos crecieron rápidamente en cristales de zeolita A.

En 2017 Qingpeng, Hong, Junzhong, Zhang y Junliang sintetizaron zeolita A de alta calidad a través de un proceso hidrotermal utilizando la mineral halloysita preactivado asistido por alcalinos como fuente de aluminio y silicio. El pretratamiento (calcinación) realizado del mineral fue a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un periodo de 4 horas. Las condiciones de síntesis empleadas en este estudio se ajustaron con precisión variando la temperatura de activación a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas, el contenido de hidróxido de sodio (2.4 g), el contenido de agua y la relación $\text{Si}/\text{Al} = 1$. Donde indican que la zeolita A sintetizada a partir de halloysita pre-activada asistida alcalina se puede utilizar como un adsorbente de bajo costo y relativamente eficaz para purificar el agua de río natural contaminada con cationes de metales pesados y aguas residuales industriales.

La generación de lodos de alumbre ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) en las plantas de tratamiento de agua potable representa un riesgo ambiental y aumenta el costo de la purificación del agua, por lo que los investigadores Rozhkovskaya et al. 2020, estudiaron la viabilidad de utilizar estos lodos de alumbre con contenido bajo y alto de carbono de dos plantas de tratamiento de agua para sintetizar zeolita LTA. Realizaron un tratamiento previo a los lodos de alumbre (molienda y calcinación), por molienda redujeron el tamaño de partícula a $63\ \mu\text{m}$. Las condiciones de calcinación fueron: $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 4 hrs. La síntesis hidrotermal fue realizada en un recipiente de gel precursor con composición molar $4.2\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1.2\text{SiO}_2:168\text{H}_2\text{O}$, posteriormente se sometió a un proceso hidrotermal a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas dando como resultado un 25 y 46% en peso de zeolita LTA a partir de lodos altos y bajos en carbonatos, respectivamente. Comprobaron que los rendimientos de zeolita LTA obtenidos fueron aproximadamente 10 % mayores que los reportados previamente en la literatura. El enfoque descrito puede permitir el valor agregado de los desechos de alumbre y producir un producto básico que la planta de tratamiento de agua podría utilizar localmente como ablandador de agua.

Las cenizas volantes también han sido utilizadas como precursores para la síntesis de zeolitas. Este material es un subproducto generado en la combustión de carbón en centrales termoeléctricas. Este proceso ocurre cuando el carbón se quema en calderas para generar energía eléctrica, produciendo una mezcla de gases y partículas finas que se liberan en la atmósfera. Las cenizas volantes

representan las partículas finas que son arrastradas por los gases de combustión y que se capturan mediante sistemas de control de emisiones, como precipitadores electrostáticos o filtros de mangas, antes de que los gases sean liberados al medio ambiente. En 1996 Querol y compañía realizaron la síntesis de zeolita Gismondina utilizando cenizas volantes con NaOH. Estudiaron la conversión de la zeolita en función de la temperatura (150-200°C), el tiempo de conversión (8-100 h) y la concentración de la solución (0,1-1 M). La presión obtenida durante la activación se estimó en un rango de 0,48MPa a 150 °C a 1,55 MPa a 200°C. La activación se realizó utilizando una concentración de muestra de 0,055 g mL⁻¹, que dio altas eficiencias de conversión en estudios anteriores. Los experimentos se realizaron en un horno de laboratorio con un controlador de temperatura (+/- 0.1 K). Una vez alcanzado el tiempo de activación, la muestra se filtró y se lavó con agua destilada, se secó a temperatura ambiente y se analizó por difracción de rayos X (XRD).

En 2012 Naser y colaboradores realizaron la síntesis de zeolita P, utilizando los reactivos ácido silícico, hidróxido de sodio y polvo de aluminio, la solución acuosa se preparó con agua bidestilada desionizada. La mezcla sol-gel se preparó mezclando una solución de aluminato y otra de silicato. El gel de síntesis se introdujo en autoclave de acero inoxidable revestido de teflón, el reactor autoclave sellado se introdujo en un horno de aire y se calentó durante 60 horas a 100 °C. Los productos sólidos se filtraron y se lavaron con agua desionizada, se secaron durante la noche a 100 °C y se calcinaron a 550 °C durante 5 h en un horno eléctrico. Los resultados indicaron que la zeolita pura P se obtuvo a 100 °C (Naser et al. 2012).

Collins, Rozhkovskaya, Outram, y Millar (2020) identifican estrategias para promover la absorción de la zeolita A en la industria. Mencionan la innovación en la síntesis de zeolita LTA relacionada con la preparación de nanozeolitas, materiales jerárquicos, gránulos de zeolita sin aglutinantes, zeolitas magnetizadas, carga de metales / óxidos metálicos en la estructura de los poros e introducción de heteroátomos, donde los desechos incluyeron vidrio usado, lodos de alumbre de plantas de agua potable, aluminio reciclado, desechos de fabricación entre otros materiales, la zeolita LTA tiene un papel ampliado que desempeñar en el área de la ciencia de la zeolita y este estudio ha proporcionado una hoja de ruta para acelerar este desarrollo y obtener una zeolita sintética tipo A de excelente calidad.

2.1.5 Caolín como precursor

A continuación, se mencionan algunos investigadores que han sintetizado zeolitas utilizando caolín, un mineral arcilloso, como precursor principal. Entre las zeolitas obtenidas en estos estudios destacan la Cancrinita, Sodalita, Analcima, zeolita P, la zeolita A o LTA entre otras. Aunque la zeolita A es frecuentemente referida en este trabajo de investigación, su inclusión aquí es solo para señalar su relevancia como zeolita sintética. Sin embargo, no es la zeolita principal en el enfoque de este estudio.

Villaquirán y colaboradores sintetizaron en el 2016 sintetizaron zeolita A de baja sílice a partir de caolín colombiano. Previo a la síntesis de zeolitas, el caolín fue adecuado mecánica y térmicamente para la obtención del MK (metacaolín). El tratamiento térmico consistió en 700 °C durante una hora. El trabajo se enfocó en encontrar las condiciones óptimas de proceso (como las relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, tiempo de 5.46h, 6.44h y 8h. y una temperatura de, 66, 72 y 76 °C) que garanticen la calidad de las zeolitas obtenidas. La composición mineralógica y la microestructura de las zeolitas producidas se caracterizaron a través de técnicas como microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear. Los resultados indicaron que las condiciones óptimas de procesamiento fueron: relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, de 2.7 y 150, respectivamente, temperatura de 66°C, y un tiempo de procesamiento de 8 horas.

Legorreta y colaboradores, en 2024, realizaron un estudio sobre la transformación de la zeolita cancrinita y fases secundarias en un solo paso, utilizando caolín y el método hidrotermal. Se empleó una concentración de NaOH de 3 M, bajo presión autogenerada a 140 °C, y se variaron los tiempos de reacción en intervalos de 0 a 10 horas. Tanto el caolín, como precursor principal, y los sólidos obtenidos en cada intervalo fueron analizados mediante técnicas de DRX, FRX, MEB, FT-IR e ICP. Los resultados demostraron que la gismondina, la zeolita Na-P2, la analcima, la natrolita y la sodalita aparecieron inicialmente, aunque su comportamiento fue inestable conforme aumentaba el tiempo de reacción. Se determinó que un tiempo de reacción de 8 horas es óptimo para obtener la cancrinita como fase mayoritaria.

En otro trabajo de investigación realizado por también por Villaquirán y Mejía de Gutiérrez (2015) publicaron un artículo donde evaluaron zeolitas sintéticas de bajo contenido de sílice obtenida por

medio de la síntesis hidrotermal, usando como materia prima un catalizador gastado del proceso de craqueo catalítico del petróleo o por sus siglas en inglés FCC, Fluid Catalytic Cracking (Craqueo Catalítico Fluidizado). El FCC está compuesto principalmente por silico-aluminatos en órdenes de hasta un 90%, y posee una composición química similar a la de un caolín (Villaquirán et al. 2016). Otra de las materias primas es metacaolín (MK) obtenido a partir del tratamiento térmico de un caolín colombiano el cual contiene 60% de caolinita y 40% cuarzo; el tratamiento térmico del caolín se realizó a 700°C por 1 hora pues es conocido que a esta temperatura el MK presenta su máxima reactividad. Por ello se emplearon en el proceso los mismos parámetros de síntesis (relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, tiempo y temperatura) obtenidas en un estudio previo por Villaquirán, Mejía, Gordillo y Constanza 2016. Los resultados indicaron que es posible a partir de un catalizador, obtener zeolitas tipo A con capacidad de intercambio catiónico de hasta 341,47 mequiv/100g.

García y col. 2018 realizaron un estudio sobre la síntesis de zeolitas por medio de cerámica sanitaria (SW por sus siglas en inglés), una cerámica a base de caolín. El SW molido fue sometido a disolución en un medio altamente básico (NaOH 5 M) dentro de un reactor de acero inoxidable revestido de teflón, a temperaturas de 100, 150 y 200 °C durante 1 a 30 días. Para caracterizar tanto la materia prima como las fases minerales resultantes se utilizaron DRX, FTIR y MEB. El cuarzo y la mullita presentes en el SW se transforman en zeolitas al aumentar la temperatura y el tiempo. El conjunto de minerales a 100 °C incluye zeolita P, Na-Faujasita y Sodalita como componente principal y Analcima, Natrolita, y zeolita A. La cristalización de la Analcima y la Cancrinita se ve favorecida por la alta temperatura (150 °C a 200 °C) y el aumento del tiempo de envejecimiento produce la desaparición de la Analcima.

El caolín de Ajebo y Darazo en Nigeria es usado para producir cristales de zeolita A, por medio del método hidrotermal. El caolín se sometió a un tratamiento previo (calcinación) en un rango de 600-900 °C a 2 horas. Para la síntesis se utilizó, hidróxido de sodio, óxido de sodio, agua desionizada, gel aluminosilicato, las condiciones utilizadas fueron: 120 °C durante 6 horas. Las mediciones de difracción de rayos X y las micrografías electrónicas de barrido muestran claramente que se producen cristales de zeolita 4A (Mgbemere et al. 2018). Los resultados muestran que tanto el caolín Ajebo como el Darazo son adecuados para la síntesis de zeolita A.

(Yusuf et al. 2019) realizaron una investigación sobre la síntesis y caracterización de la zeolita A, a partir de arcilla natural de caolín utilizando una técnica de tratamiento hidrotermal donde la metacaolinización se logró mediante la activación térmica del caolín a 850 °C durante 2 hrs, utilizando gel de aluminosilicato de sodio con una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 3.0$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$. Después de la caracterización por fluorescencia de rayos X los resultados mostraron que la zeolita A se puede sintetizar a partir de caolín, a temperatura ambiente durante 24 hrs y cristalizando a 100 °C durante 24 hrs.

Pavlov, Travkina, Basimova, Pavlova y Kutepov (2009) estudiaron el comportamiento de cristalización del metacaolín (caolín sometido a altas temperaturas) ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) en un rango de temperatura de 25-100 °C en soluciones de hidróxido de sodio y silicato de sodio con diferentes concentraciones, también estudiaron las condiciones para su conversión en zeolitas de tipo A de alta cristalinidad finamente divididas, finalmente desarrollaron procedimientos para la preparación de materiales peletizados libres de aglutinantes como acreciones policristalinas de zeolitas A y X, obtenidas de materias primas sintéticas.

Sanhueza y colaboradores (2011) realizaron investigación sobre la reactividad de dos muestras de diatomitas en la síntesis de zeolita NaP-Gismondina. Esta zeolita se cristalizó con diferentes morfologías desde los geles preparados a partir de diatomitas (rocas sedimentarias silíceas). Los geles presentaban la siguiente composición química $\text{Na}_2\text{O} = 0.87$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0$; $\text{SiO}_2 = 8.7$; BCTA = 0.87; $\text{H}_2\text{O} = 217.5$. La síntesis se realizó en condiciones hidrotermales, a 110 °C y con presión autógena, la activación la llevaron a cabo con NaOH. Los cristales de zeolita NaP-GIS, sintetizados, a partir del gel de la diatomita, constituyéndose de principalmente agregados de cristales aplanados, los sólidos obtenidos presentaron una morfología con tendencia triangular. Los sólidos obtenidos se analizaron por medio de DRX, MEB y EDS.

Rios, Williams y Castellanos (2006) realizaron la síntesis de zeolitas a partir de la transformación hidrotermal de caolinita a 600 °C durante 2 h y subproductos industriales en soluciones alcalinas, la síntesis hidrotermal la realizaron a 100°C y presión autógena, durante diferentes tiempos de reacción, con el fin de obtener diferentes tipos de zeolitas Cancrinita, Sodalita, zeolita LTA, Gismondina, Phillipsita y Faujasita: CAN, SOD, LTA, GIS, PHI y FAU respectivamente (siglas descritas por la base de datos de estructuras de zeolitas IZA DATABASE). Al terminar cada

proceso de síntesis, retiraron los reactores del horno, lavándolos con agua fría y el producto fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 80°C durante toda una noche. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja transformada de Fourier, microscopio electrónico de barrido, y termogravimetría.

Chandrasekhar y Pramada (2008) publicaron un artículo donde demostraron que la energía de un microondas se utiliza como una innovadora herramienta de calentamiento para la síntesis de zeolita A y metacaolín. Se tomaron como fuente combinada de sílice y alúmina las cuales al calentarse a 85 °C durante un tiempo de 2 hrs se sintetizó la fase de zeolita A pura de la alta cristalinidad en comparación a un sistema hidrotermal que, como es habitual, se lleva de 6 a 8 horas en sintetizar la zeolita A. Finalmente realizaron un estudio comparativo de la formación de zeolita A, a partir de metacaolín bajo microondas y sistemas hidrotermales convencionales.

Youssef, Ibrahim y Komarneni (2008) realizaron un estudio comparativo de la síntesis de zeolita A por medio de metacaolinita utilizando calentamiento asistido por microondas. Se usó caolinita con una composición de 43,9% SiO₂, 38,5% Al₂O₃, 2,8% TiO₂, Se usó 0.98% Fe₂O₃, 0.15% FeO y 0.03% MgO como material de partida. Investigaron los efectos de las condiciones de reacción sobre la velocidad de formación, cristalinidad y el % de rendimiento real de zeolita A, al final del estudio demostraron que la tasa de formación de zeolita A aumentaba 2-3 veces en las muestras tratadas con microondas con una mejora notable de cristalinidad del producto y el % de rendimiento.

Ayele, Pérez, Mayoral, Chebude y Díaz (2018) sintetizaron la zeolita A, a partir de dos fuentes de caolines crudos (Ansho y Bombowha) de Etiopía, por métodos de fusión hidrotérmica y alcalina. Se adquirieron pellets de NaOH de grado analítico en Sigma Aldrich y CaC₁₂-6H₂O al 98% en BDH. El caolín lo calcinaron a 600 C durante 3 h. Enseguida realizaron el tratamiento alcalino con 3 mol/L de NaOH con agitación a 50 °C durante 1 h. Para la síntesis con el método de fusión alcalina, el caolín crudo (1,25 g) se mezcló en seco con NaOH (1,5 g) durante 30 minutos, seguido de una calcinación a 600 °C durante 1 h, el producto obtenido lo molieron y lo mezclaron con 12,5 mL de agua y se agitó a 50 C durante 1h para la formación del gel. La reacción hidrotermal la realizaron durante 3 h a 100 C. El producto final se filtró y se lavó con agua destilada para eliminar el exceso de álcali hasta que el pH del filtrado descendió por debajo de 10. Finalmente, la muestra la secaron en el horno durante la noche a 80 °C. El resultado de la síntesis indicó una alta

cristalinidad (90%) de zeolita A usando caolín Ansho. El caolín Bombowha de grado inferior produjo zeolita A con una cristalinidad de 80%. En el estudio de tratamiento de aguas residuales trataron una muestra real con una concentración de cromo de 2036 mg L^{-1} , donde la zeolita A sintetizada tiene un gran potencial para la eliminación de Cr (III) de las aguas residuales de las curtidurías.

Barrer y Munday en 1971 realizaron la síntesis de la zeolita tipo Gismondina por el método hidrotermal, La zeolita Na-P1 se sintetizó a partir de la siguiente composición: caolinita, 0,1 mol; sílice (BDH puro precipitado), 0,2 mol; hidróxido de sodio, 0,6 mol, y agua, 250 cm^3 . Se realizaron varios tratamientos, normalmente a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, cada uno de ellos durante 25-48 h. Los cristales filtrados se lavaron hasta que quedaron libres de cloruro, se secaron a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y se almacenaron sobre una solución saturada de NH_4Cl . El contenido de SiO_2 , y Al_2O_3 , del Na-P se determinó por métodos estándar, utilizándose la oxina ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$) en la determinación gravimétrica del aluminio. Los contenidos de metales alcalinos (excepto el Cs) y los metales alcalinotérreos se determinaron por fotometría.

Ibarra y colaboradores (2021) realizan la síntesis de zeolitas que pertenecen al grupo tipo Gismondina elaborada a partir de caolín de baja calidad, hidróxido de sodio y lata de aluminio, empleando el método hidrotermal. Se analizó el efecto que tiene la adición de aluminio previamente disuelto en una solución de NaOH 2 M, con la finalidad de obtener hidróxido de aluminio. La temperatura y tiempo de reacción para la obtención de la zeolita Gismondina fue de $145 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas respectivamente. El producto obtenido (Gismondina) fue analizado mediante las técnicas de caracterización de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Los resultados ponen en evidencia que el aluminio adicionado, es indispensable para sintetizar la zeolita.

En mi investigación, he contribuido a la síntesis de zeolitas mediante el uso de desechos industriales y materia prima de bajo costo, destacando el caolín, un material rico en silicio que, debido a sus impurezas, tiene aplicaciones limitadas en la industria, que a diferencia de otros estudios que emplean sustancias orgánicas o precursores de alta pureza, los cuales elevan significativamente los costos de producción. Mi enfoque se basa en la síntesis hidrotermal en un solo paso, eliminando la necesidad de un tratamiento térmico previo del caolín (metacaolin). Esto no solo reduce los gastos

operativos, sino que también disminuye el consumo energético, haciendo que el proceso sea más eficiente y sostenible. La aplicación de este método demuestra que es posible obtener zeolitas sin recurrir a reactivos costosos, abriendo nuevas oportunidades para el aprovechamiento de materiales accesibles y el desarrollo de tecnologías más económicas y ecológicas

3. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

Actualmente, las zeolitas se definen como una familia de minerales aluminosilicatos cristalinos e hidratados, cuya formación está relacionada con ambientes geológicos, principalmente vulcano-sedimentarios. Las zeolitas naturales representan una de las familias minerales más diversas en la corteza terrestre. Sin embargo, al formarse en distintos entornos, su composición química varía y suele presentar impurezas, lo que limita su eficiencia y reduce su aplicabilidad en procesos como la absorción, filtración de aire, tratamiento de agua y catálisis.

En contraste, las zeolitas sintéticas poseen alta pureza, cristalinidad uniforme y control en el tamaño de poro, lo que las hace más eficientes y versátiles para aplicaciones industriales. Se emplean en áreas como la remoción de metales pesados, tratamiento de aguas residuales, purificación del aire, generación de oxígeno, encapsulamiento de residuos nucleares, filtración en piscinas, así como catalizadores en procesos petroquímicos como el craqueo, hidrogenación e isomerización. Además, se estima que cerca del 70 % de las zeolitas se utilizan en la industria de los detergentes. Estas características, sumadas a su inocuidad para humanos y animales, las convierten en materiales clave para el desarrollo sostenible.

A pesar de su importancia, México y América Latina carecen de industrias dedicadas a la síntesis de zeolitas. México, aunque cuenta con yacimientos de zeolita natural, aún depende de la importación de zeolitas sintéticas, principalmente desde países como China, líder en su producción y exportación. Esta situación evidencia una oportunidad estratégica para desarrollar capacidades locales de producción.

Uno de los principales retos para la síntesis de zeolitas es el alto costo de los reactivos puros comúnmente utilizados. Además, la investigación sobre el uso de materiales reciclados como precursores es aún limitada. Entre los materiales con potencial está el aluminio, el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre. Se clasifica en dos tipos: primario (obtenido de alúmina) y reciclado (a partir de residuos metálicos). La fundición es el método más común para su reciclaje, pero genera emisiones contaminantes y conlleva altos costos energéticos.

A nivel global, se producen más de 65 millones de toneladas métricas de aluminio al año. No obstante, su reciclaje enfrenta desafíos como la presencia de impurezas (Cu, Fe, Mn, Mg, Si, Zn), difíciles de eliminar y que afectan la calidad del producto final. Además, no todo el aluminio recuperado es reciclable, y el agotamiento progresivo de la bauxita —principal fuente del metal— agrava este panorama. Por ello, se plantea el uso del aluminio pulverizado de desecho (por ejemplo, de latas) como fuente alternativa para la síntesis de zeolitas, evitando procesos costosos y contaminantes como la fundición.

Otro material clave es el caolín, un silicato de aluminio hidratado ampliamente usado en industrias como la papelera y cerámica. Sus propiedades como plasticidad, baja abrasividad y adaptabilidad lo hacen valioso para modificar características físico-químicas en procesos de síntesis. En México, el estado de Hidalgo posee importantes yacimientos de caolín, aunque su aprovechamiento ha sido limitado. Su combinación con aluminio reciclado representa una alternativa viable para la producción de zeolitas sintéticas de bajo costo.

En este contexto, la producción local de zeolitas sintéticas mediante el uso de materiales reciclables no solo podría reducir la dependencia del país respecto a su importación, sino también impulsar soluciones sostenibles en sectores clave como el tratamiento de agua, la descontaminación ambiental y la industria petroquímica.

¿Cuál es la importancia para México de producir zeolitas sintéticas considerando sus múltiples aplicaciones y beneficios?

La respuesta apunta a una estrategia de desarrollo científico, tecnológico y ambiental que permita al país avanzar hacia una economía más autosuficiente, sostenible y comprometida con el bienestar social.

4. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

4.1 Objetivo general

Estudiar los fenómenos físicos y químicos involucrados en la síntesis de las zeolitas tipo Gismondina y Cancrinita mediante el método hidrotermal, utilizando caolín de bajo costo como fuente principal de silicio, aluminio en polvo reciclado y NaOH, con el fin de desarrollar un proceso más eficiente, económico y sostenible para la obtención de zeolitas, fomentando el aprovechamiento de materiales accesibles y reduciendo el impacto ambiental asociado al uso de precursores de alta pureza.

4.1.1 Objetivos Específicos

- Procesar y caracterizar integralmente los precursores empleados en la síntesis de zeolitas, incluyendo caolín de baja calidad y aluminio reciclado, mediante técnicas de análisis químico, estructural y morfológico, con el fin de determinar su idoneidad como materia prima.
- Desarrollar un proceso hidrotermal para la síntesis de zeolita tipo gismondina, empleando como precursores caolín y aluminio en polvo obtenido de latas recicladas, optimizando las condiciones experimentales para obtener una fase cristalina bien definida.
- Evaluar el efecto de la exclusión del aluminio en la síntesis de zeolita tipo cancrinita, mediante un estudio cinético (omitiendo la cinética de reacción) hidrotermal basado en variaciones del tiempo de reacción y concentración de NaOH, analizando la evolución de fases secundarias formadas.
- Realizar una caracterización integral de las zeolitas obtenidas utilizando técnicas como la difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y análisis semicuantitativo por EDS.

- Realizar un estudio cinético de la síntesis de Cancrinita utilizando DRX para analizar la transformación del caolín en distintas de fases cristalinas.
- Realizar un análisis químico mediante ICP para medir las concentraciones de Na, Si, y Al en las soluciones precursoras, asegurando la eficiencia en la síntesis de la zeolita Cancrinita.

5. JUSTIFICACIÓN

La síntesis de zeolitas suele requerir materias primas de alta pureza que contengan silicio y aluminio, lo que eleva significativamente los costos de producción. Sin embargo, existe poca investigación orientada al uso de materiales reciclados como alternativa viable. Si bien los precursores de grado químico permiten obtener materiales de excelente calidad, sus costos son elevados.

El estado de Hidalgo cuenta con importantes yacimientos de minerales no metálicos, en particular silicoaluminatos. Estudios recientes de instituciones educativas y gubernamentales han señalado que, aunque las empresas extractoras tienen potencial, carecen de tecnología competitiva, lo que ha dificultado el cumplimiento de los estándares exigidos por los principales consumidores.

Ante este panorama, se vuelve esencial buscar materias primas más accesibles para la producción de zeolitas sintéticas. Diversos estudios han explorado con éxito el uso de materiales alternativos como minerales arcillosos, cenizas de carbón, lodos industriales, residuos sólidos e incluso zeolitas naturales (Yusuf et al., 2019).

En particular, el reciclaje de aluminio ofrece una alternativa prometedora, aunque el proceso de fundición, si bien reduce el consumo energético frente a la obtención desde la bauxita, presenta retos ambientales y técnicos. El incremento global del consumo de aluminio (más de 65 millones de toneladas en los últimos cinco años, según World Aluminum, 2018) ha intensificado el problema, debido a la presencia de impurezas como Cu, Fe, Mn, Mg, Si y Zn, cuya remoción eleva los costos (Zhou et al., 2006; Xiao et al., 2002).

Por ello, se propone la síntesis de zeolitas utilizando como fuentes de materia prima el aluminio reciclado (proveniente de latas) y caolín, un mineral abundante en Hidalgo. El control de parámetros como temperatura, tiempo y concentración es clave para obtener materiales con buenas propiedades estructurales.

Una revisión reciente revela que en México y América Latina no existen empresas dedicadas a la producción de zeolitas sintéticas, a pesar de la amplia gama de aplicaciones industriales de estos materiales. Esto resalta la necesidad de promover investigaciones enfocadas en su fabricación a

partir de insumos reciclables y naturales, lo que reduciría los costos y fomentaría la autosuficiencia tecnológica en la región.

Este proyecto podría generar beneficios relevantes para Hidalgo, tanto en lo científico como en lo económico y social, al aprovechar los recursos minerales locales para producir zeolitas sintéticas de bajo costo.

Finalmente, se justifica el uso del método hidrotermal para la síntesis, ya que es el más utilizado y validado en la literatura científica. Este método permite un control eficiente de los parámetros experimentales y opera a bajas temperaturas y presiones, a diferencia de otras técnicas como microondas o microemulsión, que aún presentan limitaciones en cuanto a reproducibilidad.

6. HIPÓTESIS

Usando como precursores caolín de baja calidad, con altas concentraciones de solución alcalina, con o sin aluminio (disuelto a partir de latas de aluminio) y sometidos en un reactor hidrotermal a distintas temperaturas y tiempos de reacción, se puede lograr obtener zeolitas tipo gismondina o cancrinita.

7. MARCO TEORICO

Las zeolitas sintéticas poseen diversas características que varían en función de sus aplicaciones industriales. Su síntesis se lleva a cabo en un medio acuoso alcalino con la aplicación de calor, lo que permite la transformación de la materia prima en estructuras cristalinas ordenadas (Huanca et al., 2019). Para su elaboración, se requieren distintos precursores reactivos, entre ellos sodio (Na), potasio (K), calcio (Ca) y magnesio (Mg), además de materias primas de bajo costo con alto contenido de silicio y aluminio, como arena sílica, jales, sílica gel, caolín y aluminio en polvo obtenido a partir del reciclaje de latas.

En esta sección se analizarán en detalle las características de los precursores utilizados en la síntesis de zeolitas. Se abordarán las propiedades del aluminio, sus métodos de obtención y las alternativas de reciclaje disponibles. Asimismo, se examinarán la clasificación, aplicaciones y tratamiento térmico del caolín, así como las propiedades y usos del hidróxido de sodio. Además, se describirán los distintos tipos de zeolitas, tanto naturales como sintéticas, el proceso de cristalización de estos materiales y las técnicas empleadas para su caracterización. Finalmente, se discutirán los principales campos de aplicación en los que las zeolitas desempeñan un papel fundamental.

7.1 Precursores de aluminio y aluminio-silicio

7.1.1 Crisis del mineral bauxita

La bauxita, es uno de los metales más abundantes en la corteza terrestre ya que equivale al 8% de su superficie en peso (Reuter et al. 2005a), (Tsakiridis, P. 2012) y (Ediz et al. 2013), es obtenido a través de dos procesos: Bayer y la electrólisis. Se ha estimado que las reservas de bauxita económicamente viables podrían agotarse en aproximadamente 100 años, lo que resalta la importancia de explorar alternativas sostenibles para su aprovechamiento. (Liu, W. 2009). El uso de este mineral ha aumentado de manera exponencial (David et al. 2013), actualmente se encuentra dentro de la lista de minerales críticos (McCullough et al. 2018), (Saptaji et al. 2017). Aproximadamente el 85% de la bauxita se refina en alúmina, que posteriormente se funde para obtener aluminio; el 8% se emplea para producir compuestos químicos de alúmina y el 7% se usa para la elaboración de abrasivos, materiales refractarios, en la industria médica dental y de cemento (McCullough et al. 2018), (Meyer, F. 2004). Por lo mencionado se establece que la bauxita podría

terminarse en un tiempo corto, esto conlleva al estudio de diferentes métodos y/o técnicas para poder obtener alúmina.

Estudios recientes han demostrado que este mineral puede sintetizarse utilizando materiales desechados, como latas de aluminio, virutas y escoria de aluminio. El proceso incluye una etapa de lixiviación de la escoria de aluminio con una solución de NaOH al 0.5 M, seguida de una precipitación con HCl. Finalmente, el sólido recuperado se calcina a 1200 °C durante 72 horas (Legorreta et al. 2021)

La bauxita es un mineral que por lo general se encuentra en minas ubicadas en regiones tropicales como Australia, Guinea, Brasil, Jamaica y China (Reuter et al. 2005a), en el año 2005 el planeta contaba con 23×10^9 toneladas aproximadamente de reserva de bauxita para cubrir una demanda mundial de 100 millones ton/año. Al evaluar los niveles de producción y de consumo de aluminio por países, para 2002 el principal consumidor era Estados Unidos con un total de 8,2 millones de toneladas (Chínchay, V. 2005), china es el principal productor con un 17% total fabricado en el planeta. Seguido por Rusia, Canadá, Estados Unidos, Australia, Brasil y Noruega. A nivel continente Asia y Europa cuentan con el mayor volumen de producción de aluminio primario desde hace ya una década, que en el año 2004 se tuvo un porcentaje de 32% y 29%, mientras que para el 2014 fue de 61% y 17% respectivamente.

La literatura indica que para producir una tonelada de aluminio metálico se requieren 2 toneladas de alúmina y entre 3 y 6 toneladas de bauxita (Liu, Y., 2008). Este proceso genera de 6 a 12 toneladas de lodos rojos, un residuo altamente tóxico para el medio ambiente (Dentoni et al., 2004). Por ello, el reciclaje adquiere una importancia crucial, ya que no solo reduce la dependencia de los recursos naturales, sino que también contribuye significativamente a mitigar la contaminación ambiental, un desafío prioritario en la actualidad

Se ha reportado que las reservas de bauxita están próximas a agotarse en los siguientes 100 años (Liu, W. 2009). El uso de este mineral ha aumentado de manera exponencial (David et al. 2013), actualmente se encuentra dentro de la lista de minerales críticos (McCullough et al. 2018), (Saptaji et al. 2017). Aproximadamente el 85% de la bauxita se refina en alúmina, que posteriormente se funde para obtener aluminio; el 8% se emplea para producir compuestos químicos de alúmina y el 7% se usa para la elaboración de abrasivos, materiales refractarios, en la industria médica dental y

de cemento (McCullough et al. 2018), (Meyer, F. 2004). Por lo mencionado se establece que la bauxita podría terminarse en un tiempo corto, esto conlleva al estudio de diferentes métodos y/o técnicas para poder obtener alúmina.

7.1.2 Reciclaje de aluminio

El reciclaje de aluminio ha presentado resultados positivos para la industria y para la sociedad en general, ya que es posible generar beneficios monetarios para los recicladores y las ciudades (Ozer et al. 2013). Reducir los niveles de consumo de energía durante la etapa de producción al pasar de 45 KWh/Kg a 2.8 KWh/Kg (Das, S. 2006a), (Kaufman et al. 2008), (Tilova et al. 2012a) a lo que hace el proceso más económico y reduce las emisiones de CO₂ durante la obtención del metal, pues la producción de aluminio reciclable (secundario) genera un 5% de CO₂. Debido a los beneficios, países como Estados Unidos y Brasil han optado por reducir la explotación de consumo de la bauxita (materia prima para la obtención del aluminio) e incrementar la tasa de reciclaje y los niveles de producción de aluminio a través de la implementación de procesos de separación y clasificación de residuos para la remoción de impurezas, como plástico o metales ferrosos, y así obtener un metal de calidad semejante al aluminio primario fabricado de la forma tradicional (The Aluminum Association. 2011), (Valentin et al. 2010).

El aluminio es considerado un material con alto potencial de aprovechamiento, el cual es recuperado para planes de reciclaje post-consumo y post-industriales que implementan las ciudades. Sin embargo, para llevar estos residuos al mercado necesario: dar un tratamiento adecuado a las impurezas para cumplir los requerimientos de calidad de la industria (The Aluminum Association 2011) y controlar su composición química para obtener las propiedades mecánicas deseadas del producto (Brommer et al. 2010). Lo anterior es posible mediante la separación de la clasificación del aluminio por tipo de producto (lata, perfil, autoparte, papel) y su fundición de manera independiente para evitar la mezcla de aleaciones (Millán et al. 2015).

La figura 1 presenta los principales países recicladores de latas de aluminio, destacando el corto ciclo de vida de estos envases. Con tasas de recuperación que oscilan entre el 70% y el 95%, las latas utilizadas son fácilmente reutilizables, especialmente en entornos urbanos.

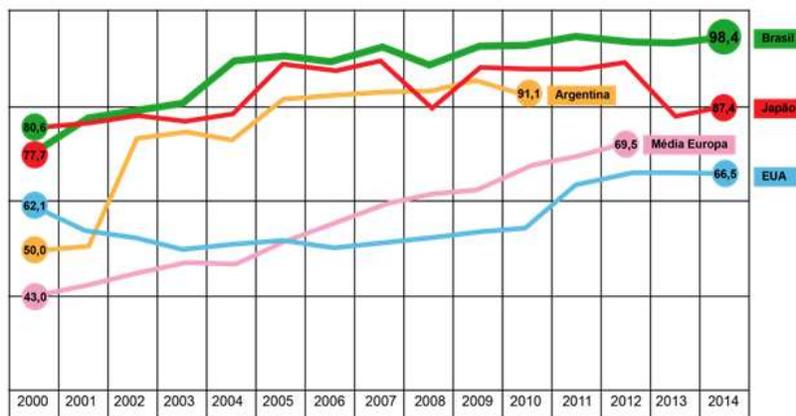


Figura 1. Tasa de recuperación de latas de Aluminio a nivel Mundial por país 2007. (The Aluminum Association).

La clasificación del aluminio durante el proceso de reciclaje es un paso crucial para garantizar la calidad del material recuperado. Esta clasificación debe considerar el tipo de aleación, ya que diferentes aleaciones presentan grados variables de tolerancia a impurezas, lo que afecta directamente sus aplicaciones posteriores. Además, es fundamental identificar el origen del residuo, es decir, la fuente generadora, ya que esto permite distinguir entre residuos industriales, domésticos o comerciales. Este enfoque asegura una segregación más eficiente, optimizando el reciclaje y maximizando el valor del aluminio recuperado para usos específicos.

7.1.3 Impacto ambiental y económico del aluminio

La destrucción del suelo es uno de los impactos ambientales más evidentes de la producción de aluminio primario puesto que para llegar a las fuentes de bauxita se debe excavar 10 toneladas de rocas por cada tonelada de aluminio primario (Aizawa et al. 2002), lo que implica la deforestación de miles de hectáreas. La emisión de gases durante la transformación de la bauxita en alúmina y de ésta en aluminio es otro aspecto negativo pues en el proceso de fundición de aluminio reciclado se generan 30451 Kg de CO_2 por tonelada (Li et al. 2006), lo cual equivale a un 5% de las emisiones del procedimiento tradicional. La reutilización de lodos rojos, subproductos del proceso de Bayer aún es un reto para la industria, razón por la cual su almacenamiento y disposición deben ser cuidadosos. Si no fuera así, se corre el riesgo de contaminar las zonas aledañas a las plantas de producción del aluminio primario debido a su alto contenido de hierro (Reuter et al. 2005b), alta alcalinidad y contenido de metales pesados (The aluminum association 2011).

Otro aspecto fundamental a considerar es el factor económico, el cual juega un papel crucial en la producción de aluminio primario. Dentro de este contexto, existen dos factores determinantes que impactan significativamente los costos de producción y la viabilidad industrial del proceso: Eficiencia del proceso y eficiencia energética.

7.2 Caolín

El caolín es un silicato de aluminio hidratado, se forma a partir de los feldespatos por alteración hidrotermal y meteórica (Maresch et al. 1990). El término caolín se refiere a las arcillas en las que predomina el mineral caolinita; la cual forma parte del grupo de minerales industriales con la composición química $Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4$. Se trata de un mineral de tipo silicato estratificado, con una lámina de tetraedros unida a través de átomos de oxígeno en una lámina de octaedros de alúmina (Deer et al. 1992). Su peso específico es de 2.6; su dureza es 2; de color blanco, puede tener diversos colores debido a las impurezas; brillo generalmente terroso mate; es higroscópico (absorbe agua); y su plasticidad es de baja a moderada (Perfil del mercadeo de caolín 2020).

Otras propiedades importantes son su blancura, su inercia ante agentes químicos, es inodoro, aislante eléctrico, moldeable y de fácil extrusión; resiste altas temperaturas, no es tóxico ni abrasivo y tiene elevada refractariedad y facilidad de dispersión. Es compacto, suave al tacto y difícilmente fusible. Tiene gran poder cubriente y absorbente y baja viscosidad en altos porcentajes de sólidos (Brian et al. 1983), (Perfil del mercadeo de caolín 2020). Generalmente, la calidad del caolín está medida en términos del contenido de hierro y regularmente el caolín está acompañado de algunos minerales de hierro como son: hematita, magnetita, goethita, maghemita, pirita, etc. (González et al. 2006).

7.2.1 Estados mexicanos con caolín

En 2017 la dirección general de desarrollo minero hace mención que los principales estados productores de caolín en México fueron: Chihuahua y Querétaro, los cuales aportan el 94% de la producción nacional, donde Chihuahua, por sí solo, aporta el 80% de la producción. México se encuentra en el lugar 11 dentro de la producción mundial. Otros estados con yacimientos de caolín son: Zacatecas, Jalisco, Hidalgo y San Luis Potosí (Perfil del mercadeo de caolín 2020).

7.2.2 Aplicaciones del caolín

Los principales usos y aplicaciones del caolín son:

Papel; como carga y recubrimiento, reduce la porosidad y da suavidad y brillo a la superficie. Refractarios; en la elaboración de perfiles, bloques y ladrillos refractarios, así como en ladrillos de alta alúmina. Cerámica; en la fabricación de sanitarios, comedores, porcelana eléctrica y tejas de alto grado, vajillas, objetos de baño, refractarios. Vidrio; en la formulación de placas de vidrio. Pinturas; En la elaboración de pigmentos de extensión para pinturas y en la fabricación de tintas. Plásticos; es usado como relleno en hules y plásticos y auxiliar en procesos de filtración. Farmacéutica; en la elaboración de medicamentos por ser químicamente inerte y libre de bacterias. Cosméticos; es uno de los principales componentes de los cosméticos. Absorbe humedad, mejora las bases blancas para colores, se adhiere a la piel y tiene textura suave. Caucho; el caolín es utilizado en el caucho como pigmento por su relativamente bajo costo y blancura, entre otros (Perfil del mercadeo de caolín 2020).

7.2.3. Caolín de baja calidad (arena de caolín)

El caolín de baja calidad no es más que polvo de caolín del tipo silicoso que ha sido molido, con alto contenido de sílice. El Servicio Geológico Mexicano ha reportado la clasificación del caolín en base a su composición química como silicoso, silicoso alunítico y plástico. El caolín silicoso tiene alto contenido de sílice, el caolín silicoso-alunítico contiene sílice y alunita $[KAl_3(SO_4)_2(OH)_6]$ y el plástico es el de mejor calidad conteniendo bajos porcentajes de sílice. De esta manera, un caolín blanco y plástico es el de mejor calidad y un caolín silicoso con una coloración roja es el de más baja calidad de acuerdo al Servicio Geólogo Mexicano.

Otra manera de determinar la calidad del caolín es basándose en la composición química del material, principalmente del porcentaje en masa de los óxidos de silicio y aluminio. La relación de porcentaje en masa SiO_2 / Al_2O_3 de la caolinita es de 1.1785; por lo tanto, si el caolín tiene una relación cercana a esta cantidad, significa que es de buena calidad.

Los caolines con más variedad de aplicaciones, tienen una relación SiO_2 / Al_2O_3 que oscila entre el 1.1785 y el 2.55 (Talabi et al 2012); por ejemplo, en la industria farmacéutica, de papel y de la

catálisis, se requiere una relación no mayor a 1.2, para la industria de la cerámica una relación de 2.5 (Bartolome, J. 1997), (Rong et al. 2002).

Las mayores cantidades de caolines procesados, más del 60% de la producción mundial, se utilizan en la industria del papel como cargas dentro de la red de fibras de celulosa y como partículas de recubrimiento (Murray et al. 2007). El caolín además de estar compuesto por caolinita, también contiene en mayor o menor medida cuarzo y otras arcillas. Cuando la relación de óxidos de aluminio y silicio arroja un valor alrededor de 3 o superior, sugiere un caolín silicoso de baja calidad, cuyas aplicaciones son muy limitadas.

La caolinita tiene una dureza en la escala de Mohs de 2 y el cuarzo de 7, por lo tanto, se indica que entre más blando el caolín posee mayor cantidad de caolinita, mientras que, entre más duro, sugiere contener más cuarzo; en efecto, un análisis químico realizado de diferentes tamaños de partícula de un caolín, las fracciones separadas de partículas de más de 104.71 μm , consistían principalmente de cuarzo (aproximadamente 90% en peso).

Es decir, el caolín de baja calidad debe ser molido para mejorar su manejabilidad e incrementar su comercialidad, no obstante, el tratamiento de molienda implica reducir de tamaño impurezas de sílice.

El tratamiento molienda resulta ser necesario, sin embargo, los molinos empleados, generan un material que no puede ser molido, el cual, es muy duro y por ende con un alto contenido de sílice. Este material pulverizado, tiene una relación $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ superior a 3 y se ha buscado la manera de aplicarlo adicionando de un 0, 5, 10 y 15, % en masa de caolín de baja calidad transformado a metacaolín, como sustituto del cemento Portland (Kuliffayová, M. 2012) con resultados prometedores. También se ha modificado la estructura cristalina del caolín de baja calidad mediante calcinación (Villaquiran et al. 2015) (Rahman et al. 2019) y fusión alcalina (Lijalem et al. 2016), consiguiendo materiales de elevado valor agregado. Otra aplicación efectuada desde hace décadas, es la síntesis de zeolita. Las publicaciones que hacen uso de minerales silicoaluminatos empleados como precursores para sintetizar zeolita realizan una preparación activando térmica o químicamente el mineral, antes de someter a una reacción hidrotermal. La activación térmica, se efectúa mediante la calcinación del material a temperaturas superiores a los 600°C con la finalidad modificar la estructura cristalina, o bien hacerlos reaccionar con NaOH y aplicar una calcinación

(fusión alcalina). Otra manera de preparar los materiales precursores es disolviendo el mineral mediante una reacción ácida, básica o ambas.

7.2.4 Metacaolin

El metacaolin o MK (derivado del caolín) es un material cementante suplementario, dado que es un aluminosilicato activado (pre-activado o calcinado) térmicamente, que se produce al calcinar el caolín a temperaturas aproximadas a 550°C, produciéndose una transformación de su estructura cristalina. El propósito de calcinar el caolín es eliminar las moléculas de agua que en este existe, reduciendo así su peso en masa.

La aplicación del metacaolin o MK permite el refinamiento de poros. Según un estudio de Wild y compañía que analizaron el volumen y tamaño de poros en pastas con cemento portland adicionadas con MK (0,5, 10 y 15%) encontraron que el tamaño de poro disminuye, pero el volumen de poros totales se incrementa (Wild et al. 1996). Su color blanco le permite aplicaciones especiales y ser utilizado en la producción de cemento blanco con adiciones.

Diversos autores han utilizado metacaolin (MK) como precursor para la síntesis de zeolitas sintéticas: (Yusuf et al. 2019), (Mgbemere et al. 2018), (Villaquirán et al. 2015), entre otros. (ver sección 1.1.4).

7.3 Hidróxido de sodio (NaOH)

El hidróxido de sodio NaOH, también conocido como hidróxido sódico, hidrato de sodio o popularmente sosa cáustica, es un sólido blanco cristalino, altamente corrosivo, sin olor, absorbe humedad del aire, muy soluble en agua (libera grandes cantidades de calor al diluirse), absorbe el agua u el dióxido de carbono. Estas propiedades lo convierten en un producto que es muy útil como base química. Su fórmula química es NaOH. Es usado en la industria (como base química), en la fabricación de papel, tejidos y detergente.

El hidróxido de sodio tiene una amplia variedad de aplicaciones, entre las más destacadas se encuentran:

- Fabricar jabón, rayón, papel, explosivos, tinturas y productos de petróleo
- Procesamiento de textiles de algodón

- Lavandería y blanqueado
- Revestimiento de óxidos
- Galvanoplastia
- Extracción electrolítica

El hidróxido de sodio también se utiliza como reactivo precursor para la síntesis de las zeolitas, sirve como un agente activador, este es mezclado con la materia prima (aluminio, silicio). La cantidad de concentración del NaOH determinará tener un mayor volumen de superficie mesa porosa (material que contiene poros con diámetros entre 2 y 50 nm), (Fangyuan, Z. 2014).

En la industria farmacéutica, el hidróxido de sodio desempeña un papel crucial en la fabricación de diversos medicamentos y fármacos. Por ejemplo, es parte de la producción de:

- Analgésicos como la Aspirina
- Anticoagulantes, para tratar coágulos sanguíneos
- Medicamentos reductores de colesterol

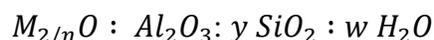
El hidróxido de sodio es una materia prima esencial en la fabricación de detergentes y jabones a nivel industrial, siendo uno de los responsables de la generación de espuma a partir de aceites. Además, junto con el ácido sulfúrico el hidróxido de sodio es un componente crucial en la formulación de limpiadores de desagües, transformando las grasas y los aceites en jabón para facilitar su eliminación. En la industria metalúrgica, la sosa cáustica se utiliza para la extracción de alúmina, componente esencial para la producción de aluminio. El hidróxido de sodio, gracias a su poder corrosivo, tiene la capacidad de eliminar metales pesados del agua y reducir su acidez, regulando así su pH.

7.4 Zeolitas

En 1756, el mineralogista Baron Cronstedt descubrió la Estilbita de origen volcánico que, al ser calentada, perdía agua y la desprendía en forma de vapor rápida y visiblemente, decidió nombrar al grupo de minerales como zeolitas, expresión procedente de las palabras griegas zeo (hervir) y lithos (piedra). Podríamos decir que las describió como “piedras hirvientes” debido al desprendimiento de vapor que observó en la estilbita (Calleja, 2009). Desde ese primer descubrimiento, la familia de las zeolitas ha crecido y es uno de los minerales más abundantes en

la Tierra. En la actualidad, se conocen casi doscientos tipos de zeolitas, de las cuales más de cuarenta son naturales.

Desde un punto de vista químico, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto rígido, con cavidades, canales y potos bien definidos. Estos materiales tienen silicio, aluminio y oxígeno en su armazón estructural, Las zeolitas tienen una fórmula general que viene dada por:



Donde “y” va desde 2 hasta infinito, “n” es la valencia del catión y “w” representa el agua contenida en los huecos de la zeolita. (Gómez, L. 2006). De acuerdo a la International Zeolite Association (IZA database), las zeolitas conocidas pueden identificarse por códigos de 3 letras como: Linde Type: LTA; Gismondina: GIS; Heulandite: HEU; Laumontite: LAU etc. Su estructura consiste en una red tridimensional compuesta por tetraedros de AlO_4 y SiO_4 , conectados entre sí por átomos de oxígeno compartidos, formando un sistema de poros y cavidades de dimensiones moleculares, que suelen estar ocupados por cationes y moléculas de agua. Esta propiedad las hace materiales útiles para sus diferentes aplicaciones, ya que las moléculas de agua y cationes pueden ser eliminados de su estructura, generalmente por aplicación de calor, sin que el material zeolítico pierda su estructura, dando lugar a un gran espacio vacío en cuyo interior podrá alojar muchos tipos de compuestos. Los distintos sistemas de poros y cavidades que componen las redes conforman las 165 diferentes redes zeolíticas conocidas en la actualidad (Baerlocher et al. 2001). Hay dos tipos de estructuras, unas están formadas por cavidades interconectadas por canales de diferentes tamaños, y otras por sistemas de canales uniformes, interconectados entre sí o no, (Van Bekkum et al. 2001). En la mayoría de las estructuras zeolíticas, las unidades primarias estructurales (los tetraedros de AlO_4 y SiO_4), se ensamblan en unidades secundarias de construcción (SBU), que pueden ser simples poliedros, como cubos o prismas hexagonales, o más complejos, como cubo-octaedros. Estas SBUs fueron definidas asumiendo que cualquier estructura zeolítica completa se puede construir a partir de un único tipo de SBU (Gómez, L. 2006).

La figura 2, muestra las 18 SBU propuestas para describir las estructuras zeolíticas conocidas hasta el año 2001 (Baerlocher et al. 2001).

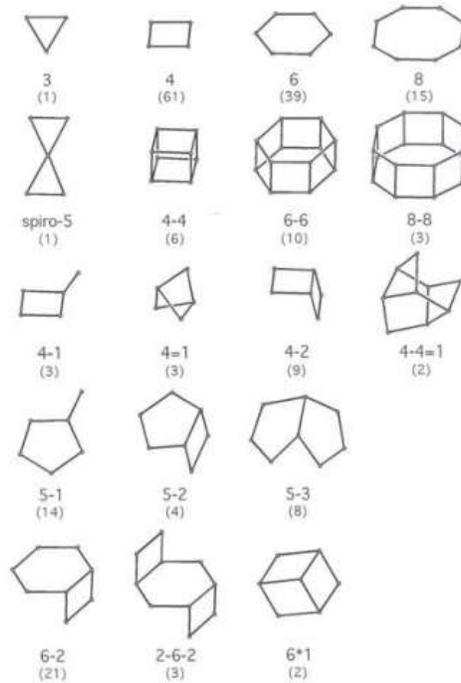


Figura 2. Estructura de subunidades secundarias de construcción (SBU). Cada vértice representa la posición que ocupa un átomo tetraédrico T. El número entre paréntesis indica la frecuencia de aparición en Estructuras Zeolíticas (Baerlocher et al. 2001).

En la figura 3 se muestra el proceso de complejidad creciente que lleva desde las unidades primarias de construcción, los tetraedros TO_4 (donde T representa cualquier átomo tetraédrico susceptible de formar parte de la red estructural zeolítica), hasta la estructura microporosa final, se representa en la figura 4 (Rojas, A.E., 2012).

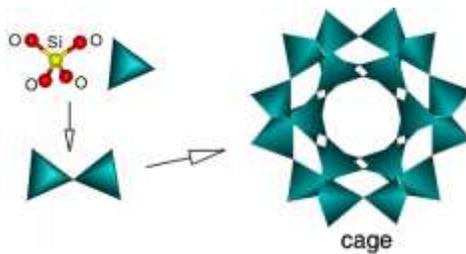


Figura 3. Armazón tridimensional de tetraedros (Si-Al) O_4 .

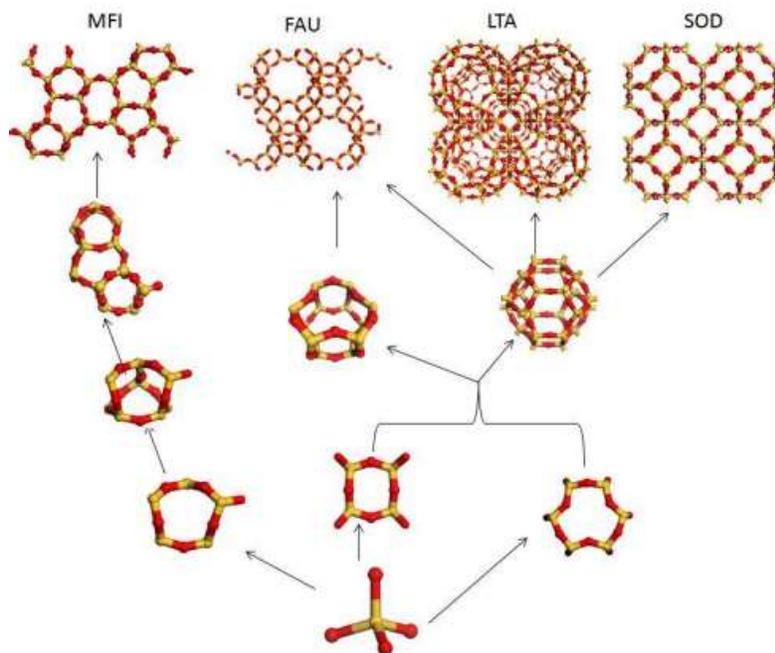


Figura 4. Proceso de construcción de materiales Zeolíticos a partir de las unidades primarias tetraédricas TO_4 . (Rojas, A.E., 2012).

La unidad básica primaria para construir un material zeolítico es siempre un tetraedro TO_4 . La unión de un pequeño número de tetraedros genera las subunidades secundarias de construcción. Las diferentes estructuras zeolíticas consisten en las distintas maneras en que estas subunidades secundarias se ensamblan entre sí para construir finalmente la red microporosa (figura 3). En otras palabras, los tetraedros pueden combinarse compartiendo dos, tres o cuatro (todos) de sus vértices, dando lugar así, a muchas estructuras diferentes.

La unión de dos tetraedros mediante puente de oxígeno se representa con una línea recta (figura 5), de manera que la unión de seis tetraedros se representa mediante un hexágono, formando lo que se conoce como anillo-6. En cada vértice de un anillo-6 se encuentra un átomo de silicio o aluminio coordinado tetraédricamente (Calleja, 2009) figura 6.

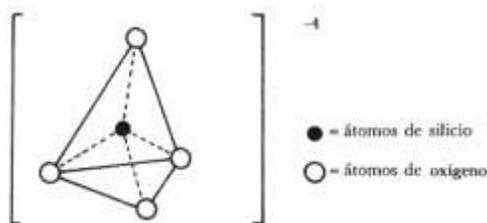


Figura 5. Tetraedro de silicio – oxígeno.

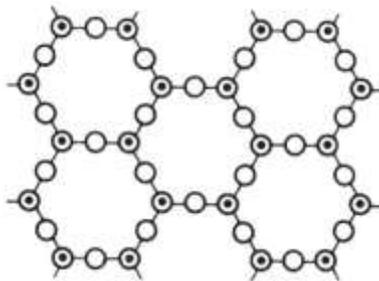


Figura 6. Agrupación de anillo-6.

Dejando atrás ya las unidades de construcción primarias, muchas zeolitas basan su estructura en una unidad de construcción más amplia, que consiste en 24 tetraedros de silicio y aluminio unidos entre sí. Aquí encontramos una estructura llamada octaedro truncado. Esta denominación se debe a que es la estructura resultante al hacer pasar un plano perpendicular que corte a cada uno de los vértices de dicho octaedro, dando lugar a un cuerpo geométrico con 6 caras cuadradas y 8 caras hexagonales, ver figura 7 (anillo-6), y en el que las caras cuadradas no comparten vértices entre sí (Calleja, 2009).

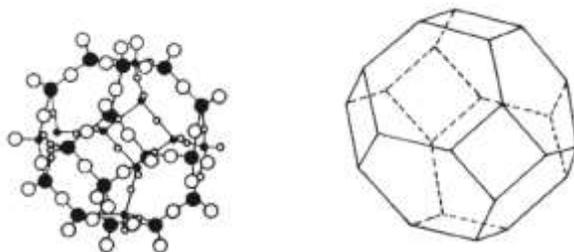


Figura 7. Unidad sodalita o jaula beta.

Esta unidad secundaria de construcción se conoce como unidad sodalita o jaula b, y muchas de las estructuras más importantes de las zeolitas están basadas en esta clase de unidad secundaria. El propio mineral sodalita está formado por estas unidades, cada una de ellas compartiendo sus caras cuadradas con otra unidad sodalita vecina. Además, varias zeolitas de origen sintético también están formadas por este tipo de estructura.

El volumen de una zeolita puede llegar a estar constituido hasta por un 50% de espacios porosos, por lo tanto, tiene una buena capacidad de absorción. La hidratación de estos minerales no cambia su estructura, por lo que se pueden llenar de líquidos o gases en ciclos repetidos. Un criterio para distinguir las estructuras zeolíticas (tectosilicatos porosos) de los tectosilicatos más densos tales

como, los feldespatos y feldespatoides es precisamente atendiendo al número de átomos tetraédricamente coordinados, es decir T, por nm^3 . Donde T representa normalmente a un ion tetravalente como el Si^{4+} y/o trivalente como Al^{3+} , ver figura 2, (Baerlocher et al. 2001).

7.4.1 Factores a tomar en cuenta en la síntesis

Relación Si/Al

Las zeolitas pueden clasificarse atendiendo a su contenido de aluminio en la estructura en relación al contenido de silicio. La regla de Loewenstein viene a establecer una serie de restricciones en lo que a la relación Si/Al respecta (Loewenstein, W. 1954). De esta forma, se establece la prohibición de pares Al-O-Al en tectosilicatos, lo que puede entenderse como un impedimento energético que hace que sea poco favorable el enlace de AlO_4 tetraédricos, debido a las repulsiones de carga. Siguiendo estrictamente esta regla, el límite de composición de una zeolita sería Si/Al=1 (Martínez, J. 2015).

Las zeolitas sintéticas que se han desarrollado en los últimos tiempos tienen relaciones Si/Al que sobrepasan por mucho las relaciones Si/Al de las zeolitas naturales. un ejemplo es la zeolita zSM-5, cuya relación Si/Al es de 20, es decir, virtualmente no contiene aluminio. La diferencia es abismal, ya que, de las zeolitas naturales, la más silíceas es la mordenita, cuya relación Si/Al es de 5,5 (Calleja, 2009).

Por otro lado, la relación silicio/aluminio (Si/Al) en las zeolitas es un parámetro clave porque influye directamente en sus propiedades estructurales, químicas y funcionales, lo que determina su desempeño en diversas aplicaciones industriales. Su importancia radica en los siguientes aspectos:

Estructura y Estabilidad:

- Una mayor relación Si/Al (más silicio, menos aluminio) aumenta la hidrofobicidad y la estabilidad térmica y química de la zeolita.
- Una menor relación Si/Al (más aluminio, menos silicio) genera una mayor hidrofiliidad y una mayor capacidad de intercambio catiónico (Breck, 1974).

Capacidad de Adsorción y Selectividad:

- Zeolitas con baja relación Si/Al son más polares y tienen mayor afinidad por moléculas polares (como el agua), lo que las hace adecuadas para deshidratación y separación de gases (Szostak, 1998).
- Zeolitas con alta relación Si/Al son más hidrofóbicas y prefieren adsorber moléculas orgánicas, por lo que se usan en la purificación de hidrocarburos (Jacobs et al, 2001).

La tabla 1 muestra las aplicaciones dada la relación Si/Al:

Tabla 1. Aplicaciones Específicas según la Relación Si/Al.

<i>Relación Si/Al</i>	<i>Propiedades</i>	<i>Aplicaciones</i>
Baja (<5)	Alta acidez, hidrofiliidad	Intercambio iónico, separación de agua, catálisis acida (Breck, 1974).
Media (5-50)	Balance entre acidez y estabilidad	Conversión de hidrocarburos, adsorción selectiva (Corma, 1995).
Alta (>50)	Hidrofobicidad, alta estabilidad térmica y química.	Procesos de refinación, separación de compuestos orgánicos (Jacobs et al, 2001).

La relación Si/Al es un factor fundamental en el diseño y selección de zeolitas para aplicaciones específicas, ya que su ajuste permite optimizar propiedades como estabilidad, acidez y adsorción, lo que las hace versátiles en procesos de catálisis, purificación y separación de compuestos químicos. Esto se debe a que las propiedades de las zeolitas están estrechamente ligadas a su estructura cristalina, la cual es esencial para comprender su alta capacidad de adsorción, intercambio iónico y función como purificadores de aire, además de su notable eficacia como tamices moleculares y otros usos en diversas industrias.

7.4.2 Zeolitas naturales y sintéticas

Las zeolitas pueden ser de origen natural o sintético. Las zeolitas naturales se extraen de canteras o se forman en diferentes ambientes geológicos sobre materiales silicios como rocas volcánicas, arcillas, feldespatos. Pero estas no son absolutamente puras, de otra manera se podría llamar como “impurezas”, las cuales son de suma importancia. En función de su naturaleza y su concentración condicionan la roca y su campo de aplicación. Por ejemplo, podemos encontrar dos rocas

procedentes de dos yacimientos que presentan el mismo contenido de una misma zeolita pero que no pueden aplicarse en los mismos campos. Dentro del campo de las zeolitas naturales más abundantes se encuentra la mordenita, clinoptilolita, erionita, chabazita, philipsita y analcima (Agosto, M. 2012).

Por otra parte, las zeolitas sintéticas son más aptas para los investigadores ya que tienen una mejor respuesta a los requerimientos de la industria debido a su alta homogeneidad y a su pureza, estas zeolitas son obtenidas en los laboratorios químicos con la finalidad de mejorar las propiedades a comparación de las zeolitas de origen natural. El producto final se determina por su estructura cristalina, por su relación silicio/aluminio (Si/Al) y por su contenido de agua.

El método más común para sintetizar las zeolitas es por la técnica hidrotermal bajo ciertas condiciones como: temperatura, presión autógena, tiempo, pH y por la concentración de las soluciones activantes. Las propiedades más relevantes de las zeolitas son, porosidad, catálisis, adsorción e intercambio iónico (Adilson et al. 2006). La zeolita sintética se marca con letras que introdujo el primer investigador como: zeolita A, zeolita K-G, zeolita ZK-5, etc. Todos estos símbolos se emplean para designar la modificación de las zeolitas que se forman en la síntesis.

De acuerdo a la base de datos de la IZA (International Zeolite Association) existen 253 estructuras de zeolita distintas, de los cuales solo 38 son estructuras de zeolitas que se han encontrado en la naturaleza y el resto han sido sintetizadas (Database of Zeolite Structures 2020).

7.4.3. Tipos de zeolitas naturales y sintéticas

Las zeolitas naturales o sintéticas se definen por sus composiciones químicas específicas y modificaciones estructurales precisas. La tabla 2 muestra las fórmulas de algunos tipos de zeolitas naturales o sintéticos, en base a su nombre y fórmula. Dichas zeolitas se pueden encontrar en la base de datos IZA DATABASE <https://www.iza-structure.org/databases/>.

Las zeolitas A, X y Y, se sintetizaron a partir de materias primas disponibles, usando diferentes parámetros como: tiempo y temperatura. Estas zeolitas se caracterizan por tener un mayor tamaño de partícula lo que les permitía adsorber un número de moléculas mayor. La zeolita Gismondina es una derivación de las zeolitas tipo P.

Tabla 2. Tipos de algunas Zeolitas Naturales y Sintéticos (Agosto, M. 2012).

<i>Zeolitas Naturales</i>	<i>Fórmula</i>
Chabazita	$Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot 13H_2O$
Clinoptilolita	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$
Erionita	$Ca, Mg, Na_2, K_2)_{4.5} [(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 27H_2O$
Faujasita	$Na_{12}Ca_{12}Mg_{11}[(AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}] \cdot 235H_2O$
Mordenita	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}] \cdot 24H_2O$
<i>Zeolitas Sintéticas</i>	<i>Fórmula</i>
Zeolita A	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$
Zeolita X	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
Zeolita Y	$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 250H_2O$
Zeolita P	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_8] \cdot 15H_2O$
KM (equivalente a phillipsita)	$(Ca, Na_2, K_2)_5 [(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{22}] \cdot 20H_2O$
Analcima	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}] \cdot 16H_2O$

7.4.4 Síntesis de zeolitas por el método hidrotermal

Como se mencionó en la sección 2.1.1.1, el método hidrotermal es actualmente el más utilizado para la síntesis de zeolitas dada ciertas ventajas que ofrece este método. Este proceso se realiza mediante una relación solución-sólido, controlando parámetros como la concentración del material, la presión, la temperatura y el tiempo. En la naturaleza existen numerosas estructuras zeolíticas que tienen análogas sintéticas (Mamedova, G., 2014), mientras que también existen estructuras sintéticas que no se encuentran en la naturaleza, así como zeolitas naturales que no tienen una versión sintética equivalente (Martínez, J., 2015).

Las primeras síntesis de zeolitas fueron realizadas por Barrer, 1948 y Milton, 1956 mediante procedimientos hidrotermales. Pero fue a principios de los años 60 cuando se comenzó a utilizar moléculas orgánicas tales como las aminas y los cationes de amonio cuaternario, permitiendo con ello obtener estructuras con alta relación Si/Al (Martínez, J. 2015). El primer catión de amonio cuaternario utilizado fue el tetrametilamonio, que permitió obtener las zeolitas como ZK-4 y beta, ambas pertenecen a la familia LTA (Rigo, et al. 2013), con una relación sílice/alúmina mucho

mayor, obtenida en presencia de NaOH. En 1862 se obtuvo la primera zeolita sintética (levita) en un laboratorio de Claire Deville.

El uso de precursores de bajo costo, especialmente el caolín, ha cobrado gran relevancia en la síntesis de zeolitas como la gismondina, la cancrinita y la zeolita A, entre otras. Este enfoque responde a la necesidad de reducir los costos de producción sin comprometer la calidad del producto final. La transformación del caolín mediante tratamientos previos, como la calcinación para obtener metacaolín, permite modificar su estructura y aumentar su reactividad, facilitando así la formación de las fases zeolíticas deseadas. Diversos estudios han demostrado que, ajustando parámetros como el tiempo, la temperatura y la concentración de reactivos, es posible sintetizar zeolitas de alto rendimiento a partir de caolín, ofreciendo una alternativa económica y sostenible frente a los precursores de grado químico. En la Tabla 3 se presenta una breve reseña de varios autores que han empleado el caolín como principal precursor, junto con los parámetros necesarios para obtener metacaolín junto con otros precursores. y los parámetros establecidos para la síntesis de estas zeolitas. Estos hallazgos evidencian el potencial del caolín como recurso valioso para la producción de materiales avanzados, lo que tiene importantes implicaciones tanto para la investigación como para la industria.

Tabla 3. Síntesis de Zeolitas Sintéticas con precursores de bajo costo.

<i>Autor</i>	<i>Año</i>	<i>Tratamiento al caolín</i>	<i>Parámetros</i>	<i>Precursores</i>
Rios	2006	Calcinación-Fusión alcalina	600 °C, 2 hrs	Metacaolín, cenizas volantes, NaOH
Villaquíran	2015	Calcinación	700 °C, 1 h	Matacaolín, NaOH, agua desionizada
Lijalem	2016	Fusión alcalina	600 °C, 1 h	Caolín, NaOH
Mgbemere	2018	Calcinación	500-900 °C. 2 hrs	Metacaolín, NaOH, agua desionizada, oxido de sodio
Ysuf	2019	Calcinación	850 °C, 2 hrs	Metacaolín, NaOH, agua desionizada
Rahman	2019	Calcinación	750 °C, 3 hrs	Metacaolín, NaOH

La tabla 4 muestra los parámetros establecidos en la síntesis hidrotermal que los autores de la tabla 3 utilizaron para la obtención de zeolitas sintéticas. Estos hallazgos evidencian el potencial del

caolín como recurso valioso para la producción de materiales avanzados, lo que tiene importantes implicaciones tanto para la investigación como para la industria.

Tabla 4. Parámetros empleados en la reacción hidrotermal.

<i>Autor</i>	<i>Año</i>	<i>Temperatura, tiempo</i>
Rios	2006	100 °C, 24 hrs
Villaquíran	2015	85 °C, 6 hrs
Lijalem	2016	100 °C, 3 hrs
Mgbemere	2018	120 °C, 6 hrs
Ysuf	2019	100 °C, 24 hrs
Rahman	2019	90 °C, 9 hrs

En general, la síntesis hidrotermal de zeolitas implica la preparación homogénea de los componentes del gel de síntesis, que se introducen en el reactor. Posteriormente, el reactor es llevado a una parrilla, hasta alcanzar la temperatura deseada (propuesta por el autor), generando de forma autógena la presión interna necesaria para la reacción. Una vez transcurrido el tiempo establecido, el producto se recupera mediante filtración, seguido de un proceso de lavado y secado. Este método, en el que el agua actúa como disolvente, se ha consolidado como la técnica principal para la preparación de zeolitas (Cundy et al. 2003).

7.4.5 Agentes directores de estructura (ADE)

Son llamados de esta manera al hecho de que su adición al gel de síntesis estabiliza unas estructuras zeolíticas frente a otras. El papel de ADE en la síntesis de zeolitas puede estar desempeñado tanto por especies inorgánicas (fundamentalmente cationes alcalinos o alcalinotérreos), como por especies de naturaleza orgánica (aminas, sales de amonio cuaternarias entre muchas otras), (Martínez, J. 2015). Los primeros agentes directores de estructura fueron los cationes alcalinos o alcalinotérreos (Wadlinger et al., 1967), (Argauer et al. 1972), (Sichen, L. 2017). Mediante el uso de los ADE solo se pueden obtener zeolitas de baja relación Al/Si. El objetivo principal de un agente director de estructura es darle la estabilidad a la estructura de la zeolita en el proceso donde ocurre la formación de la misma y de los enlaces estructurales (Cundy et al. 2005). Los cationes orgánicos tienen mayor tamaño que los inorgánicos, éstos llenan las cavidades vacías de las zeolitas

introduciendo menor número de cargas positivas que los inorgánicos, por lo que se requieren menores cargas negativas en la red de las zeolitas para compensarse (Moliner, B. 2011). La carga negativa es aportada cuando se agrega Al, esto hace que se obtengan zeolitas con una relación alta de Al/Si cuando se emplean cationes orgánicos.

Los agentes directores de estructura orgánicos determinan la cantidad de los elementos trivalentes en la estructura de las zeolitas. Así mismo pueden tener efecto plantilla o template determinando las características estructurales de las zeolitas formadas, como: la dimensión de los poros y cavidades, dependiendo del tamaño, forma, hidrofobicidad y número de cargas de las moléculas empleadas. Los típicos ADEs más aplicables son las sales de amonio cuaternario (Sichen, L. 2017).

7.4.6 “Curva típica de cristalización de una zeolita”

La cristalización de zeolitas se realiza en autoclaves de acero inoxidable cerrados, a una temperatura y durante un tiempo determinados. En la figura 8 se muestra que la cristalización consta de una serie de etapas (periodo de inducción, nucleación, crecimiento cristalino y agotamiento cristalino), siendo el periodo de nucleación y de crecimiento cristalino las más importantes (Simancas, R. 2015), a continuación, se describen a detalle las diferentes etapas de la cristalización.

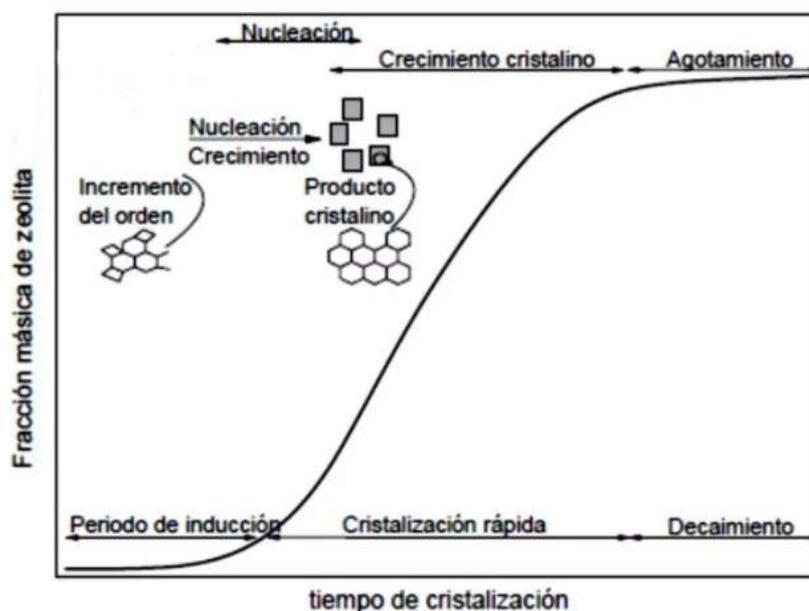


Figura 8. Curva de cristalización de una Zeolita

Etapa de inducción: es el tiempo que transcurre desde la obtención de una disolución sobresaturada hasta la formación de los primeros núcleos. En esta etapa se forman nano-partículas que alcanzan el tamaño crítico, es decir, el tamaño mínimo al que no se produce la redisolución de la partícula. En el medio se producen una serie de equilibrios químicos de manera que los precursores de Si y/o Al se reordenan dando lugar a la formación de oligómeros de silicato y/o aluminosilicato más o menos complejos, compensados por cationes que posteriormente se incorporarán al sólido cristalino (Simancas, R. 2015).

Etapa de nucleación: En esta etapa se produce la formación de cristales o precursores cristalinos de tamaño nanométrico estables en el medio de síntesis. Los nano cristales o precursores cristalinos formados durante esta etapa son indistinguibles por medio de técnicas de difracción.

Etapa de crecimiento cristalino: el proceso del crecimiento cristalino tiene lugar cuando se forman núcleos estables en el medio de cristalización. Dando lugar a la formación de cristales de zeolita de tamaños submicro y micrométrico fácilmente identificables mediante técnicas de difracción. Ver figura 8. La etapa de crecimiento cristalino depende de factores y/o parámetros como la temperatura, tiempo, cantidad de precursores, envejecimiento del gel entre otros.

Etapa de agotamiento cristalino: finalmente, esta corresponde a la etapa en la que se produce el agotamiento de todos o de alguno de los reactivos necesarios para la formación de la zeolita, observándose una disminución en la velocidad de cristalización (Simancas, R. 2015). Parámetros importantes como la temperatura, tiempo, tipo de precursores entre otros, tienen una influencia sobre el tipo de zeolita a desarrollar, de igual manera el crecimiento cristalino depende de estos parámetros.

Se han propuesto diferentes mecanismos para la formación de zeolitas entre ellos:

Barrer y compañía fueron los primeros en proponer un mecanismo para el desarrollo de zeolitas. Se supuso que las zeolitas se formaban por la unión de unidades de construcción secundarias en forma de anillos tetraédricos o poliédricos que podían formar diferentes estructuras cristalinas (Barrer et al. 1959).

En los años 60's Breck describió de una forma similar el mecanismo de crecimiento de zeolita propuesto por Barrer (crecimiento a partir de núcleos formados por la condensación de unidades

de construcción secundarias presentes en un gel) (Simancas, R. 2015). Sin embargo, en esta ocasión, en los estados iniciales se forma un gel estructurado que es despolimerizado por los cationes hidratados presentes en el medio de síntesis. Las unidades se ordenan alrededor del catión, formándose las unidades básicas de construcción de la estructura zeolítica cristalina, ver figura 9. (Breck, D. 1966).

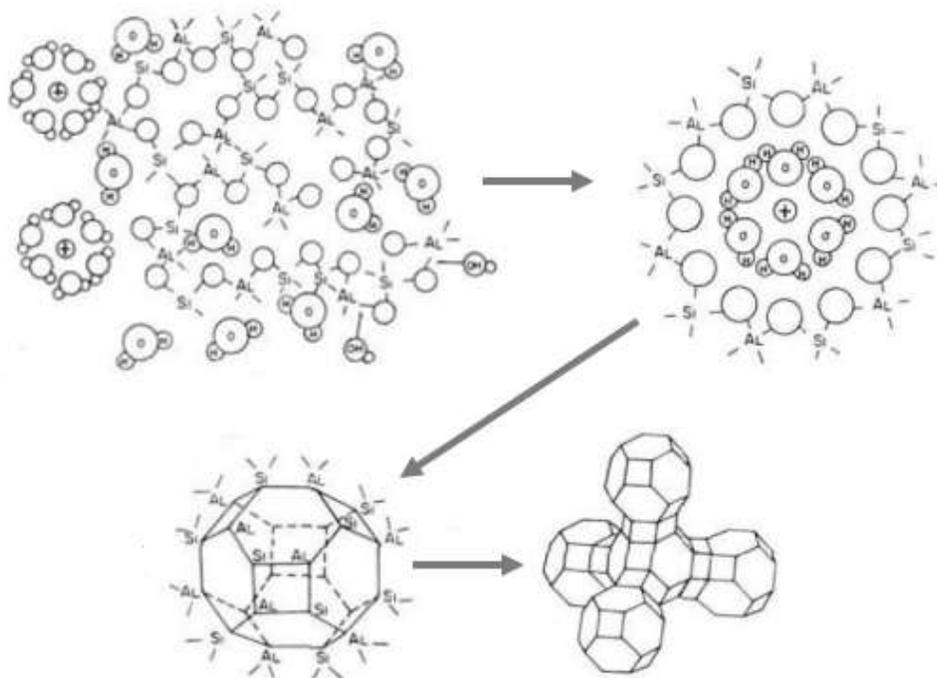


Figura 9. Esquema del crecimiento de una Zeolita mediante el método de reordenación de un gel estructurado (Breck, D. 1966).

Breckenridge (Breck) describió el crecimiento de la estructura de una zeolita bien definida a través de un esquema (figura 9) que se centra en la unión progresiva de tetraedros de sílice y alúmina a lo largo del tiempo, bajo condiciones controladas de temperatura y tiempo de reacción. Los tetraedros individuales de [SiO₄] y [AlO₄] comienzan a formarse en la solución los cuales se unen en el espacio, formando pequeñas unidades primarias. A medida que avanza el tiempo y bajo la influencia de la temperatura, estas unidades primarias continúan agregándose y organizándose en estructuras más complejas. Finalmente, los tetraedros se ensamblan en una estructura cristalina bien definida, formando la red tridimensional característica de la zeolita, con canales y cavidades que definen sus propiedades únicas.

Este proceso es altamente dependiente de los parámetros de tiempo y temperatura, que controlan la velocidad de formación y el tamaño final de los cristales de zeolita.

7.4.7 El término “Framework”

En la literatura científica se menciona que, el término “framework” o armazón de una zeolita se refiere a la estructura tridimensional formada por unidades tetraédricas de silicio (Si) y aluminio (Al) enlazadas por átomos de oxígeno (O) creando una estructura porosa y altamente ordenada. Estas unidades se organizan en un patrón repetitivo, creando canales y cavidades de tamaño molecular que son responsables de las propiedades adsorbentes y catalíticas de las zeolitas. El framework determina la porosidad, el tamaño de los poros, y las capacidades de intercambio iónico, que son cruciales para sus diversas aplicaciones industriales y ambientales. Las zeolitas tienen una estructura tridimensional cristalina perfectamente definida que se basa en la unión de unidades tetraédricas de SiO_4 y $(AlO_4)^-$. Nuevamente en la figura 10 se muestra un sencillo esquema de la estructura de una zeolita.

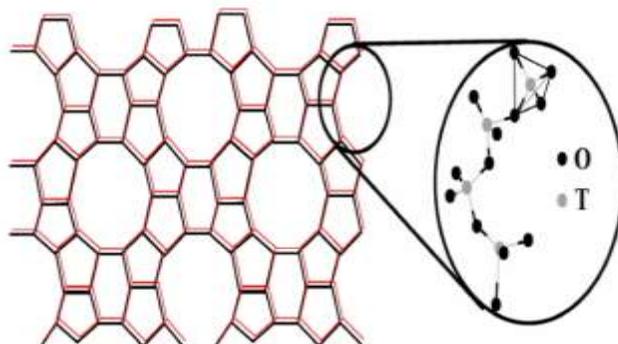


Figura 10. Esquema de la estructura de una zeolita donde se muestran los tetraedros con átomos T.

El framework también es esencial para la estabilidad térmica y química de las zeolitas, permitiendo su uso en una amplia gama de condiciones operativas.

7.4.8 Framework de una zeolita sintética tipo gismondina

Se ha reportado que este tipo de zeolita posee dimensiones de canal y diámetro de poro de 3.1 x 4.5 y de 2.8 x 4.8 Angstroms respectivamente (Albert et al. 1998), (Jha et al. 2016). Este tipo de zeolita comúnmente tiene una relación de Si/Al mayor a 1.6, con fórmula química $Na_6Al_6Si_{10}O_{32} \cdot 12 H_2O$. Las zeolitas que contienen poros por anillos de 8, 10 y 12 átomos T son

considerados como zeolitas de poro pequeño, mediano y grande. Por ejemplo, la zeolita tipo gismondina contiene anillos de 8 miembros (ver figura 11) y genera diámetro de poro que va de 3-5 Å. Algunas otras características son:

- Dureza: 4 - 5 (Mohs)
- Densidad: 2.26 g/cm³
- Transparencia: transparente o translúcido
- Colores en los que se puede conseguir: Incoloro o blanco

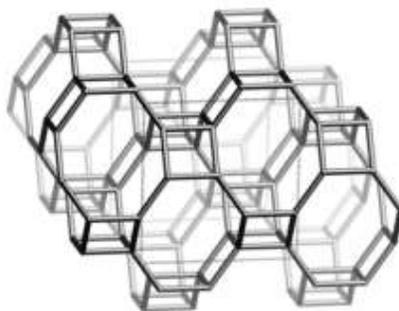


Figura 11. Estructura de la zeolita tipo Gismondina.

Una importante diversidad de síntesis se ha reportado para elaborar zeolitas tipo Gismondina tales como la síntesis sonoquímica (Pal et al., 2013), el método de sales fundidas (Park et al., 2000) y el más comúnmente publicado es el de síntesis hidrotermal (Zhang et al. 2019). Los parámetros más importantes para la síntesis por el método hidrotermal son el tiempo, la temperatura y la concentración del NaOH (Yoldi et al. 2019), 24 h, 140 °C y una concentración a partir de 2M de NaOH respectivamente.

Breck et al. en 1956 informaron de la síntesis de "especies muy similares a la gismondina" (Breck et al. 1956). Más tarde se pensó que estos tipos de zeolitas pertenecían al grupo har- motome- phillipsite, que se denominan zeolitas P (Beard, W. 1971), (Flanigen et al 1971). La zeolita P es el análogo sintético del tipo GIS (gob- binsita-NaP1) y tiene un sistema de poros bidimensional con dos canales de 8 anillos que se cruzan (Rzostak, R. 1992).

Respecto a las aplicaciones, se ha sugerido el uso de este material para remover los iones de metales alcalinos como el estroncio y cesio (Barrer & Munday, 1971), (Ma, Brown, & Komarneni, 1998), para el tratamiento de aguas ácidas de mina, eliminando de más del 95% de As, Ni, Ca, Cu, Fe y

Mn; así como más del 50 % de iones NH_4^+ , Mg, K y Zn (Cardoso et al., 2015). Este tipo de zeolita también ha sido utilizada como agente antibacterial y en la adsorción de iones potasio; teniendo buen efecto inhibitor sobre el *Staphylococcus aureus*, con una tasa bacteriostática de 89% (Gao et al., 2018).

7.4.9 Framework de una zeolita sintética tipo cancrinita

A continuación, se describe la estructura de la cancrinita

La cancrinita es un mineral perteneciente al grupo feldespatoides debido a su bajo contenido en silicio, siendo su relación Si/Al igual a 1, es por naturaleza porosa de fórmula química $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} [\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$. Se mencionan algunas características de la Cancrinita: (Dyer, 1968), (Salinas, V. 2007).

- Tamaño de Poro: 5,3 -5,6 Å
- Cristales translúcidos: raramente transparentes. Simetría hexagonal: P63
- Clivaje perfecto en tres dimensiones: prismático. Fractura: irregular. Dureza:5-6
- Gravedad específica: 2,25 g/cm³
- Colores en los que se puede conseguir: blanco, rosado, azul, naranja, amarillo.

La cancrinita, por poseer estructuras anchas y abiertas, permite que los iones puedan ser incorporados permitiendo el intercambio de los mismos. (Linder, 1996).

El grupo al cual pertenece la cancrinita se caracteriza por presentar anillos paralelos, que se encuentran formados por un tetraedro de SiO_4 y AlO_4^- , donde los átomos de silicio y aluminio se encuentran perfectamente alineados. La figura 12 muestra el tetraedro se encuentra unido por las esquinas para formar pequeñas cajas conocidas como cajas ϵ o cajas undecahedrales, formadas por cinco anillos de seis miembros y seis anillos de cuatro miembros, originando una gran caja de doce (12) anillos con canales a lo largo de la dirección de la hexagonal, eje C, en secuencia AB-AB visto en la figura 13, dando como resultado un arreglo en pliegue. (Hermeler, 1991) Estas cajas se encuentran unidas desde el principio hasta el fin por los anillos paralelos (Linares, 2001).

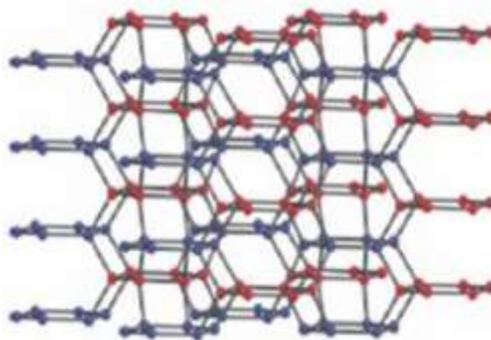


Figura 12. Caja ϵ de la Cancrinita.

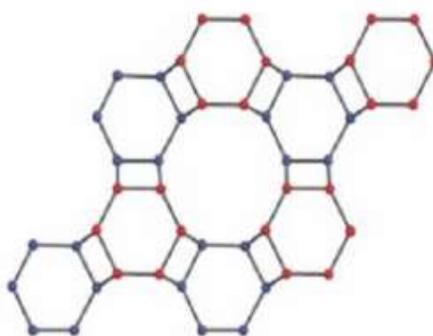


Figura 13. Secuencia AB-AB de la Cancrinita.

Burton y colaboradores, a través del análisis Rietveld de datos obtenidos por difracción de neutrones en polvo y tomando como base estudios previos realizado por Hassan, determinaron la presencia de cationes sodio en dos sitios, un sitio I, dentro de la caja de la cancrinita carbonatadas y un sitio II dentro de los poros de la cancrinita muy cercanos a los carbonatos (figura 14). (Burton, 1999), (Salinas, V. 2007).

Respecto a las aplicaciones de la cancrinita se ha sugerido el uso de este material como adsorción de Cu^{2+} y su uso como antiácidos entre los más populares.

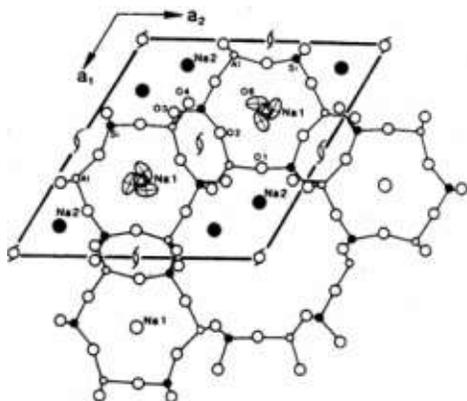


Figura 14. Sitios donde se encuentran ubicados los átomos de Na, Al, Si y O en la Cancrinita.

7.5 Aplicaciones de la zeolita

Las propiedades únicas de las zeolitas, como su alta capacidad de adsorción, estructura porosa, estabilidad térmica, y capacidad de intercambio iónico. Estas características también las hacen útiles en la agricultura como liberadores controlados de nutrientes, en detergentes como agentes ablandadores de agua, y en la fabricación de materiales avanzados. La versatilidad de las zeolitas sigue abriendo nuevas oportunidades en sectores emergentes como la energía renovable y la protección ambiental.

7.5.1 Capacidad de intercambio iónico y catiónico

La gismondina es generalmente aplicada en el ablandamiento de agua y en la eliminación de iones no deseados.

La zeolita A tiene la capacidad de intercambio catiónico gracias a esta característica, son utilizadas como aditivos en detergentes.

La zeolita típica empleada como intercambiador catiónico es la zeolita A sódica (NaA). Se puede aplicar como aditivo para atraer cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} en la fabricación de detergentes. Además, sirve para purificar aguas domésticas e industriales en las que se intercambian los cationes Na^+ por Ca^{2+} y Mg^{2+} o los cationes NH_4^+ o iones radiactivos (Sichen, L. 2017).

7.5.2 Absorbentes

Algunas de las áreas donde las zeolitas gismondina, cancrinita y zeolita pueden utilizarse es en la adsorción de CO_2 y otros gases contaminantes, separación de líquidos pesados, purificación de

gases, por ejemplo, las zeolitas son utilizadas para separar el oxígeno del aire, eliminar H_2O , H_2S Y CO_2 de corrientes gaseosas, para secar hidrocarburos líquidos e hidrogeno, así como para secar y purificar otros compuestos orgánicos (Rojas, A. E. 2012).

7.5.3 Catalizadores

Otra área importante donde las zeolitas pueden aplicarse es como catalizadores tanto en la industria química como en la petroquímica, para la producción de lubricantes, combustibles y otros productos ya que presentan una gran superficie específica; la buena selectividad de forma a la hora de discriminar los reactivos, estados de transición y productos finales por su forma y tamaño (Sichen, L. 2017).

También se pueden emplear en procesos como el craqueo catalítico de gasoil, hidrocrqueo, isomerización de olefinas y alquilación de compuestos aromáticos (Thomas et al. 2000). Las zeolitas como catalizadores suelen ser importantes en los procesos de química fina, destacando en la industria farmacéutica, de cosméticos, pesticidas entre otros (Climent et al. 2000).

Otras de las grandes ventajas de las zeolitas es que permiten las heterogeneización de catalizadores, el dopaje con metales para su uso en procesos de oxidación selectiva y la facilidad de regeneración de catalizadores (Martínez, J. M. 2015), (Degnan. 2000), (Ertl et al. 1999), (Garces et al. 2000).

7.5.4 Otras aplicaciones

Las zeolitas también pueden aplicarse en otros campos de la industria como; en el área de la medicina (aplicación en la liberación controlada de fármacos). Tratamiento de aguas residuales. Las zeolitas también pueden ser utilizadas como sensores químicos, en transformaciones fotoquímicas orgánicas y en la conversión de energía solar (Martínez, J. M. 2015). Estas características también las hacen útiles en la agricultura como liberadores controlados de nutrientes, en detergentes como agentes ablandadores de agua, y en la fabricación de materiales avanzados. En la tabla 7 se muestran algunas aplicaciones de las zeolitas en el área de la salud (Galarneau et al. 2001). La versatilidad de las zeolitas sigue abriendo nuevas oportunidades en sectores emergentes como la energía renovable y la protección ambiental.

7.6 Técnicas para caracterizar zeolitas y precursores

En esta sección se mencionan las diferentes técnicas de caracterización.

7.6.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X sirve para determinar la estructura cristalina de los sólidos sobre un sistema ordenado. Este se basa en las interferencias constructivas que se forman cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre el sólido, de una longitud de onda del orden de las distancias interatómicas del sólido que se quiere estudiar (Sichen, Liu. 2017). El difractograma de una sustancia depende de la disposición de los átomos que la componen, dando información de su estructura y fases cristalinas por la Ley de Bragg (Bragg, O. 2015), la cual permite extraer información estructural sobre el material.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde:

- n = número entero.
- λ = longitud de la radiación incidente.
- d = distancia entre los planos de la red cristalina.
- θ = es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

7.6.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Es una técnica de caracterización que permite identificar especies químicas y proporciona información estructural. La identificación de estas especies químicas se obtiene a través de la determinación de la frecuencia en la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro de infrarrojo.

7.6.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido se emplea para determinar la morfología y distribución de tamaño y forma de los cristales, además de detectar la presencia de material amorfo o mezcla de fases. Se utiliza un haz de electrones focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas que al interactuar con la muestra dan lugar a la emisión de electrones de Auger, secundarios y

retrodispersados, entre otras radiaciones. Esta radiación de electrones secundarios y retrodispersados, permiten visualizar una imagen directa de la zona enfocada (Alejandro 2012).

7.6.4 Composición química elemental por fluorescencia de rayos X (FRX)

La técnica fluorescencia de rayos X es una técnica (muy común y probado en el amplio campo de análisis de materiales) analítica que se puede utilizar para determinar la composición química de una amplia variedad de tipos de muestras, entre los que se encuentran sólidos, líquidos, lodos y polvos sueltos. El análisis FRX es una técnica sólida que combina alta precisión y exactitud con preparación fácil y rápida de muestras. Se puede automatizar fácilmente para su uso en entornos industriales de alto rendimiento; además, la FRX proporciona información cualitativa y cuantitativa de una muestra. En otras palabras, se puede decir que es una técnica espectroscópica que se ha utilizado para la determinación de la composición elemental de las muestras de las zeolitas obtenidas en cada síntesis.

7.6.5 Espectrómetro de plasma inducido (ICP)

El análisis por ICP también es conocido como espectrometría de emisión óptica de plasma inducido, o ICP-OES. Proporciona una rápida identificación y detección de contenido de trazas de metal en productos petrolíferos y químicos. Es posible estudiar muestras que pueden ser sólidas, solidas acuosas u orgánicas. Estas muestras deben ser preparadas para que queden en solución en caso de no estarlo, manteniendo la cantidad de sólidos disueltos en un rango aceptable para ser detectados.

8. *MATERIALES Y METODOS*

8.1 Desarrollo experimental

En esta sección se detalla el procedimiento empleado para el análisis de los materiales precursores (caolín y aluminio de latas de refresco) y la síntesis de las zeolitas gismondina y cancrinita a partir de materiales reciclables de bajo costo, mediante el método hidrotermal.

La síntesis de las zeolitas se inició con el procesamiento del mineral de caolín y aluminio, que consistió en una serie de etapas: molienda, cribado, disolución y filtrado, orientadas a obtener partículas finas que facilitarían la cristalización de las fases zeolíticas. La investigación incluyó dos procesos experimentales distintos, cada uno con parámetros específicos, principalmente en cuanto al tiempo y la temperatura de reacción, evaluando además el efecto de la adición de aluminio. Posteriormente, los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante diversas técnicas analíticas para evaluar la transformación de las fases zeolíticas.

De forma general se mencionan los puntos más importantes en el trabajo de investigación, divididos en 3 casos:

- **Caso I:** Análisis integral del caolín y del aluminio utilizando diversas técnicas de caracterización.
- **Caso II:** Se ejecutó el primer proceso experimental empleando como precursores caolín y aluminio en polvo obtenido de latas recicladas, con el objetivo de sintetizar zeolita tipo gismondina mediante el método hidrotermal.
- **Caso III:** En el segundo proceso experimental, se trabajó con caolín, NaOH y agua desionizada, excluyendo el aluminio. Este enfoque permitió un estudio cinético hidrotermal orientado a la síntesis de zeolita tipo cancrinita y fases secundarias, analizando el comportamiento de los materiales y sus productos resultantes.

8.1.1 Caso I. Análisis integral del caolín y del aluminio utilizando diversas técnicas de caracterización.

El caolín, tras ser sometido a preparación mecánica mediante molienda y reducción de tamaño con mortero, fue caracterizado física y químicamente mediante fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

8.1.2 Caso II. Proceso experimental con adición de aluminio para la obtención de zeolita gismondina.

En la figura 15 se detalla el diagrama de bloques ilustra el primer proceso experimental para sintetizar zeolita gismondina en un solo paso mediante un método hidrotérmal, aprovechando materias primas de bajo costo, clasificadas como desechos urbanos.

En este procedimiento se utiliza aluminio en polvo obtenido a partir de latas recicladas, lo que resalta la importancia de emplear recursos accesibles y sostenibles.

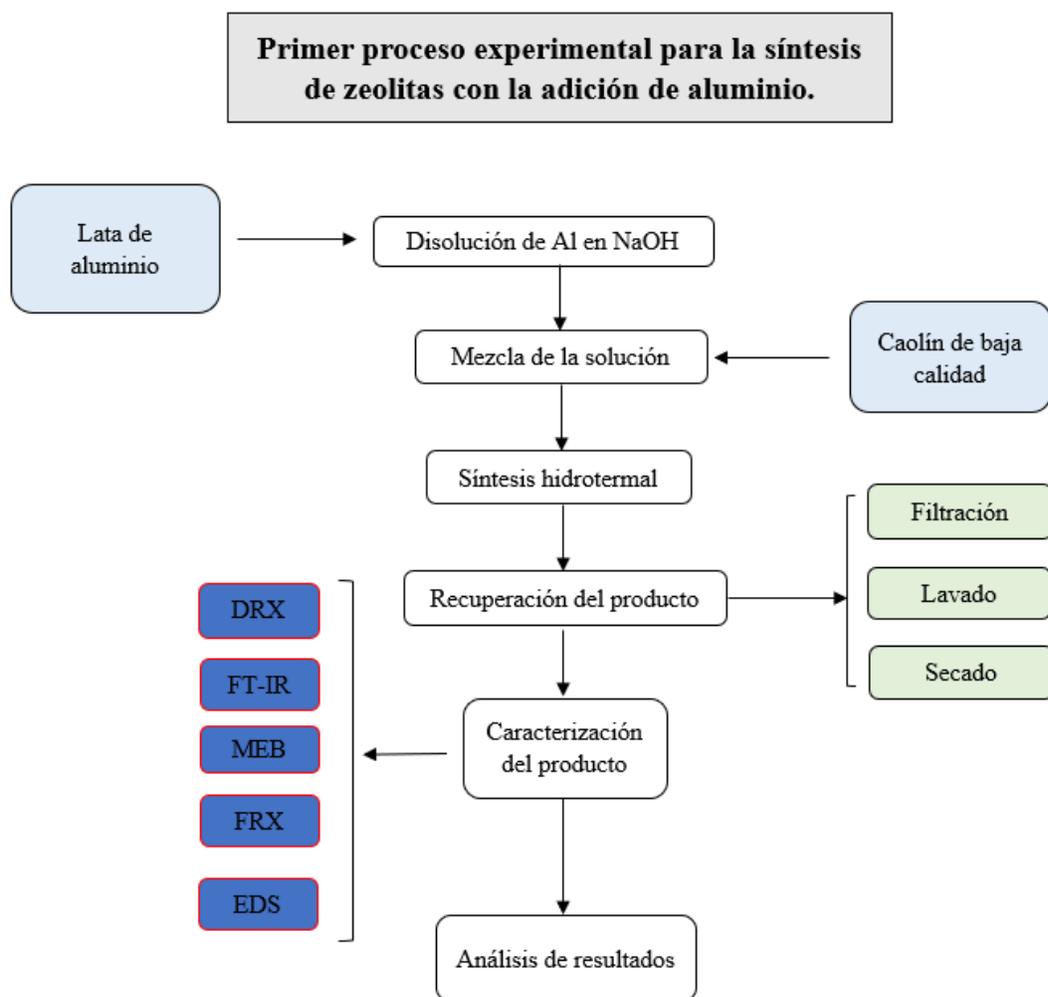


Figura 15. Diagrama experimental para la síntesis de la fase gismondina (adición de aluminio).

8.1.2.1 Síntesis de la zeolita tipo Gismondina a partir de caolín de baja calidad y lata de aluminio reciclada.

Los materiales utilizados en la síntesis de zeolitas incluyeron aluminio y silicio, obtenidos de latas de aluminio recicladas, así como caolín blanco. Además, se empleó una solución de hidróxido de sodio (NaOH), tal como se muestra en la figura 16. Estos componentes fueron seleccionados minuciosamente debido a sus propiedades y su capacidad para reaccionar en condiciones específicas, siendo fundamentales para la formación de las zeolitas en el proceso experimental.



Figura 16. Precursores para la síntesis de Zeolitas Sintéticas.

- *Origen de los precursores*

2. *Origen y tratamiento de la arena de caolín*

La muestra de caolín de baja calidad fue adquirida de la empresa Moliendas Beycar S. De R.L. De C.V. ubicada en el municipio de Metepec, Hidalgo. Para su preparación, el caolín de baja calidad fue sometida a un proceso de molienda con mortero y tamizada a través de una malla de tamaño 400, con una abertura nominal de 38 micrómetros. Este proceso de molienda y tamizado resultó en partículas más finas, lo que facilitó una reacción más efectiva y la cristalización de las zeolitas.

3. *Origen y tratamiento del aluminio*

Como se mencionó previamente, el origen de este aluminio es el reciclaje de latas de aluminio. A continuación, se detalla el proceso de tratamiento al que se sometió el precursor para obtener partículas finamente molidas y preparadas para su uso en la síntesis de zeolitas.

- *Reducción de tamaño de partícula del aluminio.*

Se llevó a cabo un ensayo experimental con las latas de aluminio como precursor. El primer paso consistió en reducir el tamaño de las latas mediante un molino de cuchillas de laboratorio, tal como se muestra en la figura 17. El objetivo de esta etapa fue obtener un tamaño de partícula adecuado para lograr una disolución efectiva y apropiada en el proceso siguiente.



Figura 17. Reducción de tamaño de la lata de Aluminio.

Una vez obteniendo el tamaño adecuado del aluminio se realizó un cribado (clasificación de tamaños de partícula) por medio de un tamiz de laboratorio con un número de malla 30, abertura 595 μm (figura 18).



Figura 18. Abertura, numero de malla 30.

Posterior a la clasificación por tamaño de partícula, se prosigue al pesado del polvo de aluminio 1 g (figura 19a) y del NaOH con un peso de 15.5 g (figura 19b) en una báscula digital Pioneer.



Figura 19a. Pesaje de los polvos del Aluminio.

Figura 19b. Pesaje del NaOH.

4. Disolución de aluminio con hidróxido de sodio (NaOH)

Se procedió a preparar la solución inicial introduciendo 200 ml de agua desionizada en un matraz, al cual se le agregó hidróxido de sodio mientras se agitaba con un agitador para asegurar la completa disolución del NaOH, como se muestra en la figura 20a Posteriormente, se añadió 1 gramo de aluminio en polvo al matraz, como se ilustra en la figura 20b. En la figura 20c, se observa que al agregar el aluminio en ambos matraces, se produjo una reacción exotérmica rápida, evidenciada por el color blanco que se observa, indicando la formación de $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$. Los

precursores se dejaron en agitación por un período de 24 horas a temperatura ambiente para permitir la completa disolución del Al.



Figura 20a. Agua desionizada con NaOH.

Figura 20b. Se adjunta 1 g de Aluminio.

Figura 20c. Formación de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$.

5. Filtración de la solución

Luego de obtener la solución del ensayo experimental, el siguiente paso es llevar a cabo la filtración, como se muestra en la figura 21a. Durante este proceso, se pudo observar la presencia de partículas que se consideran de aluminio atrapadas en el papel filtro, como se aprecia en la figura 21b. Posteriormente, se procedió a pesar el papel filtro junto con las partículas de aluminio que quedaron retenidas durante el proceso de filtración, tal como se muestra en la figura 21c.



Figura 21a. Filtración del Aluminio con un tamaño de partícula de $595 \mu\text{m}$.

Figura 21b. Partículas de Aluminio atrapadas en el papel filtro.

Figura 21c. Pesaje del papel filtro.

Medición del pH, 10.37 (figura 22).



Figura 22. Medición del pH.

6. Adición del caolín y $Al(OH)_{3(aq)}$ al reactor

En el siguiente paso, se añadieron al reactor 30 ml de la solución acuosa de $Al(OH)_{3(aq)}$, como se muestra en la figura 23a, la cual fue previamente filtrada (como se detalló en el paso 4). A esto se le agregaron 3 gramos de caolín, que fue homogeneizado utilizando el método de tapete para asegurar una muestra representativa de 3 g, como se muestra en la figura 23b. Es importante destacar que los reactores utilizados fueron fabricados con politetrafluoroetileno en su interior y cuentan con una camisa externa de acero inoxidable, lo que les otorga resistencia a la corrosión y una capacidad de trabajo a temperaturas de hasta 180°C.



Figura 23a. Adición de 30 ml de solución NaOH.

Figura 23b. Adición de 3 g de Caolín.

7. Cristalización de las zeolitas

Una vez adicionada la mezcla al reactor, lo siguiente es el cerrado correcto del mismo con el fin de, evitar fuga de vapores durante la reacción. Enseguida el reactor se lleva a una parrilla eléctrica donde se calentará a una temperatura de 145 °C por 24 hrs (figura 24a), enseguida se recubre con una capa aislante de fibra de vidrio para evitar pérdida de transferencia de calor (figura 24b).



Figura 24a. Reactor colocado en una parrilla eléctrica.

Figura 24b. Reactor cubierto con una capa aislante de fibra de vidrio.

8. Recuperación de la zeolita sintetizada.

Pasando las 24 horas (tiempo de reacción) se retira el reactor de la parrilla eléctrica, las partículas formadas se separan de la solución por medio de filtración (figura 25a). Los cristales se lavan con

agua desionizada hasta obtener un pH igual a 7 (figura 25b), posteriormente el secado es dentro de un horno a una temperatura de 70 °C durante 4 hrs (figura 25c).



Figura 25a. Filtración de los cristales.
Figura 25b. Muestra del pH a la solución.
Figura 25c. Secado de los cristales en un horno.

9. *Pesaje y pulverización de los cristales.*

Los cristales son llevados a una báscula para su pesaje, después de ello se pulverizan en un mortero ágata (figura 26).



Figura 26. Pulverización de los cristales en un mortero ágata.

8.1.3 *Caso III. Segundo proceso experimental (ausencia de aluminio) para la obtención de zeolita cancrinita y fases secundarias.*

El diagrama a continuación destaca las etapas fundamentales del segundo proceso experimental (figura 27), evidenciando la importancia del estudio cinético en la transformación del caolín en fases zeolíticas. No se incluyen imágenes, ya que el procedimiento es muy similar al del primer proceso, centrado en la obtención de zeolita gismondina.

En este proceso experimental, para la síntesis de zeolitas se llevó a cabo utilizando los mismos precursores que en el primero proceso (caolín, NaOH y agua desionizada), pero eliminando el aluminio en polvo como precursor. A diferencia del primer procedimiento, se incrementó la

concentración de NaOH de 2M a 3M y se establecieron tiempos de reacción de 2, 4, 6, 8 y 10 horas. El objetivo fue realizar un estudio cinético hidrotérmal orientado a obtener zeolita tipo cancrinita junto con otras fases, permitiendo analizar la transformación del caolín en un medio acuoso básico. Estas modificaciones permitieron evaluar cómo los cambios en los parámetros afectan la transformación del caolín y profundizar en el comportamiento de los materiales resultantes.

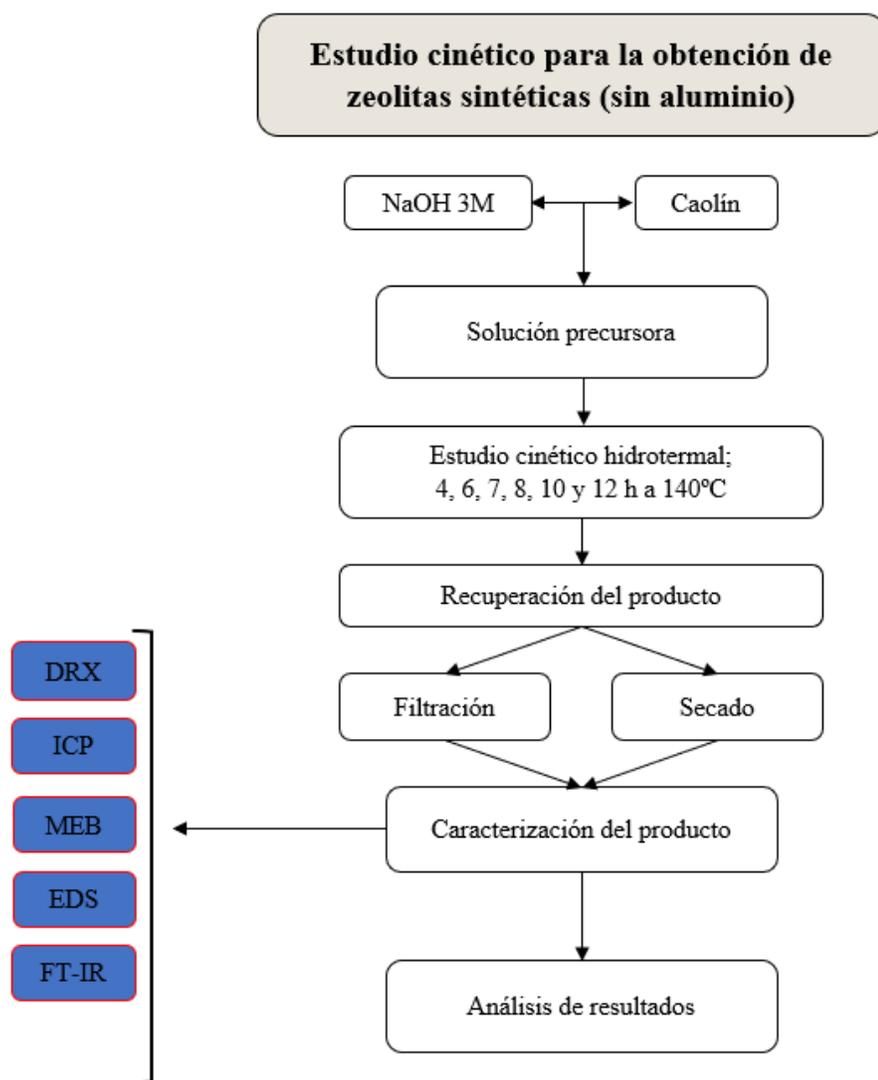


Figura 27. Diagrama experimental para la síntesis de la fase cancrinita (sin adición de aluminio).

9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.1 Técnicas de caracterización física y química de los principales precursores (caolín y aluminio en polvo) y de las zeolitas obtenidas.

En este apartado se hace mención de las diferentes técnicas fisicoquímicas que se emplearon para la caracterización de los precursores y productos obtenidos (fases zeolíticas), dichas técnicas son: DRX, FT-IR, MEB, FRX (mencionadas en la sección 7.6). En cada uno de los análisis se hace mención de los parámetros utilizados en el proceso de síntesis de zeolitas.

9.1.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Se llevó a cabo el análisis de composición química del caolín de baja calidad y de los productos obtenidos mediante fluorescencia de rayos X (FRX) utilizando un espectrómetro de marca RIGAKU ZSR Primus II operado en un ambiente de vacío. El equipo se calibró utilizando diversos óxidos minerales de composición conocida. Para la preparación de las muestras, se realizó una fusión de 0.8 g de la muestra con 7.2 g de fundente compuesto por $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$ y LiBO_2 granular grado ultra puro en una proporción de 1:1. La irradiación se realizó utilizando una fuente de Rh y se utilizaron los cristales LiF200, Ge111 y T1AP. La muestra fue entregada en polvo pasando por un tamiz de laboratorio con un número de malla de 200 ($<74 \mu\text{m}$). La pérdida por calcinación (PXC) se obtuvo mediante el proceso de calentamiento de 1 g de la muestra previamente triturada y deseada a una temperatura de 950°C durante una hora, seguido por la medición de la disminución en la masa en términos porcentuales.

9.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

El caolín de baja calidad y los sólidos obtenidos por medio de la síntesis hidro-termal se caracterizaron por medio de la técnica de DRX para observar la identificación de las fases cristalinas. Los materiales se analizaron con un difractómetro marca INEL modelo Equinox 2000, el rango del ángulo 2θ se ejecutó de $10-55^\circ$, la fuente de irradiación fue de $\text{Co K}\alpha 1$ ($\gamma = 1,789010^\circ\text{A}$), con un detector curvo, 30 mA de corriente y un voltaje de 25 kV. Los patrones de DRX se procesaron con el programa Match.

9.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El análisis de MEB para el caolín y para los sólidos obtenidos después de la síntesis hidrotermal se realizó en un equipo JSM-IT300 (JEOL Ltd.,Tokio, Japón) y un detector de rayos X OXFORD

(Oxford, Reino Unido) con 20 kV de tensión de aceleración. Previo al análisis las muestras se colocaron en una fracción de cinta de grafito, ensambladas a su vez en un porta muestras. Se realizaron rutinas puntuales semicuantitativas en áreas de barrido de aproximadamente 10,9 mm².

9.1.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica se basa en la identificación de los enlaces químicos a través de la determinación de frecuencia mediante su espectro de absorción. El análisis de transformación infrarroja de Fourier se realizó por medio de un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR con accesorio universal de muestra ATR (Atemnated Total Reflectance), la cual proporciona la identificación de especies químicas e información estructural tanto del caolín como precursor principal como de los sólidos obtenidos a los tiempos de reacción determinados mediante la síntesis hidrotermal. El análisis se realizó en un rango de 400 a 4000 cm⁻¹ de longitud de onda.

Con un espectrómetro la absorción se mide como una función de longitud de onda. El resultado será un espectro IR que sirve como una característica que se puede utilizar para identificar muestras orgánicas e inorgánicas.

9.1.5 Análisis químico por espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplación inductiva (ICP)

El análisis por inducción de plasma acoplado inductivamente (ICP) se realizó en el equipo Optical Emission Spectrometer marca Perkin Elmer Optima 8300 ICP-OES, el cual permitió el análisis elemental simultáneo de las soluciones procedentes de las muestras correspondientes a 0, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 horas de reacción hidrotermal. Las mediciones se realizaron introduciendo las muestras acuosas en un plasma de argón a alta temperatura (6000 - 8000 °C).

9.2 Caracterización de los precursores; caolín y aluminio en polvo (Caso I)

Los precursores utilizados en este estudio, tales como el caolín y el aluminio, son sometidos a un exhaustivo análisis mediante diversas técnicas de caracterización. El objetivo principal de este análisis es obtener una comprensión detallada de su composición química elemental, abarcando tanto al aluminio como al caolín. Además, se busca identificar los distintos tipos de enlaces estructurales T-O (donde T puede representar tanto al silicio como al aluminio) presentes en estas sustancias.

Además de la composición química elemental se estudia la morfología de los precursores, lo cual ofrece una visión detallada de la forma y la estructura superficial de estas sustancias.

Asimismo, se realiza un análisis minucioso de las fases cristalinas presentes en el precursor caolín. Este análisis proporciona información crucial sobre las fases cristalinas presentes en la muestra.

9.2.1 Difracción de rayos X (DRX) del caolín

El análisis cristalográfico del caolín se exhibe en la Figura 28. Al examinar las señales de difracción, es posible discernir la presencia de dos fases polimórficas de sílice como fases mayoritarias. La primera se manifiesta en forma de cristobalita, mientras que la segunda se identifica como cuarzo, correspondiendo a JCPDS por sus siglas en inglés (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 969008227 y 969005021, respectivamente. Además de estas, una tercera fase cristalina se revela como caolinita (JCPDS 969009231), finalmente, con menor presencia se detectó una cuarta fase identificada como pirofilita (JCPDS 969000278), que de acuerdo a la literatura en la web es una especie compuesta por caolinita, alunita y cuarzo, fases presentes en el caolín.

Asimismo, se detectan indicios de la presencia de ulvoespinela como una quinta fase, respaldada JCPDS 969013546. Esta identificación se fundamenta con la presencia Fe_2O_3 y TiO_2 en la composición química del caolín (FRX. Ver tabla 5, sección 9.2.2).

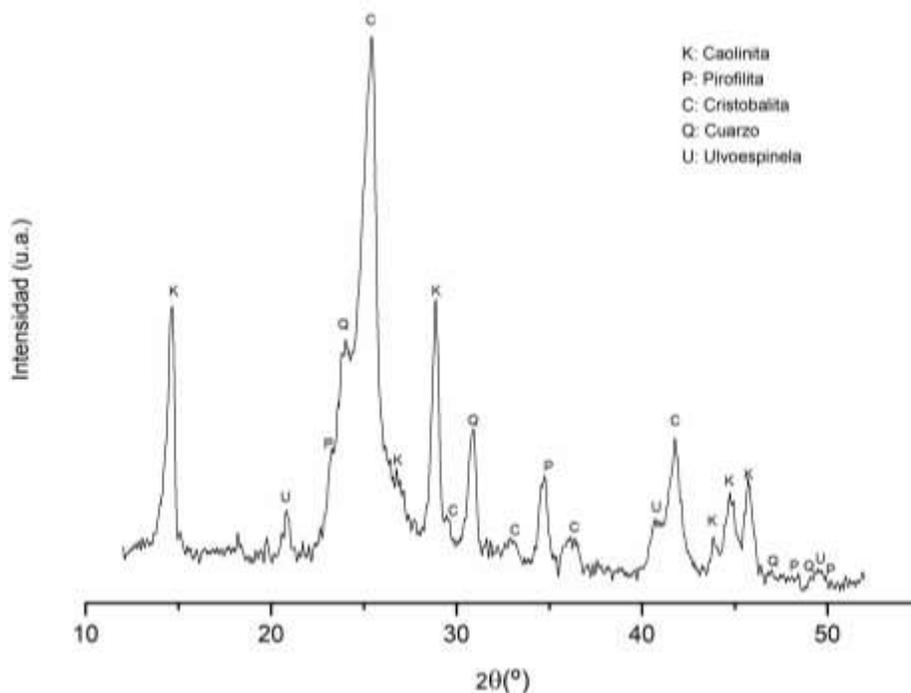


Figura 28. Diagrama del caolín. C: cristobalita, Q: cuarzo, K: colinita, P: pirofilita, U: ulvoespinela.

Las señales de difracción con mayor intensidad corresponden al óxido de silicio, siendo atribuidas principalmente a la cristobalita y al cuarzo. Por otro lado, los picos asociados a la caolinita muestran una intensidad menor, debido a la elevada proporción de sílice presente en la muestra, lo cual concuerda con los resultados del análisis químico realizado mediante FRX (tabla 5). Además de ello, se han identificado pirofilita, y, finalmente, se vinculan otros picos a la presencia de la fase mineralógica de ulvoespinela.

9.2.2 Análisis químico por fluorescencia de rayos X (FRX) del caolín de baja calidad

La Tabla 5 muestra los resultados del análisis de elementos mayoritarios llevado a cabo mediante Fluorescencia de Rayos X en la muestra de caolín empleada.

Dentro de las especies identificadas, el SiO_2 y Al_2O_3 destacan como las especies mayoritarias. Nótese un valor de la pérdida por calcinación (PXC) de 10.1, lo que indica la presencia de impurezas, como se ha observado en investigaciones anteriores. Se asume principalmente la deshidroxilación de la caolinita, posible contenido de carbonatos (no detectados en DRX debido a sus bajas concentraciones) y materia orgánica como se ha observado en investigaciones anteriores

(Valdez et al. 2022), (Ibarra et al. 2021). En otras palabras, si el porcentaje de óxido de silicio es alto y el porcentaje de la PXC es bajo, se trata de un caolín de baja calidad.

Tabla 5. Porcentaje en masa de las especies encontradas en el caolín de baja calidad, con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.5.

<i>Componente</i>	<i>Caolín (% en masa)</i>
SiO_2	68.799
Al_2O_3	19.577
TiO_2	0.395
Fe_2O_3	0.236
MnO	0.002
MgO	0.002
CaO	0.092
Na_2O	0.003
K_2O	0.696
P_2O_5	0.096
PXC	10.1
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.5

En cuanto a la composición porcentual, se aprecia que la muestra mayoritariamente consiste en sílice (SiO_2), representando un 68.799% en masa, mientras que el contenido de óxido de aluminio (Al_2O_3) es del 19.577%. La suma total de los porcentajes de SiO_2 , Al_2O_3 y la pérdida por calcinación alcanza el 98.477% en masa, indicando que aproximadamente un 1.5% de la masa total corresponde a otros compuestos presentes, tales como óxidos de potasio, titanio, hierro, sodio y calcio. La relación $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ resulta en 3.5, lo cual se confirma que se trata de un caolín de baja calidad (Valdez et al. 2022).

9.2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) del caolín de baja calidad

En la figura 29 se muestra el espectro del caolín como material de partida mediante el análisis FT-IR. El rango de análisis va de 400 a 4000 cm^{-1} de longitud de onda.

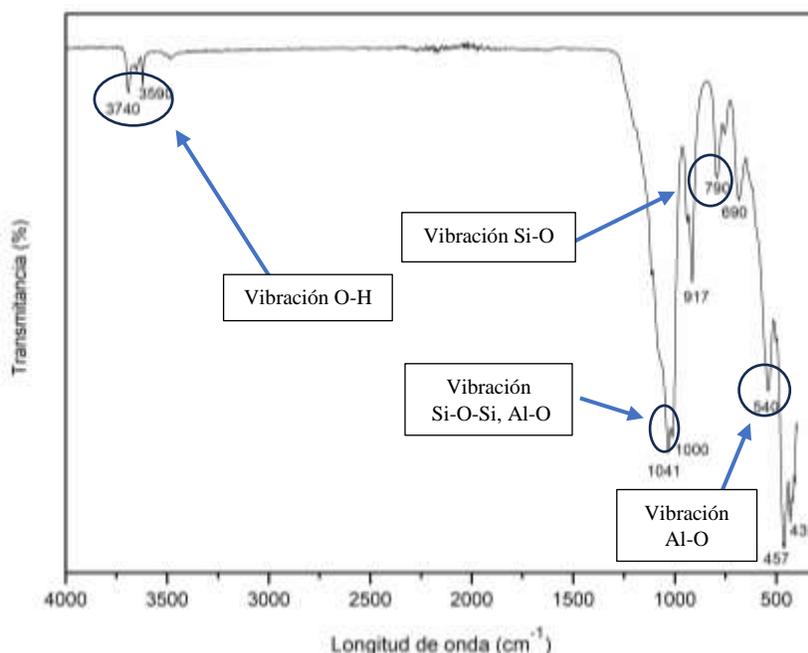


Figura 29. Espectro del caolín de baja calidad sin calcinar.

Los modos de vibraciones que se observan en las bandas a 435 cm^{-1} , 457 cm^{-1} , 690 cm^{-1} y 790 cm^{-1} son correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas característicos de la presencia de cuarzo (enlace Si-O), así como la banda a 540 cm^{-1} hace referencia al enlace Al-O, resultados similares a los obtenidos por Lozada et al. 2014. y Torres et al. 2011. La banda correspondiente a 917 cm^{-1} puede referirse a la vibración O-H causada principalmente por los grupos Al-OH (Ríos et al. 2013). Mientras las bandas a 1000 cm^{-1} y 1041 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de red Si-O-Si y Al-O del grupo Al-O-H, similar a lo publicado por Ríos et al. 2013. Finalmente, las bandas a 3590 cm^{-1} , 3740 cm^{-1} hacen referencia a los picos de absorción de la vibración de las moléculas de agua (O-H), resultados similares en estudios anteriores divulgados por Lozada et al. 2011, Torres et al. 2011 y Davarcioglu et al. 2012.

Los resultados de las bandas descritas en la Figura 29 coinciden con los reportados en la literatura científica por diversos autores (ver Tabla 6).

Tabla 6. Tipos de enlace por cada banda en el espectro del caolín de baja calidad.

<i>Bandas (cm⁻¹)</i>	<i>Enlace</i>	<i>Autor</i>
435, 457, 690, 790	Si-O	Lozada 2011
540	Al-O	Torres 2011
917	O-H	Ríos 2013
1041, 1000	Si-O-Si, Al-O	Ríos 2013
3740, 3590	O-H	Lozada 2011, Torres, 2011

El caolín de baja calidad experimentó un tratamiento térmico, conocido como calcinación obteniendo metacaolín (sección 7.2.4), con el propósito de distinguir las diferencias en las características de la muestra. En la figura 30, se aprecia el espectro resultante del caolín de baja calidad sometida a una calcinación a 800 °C durante 2 horas. En comparación con el caolín de baja calidad sin tratar, se evidencia la ausencia de los picos de absorción característicos de las vibraciones de las moléculas de agua (O-H) en las bandas 3740 cm^{-1} , 3590 cm^{-1} y 917 cm^{-1} . Este cambio indica la eliminación de la masa de agua presente en la estructura del caolín debido al tratamiento térmico.

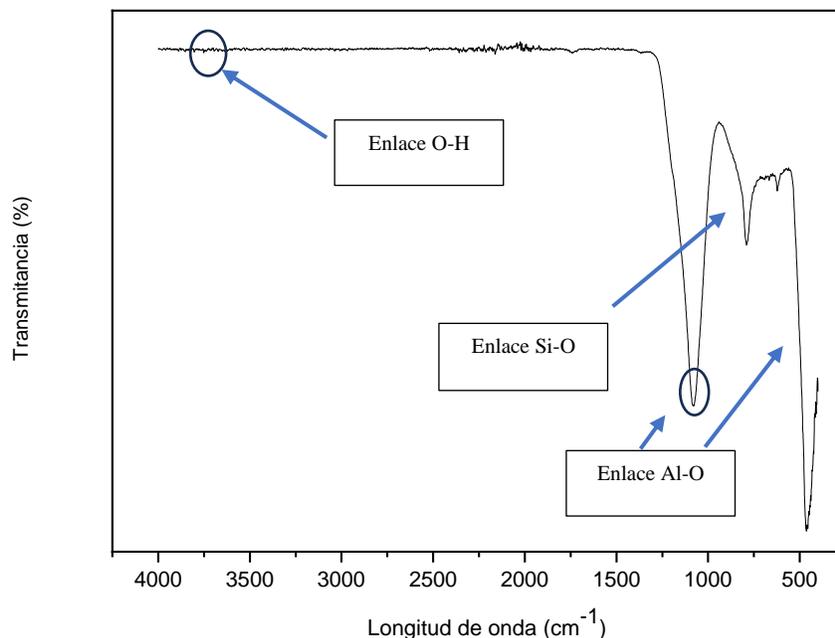


Figura 30. Espectro de la Arena Caolín calcinado a 800°C durante 2hrs.

En la tabla 7, se calculó la pérdida en masa al calcinar el caolín de baja calidad a una temperatura de 800 °C durante 2 horas en una mufla eléctrica. El valor de la diferencia de pérdida en masa es de 10.5%. Este valor es semejante comparado con los datos obtenidos del análisis químico por fluorescencia de Rayos X (ver tabla 5, sección 9.2.2).

Tabla 7. Diferencia en peso de una calcinación de Caolín de baja calidad

<i>Peso inicial caolín</i>	<i>Peso final caolín calcinado</i>	<i>Porcentaje de pérdida</i>
10.0300 g	8.9719	10.5%

9.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) del caolín de baja calidad

Mediante el empleo de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se logró visualizar la morfología del caolín de baja calidad. A continuación, se muestran dos micrografías las cuales muestran diferente morfología.

La figura 31 exhibe la micrografía de la muestra sólida. Se observa que, en la esquina inferior derecha se distingue una partícula de mayor tamaño, con una longitud de 97 μm , que adopta una forma laminar rectangular. Además, se aprecian pequeñas partículas planas en forma de placas, características típicas de la caolinita, con longitudes que oscilan entre 5.45 y 21.8 μm (Flores et al., 2011).

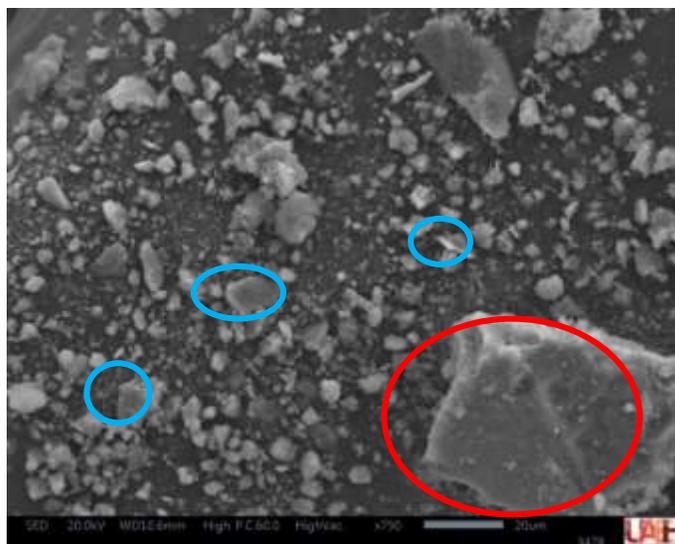


Figura 31. Micrografía del caolín de baja calidad.

En la figura 32 se presenta la imagen por MEB de los polvos de caolín de baja calidad usados en este trabajo. Se observa que las partículas que la componen, tienen una morfología de caolín criptocristalino (Marfil et al., 1980), con un tamaño heterogéneo en un rango de 1.2 a 7.8 μm . Además, se aprecia la posibilidad de una partícula de caolín silicificado (Nouri & Masoumi, 2020) con un tamaño de 45.5 μm .

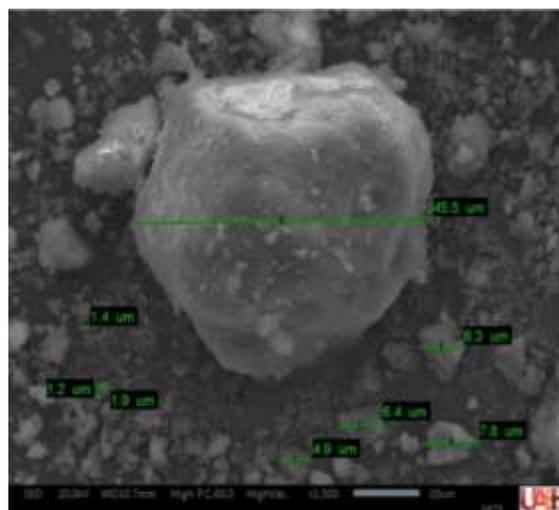


Figura 32. Micrografía del caolín de baja calidad. Se muestran algunas mediciones realizadas a las partículas.

La morfología presente corresponde a partículas agregadas (cúmulos de partículas muy finas) con tamaño inferior a 1 μm y de contorno difuso, no es resoluble en estas imágenes. También se observan aglomerados de partículas con dimensiones de 1-45 μm .

9.2.5 Análisis químico por fluorescencia de rayos X (FRX) del aluminio

El aluminio utilizado en el proceso experimental, obtenido a partir de latas recicladas, fue sometido a un análisis mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) con el propósito de confirmar la presencia predominante del elemento aluminio, tabla 8.

Tabla 8. Composición total del Aluminio en polvo.

<i>Composición</i>	<i>Aluminio en polvo (% en masa)</i>
Na	0.0048
Mg	0.987
Al	95.89
Si	0.474
P	0.016
S	0.093
Cl	0.118
K	0.013
Ca	0.054
Ti	0.114
Va	0.01
Cr	0.021
Mn	1.17
Fe	0.679
Ni	0.011
Cu	0.264
Zn	0.05
Ga	0.021
Zr	0.002
Pb	0.005

La composición total de la muestra indica que el 95.89 es aluminio puro, sin embargo, se observaron trazas mínimas de otros elementos como; Magnesio (Mn), Silicio (Si), Hierro (Fe) y Manganeso (Mg) con un porcentaje en masa de 1.17%, 0.98%, 0.47% y 0.679% respectivamente, lo que se consideraría que estas fueran las impurezas mostradas en la figura 21b, donde muestran pequeñas partículas atrapadas en el papel filtro.

9.2.6 Microscopia electrónica de barrido (MEB) del aluminio

La figura 33 corresponde al análisis de una muestra de aluminio capturada mediante un microscopio electrónico de barrido. En la figura, se distingue una morfología en forma de hojuelas, sugiriendo que el aluminio ha experimentado un proceso de reducción mediante un molino de cuchillas. Este procedimiento ha alterado la morfología y las dimensiones de las partículas, resultando en variaciones en su longitud. Se señala una partícula con una flecha roja, cuya longitud alcanza los 205 μm , mientras que otra partícula, indicada con una flecha amarilla, mide 118 μm en longitud.

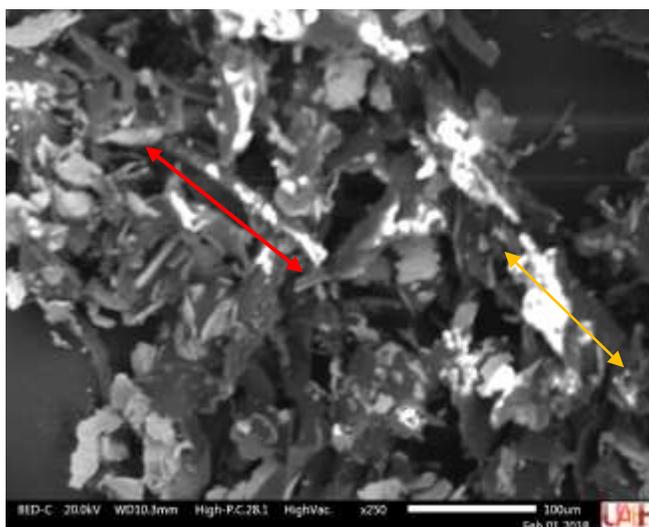


Figura 33. Imagen de MEB del Aluminio (x250).

9.2.7 Análisis termodinámicos de la disolución de la lata de aluminio con NaOH

Para llevar a cabo una estrategia experimental adecuada, se realizó un análisis de las especies elaborando los diagramas de equilibrio químico en el software libre Hydra-Medusa (Puigdomenech, I. 2018). El programa contiene una base de datos de una gran cantidad de condiciones de equilibrio para diferentes compuestos ($\log K$ a 273.15 K). Este programa usa los datos para crear diferentes tipos de diagramas. En este trabajo, las molaridades se calcularon a partir del análisis químico del polvo utilizado. Para ello se consideró una temperatura constante (ambiente) de 25°C. El análisis de las especies del sistema metal-Al-Si(OH)₄ también fueron investigadas para estudiar la formación de aluminatos, silicatos o aluminosilicatos a partir de los metales disueltos.

A continuación, se muestra el análisis de la disolución de la lata de aluminio, donde los siguientes diagramas serán de gran ayuda para confirmar que las partículas atrapadas en el papel filtro son los elementos mencionados considerados impurezas. Los diagramas presentados fueron realizados bajo las cantidades de 1 gr de aluminio en polvo y 200 ml de agua desionizada. En los diagramas de equilibrio (Figuras 34-39) se observa el comportamiento de los elementos: Al, Mn, Mg y Si con una solución 2 molar de NaOH. El principal objetivo de los diagramas es saber en qué estado (en forma de cristales o ion) se encuentran los elementos que conforman el aluminio en polvo aun determinado pH.

El diagrama de equilibrio del aluminio y sodio se presenta en la figura 34.

- Al y Na 2M

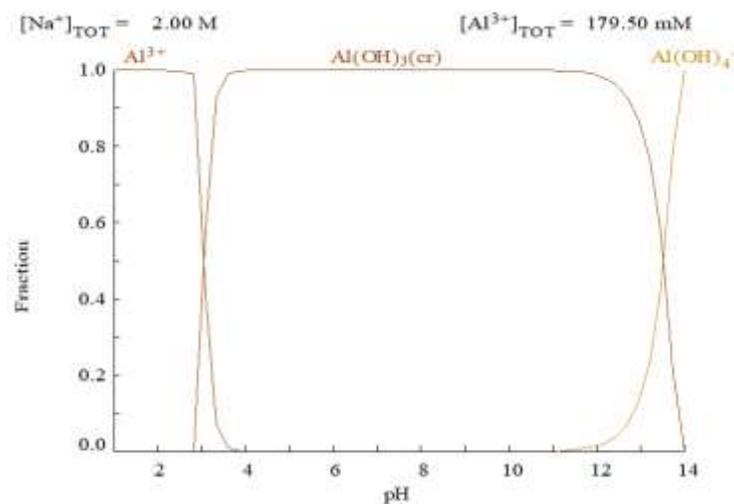


Figura 34. Diagrama de equilibrio del Aluminio y Sodio 2M.

Se percibe que a un pH de 12 se tendrá hidróxido de aluminio $Al(OH)_4^-$ en forma de ion, el cual pasa a través del papel filtro. Mientras en un rango de 3 a 12 pH se tienen sólidos (en el diagrama se representa como “*cr y s*”) de aluminio $Al(OH)_3(cr)$, los cuales se quedan atrapados en el papel filtro.

En la figura 35 se observa el diagrama de equilibrio correspondiente a los elementos Al, Si y Na.

- Al, Si y Na 2M.

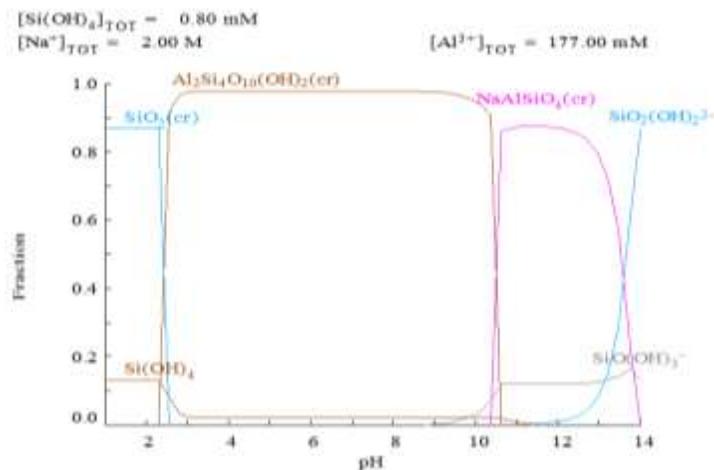


Figura 35. Diagrama de equilibrio del Aluminio, Silicio y Sodio 2M.

Se observa que a un pH de 12 se tiene iones de hidróxido de silicio $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^-$ que pasan por el papel filtro, mientras a un pH menor a 12 se forma óxido de silicio $\text{SiO}_2(\text{cr})$ y cristales de silicio y aluminio representado por la siguiente fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{cr})$.

El diagrama de equilibrio correspondiente a los elementos Al, Si, Mg y Na se muestra en la figura 36.

- Al, Si, Mg y Na 2M.

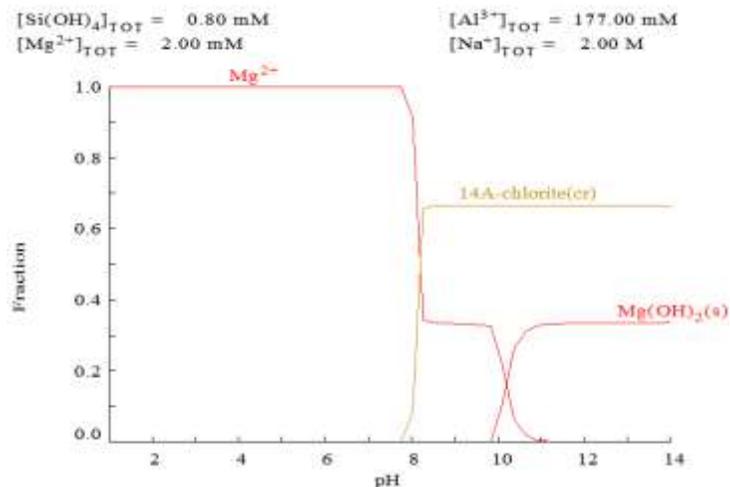


Figura 36. Diagrama de equilibrio del Aluminio, Silicio, Magnesio y Sodio 2M.

A partir de un pH que va de 1 a 7 se obtiene iones de magnesio. Sin embargo, a un pH de 8 en adelante se forma la clorita e hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ en estado sólido, lo que significa nuevamente que las partículas quedan atrapadas en el papel filtro, por consecuencia existe una eliminación de impurezas.

La figura 37 muestra el diagrama de equilibrio correspondiente a los elementos Al, Si, Mn^{2+} y Na.

- Al, Si, Mn y Na 2M

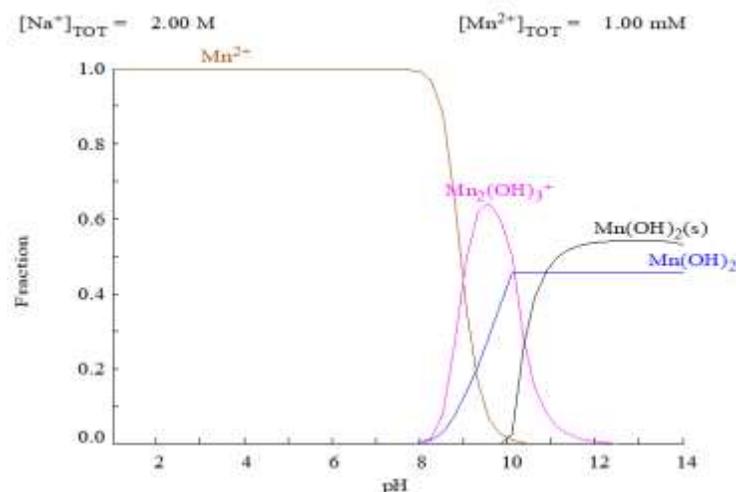


Figura 37. Diagrama de equilibrio del Aluminio, Silicio, Manganeso y Sodio 2M.

Se percata que a un pH de 0 a 9 se obtiene iones de magnesio Mn^{2+} los cuales pasan por el papel filtro. Mientras a un pH que va de 8 a 14 se obtiene hidróxido de Manganeso $Mn(OH)_2$ en estado sólido que también se quedan en el papel filtro.

En la figura 38 muestra los mismos elementos que el diagrama de equilibrio de la figura 43, pero con Mn^{3+} donde se observa que a un pH de 1 a 14 se forma óxido de manganeso $Mn_2O_3(cr)$ en estado sólido, que también se quedará en el papel filtro al momento de pasar la solución.

- Al, Si, Mn^{3+} y Na 2M.

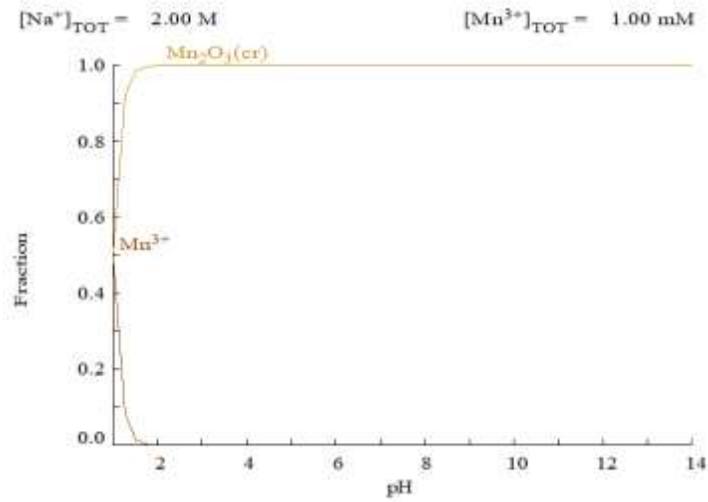


Figura 38. Diagrama de equilibrio del Aluminio, Silicio, Manganeseo 3+ y Sodio 2M.

Finalmente, en la figura 39 se muestra el diagrama de equilibrio de los elementos Al, Si, Fe y Na 2M.

- Al, Si, Fe y Na 2M

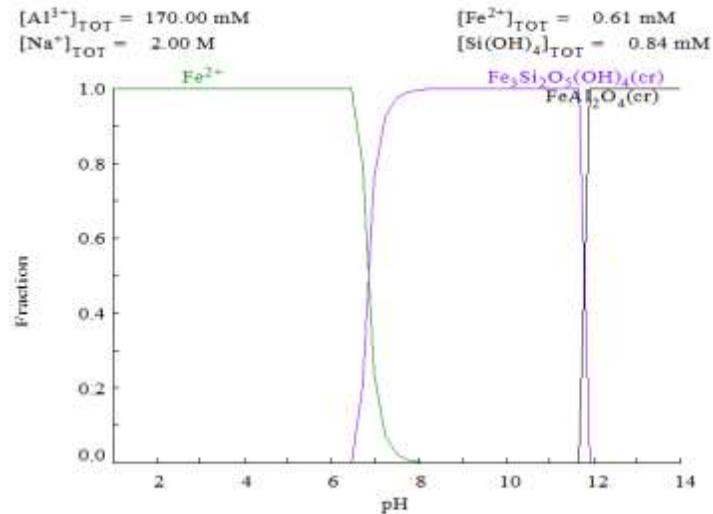


Figura 39. Diagrama de equilibrio del Aluminio, Silicio, Hierro y sodio 2M.

Se distingue que a un pH de 1 a 8 existen iones de hierro Fe^{2+} , sin embargo, a partir de un pH de 6 se forman cristales de hierro, silicio y aluminio $Fe_2Si_2O_5(OH)_4$ y $FeAl_2O_4(OH)_4$ que se quedarán en el papel filtro como impurezas.

La tabla 9 presenta todos los metales de aleación presentes en la solución precursora. Es crucial entender, desde un punto de vista termodinámico, qué elementos se encuentran en la solución y cuáles de ellos quedan retenidos en el papel filtro, considerados como impurezas.

Tabla 9. Compuestos en forma de ion o en estado sólido (cr), (s) de la solución precursora.

Elementos	Al y Na 2M		
pH	1-4	3-4	12-14
	Al^{3+}	$Al(OH)_3$ (cr)	$Al(OH)_4^-$
Elementos	Al, Si y Na 2M		
pH	2-4	10-14	12-14
	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ (cr)	$NaAlSiO_4$ (cr)	$SiO_2(OH)_2^{2+}$
Elementos	Al, Si, Mg y Na 2M		
pH	1-11	8-14	10-14
	Mg^{2+}	$(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot (Mg,Fe)_3(OH)_6$ (Clorita)	$Mg(OH)_2$ (s)
Elementos	Al, Si, Mn^{3+} y Na 2M		
pH	1-9	8-11	10-14
	Mn^{2+}	$Mn^+(OH)_3$	$Mn(OH)_2$ (s)
Elementos	Al, Si, Mn^{3+} y Na 2M		
pH	1-11		
	Mn_2O_3 (cr)		
Elementos	Al, Si, Fe y Na 2M		
pH	1-8	6-14	11-14
	Fe^{2+}	$Fe_3Si_2O_5(OH)_4$ (cr)	$FeAl_2O_4$ (cr)

9.3 Caracterización de la zeolita obtenida a partir del primer proceso experimental (adición de aluminio), caso II.

9.3.1 Difracción de rayos X (DRX) de la zeolita gismondina obtenida

El análisis de los polvos obtenidos se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento aplicado al caolín de baja calidad, empleando el método hidrotermal a una temperatura de 145 °C y un tiempo de reacción de 24 horas. Estos parámetros fueron seleccionados con base en la literatura científica. Como primer paso, se realizó la Difracción de Rayos X (DRX), cuyo difractograma se presenta en la Figura 40.

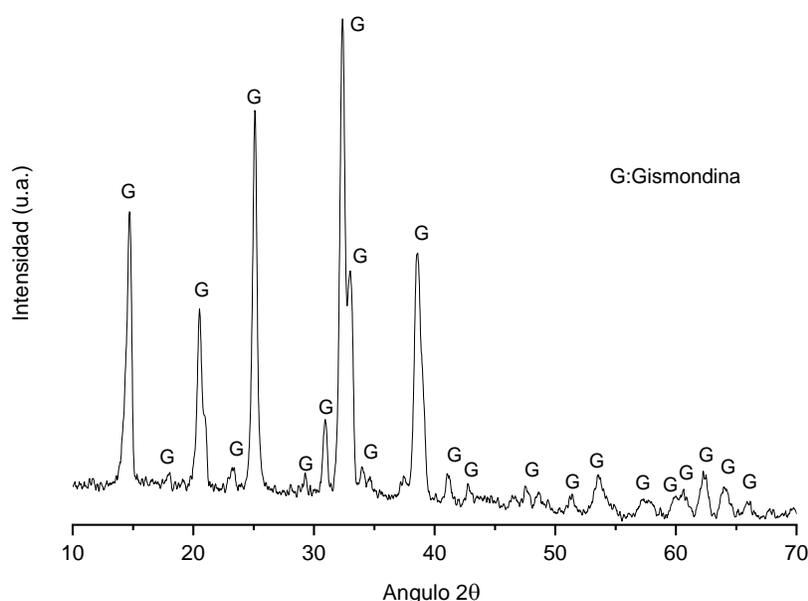


Figura 40. Identificación de la fase presente en los polvos sintetizados en un reactor hidrotermal a 145 °C durante 24 h.

La identificación de las señales de difracción indica que la muestra analizada corresponde principalmente a la fase zeolítica del grupo Gismondina (GIS), de acuerdo con el JCPDS 96-900-7799, según lo reportado por Hansen et al. (1989). Aunque podrían coexistir otras fases zeolíticas, las señales de difracción asociadas a ellas son mínimas, lo que dificulta su identificación precisa. No obstante, la Gismondina sigue siendo la fase mayoritaria en la muestra.

Las fases presentes en el caolín de baja calidad, como el cuarzo, la cristobalita, la pirofilita, la ulvoespinela y la caolinita, actuaron como fuentes de silicio y aluminio en la formación de la zeolita gismondina. No obstante, es probable que antes de alcanzar la zeolita deseada hayan coexistido

diversas fases. Entre estas se incluyen el aluminosilicato de sodio, la zeolita Na-P2, la natrolita y la analcima, las cuales son las primeras en formarse a medida que avanza el tiempo de reacción según Legorreta et al. (2024). Estas fases iniciales son comunes en los procesos de formación de zeolitas y juegan un papel crucial en la evolución hacia la fase final de gismondina.

El resultado fue comparado con el difractograma proporcionado por el software IZA Database, coincidiendo cada una de las señales de difracción. Esta comparación valida la precisión del análisis y confirma la identificación correcta de la fase final presente en la muestra.

En la tabla 10 se muestra los parámetros experimentales (tiempo, temperatura y concentración molar) para la obtención de la zeolita tipo gismondina, así como el número de JCPDS y su fórmula química obtenida del software Match.

Tabla 10. Parámetros experimentales para la formación de la zeolita gismondina como única fase en la muestra G: gismondina.

<i>Tiempo</i> <i>(horas)</i>	<i>Temperatura</i> <i>(°C)</i>	<i>NaOH</i>	<i>JCPDS</i>	<i>Formula</i>	<i>Zeolita</i>
24	145	2M	96-900-7799	Al H ₁₄ Na O _{9.25} Si ₃	<i>Gismondina</i>

9.3.2 Fluorescencia de rayos X (FRX) de la zeolita gismondina

La zeolita GIS obtenida por medio del método hidrotermal, fue analizada mediante un análisis químico por fluorescencia de rayos X. En la tabla 11 se observa la composición química elemental total de la Gismondina. De igual manera dentro las especies identificadas, el SiO₂ y Al₂O₃ destacan como las especies mayoritarias. Donde la fase mayoritaria es la sílice con 52.6% en masa, seguido de la alúmina con 22.3%, teniendo una relación Si/Al de 2.3. La tercera especie con mayor porcentaje en la muestra es el óxido de sodio (Na₂O) con un de 12.5% en masa. El valor de la pérdida por calcinación es de 11.14% lo cual es consistente con la fórmula típica de este tipo de zeolita Na₂Al₂Si₄O₁₂ · 4H₂O. Además de coexistir otras especies como TiO₂ y K₂O, las cuales se pensaría que son impurezas que no detectadas en difracción de rayos X.

Tabla 11. Composición de la zeolita Gismondina por medio de FRX.

Componente	Especies (% en masa)
SiO ₂	52.644
TiO ₂	0.298
Al ₂ O ₃	22.372
Fe ₂ O ₃	0.168
MnO	0.002
MgO	0.096
CaO	0.278
Na ₂ O	12.544
K ₂ O	0.428
P ₂ O ₅	0.032
PXC	11.14

9.3.3 Espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la zeolita gismondina

La figura 41 presenta el espectro de la gismondina. El rango de análisis va de 400 a 4500 cm^{-1} de longitud de onda.

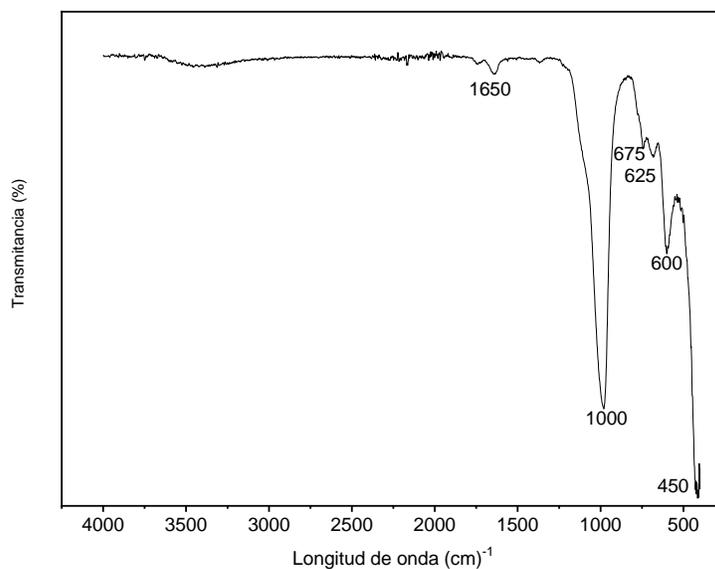


Figura 41. Espectro de la zeolita tipo Gismondina.

los picos de absorción infrarroja se concentran principalmente en 1650 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 675 cm^{-1} , 625 cm^{-1} , 600 cm^{-1} y 450 cm^{-1} . La banda que correspondiente a 1650 cm^{-1} es el pico de absorción de la vibración de las moléculas de agua (Wang et al. 2012).

(Shasha, 2018) menciona que el pico característico de absorción a 1000 se debe principalmente a la estructura del tetraedro Si-O-Si. Las bandas de absorción dentro del rango de 420-500 están relacionadas con el modo vibración de flexión T-O-T ($T=Al, Si$).

9.3.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB) de la zeolita gismondina

En la figura 42 se muestra el estudio de una imagen obtenida de un microscopio electrónico de barrido se la zeolita tipo gismondina (GIS). Del lado izquierdo de la imagen se observa una partícula de mayor tamaño cuya morfología está constituida de semi esferas unidas. La longitud de este cumulo de esferas es de aproximadamente de $247\ \mu\text{m}$.

Esta morfología esferoidal es semejante a la reportada por Albert, Cheetham, Stuart y Adams (1998), los cual muestran esferas compuestas por partículas cristalinas para la zeolita GIS-NaP, utilizando sílice, hidróxido de sodio y algunos precursores de mayor pureza como aluminato de sodio e hidróxido de aluminio, a una temperatura de reacción de 100°C durante 76 horas. Cabe recordar que en este trabajo se utilizaron precursores de baja calidad, así como desechos industriales.

Mientras en la parte superior del lado derecho de la imagen se observa un conjunto de esferas fracturadas con un tamaño aproximado de $176\ \mu\text{m}$. En el fondo del estudio de la imagen se observan diferentes partículas con un tamaño promedio de $35\ \mu\text{m}$ y otras partículas de menor tamaño que oscila entre 1 y $4\ \mu\text{m}$, de las cuales se logra apreciar su morfología y además es probable que estas se traten de otro tipo de zeolita.

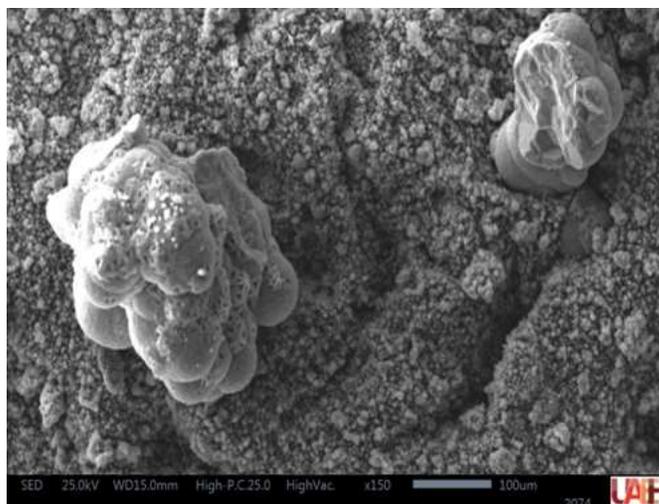


Figura 42. Imagen de MEB de los polvos obtenidos después del tratamiento hidrotérmal (x150).

Huo et al. Han reportado una morfología semejante a la obtenida en este trabajo, describiendo formas esféricas como bolas de estambre, con tamaños de entre 1.5 y 4 μm (Huo et al., 2012). Los autores emplearon como precursores aluminato de sodio, hidróxido de aluminio e hidróxido de sodio, los cuales fueron sometidos a un reactor hidrotérmal a una temperatura de 100°C durante 48 h.

La figura 43 y 44 muestra un acercamiento del estudio de la figura 42, donde se observa que los cristales son de una forma de prisma rectangular aglomerados formando partículas esferoidales. La longitud aproximada de los cristales oscila entre 20 y 25 μm , su ancho entre 3.4 y 4.6 μm , sin embargo, la longitud del grosor del cristal es mayor a la del ancho, como se observa del lado izquierdo de la parte inferior de la figura 43 (encerrada con un círculo de color negro). La forma de las partículas esferoidales se pudiera deber al movimiento que se produce durante la convección de la suspensión dentro del reactor. Cabe mencionar que encima de las partículas esferoidales se detectan partículas de menor tamaño que oscilan entre 3 y 10 μm (señaladas con flechas color negro), estas partículas presentan otro tipo de morfología, en acuerdo con lo descrito en la figura 43, es probable que se trate de otro tipo de zeolita, en acuerdo con lo que se muestra en el estudio cristalográfico.

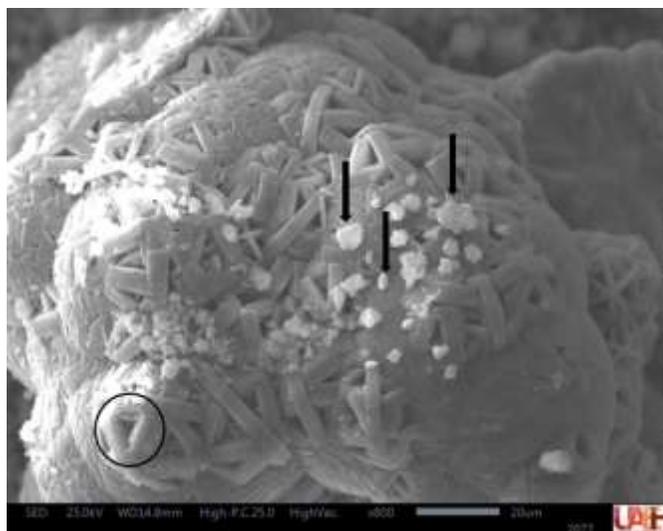


Figura 43. Imagen de MEB de los polvos obtenidos después del tratamiento hidrotérmico (x800).

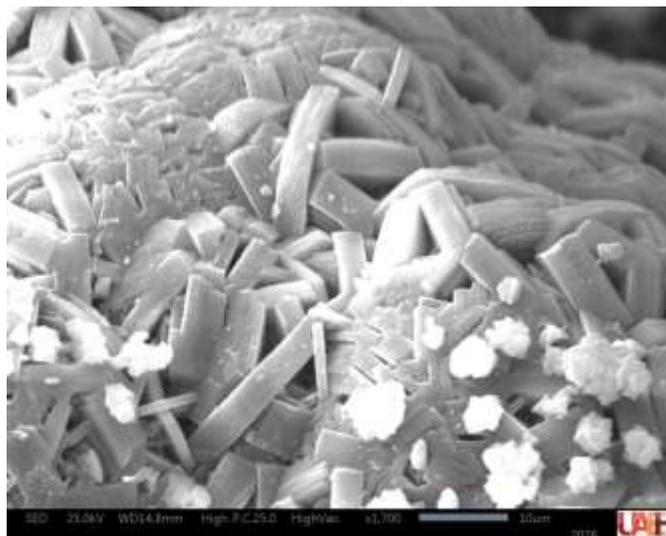


Figura 44. Imagen de MEB de los polvos obtenidos después del tratamiento hidrotérmico (x1700).

9.3.5 Análisis semicuantitativo determinado por EDS

Se presentan algunos de los resultados obtenidos por análisis semi-cuantitativo (EDS), dichos análisis se realizaron de forma puntual y por secciones, con la finalidad de obtener un aproximado del contenido de sodio (Na), silicio (Si) y aluminio (Al) para cada especie analizada.

En la figura 45 se muestra una nueva micrografía de la zeolita Gismondina obtenida por el método hidrotérmico. Así mismo se puede observar pequeñas partículas con una forma primas rectangular, las cuales están aglomeradas formando partículas esferoidales. El análisis por EDS para este caso

se realizó de manera puntual denotado por el nombre: “spectrum 18”. Donde el sodio es considerado como el catión que se encuentra contenido en los canales de la zeolita. En la figura 46 se muestra un gráfico de la cantidad promedio de los elementos Na, Si y Al obtenido del análisis, en el que se observa que el Na presenta un porcentaje en peso de 16.69%, mientras el Si tiene un 16.35%, y finalmente el Al con un 15.72%.

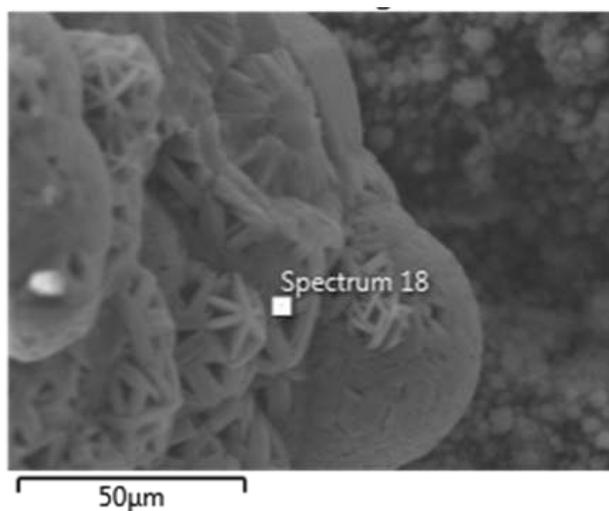


Figura 45. Análisis semicuantitativos determinados por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) realizados en una zona sobre los cristales de morfología prismática.

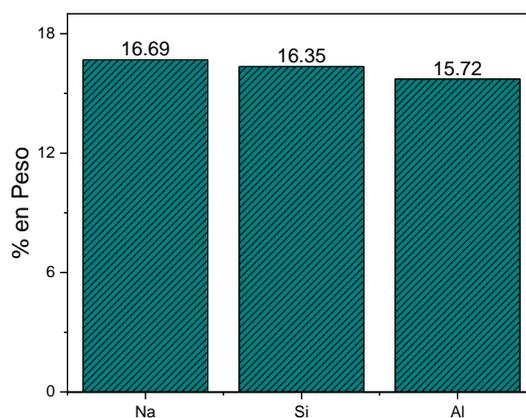


Figura 46. Gráfico de la cantidad promedio de los elementos Na, Si y Al en la muestra.

La Figura 47 presenta el porcentaje en peso de los elementos Na, Si y Al, los cuales son los componentes principales de la estructura de la zeolita Gismondina. Estos datos también pueden observarse en la Figura 46.

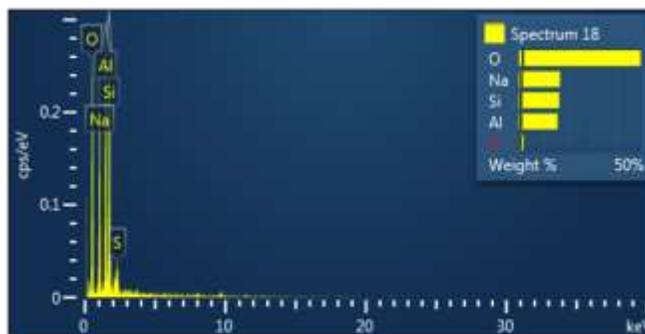


Figura 47. Microanálisis realizados a la zeolita Gismondina.

La figura 47 presenta uno de los microanálisis realizados a la zeolita, en el cual se muestran las concentraciones de los elementos que componen la zeolita sintética tipo gismondina. Es importante señalar que estos valores podrían variar si el análisis se efectuara en una zona diferente del sólido, debido a posibles heterogeneidades en su composición.

Se realizaron diversos microanálisis en diferentes áreas de la partícula mostrada en la figura 48 correspondiente al punto 22 (spectrum 22). El análisis semi-cuantitativo fue realizado de forma puntual.

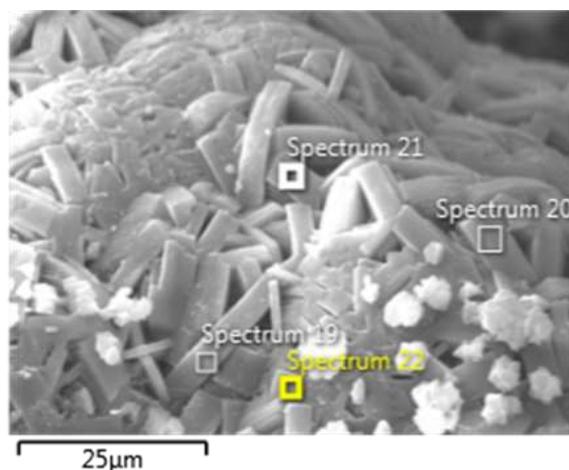


Figura 48. Análisis semicuantitativos determinados por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) realizados en cuatro zonas sobre los cristales de morfología prismática

Los resultados obtenidos muestran un porcentaje en peso de 11.25% de Na, 9.58% de Si y 9.25% de Al, como se presenta en la Figura 49. Asimismo, se observa una ligera disminución en los porcentajes en peso de estos elementos en comparación con los valores mostrados en la Figura 46, los cuales están relacionados con el análisis puntual (Spectrum 18).

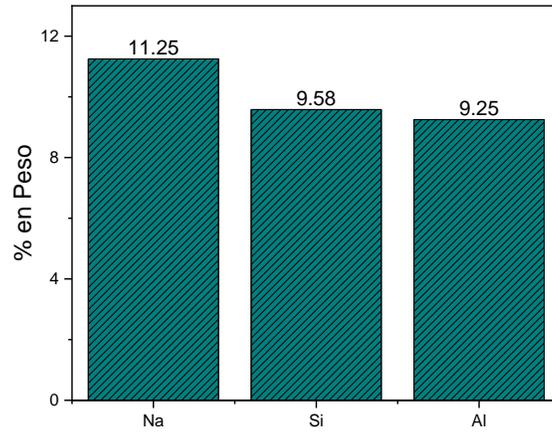


Figura 49. Gráfico de la cantidad promedio de los elementos Na, Si y Al en la muestra.

9.4 Caracterización de la zeolita cancrinita obtenida a partir del segundo proceso experimental (sin aluminio), caso III.

En este segundo proceso experimental se analizó la transformación del caolín a la zeolita tipo cancrinita, junto con fases secundarias. A continuación, se dará una breve descripción del proceso de síntesis. En recipientes de teflón de politetrafluoroetileno se adiciono 1 gramo caolín, 30 ml de solución precursora de NaOH. La reacción hidrotermal fue realizada a los tiempos de 0, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 horas, a una temperatura constante de reacción de 140 °C. Una vez finalizado el proceso hidrotermal, los reactores se enfriaron con agua fría con el fin de detener la reacción. Los polvos obtenidos se recuperaron por medio de filtración, se lavaron con agua destilada y se secaron en un horno a 60 °C durante 24 horas. Finalmente, las muestras obtenidas se molieron manualmente en un mortero de ágata y se guardaron en pequeñas bolsas de plástico.

Se describen los análisis de caracterización del producto obtenido, mediante el segundo proceso experimental.

9.4.1 Estudio cristalográfico del proceso de transformación del caolín de baja calidad la zeolita cancrinita, (DRX).

9.4.1.1 Difracción de rayos X (DRX) de los sólidos sintetizados

En la figura 50 se observan los difractogramas obtenidos a diferentes tiempos de reacción hidrotermal, a una concentración de NaOH 3 M y temperatura constante. Al identificar las señales de difracción se aprecia la formación de distintas fases cristalinas como; la zeolita Na-P2, sodalita, cancrinita, analcima, entre otras, al igual que el cambio de intensidad de las fases cristalinas formadas respecto al incremento del tiempo de reacción.

Las diferentes fases cristalinas se obtienen conforme el tiempo de reacción aumenta. A continuación, se analiza el tiempo en el cual las fases cristalinas se transforman.

En el apartado 9.1.1. se mostró las fases iniciales existentes del caolín: cristobalita, cuarzo, caolinita, pirofilita y ulvoespinela además de sus fichas JCPDS. Se demuestra que estas fases cristalinas, experimentan una modificación en su estructura al incrementar el tiempo de reacción. Las fases iniciales tienden a disolverse proporcionando a la solución silicio y aluminio para la formación de diversas estructuras cristalinas presentados a 1, 2, 4, 6, 8 y 10 horas de reacción

hidrotermal. Estas fases encontradas son similares a lo reportado por García et al. 2018, a otras condiciones de estudio.

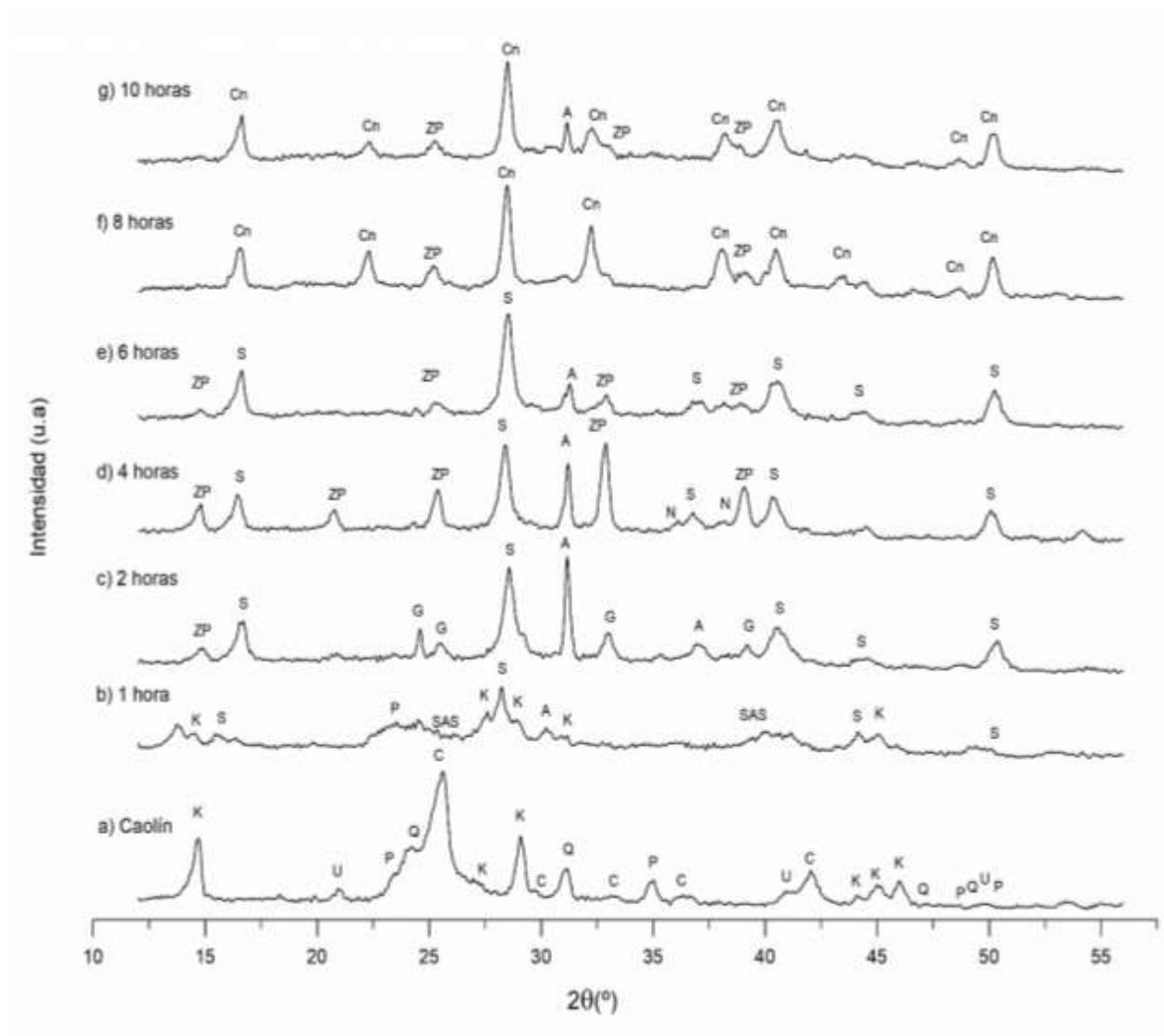


Figura 50. Difractograma de los sólidos sintetizados a diferentes condiciones experimentales (tiempo de reacción). K: caolinita, P: pirofilita, C: cristobalita, Q: cuarzo, U: ulvoespinela, SAS: aluminosilicato de sodio, ZP: zeolita Na-P2, G: gismondina S: sodalita N: natrolita, A: analcima, Cn: cancrinita.

9.4.1.2 Influencia del tiempo de reacción en la formación de las fases zeolíticas

- Tiempo de reacción de 0 a 1 hora.

La caolinita, cuarzo y cristobalita que se encuentran en el caolín son las fases de partida figura 50 inciso a). Estas fases son la fuente de Si y Al para formar las diversas fases zeolíticas. La figura 50

inciso b) corresponde al polvo después de una hora de reacción, observando que el cuarzo y la cristobalita se disuelven parcialmente, mientras la caolinita comienza a disolverse progresivamente. Se distingue además la formación de nuevas fases cristalinas como: sodalita con señales de difracción a 2θ de 16.27° , 28.35° , 40.50° , 44° y 50.23° ; la analcima, a 30.30° ; y el aluminosilicato de sodio, cuyas señales se ubican a 24.27° y 40.15° (correspondientes a los JCPDS 969003325, 969004014 y 961010954, respectivamente).

- Tiempo de reacción de 2 horas.

En la figura 50 inciso c) no se observa la presencia de caolinita, pirofilita ni del aluminosilicato de sodio, lo que sugiere que estas fases se han disuelto y han proporcionado al sistema aluminio, silicio y sodio para la formación de nuevas fases, como la zeolita Na-P2 (JCPDS 969007799) y la gismondina (JCPDS 969012417), cuyos picos de difracción se ubican a 2θ de 14.40° y 24.60° , 25.60° , 33.10° y 39.30° respectivamente. Por otro lado, las fases de sodalita y analcima muestran un incremento en la intensidad de los picos a 2θ de 16.40° , 28.60° , 37.15° , 40.80° , 44.30° y 50.60° , mientras que la analcima presenta señales adicionales a 31.20° y 37.00° . Estos resultados concuerdan con lo reportado por García et al. (2018), quienes señalan que, a una concentración de NaOH de 5 M, las fases correspondientes a la sodalita y la zeolita Na-P2 son las primeras en formarse, mientras en el presente trabajo de investigación estas dos últimas fases se forman a una concentración NaOH 3 M.

- Tiempo de reacción de 4 horas.

La figura 50 inciso d) muestra que, a un tiempo de 4 horas de reacción, las fases formadas son: Zeolita Na-P2, sodalita, analcima y natrolita (JCPDS 969005058), ésta última es casi inapreciable a 2θ de 36.00° y 38.00° . Comparando las 2 y 4 horas de reacción, se distingue la disminución de la fase analcima, mientras ocurre el incremento cristalino de las fases sodalita y zeolita Na-P2, cuyas señales de difracción están ubicadas a valores 2θ de 28.29° y 32.81° (picos de mayor intensidad). Además, bajo estas condiciones experimentales la zeolita gismondina se disolvió parcialmente.

- Tiempo de reacción de 6 horas.

En la figura 50 inciso e), se identifican las fases cristalinas formadas a un tiempo de 6 horas de reacción. Dichas fases son: zeolita Na-P2, analcima y sodalita, siendo esta última la fase

mayoritaria, se detecta otro pico referido a esta fase a 2θ 44.04° . Los picos ubicados a 2θ 14.89° , 25.36° , 32.99° y 38.98° pertenecientes a la zeolita Na-P2 empiezan a disminuir, lo equivalente ocurre con el pico ubicado a 31.36° propio de la analcima, mientras que la natrolita se disolvió completamente. La zeolita Na-P2, la sodalita y la analcima se comportan como fases metaestables, permaneciendo como minerales consolidados en estas condiciones experimentales.

- Tiempo de reacción de 8 horas.

El estudio realizado a 8 horas de reacción hidrotérmal (figura 50 inciso f) revela la formación de dos fases: cancrinita y zeolita Na-P2. Según las señales de difracción, la cancrinita (JCPDS 969004242) se presenta como la nueva y predominante fase con señales de difracción ubicados a valores 2θ de 16.68° , 28.43° , 32.31° , 38.02° , 40.49° y 50.20° . Mientras que la intensidad de los picos correspondientes a la zeolita Na-P2 son: 25.36° y 39.17° .

Bajo estas condiciones, la fase analcima se volvió inestable y se disolvió parcialmente, mientras las intensidades de los picos correspondiente a la zeolita Na-P2 empiezan a disminuir con respecto a las 6 horas de reacción, tal es el caso que los picos ubicados a 2θ de 14.89° , 32.99° ya están presentes, se pensaría que al aumentar el tiempo de reacción la cancrinita sea la fase predominante en la muestra. Por otro lado la disolución de la analcima y disminución de la zeolita Na-P2, proporcionaron al sistema acuoso Si y Al, favoreciendo la cristalización de cancrinita (García et al. 2018) por consecuencia la cancrinita se convirtió en la fase mayoritaria en estas condiciones experimentales.

- Tiempo de reacción de 10 horas.

A este tiempo de reacción, la intensidad de los picos de la zeolita Na-P2 aumentó, llegando a presentar una nueva señal a 2θ de 33.20° . Además, la fase analcima reapareció con una señal leve a 2θ de 31.20° , tal como se observa en la figura 50 inciso g). En contraste, la intensidad de los picos de la cancrinita comenzó a disminuir, lo que sugiere que esta fase empieza a disolverse liberando silicio y aluminio al sistema, favoreciendo el crecimiento de la zeolita Na-P2 y la analcima. Estos resultados indican que el tiempo óptimo para obtener cancrinita como fase predominante en estas condiciones experimentales (NaOH 3 M) es de 8 horas de reacción hidrotérmal.

Es evidente que los parámetros experimentales como el tiempo, temperatura de reacción y concentración de NaOH tienen una gran influencia en las fases zeolíticas a obtener. Asimismo, solo es necesario alterar uno de estos parámetros experimentales para obtener diversas fases. En este trabajo de investigación, el tiempo de reacción fue el parámetro experimental que se modificó.

En la tabla 12 se muestran los porcentajes de las diferentes fases cristalinas obtenidas, dichos porcentajes varían al aumentar el tiempo de reacción; 2, 4, 6, 8 y 10 horas.

Tabla 12. Fases zeolíticas formadas de acuerdo a los resultados de DRX, representadas en valores porcentuales: ZP: zeolita Na-P2; S: sodalita, G: gismondina, A: analcima, N: natrolita, Cn: cancrinita.

Tiempo	ZP (%)	S (%)	G (%)	A (%)	N (%)	Cn (%)
(horas)	$Al_{14}H_{14}Na_{9.25}Si_3$	$Al_3ClNa_4O_{12}Si_3$	$Al_2CaH_{8.606}O_{12.303}Si_2$	$Al_{1.806}H_4Na_{1.71}O_{14}Si_{4.194}$	$Al_2H_4Na_2O_{12}Si_3$	$Al_3Na_4O_{14.35}Si_3$
2	5.5	18.3	25.1	50.8	-	-
4	23.9	24.8	-	31.7	19.6	-
6	25.7	54.2	-	20.1	-	-
8	31.3	-	-	-	-	68.7
10	27.4	-	-	44.3	-	28.3

A un tiempo de 2 horas, la fase mayoritaria es la analcima con un 50.8%, seguida por la gismondina, sodalita y zeolita en menor proporción. A las 4 horas, la analcima continúa predominando con un 31.7%, aunque muestra una ligera disminución. Con 6 horas de reacción, la fase dominante cambia a la sodalita, alcanzando un 54.2%. Posteriormente, a las 8 horas, la cancrinita se convierte en la fase principal, con un 68.7%. Finalmente, a 10 horas, la analcima vuelve a predominar con un 44.3%, mientras que la cancrinita presenta una reducción en su proporción.

Asimismo, las fórmulas químicas de cada fase fueron obtenidas mediante el software Match. Cabe destacar que la concentración molar de NaOH (3 M) y la temperatura (140 °C) se mantuvieron constantes a lo largo de los experimentos.

En la tabla 13 se muestra la composición de la materia prima y los principales parámetros experimentales.

Tabla 13. Condiciones experimentales empeladas para la obtención de la Cancrinita y fases secundarias.

<i>Composición de la materia prima</i>	<i>[NaOH] (M)</i>	<i>H₂O + NaOH (ml)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo de reacción (horas)</i>	<i>Fases cristalinas formadas</i>	<i>Cantidad de % en la muestra (Match).</i>
9NaOH; 1.5SiO ₂ ; 0.25Al ₂ O ₃ ; 220H ₂ O	3	30	140	4	ZP, Q, S, A, Ph	12.8, 10.73, 19.3, 24.9, 28.5
9NaOH; 1.5SiO ₂ ; 0.25Al ₂ O ₃ ; 220H ₂ O	3	30	140	6	Q, A, ZP, S	8.8, 18.6, 21.9, 50.7
9NaOH; 1.5SiO ₂ ; 0.25Al ₂ O ₃ ; 220H ₂ O	3	30	140	8	ZP, A, Cn	21.1, 21.2, 57.7

El tiempo, la temperatura de reacción del proceso hidrotermal y la concentración de los precursores (expresada en mililitros de la solución precursora) se detallan en la tabla 13 para los tiempos de 4, 6 y 8 horas. A las 4 y 6 horas, se observa la presencia de la fase sodalita, mientras que a las 8 horas predomina la cancrinita. Esta transición se debe a que ambas fases pertenecen al mismo grupo estructural y se forman bajo condiciones similares; sin embargo, la cancrinita suele desarrollarse como una fase de transformación de la sodalita cuando el tiempo de reacción es más prolongado.

Una vez analizada y discutida la influencia del tiempo de reacción en la aparición de las fases zeolíticas, ahora se describe de manera global el estudio de las transiciones de dichas fases en el tiempo estudiado. El comportamiento reactivo del sistema Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O en un rango de 10 horas, a condiciones isotérmicas y con concentraciones de alta alcalinidad en la solución hidrotermal, da evidencia de dos tipos de transiciones de fases: a) se encuentra la transición de fases polimórficas sodalita » cancrinita, y b) la transición gismondina » analcima, se muestra a partir de dos estructuras gismondina (G) (i.e., gismondina y Na-P2) y la analcima con un comportamiento metaestable (Maldonado et al. 2013). El primer caso representa la transición más claramente observable debido a que la sodalita es estable entre 1 y 6 horas, transitando a cancrinita a partir de las 8 horas, sin que ambas coexistan en ninguno de los difractogramas. Ambas fases tienen una relación Si/Al igual a 1 y el término polimórfico es asumible cuando la fórmula ideal básica anhidra corresponde a Na₈Al₆Si₆O₂₄(OH)₂, es decir, un compuesto hidroxilado, las posiciones aniónicas «extraframework» son ocupadas por grupos OH⁻ y con Na⁺ en todas sus posiciones catiónicas o en clústeres con moléculas de H₂O, en su caso. La sodalita está reportada normalmente como fase cúbica $P\bar{4}3n$ (Hassan et al. 2004) y la cancrinita cristaliza en el grupo hexagonal P6₃ (Fechtelkord et al. 2001). En el segundo tipo de transición, la analcima (grupo

triclínico P1, pseudocúbico con $a \approx 13,7 \text{ \AA}$, también reportado en grupos cúbicos, tetragonales u ortorrómbicos (Mazzi, Galli 1978)) aparece en coexistencia, en todos los tiempos de reacción, con una o dos estructuras topológicamente asociadas al armazón G o, dicho de otra manera, al grupo de la gismondina que cristalizan en el sistema tetragonal o de celda unidad pseudotetragonal, con grupo aristotipo P_{41}/amd . La analcima normalmente se reporta con la fórmula química variable $Na_{16-x}(H_2O)_{16+x}[Al_{16-x}Si_{32+x}O_{96}]$, con Si entre 28,6 y 36,3 y $12 < Na < 17$, y en nuestros difractogramas disminuye su proporción cuando la de la zeolita G, Na-P2 ($Na_xAl_xSi_{16-x}O_{32} \cdot yH_2O$ con $3 < x < 8$) aumenta, denotando así un comportamiento de transición de fase fuera de equilibrio (i.e. comportamiento dominado probablemente por factores cinéticos o de variación de alcalinidad en la solución hidrotermal). Asimismo, la gismondina (zeolita con topología G, con fórmula ideal sódica $Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot 4H_2O$) está representada solo en el difractograma de 2 horas de reacción, estabilizándose la fase Na-P2 en los demás difractogramas. El aporte de SiO_2 disuelto en la solución hidrotermal a partir de la disolución del cuarzo y la cristobalita promueve la formación de Na-P2 o zeolita G con una mayor relación Si/Al que la de la gismondina.

De esta manera, dividimos el comportamiento reactivo de la solución hidrotermal de alta alcalinidad en dos sectores: el primero es aquel que evoluciona a partir de una relación $Si/Al = 1$, mostrando una transición polimórfica (sodalita » cancrinita); y el segundo está gobernado por una relación $1,4 < Si/Al < 3$ en el que la coexistencia entre Na-P2 y analcima no está en equilibrio, y la primera es producto del aporte de Si en solución que inestabiliza la gismondina originalmente cristalizada.

Por otro lado, las trazas de aluminosilicato de sodio (SAS) son un subproducto de la reacción entre la caolinita y el NaOH, en los primeros estados de la evolución reactiva que, normalmente, viene acompañado con una porción amorfa de esa misma composición. Es, probablemente, un precursor de la gismondina y la analcima. La natrolita ($NaAl_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$) aparece como fase metaestable enriquecida en Si con un papel residual en la estabilización de Na-P2. En la siguiente sección, se realizará un análisis en función del Na, Si y Al detectados en solución, durante el tiempo estudiado.

9.4.2 Análisis químico por espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP) del Na, Si y Al, contenidos en las soluciones a los tiempos de reacción estudiados.

Se realizó el análisis mediante ICP de las soluciones de todas las muestras sometidas a distintos tiempos de reacción. Se cuantificaron los elementos mayoritarios: Na, Si y Al, que conforman la estructura de las fases zeolíticas obtenidas. El objetivo principal fue medir la concentración de estos elementos presentes en las soluciones, para corroborar la formación de las diferentes fases zeolíticas a lo largo de todo el proceso.

El análisis de la concentración de los iones sodio en la solución, revela una tendencia descendente a medida que transcurre el tiempo de reacción hidrotermal, como se aprecia en la figura 51. Este comportamiento descendente es superior a un tiempo de una hora, lo cual se debe al consumo de iones sodio pasando de la solución al sólido y contribuyendo a la formación de nuevas fases zeolíticas, así como de los silicoaluminatos de sodio. Se observa que, en el intervalo de 1 hora hasta 6 horas de reacción, la concentración de sodio no presenta cambios significativos.

Sin embargo, a las 8 horas de reacción, se observa un ligero aumento en la concentración de iones sodio en la solución. Este incremento se atribuye a la disolución parcial de fases obtenidas a las 6 horas, tales como la analcima y la zeolita Na-P2 resultados acordes al estudio cristalográfico. Estos resultados, proporcionan una perspectiva más clara sobre la evolución de las fases zeolíticas y su relación con la concentración de sodio a lo largo del proceso de reacción hidrotermal. Finalmente, a las 10 horas de reacción, se observa una disminución de la concentración de iones sodio, lo cual se atribuye a la formación de la analcima y a una disminución de la fase de la cancrinita.

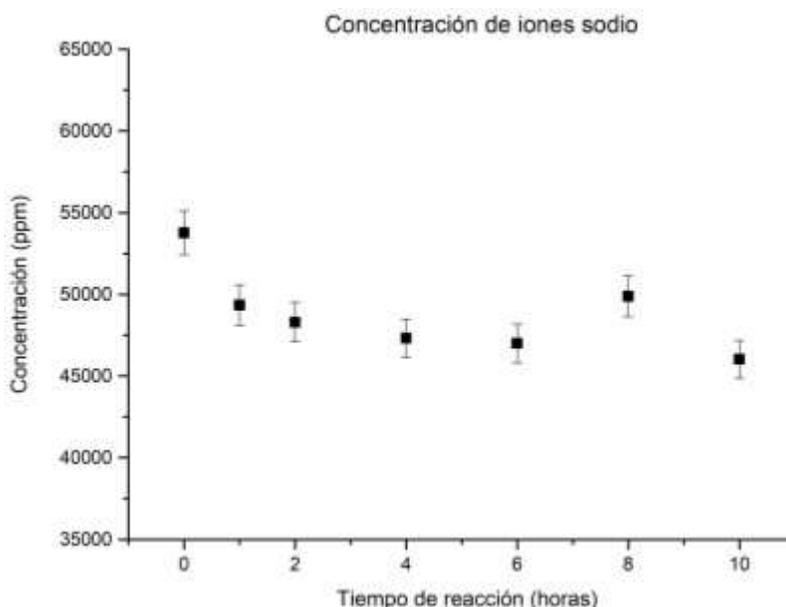


Figura 51. Comportamiento de los iones Sodio en la solución.

En relación a la concentración de los iones silicio en la solución, se ha observado un comportamiento ascendente hasta alcanzar las 6 horas de reacción, como se puede apreciar en la figura 52. Esta tendencia indica una disolución gradual tanto de la sílice presente inicialmente en el caolín, como de las zeolitas que se forman y posteriormente se disuelven. Esto permite mantener un suministro constante de iones silicio en la solución durante todo el proceso, favoreciendo la formación continua de nuevos cristales de zeolita.

No obstante, a las 8 horas, la concentración de iones silicio disminuye, lo que podría ser resultado de que, en ese tiempo la cancrinita se convierte en la fase mayoritaria, consumiendo silicio en el proceso. Este cambio de concentración sugiere que se requiere una mayor cantidad de silicio para la formación de la zeolita tipo cancrinita. Estos resultados proporcionan una valiosa comprensión de cómo la concentración de iones silicio se relaciona con la formación de diferentes fases zeolíticas durante el proceso de reacción hidrotermal. A las 10 horas la concentración de iones silicio permanece sin alteración significativa con respecto a las 8 horas.

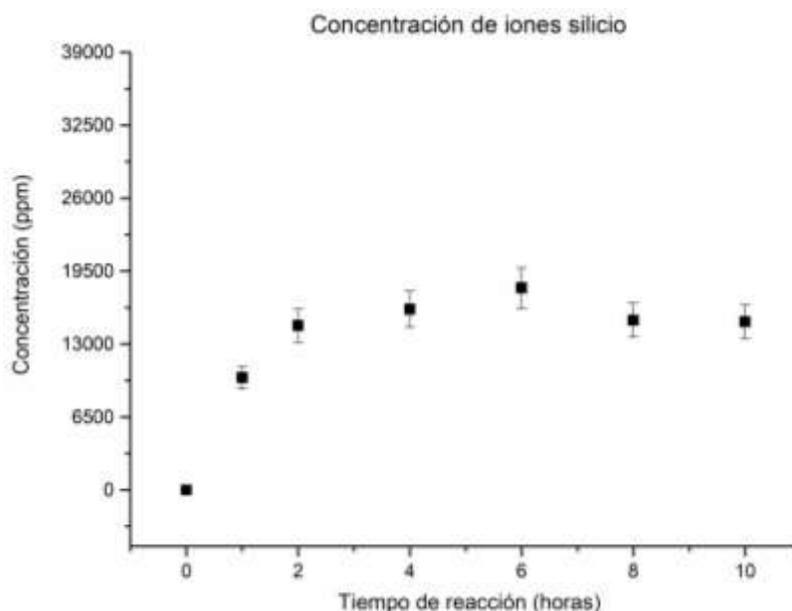


Figura 52. Comportamiento de los iones Silicio en la solución.

En relación a la concentración de los iones aluminio en la solución, se observa una disolución importante a una hora de reacción, lo que sugiere la disolución del aluminio contenido en el caolín. A partir de este punto y hasta las 4 horas de reacción, la concentración muestra una tendencia descendente, como se aprecia en la figura 53. Este comportamiento indica un consumo de iones aluminio para contribuir a la formación de las fases zeolíticas.

A las 6 horas de reacción, la concentración de los iones aluminio aumenta, este comportamiento se asume a que algunas fases como la analcima, natrolita y zeolita Na-P2 comienzan a disolverse, liberando iones aluminio a la solución. Sin embargo, a las 8 horas, la concentración vuelve a descender, debido a que la cancrinita se convierte en la fase mayoritaria, lo que implica que los iones de aluminio contribuyeron a formar las nuevas fases cristalinas, favoreciendo la cristalización de la cancrinita, en coherencia con el estudio cristalográfico que se aprecia en la figura 50 inciso f). La concentración de iones aluminio de 8 a 10 horas no tiene cambios significativos, comportamiento similar al de los iones silicio.

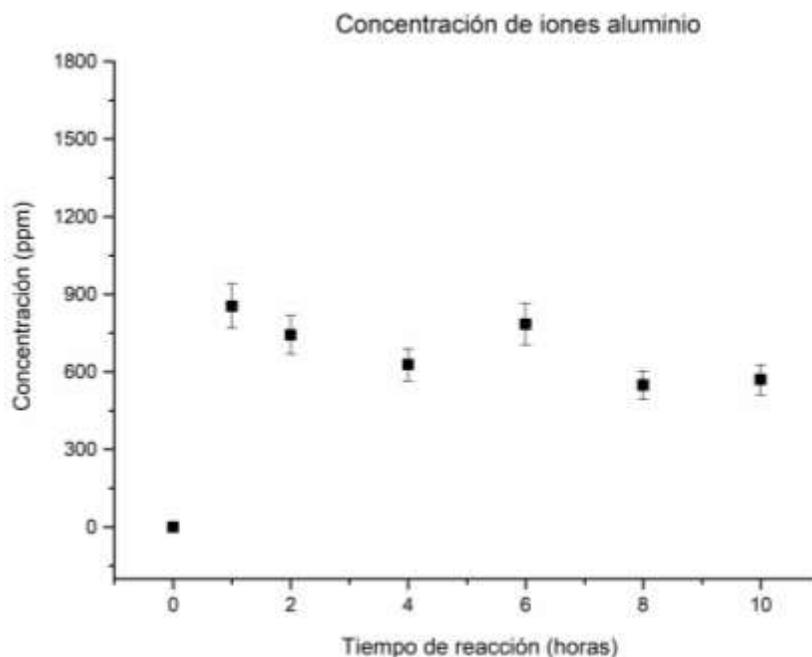


Figura 53. Comportamiento de los iones Aluminio en la solución.

9.4.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB) de la cancrinita

Mediante la aplicación de microscopía electrónica de barrido (MEB), se analizó la morfología del sólido obtenido tras 8 horas de reacción a una temperatura de 140 °C (Figura 54). Se observó una tendencia a la aglomeración de las partículas, formando estructuras de mayor tamaño, con una longitud aproximada de 37.5 μm . Además, las partículas exhibieron una configuración hexagonal, característica de la estructura cristalina de la zeolita tipo cancrinita, en concordancia con lo reportado por Deng et al. (2006) y Ocanto et al. (2009).

No obstante, existen diferencias metodológicas con estos estudios previos. Deng et al. emplearon precursores sintéticos, como silicato de sodio, junto con una concentración de aluminato de 0.5 M y altas concentraciones de NaOH (1-16 M). Por otro lado, Ocanto et al. utilizaron zeolita X como semilla, carbonato de sodio y tiempos de reacción prolongados, que oscilaron entre 72 y 336 horas.

En contraste, en el presente estudio, la cancrinita se obtuvo como fase mayoritaria sin necesidad de recurrir a precursores de alta pureza, zeolitas sintéticas como semilla, altas concentraciones de NaOH o tiempos de reacción excesivamente largos, lo que representa una alternativa más económica y eficiente para la síntesis de esta zeolita.

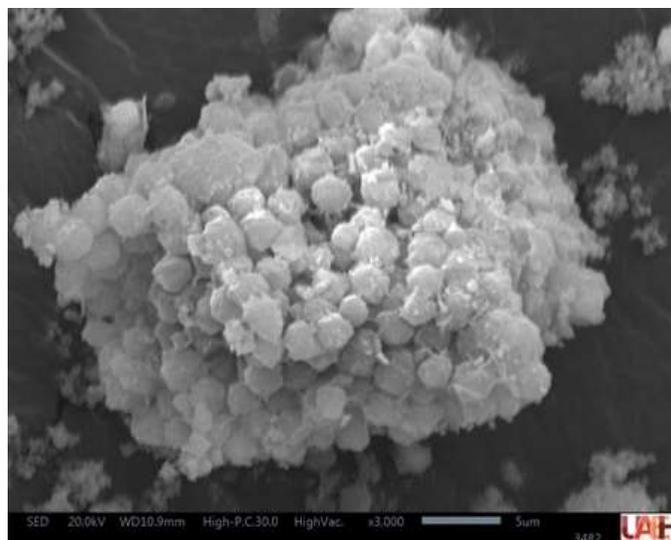


Figura 54. Micrografía de la zeolita tipo Cancrinita a 8h de reacción hidrotérmica a 3M con NaOH (x3000).

9.4.4 Análisis semicuantitativo determinado por EDS

Al igual que en el análisis de la gismondina, la figura 55 muestra una micrografía detallada de la zeolita Cancrinita obtenida mediante un estudio cinético hidrotérmico. En esta imagen, se puede observar que las partículas presentan una distintiva morfología hexagonal. Estas partículas hexagonales están unidas entre sí, formando agregados más grandes. La formación de estas estructuras de mayor tamaño es indicativa de la efectividad del método empleado.

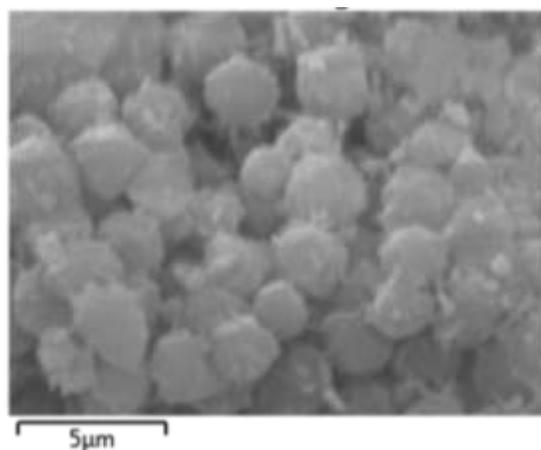


Figura 55. Análisis semicuantitativos determinados por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) realizados en una zona sobre los cristales de morfología hexagonal.

El análisis semi-cuantitativo se realizó mediante mapeo para obtener un porcentaje aproximado en peso de sodio (Na), silicio (Si) y aluminio (Al). La figura 56 presenta un gráfico que muestra la

cantidad promedio de estos cationes, con resultados de 7.67% para sodio, 22.23% para silicio y 16.28% para el aluminio.

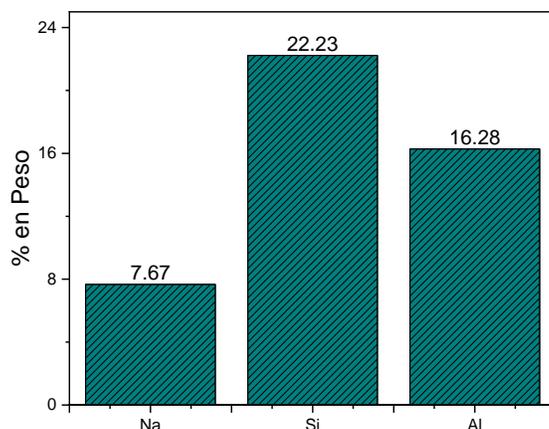


Figura 56. Gráfico de la cantidad promedio de los elementos Na, Si y Al en la muestra

En las figuras 57a, 57b y 57c se enseñan mapeos correspondientes al sodio, silicio y aluminio respectivamente, donde se observa la distribución de los cationes Na, Si y Al en la partícula correspondiente a la micrografía. Dicha distribución en ambos casos es homogénea, sin embargo, la distribución del silicio y del aluminio es más intensa a comparación del sodio, esto se debe a la relación Si/Al del caolín utilizado.

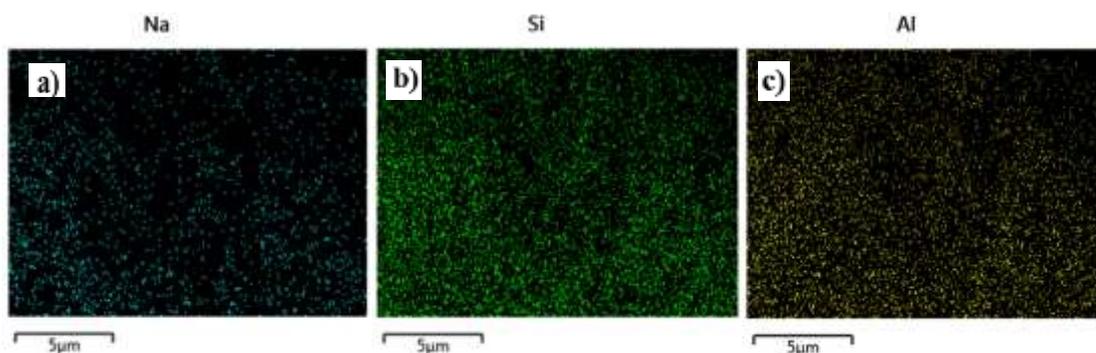


Figura 57. Mapeo por MEB para la identificación de los elementos principales: a) sodio, b) silicio y c) aluminio.

Para determinar el tamaño aproximado de las partículas presentes en la micrografía obtenida a través del análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB), se realizó un análisis de tamaños de dichas partículas, contabilizando todas aquellas partículas claramente definidas en la figura previa. En la figura 58 se observa la distribución de tamaños de las partículas, las cuales tienen un

rango de 1.7 a 3.57 μm , mientras que la distribución promedio del tamaño de las partículas es de 2.8 μm .

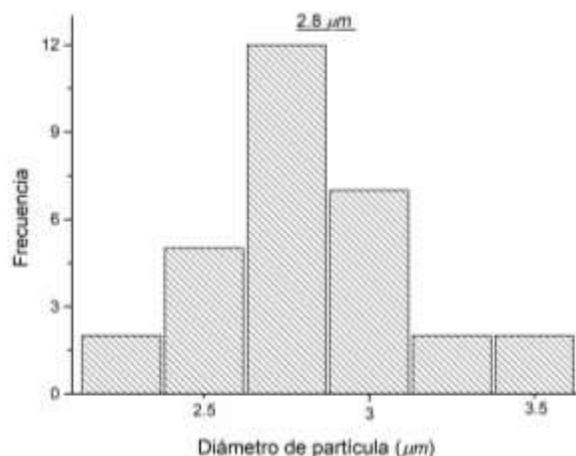


Figura 58. Histograma de tamaño de partícula de la Cancrinita graficada a partir de la imagen MEB.

9.4.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de la cancrinita

En la figura 59 se representa el espectro infrarrojo de la muestra obtenida a un tiempo de 8 horas de reacción hidrotermal, donde se obtienen las fases: zeolita Na-P2 y cancrinita, esta última como fase mayoritaria. La banda a 3500 cm^{-1} se produce por la absorción de las moléculas de agua O-H. Este resultado concuerda con lo mostrado en la literatura, donde se menciona que las bandas entre 3600 y 3400 cm^{-1} corresponden a grupos de O-H, típicamente relacionadas a estructuras zeolíticas (García et al. 2018). Mientras las bandas a 1616 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento de los grupos O-H, debido al agua intersticial, la cual da lugar a las bandas de deformación (García et al. 2018) y (Karge et al 2001)).

Las bandas localizadas a 1083 cm^{-1} y 950 cm^{-1} se refieren a los modos de vibración de estiramiento asimétrico O-Al, asociada a la presencia de cancrinita. De acuerdo a Ríos et al. 2013, con la desaparición de la caolinita, aparecieron en los espectros bandas correspondientes a zeolitas, incluyendo el estiramiento asimétrico O-Al localizado en la región de 1250-950 cm^{-1} asociada a la presencia de cancrinita, estos resultados son acordes a lo publicado por Linares y Brikgi, 2006.

Las bandas a 700 cm^{-1} , 616 cm^{-1} y 583 cm^{-1} son características de la presencia de la cancrinita, resultados que concuerdan con lo publicado por Linares y Brikgi, 2006. Finalmente, la banda a 420

cm^{-1} está relacionada con las vibraciones tetraédricas internas de los enlaces Si-O y Al-O que de acuerdo a Karge et al 2001, Ríos et al. 2009 y García et al. 2018 y Rios et al. 2013 se trata de cancrinita y posiblemente de sodalita. En conclusión, la región 800-400 cm^{-1} puede considerarse como la región de huella dactilar de las zeolitas tipo cancrinita y sodalita tal y como lo han sugerido en estudios anteriores (Ríos et al. 2013).

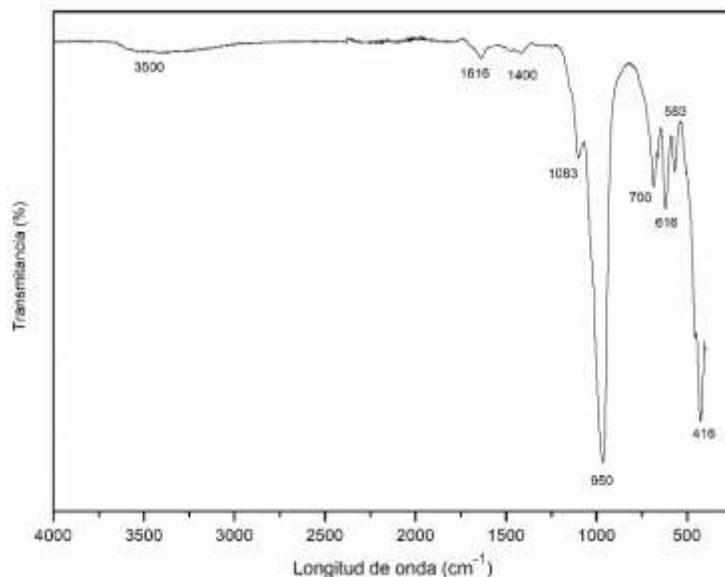


Figura 59. Espectro de la zeolita tipo cancrinita.

La tabla 14 muestra a qué tipo de enlace pertenece cada una de las bandas mostradas en el espectro de la zeolita tipo cancrinita, de acuerdo a diversos autores.

Tabla 14. Tipos de enlace por cada banda en el espectro de la Cancrinita.

<i>Bandas (cm^{-1})</i>	<i>Enlace</i>	<i>Autor</i>
420	Si-O, Al-O (Can y Sod)	Karge 2001, Ríos 2013
750, 616, 583	Al-O (Cancrinita)	Linares y Briki 2006.
1083, 950	Al-O (Cancrinita)	Rios 2013
3500, 1616, 1400	O-H	García 2018, Karge 2001

El análisis espectroscópico de la cancrinita permite identificar las vibraciones características de los enlaces presentes en su estructura cristalina. En este caso, las bandas se han atribuido a enlaces Si-O, Al-O y O-H, lo que es consistente con la composición típica de las zeolitas aluminosilicatos.

Bandas en la región baja (420 cm^{-1}): Se asignan a vibraciones de los enlaces Si-O y Al-O presentes tanto en la cancrinita como en la sodalita, según Karge (2001) y Ríos (2013). Esto sugiere que estas fases pueden coexistir en la muestra, lo que es relevante para la caracterización del material y su posible aplicación.

Bandas intermedias (750 , 616 y 583 cm^{-1}): Linares y Briki (2006) atribuyen estas señales específicamente a los enlaces Al-O en la cancrinita. La presencia de varias bandas en esta región indica posibles distorsiones en la estructura tetraédrica del aluminio dentro de la red cristalina.

Bandas en la región alta (1083 y 950 cm^{-1}): Ríos (2013) también asocia estas bandas a enlaces Al-O en la cancrinita. La banda en 1083 cm^{-1} es característica de las vibraciones asimétricas de los tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$, mientras que la de 950 cm^{-1} podría estar relacionada con defectos estructurales o desorden en la red.

Bandas en la región del agua (3500 , 1616 y 1400 cm^{-1}): Según García (2018) y Karge (2001), estas bandas corresponden a vibraciones de los grupos O-H, indicando la presencia de moléculas de agua adsorbidas en la estructura. Esto es común en zeolitas, ya que su porosidad permite la retención de agua en su red cristalina.

9.4.6 Análisis de distribución de tamaño de partícula (DTP) de la cancrinita

En la Figura 60 se observa el tamaño máximo de partícula detectado en la zeolita tipo Cancrinita, el cual es de aproximadamente $5\text{ }\mu\text{m}$.

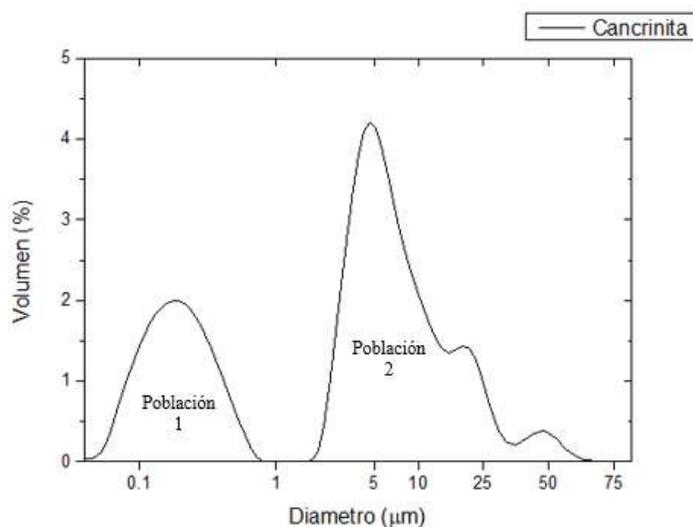


Figura 60. Análisis de tamaño de partícula de la zeolita Cancrinita.

El análisis de distribución de tamaños revela la presencia de dos poblaciones principales. La primera corresponde a partículas con un tamaño que varía entre 0 y 0.9 μm , mientras que la segunda, que es la población dominante, presenta un rango de tamaños que oscila entre 1.6 y 70 μm . Se infiere que las partículas con tamaños comprendidos entre 5 y 70 μm corresponden a aglomerados formados por la adhesión de partículas más pequeñas, lo cual es consistente con la morfología observada en la Figura 54, en la cual se observan esas dos poblaciones de partículas. En efecto, la síntesis hidrotérmal genera este tipo de morfologías.

9.5 Zeolita cancrinita como única fase

9.5.1 Obtención de zeolita cancrinita como única fase

La síntesis de zeolita cancrinita como única fase cristalina se logró a partir de caolín de baja calidad, sin la necesidad de un tratamiento térmico previo. Para ello, se incrementó la concentración molar de NaOH en la solución alcalina y se aplicó una mayor temperatura en el proceso hidrotérmal, lo que favoreció la disolución del caolín y la posterior recristalización en la estructura de la cancrinita. Este enfoque optimiza el proceso al reducir etapas de pretratamiento, permitiendo una síntesis más eficiente y económicamente viable. A continuación, se muestra los resultados a partir de la técnica, difracción de rayos X.

9.5.2 Difracción de rayos X (DRX) de la cancrinita monofásica.

En la figura 61 se observa el difractograma obtenido a un tiempo de reacción hidrotérmal de 48 horas, a una concentración de NaOH 5M y una temperatura de 145 °C. Al identificar las señales de difracción revela que la muestra analizada se trata en su totalidad de una zeolita tipo Cancrinita (CAN), con un JCPDS 96-900-5612.

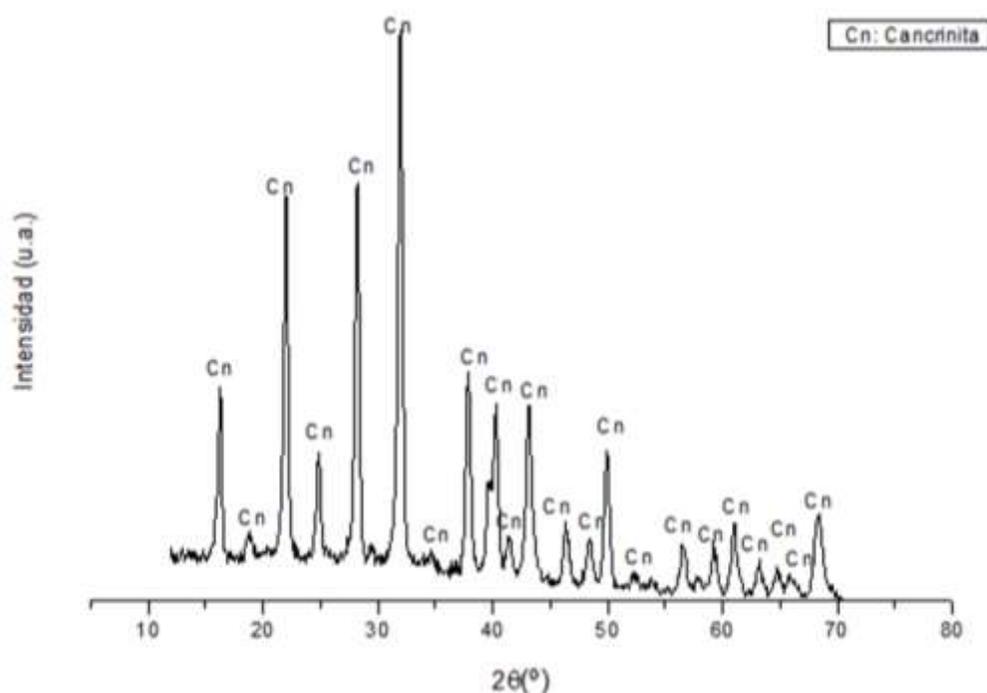


Figura 61. Análisis de tamaño de partícula de la zeolita Cancrinita.

9.5.3 Obtención de cancrinita a diferentes molaridades de NaOH y tiempos de reacción hidrotermal, analizada mediante difracción de rayos X (DRX).

La figura 62 muestra difractogramas obtenidos a diferentes tiempos de reacción hidrotermal (28 y 48 horas) y con concentraciones de NaOH de 3 M, 5 M y 7 M a 145 °C. En ellos se observa la formación de una única fase cristalina, la Cancrinita (a excepción del primer difractograma donde, se encuentran dos fases: Analcima y Cancrinita). Sin embargo, la intensidad de los picos varía de forma inconsistente con el tiempo de reacción, mostrando tanto incrementos como disminuciones. Este comportamiento sugiere que la cristalización de la cancrinita está influenciada por estos parámetros.

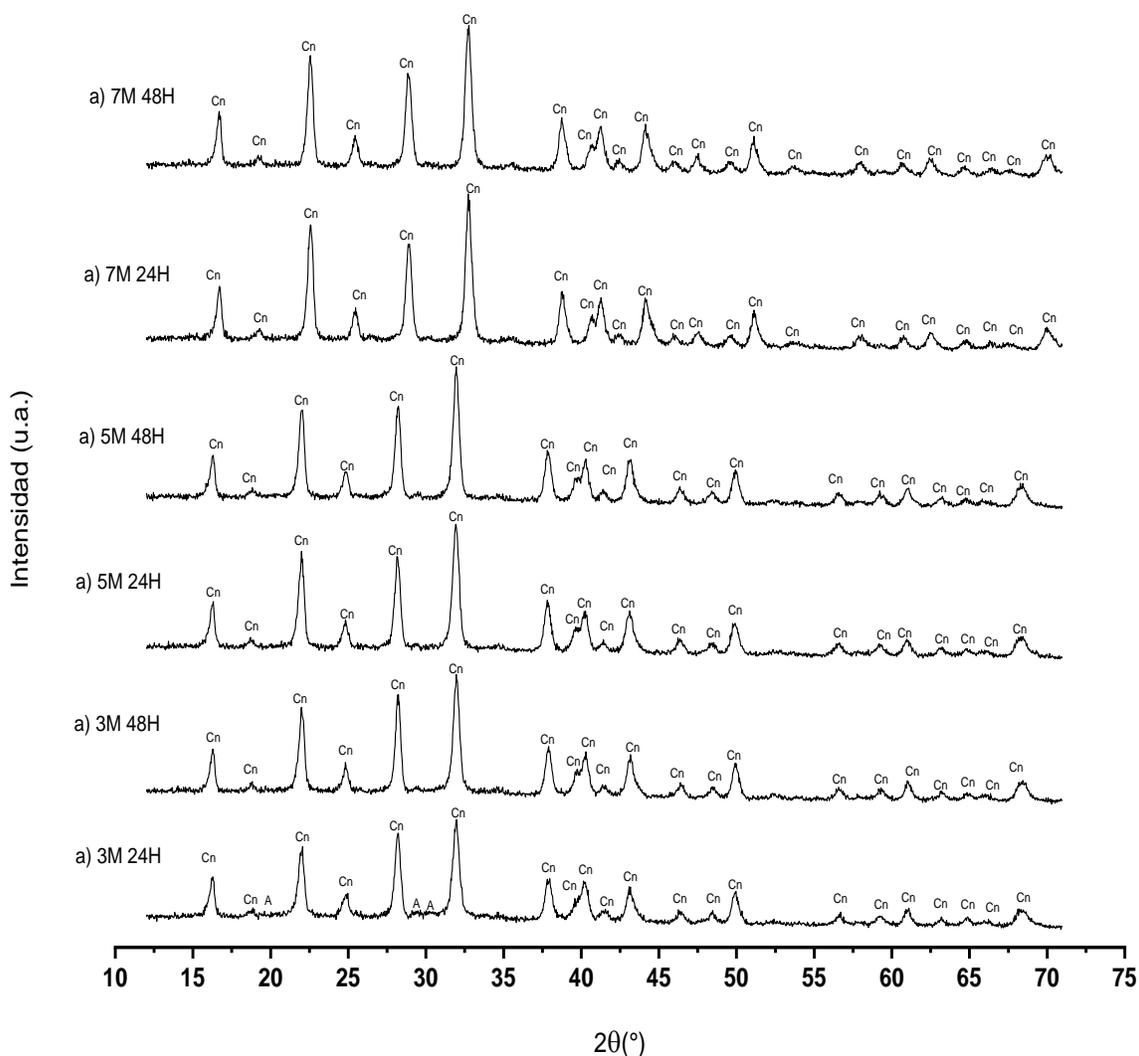


Figura 62. Difractograma de los sólidos sintetizados a diferentes condiciones experimentales (tiempo de reacción). Cn: cancrinita y A: analcima.

En el apartado 9.3.1 se estudió la transformación del caolín, concluyendo que el tiempo y temperatura óptimos para obtener cancrinita como fase mayoritaria fueron 8 horas y 145 °C. Sin embargo, el análisis muestra que, además de la cancrinita (68.7%), también está presente la fase Na-P2 (ZP) en un 31.3% (ver tabla 12). Esto indica que, a pesar de la predominancia de la cancrinita, la muestra a 8 horas presenta una mezcla de fases, lo que sugiere una transformación incompleta o la coexistencia de fases en estas condiciones. Dado que el objetivo es obtener cancrinita como única fase, se llevaron a cabo nuevos experimentos, ajustando el tiempo de reacción y la concentración de NaOH para mejorar la pureza de la fase deseada.

A continuación, se analiza cómo influyen el tiempo de reacción y la concentración de NaOH en la síntesis de la zeolita Cancrinita monofásica.

- Tiempo de reacción de 24 horas y una concentración de 3 M de NaOH.

En el último difractograma (apartado 9.3.1) se observaron las fases Cancrinita, Na-P2 y Analcima a las 10 horas (ver figura 50). Sin embargo, con el aumento del tiempo, la fase Na-P2 se disolvió por completo, mientras que la intensidad de los picos de Analcima disminuyó, liberando Si y Al al sistema y promoviendo el crecimiento de la Cancrinita (figura 62a). Se sugiere que un mayor tiempo de reacción podría llevar a obtener Cancrinita monofásica.

- Tiempo de reacción de 48 horas y una concentración de 3 M de NaOH.

A este tiempo de reacción, los picos correspondientes a la fase Analcima ya no son visibles en el difractograma (figura 62b), lo que indica que la intensidad de estos picos ha desaparecido. Esto permitió que los iones de silicio (Si) y aluminio (Al) se integraran nuevamente en la estructura de la Cancrinita, logrando que esta se transformara en la única fase presente en la muestra

- Tiempo de reacción 24 horas y una concentración de NaOH 5 M

La concentración molar de NaOH se incrementó a 5 M, obteniendo el resultado esperado: una muestra compuesta al 100% por la fase Cancrinita (figura 62c). Se observa un aumento en la intensidad de algunos picos de difracción, lo que sugiere que los iones de silicio (Si) y aluminio (Al) presentes en la solución se están integrando a la estructura sólida, contribuyendo al aumento en la intensidad de dichos picos.

- Tiempo de reacción 48 horas y una concentración de NaOH 5 M

Manteniendo la misma concentración molar de 5 M, pero extendiendo el tiempo de reacción hidrotermal a 48 horas, se observa nuevamente la formación de Cancrinita monofásica (figura 62d). En este punto, no hay indicios de la presencia de otras fases, lo que indica una síntesis exitosa de Cancrinita como única fase cristalina

- Tiempo de reacción 24 y 48 horas y una concentración de NaOH 7 M

Las figuras 62e y 62f presentan los difractogramas correspondientes a 24 y 48 horas de reacción, con una concentración de NaOH incrementada a 7 M. Se sigue observando la formación de Cancrinita monofásica, aunque se aprecia un aumento en la intensidad de los picos, lo que indica un mayor ensamblaje de iones Si y Al, favoreciendo el crecimiento cristalino de la fase zeolítica. No hay indicios de la aparición de otras fases. Lo que indica que, aunque con 3 M de NaOH y 48 horas se obtiene Cancrinita, la pureza óptima se alcanza con 5 M de NaOH y 48 horas.

Esto nos lleva a concluir que, independientemente del aumento en el tiempo de reacción o en la concentración molar de NaOH a partir de los parámetros mencionados, el resultado seguirá siendo el mismo. Es crucial destacar que un incremento en estos factores solo resultaría en un mayor consumo de energía, tiempo y precursores, lo que conlleva a un mayor costo económico y un impacto ambiental negativo.

9.6 Posibles aplicaciones futuras

Las zeolitas Gismondina y Cancrinita sintetizadas en el presente trabajo de investigación son materiales microporosos con una amplia gama de aplicaciones debido a su estructura cristalina y propiedades fisicoquímicas.

9.6.1 Aplicaciones de la zeolita gismondina

Adsorción y Filtración: La estructura microporosa de la Gismondina permite la adsorción de gases, líquidos y contaminantes, siendo útil en la purificación de agua y aire, así como en la captura de gases de efecto invernadero como el CO₂.

Catálisis: Gracias a su capacidad de intercambio iónico y su superficie activa, la Gismondina se emplea como catalizador en procesos petroquímicos, incluyendo la isomerización y la deshidratación de hidrocarburos. También es utilizada en la industria química para la producción de amoníaco y otros compuestos.

Intercambio Iónico: Esta zeolita es efectiva en el intercambio iónico, lo que la hace adecuada para aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales, donde puede remover metales pesados y otras impurezas.

También puede ser utilizada en área farmacéutica como agente antibacterial.

9.6.2 Aplicaciones de la zeolita cancrinita

Industria del Vidrio: La Cancrinita se emplea como aditivo en la fabricación de vidrio, mejorando sus propiedades ópticas y térmicas. Además, puede ser utilizada en la producción de cerámicas especiales.

Aplicaciones Medioambientales: Al igual que la Gismondina, la Cancrinita es útil en la absorción de contaminantes y la captura de CO₂. Su capacidad para estabilizar residuos peligrosos la hace valiosa en procesos de descontaminación ambiental y remediación de suelos contaminados.

Industria Petroquímica: Como catalizador, la Cancrinita es utilizada en procesos de refinación y en la síntesis de productos químicos, donde su estructura permite mejorar la eficiencia de las reacciones.

Materiales de Construcción: Gracias a su resistencia y estabilidad térmica, la Cancrinita se incorpora en la producción de cemento y otros materiales de construcción avanzados, proporcionando mayor durabilidad y resistencia a la corrosión.

Al igual que la Gismondina, la Cancrinita puede ser utilizada en área farmacéutica como anti ácido estomacal.

Ambas zeolitas, por sus propiedades, tienen un papel importante en la sostenibilidad y el desarrollo de tecnologías limpias, destacándose en aplicaciones industriales y medioambientales.

10. CONCLUSIONES

1. Dentro de lo más novedosos y significativo de esta investigación ha sido la evaluación integral del caolín de baja calidad y el aluminio reciclado como precursores en la síntesis de zeolitas mediante el método hidrotermal. Se demostró su viabilidad como materias primas a través de un análisis químico, estructural y morfológico detallado.
2. El método hidrotermal se consolidó como una estrategia eficiente y sostenible para la obtención de zeolitas, permitiendo un control preciso sobre la pureza, cristalización y morfología de las fases formadas. El uso de precursores de bajo costo o residuos optimiza los costos de producción y promueve un enfoque ambientalmente responsable.
3. En este estudio, se emplearon caolín de baja calidad y aluminio reciclado de latas como fuentes principales de silicio y aluminio. Mediante molienda, cribado y filtrado, se obtuvieron partículas ultrafinas que favorecieron la cristalización. Se logró sintetizar zeolita Gismondina con aluminio reciclado y Cancrinita sin él, optimizando parámetros como tiempo, temperatura y concentración de NaOH.
4. La caracterización por DRX, MEB, FRX, FT-IR, EDS e ICP permitió analizar la transformación del caolín en fases cristalinas, evidenciando la obtención de materiales de alta calidad y reafirmando el potencial del método hidrotermal como alternativa escalable para la síntesis de materiales avanzados.

Para la zeolita cancrinita

- a. Se logró la síntesis de cancrinita y otras fases secundarias a partir de caolín de baja calidad mediante un proceso hidrotermal sin calcinación previa. La exclusión del aluminio permitió evaluar la evolución de fases en función del tiempo y la concentración de NaOH. Se encontró que la disolución del cuarzo favoreció la formación de sodalita y analcima como precursores de la cancrinita, mientras que fases como gismondina y zeolita Na-P2 se disolvieron con el tiempo. La cancrinita se obtuvo como fase predominante tras 8 horas de reacción a 140 °C con 3 M de NaOH, demostrando la viabilidad del caolín de baja calidad como materia prima en la síntesis de zeolitas.
- b. Al incrementar el tiempo de reacción hidrotermal a 48 horas y ajustar la concentración de NaOH a 5 M, junto con una temperatura de reacción de 145 °C, se consiguió una síntesis exitosa de zeolita tipo Cancrinita (CAN) **en un solo paso**. Los resultados obtenidos, a través del análisis de difracción de rayos X (DRX), confirmaron que la muestra resultante se compone exclusivamente de una fase

monofásica de Cancrinita, sin la presencia de otras fases cristalinas. Esto indica que las condiciones experimentales establecidas fueron óptimas para la formación de un producto más específico y puro. Este hallazgo resalta la importancia de ajustar y optimizar cuidadosamente los parámetros experimentales, como el tiempo, la concentración de reactivos y la temperatura, con el fin de obtener zeolitas de alta calidad, lo que tiene implicaciones directas en aplicaciones industriales y en la eficiencia del proceso de síntesis. Estos resultados no solo validan la eficacia del proceso hidrotermal, sino que también abren la puerta a futuras investigaciones sobre el control más preciso de la cristalinidad y la pureza de las zeolitas.

Para la zeolita gismondina

- a) Es destacable el hecho que las fases cristalinas: cuarzo, cristobalita ambas fuentes de silicio y la caolinita fuente de aluminio más el aluminio extra proveniente de las latas propicien la formación de la gismondina a un tiempo y temperatura de reacción de 24 horas y 145 °C respectivamente. No obstante, es probable que antes de alcanzar la zeolita deseada hayan coexistido diversas fases. Entre estas se incluyen el aluminosilicato de sodio, la zeolita Na-P2, la natrolita y la analcima, las cuales son las primeras en formarse a medida que avanza el tiempo de reacción según Legorreta et al. (2024). Estas fases iniciales son comunes en los procesos de formación de zeolitas y juegan un papel crucial en la evolución hacia la fase final de gismondina. Se pone en evidencia que la adición de aluminio en la reacción es imprescindible para la formación de la zeolita tipo gismondina.

- I. Se resalta que, a pesar de que el caolín proveniente del Estado de Hidalgo, México presenta una relación silicio – aluminio de 3.5, lo que en la literatura científica lo clasifica como un caolín de baja calidad, y no haber sido sometido a tratamientos previos como la calcinación, se ha demostrado que es una opción viable para síntesis de zeolitas, incluyendo a la cancrinita y gismondina. Estos resultados destacan el potencial de aprovechar recursos como el caolín sin procesar y desechos urbanos para la producción de materiales avanzados abriendo nuevas posibilidades hacia procesos de síntesis más sostenibles y económicos.

11. CONTRIBUCIONES

Las zeolitas sintéticas son materiales avanzados de gran importancia en diversas industrias debido a su amplia variedad de aplicaciones. En el contexto actual, la crisis sanitaria ha representado un desafío significativo para la sociedad, especialmente en lo que respecta a la escasez de oxígeno. En este sentido, las zeolitas sintéticas del tipo gismondina y cancrinita pueden desempeñar un papel fundamental en diversas aplicaciones, como la filtración de aire, la producción de concentradores de oxígeno (lo que contribuiría a mitigar la crisis de abastecimiento), la industria farmacéutica, así como en procesos petroquímicos donde actúan como catalizadores, entre otras aplicaciones.

La síntesis de zeolitas a nivel industrial suele requerir precursores químicos de alta pureza, lo que incrementa significativamente los costos de producción. Sin embargo, en esta investigación se propone un enfoque alternativo basado en el uso de materiales reciclables de bajo costo, específicamente latas de aluminio y caolín, empleando el método hidrotermal. Esta estrategia no solo reducirá los costos de producción, sino que también abrirá nuevas líneas de investigación en la síntesis de zeolitas, con potencial impacto en diversos campos de aplicación.

El aluminio necesario para la síntesis provendrá de latas de aluminio, un residuo sólido urbano que representa una alternativa viable como materia prima. Por otro lado, el caolín, fuente de silicio en este estudio, será obtenido del estado de Hidalgo, una región con abundantes yacimientos de este mineral. El uso de caolín de baja calidad presenta ventajas económicas, ya que es un material de bajo costo con múltiples aplicaciones industriales, como la fabricación de papel, cerámica, refractarios, pinturas y plásticos. En esta investigación, se explorará su potencial para la obtención de zeolitas sintéticas.

Como parte de los avances en este estudio, se han publicado diversos artículos científicos. En la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), se divulgó un primer artículo en la revista *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, donde se reporta la síntesis de zeolita gismondina mediante el método hidrotermal, basada en cálculos empíricos para determinar la proporción óptima de precursores como aluminio, caolín e hidróxido de sodio, así como los

parámetros de tiempo y temperatura del proceso. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v9iEspecial2.7999>.

Adicionalmente, se publicó un segundo artículo en el que se investiga la diferencia entre distintos tipos de caolín (caolinita, caolín, arena de caolín y metacaolín), además de la síntesis de geopolímeros a base de metacaolín a diferentes temperaturas, con y sin la aplicación de presión uniaxial, evaluando su resistencia a la compresión. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v10iEspecial7.9960>.

Asimismo, se logró la publicación de un artículo indexado en el *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* (JCR), donde se detalla la transformación del caolín en zeolita tipo cancrinita, junto con fases secundarias, mediante un sistema hidrotermal. En este estudio se destaca la obtención de la zeolita en un solo paso, optimizando el proceso y dándole un valor agregado al caolín con una relación Si/Al = 3.5, considerado de baja calidad para aplicaciones convencionales. DOI: 10.1016/j.bsecv.2024.02.002.

Como contribución final, esta tesis abordará la influencia de los precursores y los parámetros experimentales en la síntesis de zeolitas. De acuerdo con la literatura científica, la variación de factores como temperatura y tiempo de reacción permite la obtención de diferentes tipos de zeolitas sintéticas. Este trabajo no solo busca aportar conocimiento sobre estos procesos, sino también servir como una referencia para futuros investigadores interesados en la síntesis de zeolitas a partir de materia prima reciclable y de bajo costo, utilizando el método hidrotermal.

12. IMPACTO SOCIAL

Las zeolitas sintéticas son minerales avanzados con un amplio rango de aplicaciones industriales, desde la agricultura y la salud, hasta el tratamiento de aguas y la descontaminación ambiental. A nivel mundial, China lidera la producción y exportación de zeolitas naturales y sintéticas, mientras que México figura entre los 30 principales productores de zeolita natural, aún muy lejos de países como Estados Unidos, Corea del Sur y Turquía.

Actualmente, México y América Latina carecen de empresas que fabriquen zeolitas sintéticas, principalmente por el alto costo del proceso de síntesis y la escasa información sobre métodos que empleen materiales reciclables y económicos. Como resultado, todas las zeolitas sintéticas utilizadas en el país son importadas.

En este contexto, el estado de Hidalgo cuenta con yacimientos de caolín que, si bien no han sido plenamente aprovechados, tienen un gran potencial. Combinado con aluminio reciclado, proveniente de latas en forma de polvo, este mineral puede emplearse para sintetizar zeolitas de manera sostenible. El aluminio es ampliamente usado, pero su reciclaje mediante fundición genera altos niveles de contaminación debido a impurezas metálicas (como Cu, Fe, Mn, Mg), cuya separación es compleja y costosa. Utilizarlo en forma pulverizada para la síntesis reduce la cantidad destinada a la fundición y, con ello, las emisiones tóxicas al ambiente.

Este trabajo de investigación busca atender esa necesidad, proponiendo la elaboración de zeolitas sintéticas utilizando materiales reciclables y de bajo costo, como el caolín mexicano y el aluminio en polvo. Esto no solo beneficiaría a la comunidad científica, sino también a la sociedad, a los productores nacionales y a la institución que lo respalda (UAEH), impulsando así la independencia tecnológica del país en la producción de este material estratégico.

Los beneficios sociales y ambientales son significativos. La zeolita puede contribuir a mejorar la calidad del agua potable y residual al eliminar contaminantes dañinos, ofrecer aire más limpio al facilitar la generación de oxígeno puro (separando nitrógeno del aire), y descontaminar suelos al absorber metales pesados y líquidos peligrosos. También se emplea en refinerías como catalizador, reduciendo el consumo de petróleo y, en consecuencia, las emisiones de CO₂, mejorando la calidad del aire.

Finalmente, ante la falta de producción nacional de zeolitas sintéticas, este trabajo propone una solución innovadora y sostenible, que aprovecha recursos locales y reciclables. Su aplicación en la industria y el medio ambiente tiene el potencial de mejorar sustancialmente la calidad de vida, al tiempo que promueve un modelo más ecológico y autosuficiente para México

13. BIBLIOGRAFÍA

- Adilson, C., Wilmer-Granada, J. V., Lima, H., & Sousa, W. (2006). *Las zeolitas y su aplicación en la descontaminación de efluentes mineros*. SCIELO, 17, 111-118.
- Agosto, M. F. (2012). *Estudio de zeolitas procedentes de depósitos Argentinos, aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y contralor ambiental*. Universidad Nacional de la Plata.
- Aizawa, T., Luangvaranunt, T., & Katsuyoshi, K. (2002). *Solid state recycling of recyclable aluminum wastes with in process microstructure control*. Materials Transactions, 43, 315-321.
- Albert, B., Cheetham, A. K., Stuart, J. A., & Adams, C. J. (1998). *Investigations on P zeolites: synthesis, characterisation, and structure of highly crystalline low-silica NaP. Microporous and Mesoporous Materials.*, 1-10.
- Argauer, R. J., & Landolt, G. R. (1972). *Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same*. US Patent 3,702,886.
- Asencios, Y. J., & Sun, M. R. (2012). *Synthesis of high-surface-area γ -Al₂O₃ from aluminum scrap and its use for the adsorption of metals: Pb(II), Cd(II) and Zn(II)*. Appl, Surf. Sci, 258(24), 10002-10011.
- association, T. a. (2011). *Aluminum: The element of sustainability*. Arlington,. *Aluminum the element of sustainability*. Obtenido de <http://www.aluminum.org/sites/default/files/>
- Ayele, L., Pérez, E., Mayoral, A., Chebude, Y., & Diaz, I. (2018). *Synthesis of zeolite A using raw kaolin from Ethiopia and its application in removal of Cr (III) from tannery wastewater*. Journal Chemical Technology Biotechnology, 93, 146-154.
- Ayele, L., Perez-Priente, J., Chebude, Y., & Diaz, I. (2016). *Synthesis of zeolite A using kaolin from Ethiopia and its application in detergents*. ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY.
- Baerlocher, C., Meier, W. M., & Olson, D. H. (2001). *Atlas of zeolite framework types*. ELSERVIER.
- Barrer, R. M., Baynham, J. W., Bultitude, F. W., & Meier, W. M. (1959). *J. Chem. Soc.*, 195-208.
- Barrer, R., & Munday, B. M. (1971). *Cation exchange reactions of zeolite Na-P*. . Journal Homepage.
- Bartolome, J. F. (1997). *Caolín: composición, estructura, génesis aplicaciones*. Bol. Soc. Ceram. Vol, 36, 7-19.

- Beard, W. C. (1971). *Linde type B zeolites and related mineral and syn-thetic phases. Advances in Chemistry. Vol. 101, 237-249.*
- Boal, B. W., Schmidt, J. E., Deimund, M. A., Deem, M. W., Henling, L. M., Brand, S. K., . . . Davis, M. E. (2015). *Facile synthesis and catalysis of pure-silica and heteroatom LTA. Chem. Mater.*
- Bragg, O. (2015). *Verificación de los procedimientos de síntesis de las zeolitas ZSM-10, ZSM-57 y SSZ-82 para su incorporación en la base de datos "Verified Synthesis of zeolitic materials" de la Asociación Internacional de Zeolitas. Tesis de Maestría ITQ-UPV.*
- Breck, D. W. (1966). *J. Chem. Educ.*, 678.
- Breck, D. W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. John Wiley & Sons.*
- Breck, D. W., Eversole, W. G., & Milton, R. M. (1956). *New synthetic crystalline zeolites. Journal of the American Chemical Society. Vol 78, 2338-2339.*
- Brian, M., & Berry, L. G. (1983). *Mineralogy.*
- Brommer, T., Olivetti, E., & Kirchain, R. (2010). *Improving aluminum recycling through investigations of thermodynamic effects in remelting. Sustainable Systems and Technology, 33, 1-6.*
- Burton, A., Feuertein, M., Lobo, R., & Chan, J. (1999). *Microporous and Mesoporous Mater. 30, 293.*
- Calleja, A. (2009). *La importancia de las zeolitas. CT 1, 211-227.*
- Caolín, P. d. (2020). *Dirección general de desarrollo minero.*
- Chandrasekhar, S., & Pramada, P. N. (s.f.). *Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin. ELSERVIER, 108, 152-161.*
- Chinchay, V. P. (2005). *Cadena productiva bauxita-alúmina-aluminio. Facultad de Ciencias Contables, Económicas y Financieras , 82-91.*
- Chintansinh, D. C., Jince, S., & Raksh, V. J. (2005). *Pore-size engineering of zeolite A for the size/shape selective molecular separation. Industrial Engineering Chemistry Research. Vol. 44, 1780-1786.*
- Climent, M. J., Corma, A., Velty, A., & Susarte, M. (2000). *Zeolites for the production of fine chemicals: Synthesis of the fructose fragranc. J. Catal 196, 345-351.*
- Collins, F., Rozhkovskaya, A., Outram, J. G., & Millar, G. J. (s.f.). *A critical review of waste resources, synthesis and applications for zeolite LTA. ELSERVIER, 291, 1-14.*

- Corma, A. (1995). *Inorganic Solid Acids and Their Use in Catalysis*. *Chemical Reviews*, 559-614.
- Corma, A., Rey, F., Rius, J., Sabater, M. J., & Valencia, S. (2004). *Supramolecular selfassembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites*. *Nature*, 43, 287-290.
- Costa, J., Antunes, R., Miraglia, G., Soares, C., & Gracher, H. (2019). *Evaluation of different reaction systems to obtain zeolite 4A via reverse microemulsión*. *ELSERVIER*, 279, 262-270.
- Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2003). *The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time*. *Chemical Reviews*, 103(3), 663-701.
- Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2005). *The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 1-78.
- Das, S. K. (2006a). *Emerging trends in aluminum recycling: reasons and responses*. *Light Metals*, 911-916.
- Das, S. K., & Kaufman, J. G. (2008). *Recycling aluminum aerospace alloys*. *Advanced Materials and Processes*, 166 (3), 34.
- Das, S. K., Green, J. A., & Kaufman, J. G. (2007a). *The development of recycle-friendly automotive aluminum alloys*. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 59, 47-51.
- Davarcioglu, B., & Ulukisla, K. (2012). *Turkey and Petroleum Exploration, ClayMinerals in Nature. Modification and Application*, 39-54.
- David, E., & Kopac, J. (2013). *Aluminum recovery as a product with high added value using aluminum hazardous waste*. 261, 316-324.
- Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (1992). *An introduction to the rock-forming minerals*. (Vol. 2). (Longman, Ed.) Harlow.
- Degnan, T. F. (2000). *Applications of zeolites in petroleum refining*. *Topics in Catalysis* 13(4), 8.
- Deng, Y., Flury, M., Harsh, J. B., Felmy, A. R., & Qafoku, O. (2006). *Cancrinite and Sodalite formation in the presence of cesium, potassium, magnesium, calcium and strontium in Hanford tank waste simulants*. *Appl. Geochem*, 2049-2063.
- Dentoni, V., Grosso, B., & Massacci, G. (2004). *Environmental sustainability of the alumina industry in western Europe*. *Sustainability*, 6 (12), 9477-9493.

- Dyer, A. (1968). *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. En J. W. Britain.
- Dynys, F. W., & J. H. (1982). Alpha alumina formation in Alum-derived gamma alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(9), 442-448.
- Ediz, C., & Savas, A. F. (2013). Prediction the effects of used matrial groups on alloy components with regression analysis. *Advances in Applied Physics*, 1, 59-70.
- Ertl, G., Knözinger, H., & Weitkamp, J. (1999). *Preparation of solid catalysis*. Edition Weinheim.
- Fangyuan , Z. (2014). Efecto de la concentración de NaOH en la desilicación de la zeolita HY en catalizadores Pt/HY para hidrocraqueo de poliestireno en disolución. *Facultad de Ciencia y Tecnología*.
- Fechtelkord, M., Stief, F., & Buhl, J. C. (2001). Sodium cation dynamics innitrate cancrinite: A low and high temperature Na and H,MAS NMR study and high temperature Rietveld structurerefinement. *Am.Mineral*, 165-175.
- Flanigen, E. M., Khatami, H., & Szymanski, H. A. (1971). Infrared structural studies of zeolite frameworks. *Advances in Chem-istry*. Vol. 101, 201-229.
- Flores, J. C., Reyes, V. E., Legorreta, F., Lozada, E. M., Veloz, M. A., & Hernández, L. E. (2011). Estudio comparativo y caracterización de caolines. *Congreso internacional en metalurgia extractiva*, 183-192.
- Forniés, J. L. (2005). Síntesis de zeolitas por microondas. *KALIUM, revista de Ingeniería Industrial de la Escuela Universitaria Politécnica de Huesca.*, 93-94.
- Frees, N. (2008). Credtting aluminum recycling in LCA by demand or by disposal. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 13, 212-218.
- Galarneau, A., Fajula, F., Di Renzo, F., & Vedrine, J. (2001). Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21 st century. *ELSERVIER vol 135*, 1-443.
- Gao, S. S., Wang, X. L., Pei, Y. C., Meng, X. J., & Chen, N. C. (2018). P-tyoe molecular sieve antibacterial agent and hydrothermal control. *Solid State Phenomena.*, 281 SSP, 887-892.
- Garcés, J. M., Kuperman, A., Millar, D. M., Olken, M. M., Pyzik, A. J., & Rafaniello, W. (2000). Synthetic inorganic materials. *Advanced Materials* 12 (23), 1725-1735.

- García, J. C. (2018). *Electrochemical preparation of precursor phases for obtaining alpha-alumina from aluminum scrap*. *Ceram. Int*, 44, 7435-7441.
- Gomez, H., & Özcan, O. (2008). *Low temperature synthesis of nanocrystalline α -AlO₃ by a tartaric acid gel method*. *mater. Sci. Eng. A*, 475(1-2), 20-22.
- Gómez, L. (2006). *Efecto director de estructura de moléculas fluoradas en la síntesis de aluminofosfatos microporosos cristalinos*. Tesis doctoral UAM.
- González, J., & Ruiz, M. D. (2006). *Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium*. *Applied Clay Science*, 33, 219-229.
- Hansen, S., Hakansson, U., & Fälth, L. (1989). *Structure of synthetic zeolite Na-P2*. *Acta Crystallographica. Section C, Crystal Structure Communications*, 1361-1362.
- Hassan, I., Antao, S. M., & Parise, J. B. (2004). *Sodalite: High-temperature structures obtained from synchrotron radiation and rietveld refinements*. *Am. Mineral*, 359-364.
- Hermeler, G., Buhl, J., & Hoffmann, W. (1991). *Catalysis Today*. 8, 415.
- Hiraki, T., Yamauchi, S., Lida, M., Uesugi, H., & Akiyama, T. (2000). *Process for recycling waste aluminum with generation of high-pressure hydrogen*. *Environ. Sci. Technol.*
- Huanca, P. K., Corrales, L. T., Paredes, B., Almirón, J. J., & González, D. P. (2019). *Estudio de la modificación hidrotérmica de un mineral ignimbrítico para obtener zeolita sintética de alta capacidad de intercambio catiónico*. *Bol. Quim.*, 36(4), 173-180. doi:10.34098/2078-3949.36.4.3.
- Huo, Z., Xu, X., Lü, Z., Song, J., He, M., Li, Z., . . . Yan, L. (2012). *Synthesis of zeolite NaP with controllable morphologies*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 137-140.
- Iam, P., Muchan, P., Sriprang, N., & Nithitanakul, M. (2019). *Synthesis and characterization of a new phase of non Na-loaded analcime zeolite by microemulsion technique*. *ELSEVIER*, 96, 105956.
- Ibarra, L. E., Legorreta, F., García, A. L., Valdez, J., Pérez, N. K., & Díaz, D. (2021). *Síntesis de zeolita tipo gismondina empleando desechos urbanos e industriales*. *Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*, 201-206.
- Jacobs, P. A., Flanigen, E. M., Jansen, J. C., & Bekkum, H. V. (2001). *Introduction to Zeolite Science and Practice*. ELSEVIER.

- Jha, B., & Singh, D. N. (2016). *Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions*. In *Advanced Structured Materials*, 5-31.
- Karge, H. G., Robson, H., & Lillerud, K. G. (2001). *Characterization by IR spectroscopy*. *Verified Syntheses of Zeolitic Materials.*, 69-71.
- Kuliffayová, M., Krajci, L., & Janotka, I. (2012). *Thermal behaviour and characterization of cement composites*. *Journal Therm Anal Calorim*, 425-432.
- Legorreta, F., Chávez, E. A., Veloz, M. A., Vázquez, D. L., Cardoso, E., García, M., & Pérez, M. (2020). *Aplicación de diagramas de equilibrio químico para el procesamiento de chatarra de Al y obtención de alúminas con bajo contenido de impurezas*. *Laboratorio de Tecnología y Cerámicos UAEH*.
- Legorreta, F., Valdez, J., Chávez, E. A., Ramírez, M., Reyes, V. E., & Pérez, M. (2024). *Análisis de transformación del caolín de Hidalgo en zeolita cancrinita y fases secundarias por el método hidrotermal*. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, ELSEVIER*, 268-278.
- Li, T., Hassan, M., Kuwana, K., Saito, K., & King, P. (2006). *Performance of secondary aluminum melting thermodynamics analysis and plant-site experiments*. *Energy*, 31, 1769-1779.
- Li, Y. (2018). *Analytical study and cost modeling of secondary aluminum consumption for alloy producers under uncertain demands*. *Tesis de Maestría en Ciencia de los Materiales e Ingeniería*.
- Linares, C. (2001). *Un método en la síntesis de Zeolitas tipo cancrinita*. *Universidad de Carabobo, memorias digitales*.
- Linares, C. F., & Brikgi, M. (2006). *Interaction between antimicrobial drugs and antacid based on cancrinite-type zeolite, Microporous. Mesoporous. Mater*, 141-148.
- Linder, G., Hoffmann, G., Witke, K., Reinen, D., Heinemann, C., & Koch, W. J. (1996). *Solid State Chem*. 126.
- Liu, W. Y. (2009). *Review on treatment and utilization of bauxite residues in China*. *Miner Process*, 93, 220-231.
- Liu, W., Yang, J., & Xiao, B. (2009). *Review on treatment and utilization of bauxite residues in China*. *Miner Process*, 93, 220-231.

- Liu, Y. E. (2008). Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina. *Mater Lett*, 62, 1297-1301.
- Loewenstein, W. (1954). The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist*, 39, 92-96.
- Lozada, E. M., Legorreta, F., & Hernández, L. E. (2014). Síntesis y caracterización de nanocompositos nano tubos de carbono (ntc) y caolín, . entro de investigaciones en óptica a.c, León.Gto., 1-5.
- Ma, W., Brown, P. W., & Komarneni, S. (1998). Characterization and cation exchange properties of zeolite synthesized from fly ashes. *Journay of Materials Research*, 13(1), 3-7.
- MacCullough, J. (2018). Draft critical mineral list-summary of methodology and background information. Open-file report open-file report 2018-1021: U.S. Geological Survey Technical Input Document in Response to Secretarial Order No. 3359.
- Maldonado, M., Oleksiak, M. D., Chinta, S., & Rimer, J. D. (2013). Controlling crystal polymorphism in organic-free synthesis of Na-zeolites. *J. Am. Chem. Soc*, 2641-2652.
- Mamedova, G. A. (2014). Hydrothermal synthesis of natrolite-type zeolite in the natural halloysite-obsidian system. *Glass Physics and Chemistry*, 40(3), 380-383.
- Maresch, O., & Medenbach, W. (1990). Rocas (guías de naturaleza blume). Naturart S.A.
- Marfil, R., Bustillo, A., & Garcia, P. (1980). Morfología y genesis de caolinitas en rocas silicificadas de la provincia de Avila (España). *Clay Minerals*, 249-262.
- Martínez, J. M. (2015). Obtención de zeolitas utilizando líquidos iónicos como agentes directores de estructura. Tesis doctoral, Departamento de Química Orgánica ICMSE-CSIC.
- Martínez, J. M. (2015). Obtención de zeolitas utilizando líquidos iónicos como agentes directores de estructura. Tesis doctoral, Departamento de Química inorgánica, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla ICME- CSIC.
- Mazzi, F., & Galli, E. (1978). Is each analcime different? *Am. Mineral*, 448-460.
- Meshram, A., & Singh, K. (2018). Recovery of valuable products from hazardous aluminum dross: A review. *Resour Conserv Recycl*, 130, 95-108.
- Mexicano, S. G. (2004). Servicio Geológico Mexicano. Obtenido de Servicio Geológico Mexicano: .
Obtenido de

https://mapserver.sgm.gob.mx/InformesTecnicos/InventariosMinerosWeb/T1304GARA0001_01.pdf).

Meyer, F. M. (2004). Availability of bauxite reserves. *Nat. Resour. Res*, 13(3), 161-172.

Mgbemere, H., Lawal, G., Ekpe, I., & Chaudhary, A. (2018). Synthesis of zeolite A using kaolin samples from darazo, bauchi state and ajebo, ogun state in Nigeria. *Nigerian Journal of Technology*, 37, 87-95.

Millán, F., Sanchez, D. P., & Olaya, J. J. (2015). Reciclaje de aluminio. *Gestión y Ambiental*, 18, 135-152.

Mimani, T. (2000). Fire synthesis: preparation of alumina products. *Resonance*, 5(2), 50-57.

Moliner, M. (2011). Basic principles of zeolite synthesis. *Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and applications. School on Zeolites*.

Mordor Intelligence: Mercado de caolín: crecimiento, tendencias, impacto de covid-19 y pronósticos. (13 de julio de 2023). Obtenido de <https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/kaolin-market>.

Murray, H. H., & Keller, W. D. (1993). *Kaolins, kaolins and kaolin*. Minerals Society, 1-5.

Murray, H. H., Alves, C. A., & Bastos, C. H. (2007). Mining, processing and applications of the Capim Basin kaolin, Brazil. *Clay Minerals*, 145-151.

Naser, S., Alavi, A., & Abrishamkar, M. (2012). Phase Transformation of Zeolite P to Y and Analcime Zeolites due to Changing the Time and Temperature. *Journal of Spectroscopy*. Vol. 2013, 5.

Nouri, T., & Masoumi, R. (2020). Geochemical and industrial properties of the Kejal Kaolin deposit, NW Iran. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 325-346.

Ocanto, F., Salas, N., Urbina, C., Gonzáles, G., & Linares, C. (2009). Síntesis y caracterización de la fase intermediacancrinita-sodalita y la cancrinita desordenada carbonatada. *Acta. Microsc*, 344-350.

Ozer, G., Yuksel, C., Comert, Z. Y., & Guler, K. A. (2013). The effects of process parameters on the recycling efficiency of used aluminum beverage cans. *Materials testing for recycling technologies*, 55, 396-400.

- Pal, P., Das, J. K., Das, N., & Bandyopadhyay, S. (2013). *Synthesis of NaP zeolite at room temperature and short crystallization time by sonochemical method. Ultrasonics Sonochemistry. Vol. 20, 314-321.*
- Park, M., Choi, C. L., Lim, W. T., Kim, M. C., Choi, J., & Heo, N. H. (2000). *Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system. Microporous and Mesoporous Materials. Vo. 37, 81-89.*
- Patil, K. C., & Aruna, S. T. (2002). *Combustion synthesis: an update. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci, 6(6), 507-512.*
- Pavlov, M. L., Travkina, O. S., Basimova, R. A., Pavlova, I. N., & Kutepov, B. I. (2009). *Síntesis sin aglutinantes de zeolitas A y X de alto rendimiento a partir de caolín. SCI-HUB, 49, 36-41.*
- Piriyawong, V., Thongpool, V., Asanithi, P., & Limsuwan, P. (2012). *Preparation and characterization of alumina nanoparticles in deionized water using laser ablation technique. J. Nanomater, 1-6.*
- Polmear, I. (1996). *Recent developments in light alloys. Materials Transactions, 37, 12-31.*
- Price, L., Ming, K., & Sartbaeva, A. (2017). *Local and average structural changes in zeolite upon ion exchange. MAGnetochemistry, 42, 1-16.*
- Puigdomenech, I. (2018). *Medusa, Hydra and Input-Sed-Predom. Royal Institute of Technology Se-100 44, Stockholm, Sweden.*
- Qingpeng, M., Hong, C., Junzhong, L., Zhang, L., & Junliang, S. (2017). *Zeolita A sintetizada a partir de halloysita pre-activada asistida alcalina para la eliminación eficiente de metales pesados en aguas de río contaminadas y aguas residuales industriales. ELSEVIER, 56, 254-262.*
- Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., & Lopez, A. (1996). *Synthesis of Na-zeolites from fly ash. ELSEVIER. Vol. 76, 793-799.*
- Rahman, A., Purwanto, A., Endah, A., Handoko, E., Kusriani, E., & Praseyamto, E. A. (2019). *Synthesis and characterization of LTA zeolite from. Journal of Physics, 1-5.*
- Reuter, M. A., Heiskanen, K., Boin, U., Schaik, A. V., Verhoef, E., Yang, Y., & Georgalli, G. (2005a). *Raw materials for aluminum production. ELSEVIER, 16, 365-372.*
- Reuter, M. A., Heiskanen, K., Boin, U., Schaik, A. V., Verhoef, E., Yang, Y., & Georgalli, G. (2005b). *Aluminum metal production. ELSEVIER, 16, 391-451.*

- Rigo, R. T., Prigol, C., Antunes, A., Dos Santos, J. H., & Pergher, S. C. (2013). Synthesis of ZK4 zeolite: an LTA-structured zeolite with a Si/Al ratio greater than. *Materials Letters*, 102-103(0), 87-90.
- Ríos, C. A., Williams, C. D., & Castellanos, O. M. (2013). Nucleation and growth process of sodalite and cancrinite from kaolinite-rich clay under low-temperature hydrothermal conditions. *Mat. Res*, 424-438.
- Ríos, C. A., Williams, C. D., & Castellanos, O. M. (2006). Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas. *BISTUA*, 4, 60-71.
- Ríos, C. A., Williams, C. D., & Fullen, M. A. (2009). Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Appl. Clay. Sci*, 446-454.
- Rojas, A. E. (2012). Dirección de estructuras en la síntesis de zeolitas usando cationes orgánicos imidazolios. Madrid (ICMM-CSIC).
- Rong, T. J., & Xiao, J. K. (2002). The catalytic cracking activity of the kaolin-group minerals. *Mater. Letters*. Vol, 57, 297-301.
- Rozhkovskaya, A., Rajapakse, J., & Millar, G. (2020). Optimisation of zeolite LTA synthesis from alum sludge and the influence of the sludge source. *ELSEVIER*, 99, 130-142.
- Salinas, V. (2007). Síntesis y caracterización del Sistema Cancrinita-Sodalita a partir de las mezclas aniónicas sulfato-clorato, fosfato-sulfato.
- Saptaji, J., Kushendarsyah, M., & Prosser, M. (2017). Sustainable bauxite mining guidelines. *Crit. Met*, 2.
- Selim, A. Q., Mohamend, E. A., Selim, M. K., & Zayed, A. M. (2018). Synthesis of sole cancrinite phase from raw muscovite: Characterization and optimization. *Journal of Alloys and Compounds*, ELSEVIER., 653-667.
- Servicio Geológico Mexicano. (2012). Obtenido de (https://mapserver.sgm.gob.mx/InformesTecnicos/InventariosMinerosWeb/A1412BUGJ0001_01.PDF)
- Shuangqing, S., Hongwen, M., & Xiuyun, C. (2016). Hydrothermal synthesis of zeolite A from K-feldspar and its crystallization mechanism. *ELSEVIER*, 27, 139-144.

- Sichen, L. (2017). *Síntesis de zeolitas de estructura LTA con distinta relación Si/Al y su aplicación como catalizadores en la reacción de metanol a olefinas (MTO)*. Tesis de maestría, Universidad Politécnica de Valencia.
- Simancas, R. (2015). *Síntesis de nuevos materiales zeolíticos empleando agentes directores de estructura fosforados*. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia.
- Sokolowski, M., Sokolowska, A., Michalski, A., & Gokiel, B. (1977). *The in-flame-reaction method for Al₂O₃ aerosol formation*. *J. Aerosol Sci*, 8(4), 219-230.
- Springer, C. (2018). *Assessing energy intensity and retrofit opportunities for the aluminum industry: Lessons from Vietnam*. *Resour. Conserv. Recycl.*, 131, 235-246.
- structures, D. o. (2020). *Zeolite framework types*. Obtenido de https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php.
- Szostak, R. (1992). *Handbook of Molecular Sieves*. Van Nostrand Rein-hold.
- Szostak, R. (1998). *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*. Springer.
- Talabi, A. O., Ademilua, O. L., & Akinola, O. O. (2012). *Compositional features and industrial application of ikere kaolinite, southwestern nigeria*. *Engineering and Applied Science*, 327-333.
- Thomas, F., & Degnan, J. (2000). *Applications of zeolites in petroleum refining*. *Topics in Catalysis* 13, 349-356.
- Tillová, E., Chalupová, M., Duriníková, E., & Hurtalova, L. (2012a). *Effect of chemical composition of secondary Al-Si cast alloy on intermetallic phases*. *Machines Technologies Materials*, 6(9), 11-14.
- Torres, J., Gutiérrez, R. M., Castello, R., & Vizcayno, C. (2011). *Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín*. *Rev. Latinoam. Metal. Mater*, 35-43.
- Tsakiridis, P. E. (2012). *Aluminum salt slag characterization and utilization a review*. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218.
- Tsuchida, T., & Ichikawa, N. (1989). *Mechanochemical phenomena of gibbsite, bayerite and boehmite by grinding*. *React. Solids*, 7(3), 207-217.

- Valdez, J., Legorreta, F., García, A. L., Ibarra, L. E., Pérez, N., & Díaz, D. (2022). Arcillas caoliníferas; elaboración de geopolímeros concaolín de baja calidad,. *Boletín Científico de Ciencias Básicas Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado deHidalgo*, 102-108.
- Valentim, A. R., & Kovalski, J. L. (2010). *Recovery of aluminum foil in the induction furnace. Challenges and Maturity of Production Engineering. Obtenido de http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2010_TI_ST_121_788_16146.pdf*
- Van Bekkum, H., Flanigen, E. M., Jacobs, P. A., & Jansen, J. C. (s.f.). *Introduction to zeolite science and practice. ELSERVIER.*
- Villaquirán, M. A., & Mejía, R. (2015). Aprovechamiento del catalizador gastado de FCC en la síntesis se zeolitas de bajo contenido de sílice. *SCIELO*, 35, 334-343.
- Villaquirán, M. A., Mejía, R., Gordillo, M., & Constanza, N. (s.f.). *Producción de zeolitas de baja sílice a partir de caolín colombiano. ELSERVIER*, 17, 109-118.
- Wadlinger, R. L., Kerr, G. T., & Rosinski, E. J. (1967). *Catalytic composition of a crystalline zeolite. US Patent 3,308,069.*
- Wang, L. (2016). *Crystal-chemical studies of cation-exchanged zeolite A. Tesis doctoral en ciencias naturales, Universidad Bremen Alemania.*
- Wang, L., Wu, X. L., Wang, J. X., Liu, C. Z., Lai, Y. M., Hong, Z. K., & Zheng, J. P. (2012). *Hydrothermal synthesis and characterization of alkali-activated slag–fly ash–metakaolin cementitious materials. ELSERVIER*, 155, 186-191.
- Wild, S., Khatib, J. M., & Jones, A. (1996). *Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. ELSERVIER*, 26, 1537-1544.
- Xiao, Y., & Reuter, M. (2002). *Recycling of distributed aluminum turning scrap. Miner. Eng.*, 15, 963-970.
- Yi, L., Xiaohui, Y., Chunjie, Y., Hongquan, W., & Sen, Z. (2019). *Solvent-free synthesis of zeolite LTA monolith with hierarchically porous structure from metakaolin. ELSERVIER*, 248, 29-31.
- Yoldi, M., Fuentes-Ordoñez, E. G., Korili, S. A., & Gil, A. (2019). *Zeolite synthesis from industrial wastes. Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 287, 183-191.*

- Youssef, H., Ibrahim, D., & Komarneni, S. (2008). *Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite. ELSERVIER, 115, 527-534.*
- Yusuf, E. O., Efeovbokhan, V. E., & Babalola, R. (2019). *Development and characterization of zeolite A from elefun kaolin. Journal of physics International Conference on Engineering for Sustainable World, 1378.*
- Zhang, Y., Kang, W., Han, H., Wang, H., Chen, Y., Gong, X., . . . Song, H. (2019). *In-situ synthesis of NaP zeolite doped with transition metals using fly ash. Journal of the American Ceramic Society. Vol. 102, 7665-7677.*
- Zhou, B., Yang, Y., Reuter, M. A., & Boin, M. J. (2006). *Modelling of aluminum scrap melting in a rotary furnace. Miner. Eng, 19, 299-308.*

14. ANEXOS

14.1 Productos realizados

Artículo JCR publicado en la revista “BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO”. Título: Análisis de la transformación del caolín de Hidalgo en zeolita cancrinita y fases secundarias por el método hidrotermal.



Original

Análisis de la transformación del caolín de Hidalgo en zeolita cancrinita y fases secundarias por el método hidrotermal

Felipe Legorreta-García^a, Jonnatan Valdez-Sierra^{a,*}, Edgar Arturo Chávez-Urbiola^b, Marius Ramírez-Cardona^a, Víctor Esteban Reyes-Cruz^a y Miguel Pérez-Labra^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Laboratorio de Tecnología de Cerámicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, Hidalgo, México

^b Instituto Politécnico Nacional, CICATA, Querétaro, México

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo:

Recibido el 7 de octubre de 2023

Aceptado el 23 de febrero de 2024

On line el xxx

Palabras clave:

Síntesis hidrotermal

Caolín

Cancrinita

Zeolita sintética

RESUMEN

Este estudio investigó la transformación de la zeolita tipo cancrinita, junto con fases secundarias, en un sistema hidrotermal. Se emplearon como precursores el mineral caolín y NaOH bajo presión autogenerada a 140 °C, variando el tiempo de reacción en intervalos de 0 a 10 horas. El caolín, precursor principal, se sometió a análisis de difracción de rayos X (DRX), composición química elemental (FRX) y espectroscopía IR por transformada de Fourier (FT-IR). Los sólidos resultantes se caracterizaron mediante DRX. Inicialmente, se formaron fases cristalinas como zeolitas Na-P2, gismondina, analcima, natrolita y sodalita, pero con el tiempo se volvieron inestables y se disolvieron para formar nuevas fases. A las 8 horas de reacción, predominaba la zeolita cancrinita, cumpliendo el objetivo principal del estudio. Se analizó el material sólido con microscopía electrónica de barrido (MEB) y FT-IR. Se evaluó el comportamiento de Na, Si y Al en las soluciones a lo largo del tiempo mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Se demostró concluyentemente que el caolín de Hidalgo es un precursor factible para sintetizar zeolitas, tipo cancrinita como fase predominante en 8 horas a 140 °C, empleando concentraciones moderadas de NaOH.

© 2024 Los Autores. Publicado por Elsevier España, S.L.U. en nombre de SECV. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Analysis of the transformation of the kaolin from Hidalgo to cancrinite zeolite and secondary phases by the hydrothermal method

ABSTRACT

This study investigated the transformation of cancrinite-type zeolite, together with secondary phases, in a hydrothermal system. The mineral kaolin and NaOH were used as precursors under self-generated pressure at 140 °C, varying the reaction time at intervals of 0 to 10 hours. The kaolin, the main precursor, was subjected to X-ray diffraction (XRD),

Keywords:

Hydrothermal synthesis

Kaolin

* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: jonnatanvaldez@gmail.com (J. Valdez-Sierra).

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2024.02.002>

0366-3175/© 2024 Los Autores. Publicado por Elsevier España, S.L.U. en nombre de SECV. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Cómo citar este artículo: F. Legorreta-García, et al., Análisis de la transformación del caolín de Hidalgo en zeolita cancrinita y fases secundarias por el método hidrotermal, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. (2024), <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2024.02.002>

Artículo publicado en la revista Pãdi: Síntesis de Zeolitas tipo Gismondina empleando desechos urbanos e industriales.



<https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/icbi/issue/archive>
Pãdi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI

Publicación Semestral Pãdi Vol. 9 No. Especial 2 (2021) 201-206

Pãdi

ISSN: 2007-6363

Síntesis de Zeolitas tipo Gismondina empleando desechos urbanos e industriales
Synthesis of Gismondina-type Zeolites using urban and industrial waste

L. E. Ibarra-Cruz ^a, F. Legorreta-García ^a, A. L. García-Hernández ^a, J. Valdez-Sierra ^a,
N. K. Pérez-González ^a, D. Díaz-Guzmán ^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Laboratorio de Tecnología de Cerámicos, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

Resumen

En este trabajo de investigación, se presenta la síntesis de zeolitas que pertenecen al grupo tipo Gismondina elaborada a partir de arena de caolín, hidróxido de sodio y lata de aluminio, empleando el método hidrotermal. Se estudia el efecto de la adición de aluminio previamente disuelto en una solución de NaOH 2M, así como la estabilidad térmica de la estructura de la zeolita obtenida. Los productos obtenidos son analizados mediante las técnicas de caracterización de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Los resultados ponen en evidencia que el aluminio adicionado, es indispensable para sintetizar la zeolita. Se pone en evidencia que la estructura de los polvos obtenidos no es estable a 400 °C.

Palabras Clave:

Zeolitas, Síntesis Hidrotermal, Gismondina, Caolín, Aluminio.

Abstract

In this research work, the synthesis of zeolites belonging to the Gismondina type group made from kaolin sand, sodium hydroxide and aluminum can, using the hydrothermal method is presented. The effect of the addition of aluminum previously dissolved in a 2M NaOH solution is studied, as well as the thermal stability of the structure of the zeolite obtained. The products obtained are analyzed using X-ray diffraction characterization techniques and scanning electron microscopy. The results show that the added aluminum is essential to synthesize the zeolite. It is evident that the structure of the powders obtained are not stable at 400 °C.

Keywords:

Zeolites, Hydrothermal Synthesis, Gismondine, Kaolin, Aluminum.

Artículo publicado en la revista Pádi: Arcillas caoliníferas: elaboración de geopolímeros con caolín de baja calidad.



DESDE 2013
<https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/icbi/issue/archive>
Pádi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI



ISSN: 2007-6363

Publicación Semestral Pádi Vol. 10 No. Especial 7 (2022) 102-108

Arcillas caoliníferas: elaboración de geopolímeros con caolín de baja calidad
Kaoliniferous clays: geopolymer processing with low quality kaolin

J. Valdez-Sierra ^a, F. Legorreta-García ^a, A.L. García-Hernández ^{a*}, L.E. Ibarra-Cruz ^a, N.K. Pérez-González ^a,
D. Díaz-Guzmán ^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Laboratorio de Tecnología de Cerámicos, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México

Resumen

En el siguiente trabajo de investigación se presenta la diferencia que existe entre caolinita, caolín, arena de caolín y metacaolín. Se realizaron estudios a una muestra representativa de arena de caolín, con diferentes técnicas de caracterización, como difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). El polvo se calcina a dos temperaturas a 800 y 1000 °C, analizando la cristalografía de cada muestra. Se elabora un geopolímero a partir de metacaolín a diferentes temperaturas, aplicando y sin aplicar presión uniaxial, con el objetivo de valorar su resistencia a la compresión. Los geopolímeros presentan un promedio de resistencia a la compresión máxima de 112.05 MPa.

Palabras Clave: Caolín, caolín de baja calidad, metacaolín, caolinita, geopolímeros.

Abstract

The following research work presents the difference between kaolinite, kaolin, kaolin sand and metakaolin. Studies were carried out on a representative sample of kaolin sand, using different characterization techniques, such as X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and scanning electron microscopy (SEM). The powder is calcined at two temperatures at 800 and 1000 °C, analyzing the crystallography of each sample. A geopolymer is made from metakaolin at different temperatures, applying and not applying uniaxial pressure, in order to evaluate its compressive strength. The geopolymers present an average maximum compressive strength of 112.05 MPa.

Keywords: Kaolin, low quality kaolin, metakaolin, kaolinite, geopolymers.

! GRACIAS ;

“Josué 1:9”