

**SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS**

**Análisis del estado del arte sobre la síntesis de las zeolitas a partir de materiales geológicos**

**Laila Nathaly Benavides Roman y Angie Katherine Cardenas Osma**

**Trabajo de grado para Optar Título de Geólogo(a)**

**Director:**

**Carlos Alberto Rios Reyes**

**Geólogo, Ph. D.**

**Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas  
Escuela de Geología  
Bucaramanga  
2020**

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

**Tabla de Contenido**

Introducción.....	10
1. Objetivos .....	14
1.1 Objetivo general.....	14
1.2 Objetivos específicos.....	14
2. Conceptos basicos de las zeolitas .....	15
2.1 Estructura del marco de zeolita.....	15
2.2 Propiedades de las zeolitas .....	20
2.2.1 Propiedades físicas .....	20
2.2.2 Propiedades químicas .....	21
3. Metodología.....	27
3.1 Procedimiento para seleccionar el portafolio bibliográfico .....	28
4. Resultados.....	32
4.1 Evolución de la producción científica .....	32
4.1.1 Cronología de la investigación con zeolitas .....	32
4.2 Lista de investigaciones anteriores sobre síntesis de zeolitas a partir de materiales geológicos (Tabla) .....	36
5. Metodos de sintesis de zeolitas .....	60
5.1. Procedimiento general de síntesis de zeolitas .....	62
5.1.1 Mezclar una fuente de sílice con una de alúmina .....	62

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

5.1.2	Adición de un agente movilizantē (mineralizante).....	63
5.1.3	Adición de agentes directores de estructura (ADEs).....	63
5.1.4	Adición de semillas .....	64
5.1.5	Introducción de heteroátomos distintos de Si y Al (átomos T) .....	65
5.1.6	Cristalización de las zeolitas .....	66
5.1.7	Recuperación de zeolitas sintetizadas .....	72
5.2	Método hidrotermal convencional .....	72
5.3	Método hidrotermal asistido por microondas .....	77
5.4	Método de fusión e hidrotermal (pre- fusión).....	80
5.5	Método de sal fundida .....	83
5.6	El enfoque de sonicación .....	84
6.	Materiales geológicos como materias primas en la síntesis de zeolitas .....	87
6.1	Arcillas como material de partida en la síntesis de zeolitas .....	88
6.2	Rocas volcánicas como material de partida en la síntesis de zeolitas .....	91
6.3	Esquisto bituminoso como material de partida en la síntesis de zeolitas .....	93
6.4	Bauxita como material de partida en la síntesis de zeolitas.....	94
6.5	Clinker como material de partida en la síntesis de zeolitas .....	94
6.6	Zeolitas naturales como material de partida en la síntesis de zeolitas .....	96
6.7	Diatomita como material de partida en la síntesis de zeolitas .....	97
7.	Aplicaciones de las zeolitas.....	98

SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS	4
7.1 Intercambiadores de iones .....	98
7.2 Agentes deshidratantes .....	99
7.3 Adsorbentes .....	99
7.4 Catalizadores.....	102
8. Conclusiones.....	116
Referencias citas .....	120

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Unidades de construcción secundaria en zeolitas (Tomado de Meier, 1968). Los átomos de oxígeno entre los de silicio y aluminio se omiten por simplicidad. S4R, cuatro anillos individuales; S6R, solo seis anillos; S8R, solo ocho anillos; D4R, doble cuatro anillos; D6R, doble seis anillos; Complejo 4-1; Complejo 5-1; Complejo 4-4-1. ....	17
<b>Figura 2.</b> Las unidades estructurales, finitas o infinitas, que pueden usarse para ensamblar los armazones de las zeolitas. a: la cadena de zeolitas fibrosas; b: la cadena de 4 anillos conectada individualmente; c: la cadena de 4 anillos doblemente conectada; d: el anillo de 6 (sencillo); e: El anillo de 6 (doble); f: La unidad de heulandita 4-4-1-1. En cada dibujo, las bolas representan tetraedros (SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> o AlO <sub>4</sub> <sup>5-</sup> ) y las barras representan oxígenos compartidos por los tetraedros (Tomado de Breck, 1974; Gottardi y Galli, 1985).....	19
<b>Figura 3.</b> Estructura metodológica de la investigación en literatura científica. ....	30
<b>Figura 4.</b> Ilustración esquemática del proceso de zeolitización de diferentes materiales geológicos (a) Disolución del contenido de Al y Si de los materiales geológicos en la solución (b) Condensación de polímeros de Al y Si (dímeros, trímeros, etc.) en la superficie de la partícula (c) Nucleación de zeolitas (d) Crecimiento de cristales de zeolita. Adaptado de Bukhari et al. (2015). ....	60
<b>Figura 5.</b> Esquema de los métodos experimentales para la síntesis de zeolita partir de materiales geológicos. Adaptado de Belviso, C. (2018). ....	61
<b>Figura 6.</b> Cinética de cristalización de una zeolita (Tomado de Franco, 2015). ....	67
<b>Figura 7.</b> Representación esquemática del mecanismo propuesto por Burkett y Davis (1994) para la síntesis de la zeolita ZSM-5 (MFI). ....	70

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Figura 8.** Esquema del proceso de cristalización de una zeolita (Coker et al. 1998) ..... 71
- Figura 9.** Detalles del sistema abierto de reflujo para la activación hidrotérmica de diferentes materiales geológicos Adaptado de (Jha B. and Singh D.N., 2011). ..... 73
- Figura 10.** Diagrama de flujo del proceso de síntesis hidrotermal convencional. Adaptado de Jha B. and Singh D.N., (2011). ..... 74
- Figura 11.** Diagrama de flujo para el proceso de dos pasos para la síntesis de zeolitas. Adaptado de Jha B. and Singh D.N. (2011). ..... 76
- Figura 12.** Diagrama de flujo que describe los pasos de calentamiento por microondas convencionales. (Adaptado y modificado de Belviso C., 2018). ..... 79
- Figura 13.** Diagrama de flujo de la fusión antes del proceso de síntesis hidrotermal (adaptado de Ref. Belviso C., 2018). Adaptado y modificado de (Jha B. and Singh D.N., 2011). ..... 82
- Figura 14.** Diagrama de flujo del método de sales fundidas para la síntesis de zeolitas. Adaptado y modificado de (Jha and Singh, 2011). ..... 84
- Figura 15.** Diagrama de flujo del proceso de sonicación. Adaptado y modificado de (Jha and Singh, 2011). ..... 87

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Clasificación de estructuras de zeolitas. ....	18
<b>Tabla 2.</b> Lista de investigaciones anteriores sobre síntesis de zeolitas a partir de materiales geológicos.....	36
<b>Tabla 3.</b> Ejemplos de algunas zeolitas sintéticas mencionadas en la tabla 2, proporcionadas por Carlos Ríos. ....	59
<b>Tabla 4.</b> Aplicaciones comerciales como agentes adsorbentes de las zeolitas. ....	101
<b>Tabla 5.</b> Aplicaciones de las zeolitas en catálisis.....	102
<b>Tabla 6.</b> Aplicaciones médicas de zeolitas sintéticas.....	107
<b>Tabla 7.</b> Estudios recientes sobre el rendimiento catalítico de materiales de zeolita nanométrica en la conversión de metanol en éter dimetílico y olefinas. ....	111

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

### Resumen

**Título:** Análisis del estado del arte sobre la síntesis de las zeolitas a partir de materiales geológicos\*

**Autores:** Laila Nathaly Benavides Roman y Angie Katherine Cardenas Osma\*\*

**Palabras clave:** zeolitas, geología, análisis, síntesis, material geológico.

### Descripción:

El presente trabajo de grado en la modalidad de análisis de literatura o revisión, permite compartir la información, generar una demanda de conocimiento y establecer comparaciones con otros conocimientos paralelos, ofreciendo diferentes posibilidades de comprensión a un tema tratado en este caso la síntesis de zeolitas, debido a que posibilita múltiples alternativas en torno al estudio de materiales geológicos como materiales de partida para dicha síntesis. Una versión generalmente aceptada de la expresión “Estado del Arte” es la de seguirle las huellas a un proceso hasta identificar su estado de desarrollo más avanzado. Como resultado de la documentación en materiales geológicos, métodos utilizados, tipologías resultantes y aplicaciones en síntesis de zeolitas, se tiene un conocimiento sobre la forma como diferentes autores han tratado el tema, hasta dónde han llegado, qué tendencias se han desarrollado, cuáles son sus productos y qué problemas se están resolviendo. Aquí se resume y organiza los avances del conocimiento en una forma novedosa y apoya la comprensión de este campo específico de conocimiento. Por consiguiente, este estudio sobre el estado del arte responde a la lógica de la investigación que precede a un trabajo pero que, mediante distintos abordajes, busca llegar a resultados, conclusiones y respuestas diferentes.

---

\*Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Físicoquímica. Escuela de Geología. Director Carlos Alberto Rios Reyes

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

**Abstract**

**Title:** Análisis del estado del arte sobre la síntesis de las zeolitas a partir de materiales geológicos\*

**Authors:** Laila Nathaly Benavides Roman y Angie Katherine Cárdenas Osma\*\*

**Key words:** zeolites, geology, analysis, synthesis, geological material.

**Description:**

The present degree work in the modality of literature analysis or review, allows the sharing of information, generating a demand for knowledge and establishing comparisons with other parallel knowledge, offering different possibilities of understanding a subject treated in this case the synthesis of zeolites, because it allows multiple alternatives around the study of geological materials as starting materials for such synthesis. A generally accepted version of the expression "State of the Art" is to follow the tracks of a process until its most advanced state of development is identified. As a result of the documentation of geological materials, methods used, resulting typologies and applications in zeolite synthesis, we have knowledge of how different authors have treated the subject, how far they have come, what trends have developed, what their products are and what problems are being solved. Here the advances of knowledge are summarized and organized in a novel way and support the understanding of this specific field of knowledge. Therefore, this study on the state of the art responds to the logic of research that precedes a work but, through different approaches, seeks to reach different results, conclusions and answers.

---

\*Bachelor Thesis

\*\* Facultad de Físicoquímica. Escuela de Geología. Director Carlos Alberto Rios Reyes

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

### Introducción

Hace décadas el mundo científico viene centrando su atención en torno a un grupo de aluminosilicatos cristalinos conocidos con el nombre genérico de zeolitas. Prueba de ello lo constituye el gran número de artículos, patentes y libros que sobre estos materiales se escriben anualmente y que estudian diversos aspectos, tales como su síntesis, estructura y aplicaciones. Como mencionaremos más detenidamente a lo largo del presente estudio, los materiales zeolíticos poseen muchas y diversas aplicaciones industriales que van desde simples procesos de secado, tratamientos de aguas, detergentes y adsorbentes hasta procesos catalíticos con mayor grado de complejidad (Chen y Degnan, 1988).

Las zeolitas se encuentran entre los productos menos conocidos para el control de la contaminación ambiental, la ciencia y la tecnología de separación. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con una estructura compuesta de  $(\text{SiO}_4)_4^-$  y  $(\text{AlO}_4)_5^-$  tetraedros, que se comparten en las esquinas para formar diferentes estructuras abiertas. La carga negativa en la red se neutraliza por la carga positiva de los cationes ubicados dentro de los poros del material. También contienen agua y / u otras moléculas dentro de sus poros. Las zeolitas pueden aparecer de forma natural, y se extraen en gran medida a nivel mundial, y el mineral más común en el grupo de zeolitas es la clinoptilolita. Las zeolitas son minerales autógenos abundantes y generalizados formados a partir de vidrio volcánico y varios minerales formadores de rocas por interacción con soluciones o fluidos acuosos en muchos entornos geoquímicos (Mumpton, 1977; Gottardi y Galli, 1985; Heno, 1986; Boles, 1988). Las zeolitas naturales tienen variaciones químicas y estructurales que deben estar relacionadas con los diferentes entornos geoquímicos en los que se forman (Kawano y Tomita, 1997). Los minerales de zeolita se encuentran comúnmente como minerales

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

secundarios en cavidades y fisuras en rocas volcánicas básicas, particularmente basaltos, y en vetas y otros ambientes hidrotermales de etapa tardía. Son conocidos como minerales autogénicos en areniscas tobáceas y otras rocas sedimentarias y se forman a partir de cenizas volcánicas de grano fino (un vidrio de aluminosilicato de tierra alcalina) transportadas por el viento desde un volcán en erupción y depositadas en la superficie de la tierra o en aguas dulces o salinas poco profundas, lagos alcalinos o en mares cerca de la fuente de erupción. Después de la deposición, la ceniza volcánica no cristalina se hidrata (es decir, se combina con agua) y reacciona con el lago circundante agua marina o subterránea y luego se transforma en cristales de zeolita de tamaño micrométrico, probablemente por un mecanismo de disolución-reprecipitación. Debido a sus propiedades porosas únicas, las zeolitas se usan en diversas aplicaciones en craqueo petroquímico, intercambio iónico (ablandamiento y purificación de agua) y separación y eliminación de gases y solventes, aunque otras aplicaciones incluyen agricultura, ganadería y construcción: La alteración y la disolución parcial de fases relativamente inestables en tales entornos promueven la cristalización de zeolita. Se pueden obtener otros a partir de síntesis de laboratorio para usos comerciales específicos o para una mejor comprensión de su ocurrencia geológica. (<http://www.bza.org/zeolites.html>).

Desafortunadamente, las zeolitas naturales tienen una aplicación limitada, porque sus propiedades dependen estrictamente de su estructura cristalina, que es bastante variable en los depósitos naturales. Por lo tanto, en la actualidad, las zeolitas sintéticas se usan comercialmente con más frecuencia que las zeolitas naturales, debido a la pureza de los productos cristalinos y la uniformidad de los tamaños de partículas (Breck, 1974). Se han informado varios estudios sobre la génesis de las zeolitas en diversos materiales y entornos geológicos (e.g., Hay, 1978; Iijima, 1978; Surdam y Sheppard, 1978; Gottardi, 1989). Gottardi (1989) discutió la importancia de los

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

procesos hidrotermales para la génesis de las zeolitas. Hawkins (1981) señaló que la concentración acuosa de unidades de construcción cíclica, los principales componentes de las estructuras de zeolita, aumentó significativamente en los sistemas de alta temperatura.

También, Los procesos de meteorización en vidrios volcánicos han sido objeto de numerosos estudios experimentales desde Ross y Smith (1955), donde se enfatizó la importancia de la hidratación del vidrio volcánico como primera etapa de la meteorización. Sobre la base de estos informes y otros datos, Colella et al. (1978) concluyó que tales procesos de hidratación representan las etapas iniciales en la formación de zeolita. Para aclarar las condiciones geológicas de la formación de zeolita, se han realizado numerosos estudios experimentales sobre la síntesis de zeolita utilizando diferentes materiales de partida en diversas condiciones químicas y de temperatura (Breck, 1974; Gottardi and Galli, 1985). Szostak (1998) analiza las observaciones y especulaciones sobre cómo se incorporaron las zeolitas naturales al desarrollo de los primeros protocolos de síntesis de zeolitas.

La preparación de zeolitas sintéticas a partir de fuentes químicas de sílice y alúmina es costosa. Por lo tanto, para reducir los costos, los investigadores de zeolita están buscando materias primas más baratas para la síntesis de zeolita, que incluyen minerales de arcilla (caolinita, halloysita, illita, esmectita, illita-esmectita interestratificada, montmorillonita y bentonita), zeolitas naturales, vidrios volcánicos (perlita, piedra pómez y obsidiana), diatomita, bauxita con alto contenido de sílice y lutita bituminosa. Clinker (autocombustión de lechos de carbón) es otro material interesante porque: (1) es un producto derivado del carbón, por lo tanto, agrega valor, es económico y puede incorporarse a proyectos de gestión ambiental, (2) su aplicación potencial en la síntesis de zeolita y La tecnología del agua no se utiliza y (3) es altamente viable y muy resistente tanto a la intemperie como a la erosión.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

El presente trabajo de grado en la modalidad de análisis de literatura o revisión, permite compartir la información, generar una demanda de conocimiento y establecer comparaciones con otros conocimientos paralelos, ofreciendo diferentes posibilidades de comprensión a un tema tratado en este caso la síntesis de zeolitas, debido a que posibilita múltiples alternativas en torno al estudio de materiales geológicos como materiales de partida para dicha síntesis. Una versión generalmente aceptada de la expresión “Estado del Arte” es la de seguirle las huellas a un proceso hasta identificar su estado de desarrollo más avanzado. Como resultado de la documentación en materiales geológicos, métodos utilizados, tipologías resultantes y aplicaciones en síntesis de zeolitas, se tiene un conocimiento sobre la forma como diferentes autores han tratado el tema, hasta dónde han llegado, qué tendencias se han desarrollado, cuáles son sus productos y qué problemas se están resolviendo. Aquí se resume y organiza los avances del conocimiento en una forma novedosa y apoya la comprensión de este campo específico de conocimiento. Por consiguiente, este estudio sobre el estado del arte responde a la lógica de la investigación que precede a un trabajo pero que, mediante distintos abordajes, busca llegar a resultados, conclusiones y respuestas diferentes.

# SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo general

Consolidar un conocimiento basado en la lectura y el análisis de diferentes investigaciones asociadas a síntesis de zeolitas a partir de materiales geológicos para cimentar futuras aplicaciones y estudios experimentales.

### 1.2 Objetivos específicos

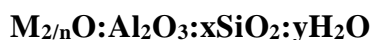
- Identificar los principales materiales geológicos que se han utilizado como material de partida para la síntesis de zeolitas.
- Investigar sobre los diferentes métodos de síntesis de zeolitas y en particular aquellos que han sido utilizados en la síntesis de zeolitas a partir de materiales geológicos.
- Determinar las diferentes tipologías de zeolitas obtenidas a partir de materiales geológicos.
- Establecer las principales aplicaciones que se dan a las zeolitas sintetizadas a partir de los materiales geológicos.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

### 2. Conceptos basicos de las zeolitas

#### 2.1 Estructura del marco de zeolita

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, porosos e hidratados de metales alcalinotérreos. Los marcos están compuestos de  $[\text{SiO}_4]_4^-$  y  $[\text{AlO}_4]_5^-$  tetraedros, que comparten esquinas para formar diferentes estructuras abiertas con una carga negativa general, que se equilibra con los cationes que se mueven libremente dentro y fuera de su marco. Una fórmula empírica representativa para una zeolita sería:



donde M representa el catión de equilibrio de carga, n la carga del catión, x es generalmente  $\geq 2$ , “y” el agua contenida en los vacíos de la zeolita (Van Bekkum et al., 2001). En general, se acepta que no se pueden vincular dos  $\text{AlO}_4$  directamente al compartir su esquina en el marco de la zeolita.

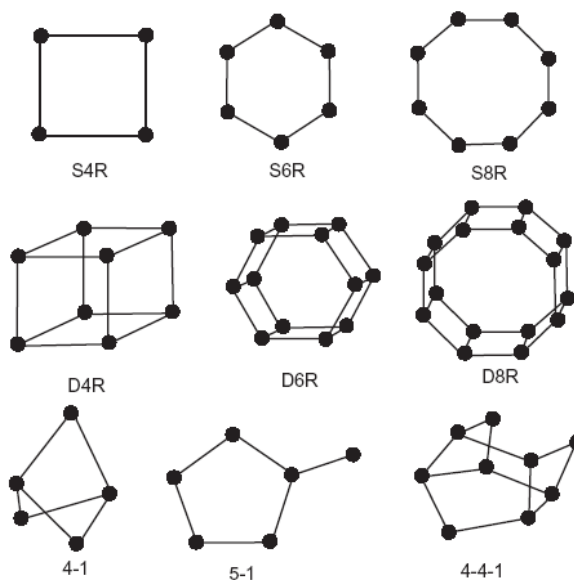
Las propiedades fascinantes de los materiales zeolíticos se originan esencialmente en sus estructuras. La topología de los marcos de zeolita viene dada por un código que consta de tres letras mayúsculas asignadas por la 'Comisión de Estructura de la Asociación Internacional de Zeolitas' (IZA por sus siglas en ingles). Los códigos generalmente se derivan de los nombres del tipo de material, que es la especie utilizada por primera vez para establecer el tipo de estructura. La Comisión de Estructura de IZA proporciona una clasificación actualizada por tipo de marco, que está disponible en el sitio de Internet de IZA [<http://www.iza-online.org>] o en el Atlas de Tipos de Marco de Zeolita (Baerlocher et al., 2001). Actualmente, tres esquemas de clasificación son ampliamente utilizados para las estructuras de zeolita. Dos de estos se basan en aspectos específicamente definidos de la estructura cristalina, mientras que el tercero tiene una base más

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

histórica, colocar zeolitas con propiedades similares (e.g., morfología) en el mismo grupo (Armbruster y Gunter, 2001).

La primera clasificación estructural se basa en la topología del marco, con marcos distintos que reciben un código de tres letras (Meier et al., 1996). Los marcos para las zeolitas con el mismo código son idénticos. Se asigna un código marco a la (s) zeolita (s) en el paréntesis, y la prioridad en la denominación de las zeolitas depende del primer mineral descubierto en el grupo. Esta clasificación es útil para los investigadores de zeolitas cuyos intereses principales están en el intercambio catiónico y las zeolitas sintéticas, pero no ayuda a los geólogos que intentan nombrar minerales de zeolita (Bish y Ming, 2001).

El segundo método estructural para la clasificación de zeolitas es descrito por Meier (1968) basado en un concepto denominado 'unidades de construcción secundarias' (SBU por sus siglas en inglés) (Fig. 1).



## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

**Figura 1.**

*Unidades de construcción secundaria en zeolitas.*

*Nota. (Tomado de Meier, 1968). Los átomos de oxígeno entre los de silicio y aluminio se omiten por simplicidad. S4R, cuatro anillos individuales; S6R, solo seis anillos; S8R, solo ocho anillos; D4R, doble cuatro anillos; D6R, doble seis anillos; Complejo 4-1; Complejo 5-1; Complejo 4-4-1.*

La unidad de construcción principal para las zeolitas es el tetraedro y las SBU son los arreglos geométricos del tetraedro (Breck, 1974; Armbruster y Gunter, 2001). Muy a menudo, estas SBU tienden a controlar la morfología de la zeolita. En estas SBU solo se muestra la posición de Tetrahedral (T) Si y Al. Los átomos de oxígeno se encuentran cerca de las líneas continuas de conexión, que no están destinadas a significar enlaces. La clasificación utilizada por Breck (1974) se basa en la topología marco de las zeolitas para las que se conocen las estructuras, y consta de siete grupos (Tabla 1), dentro de los cuales las zeolitas tienen una subunidad de estructura común que es un conjunto específico de (Al, Si) O<sub>4</sub> tetraedros. En la clasificación, la distribución de Si-Al se descuida. Estas subunidades han sido llamadas SBU por Meier (1968). La unidad de construcción principal para las zeolitas es el tetraedro.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

**Tabla 1.***Clasificación de estructuras de zeolitas.*

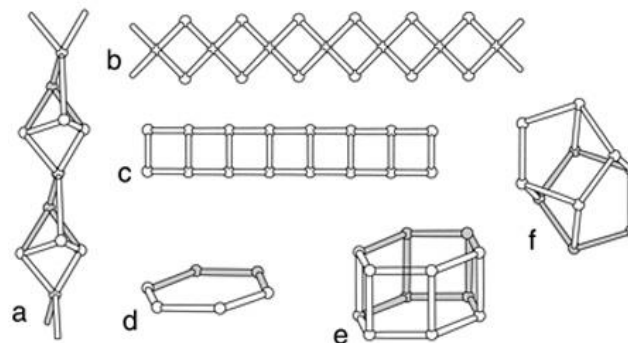
<b>Grupo</b>	<b>unidad de construcción secundaria</b>
1	Sencilla 4-anillos, S4R
2	Sencilla 6-anillos, S6R
3	Doble 4-anillos, D4R
4	Doble 6-anillos, D6R
5	Compleja 4-1, T5O10 unidad
6	Compleja, T8O16 unidad
7	Compleja, T10O20 unidad

*Nota. Adaptado de Breck, (1974).*

Hay muchas estructuras de zeolita posibles, debido a las numerosas formas en que la SBU se puede vincular para formar varios poliedros que, cuando se combinan, crean redes de canales y cavidades regulares (Barrer, 1978; Sulikowski et al., 1987). Las topologías marco de las zeolitas están disponibles en el sitio web de IZA: (<http://www.iza-online.org>).

Gottardi y Galli (1985) propusieron un esquema de clasificación, similar a la clasificación SBU de Breck (1974), excepto que incluye un contexto histórico de cómo se descubrieron y nombraron las zeolitas (Fig. 2).

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS



**Figura 2.**

*Las unidades estructurales, finitas o infinitas, que pueden usarse para ensamblar los armazones de las zeolitas. a: la cadena de zeolitas fibrosas; b: la cadena de 4 anillos conectada individualmente; c: la cadena de 4 anillos doblemente conectada; d: el anillo de 6 (sencillo); e: El anillo de 6 (doble); f: La unidad de heulandita 4-4-1-1. En cada dibujo, las bolas representan tetraedros ( $\text{SiO}_4$ - o  $\text{AlO}_4$ -) y las barras representan oxígenos compartidos por los tetraedros.*

*Nota. Tomado de Breck, (1974); Gottardi y Galli, (1985).*

Este esquema usa una combinación de nombres de grupos de zeolitas que tienen SBU específicas y es ampliamente utilizado por los geólogos, y consiste en algunas unidades estructurales complejas de tetraedro, ya sean finitas o infinitas, que son: (1) la cadena de zeolitas fibrosas; (2) la cadena de 4 anillos simple conectada; (3) la cadena de 4 anillos doblemente conectada; (4) el anillo de 6, simple o doble; (5) la lámina hexagonal con asas y (6) la unidad de heulandita. Estas unidades complejas en su mayoría están simplemente conectadas para formar los marcos reales, pero en algunos casos los vértices, bordes o también caras se comparten con las unidades cercanas.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

### 2.2 Propiedades de las zeolitas

#### 2.2.1 Propiedades físicas

Las propiedades físicas de una zeolita deben considerarse en base al arreglo estructural y la porosidad, de dos formas:

(a) Primero una descripción mineralógica de la zeolita desde el punto de vista de sus propiedades estructurales, incluyendo la morfología, hábitos del cristal, gravedad específica, densidad, color, tamaño del cristal o grano, el grado de cristalización, resistencia a la corrosión y abrasión.

(b) El segundo desde el punto de vista de su desempeño físico como un producto para cualquier aplicación específica, tomando en cuenta las características que tenga la porosidad y estructura de cualquier zeolita.

Esto debido a que las zeolitas son formadas por canales y cavidades regulares y uniformes de dimensiones moleculares (3 a 13 nm) que son medidas similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño (Sing et al. 1985). Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos.

Cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

toda la superficie del poro aumentando la fuerza con la que se ve atraída. Es decir, a medida que disminuye el tamaño del poro más profundo se hace el pozo de potencial. En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción), y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas) (Gregg y Sing, 1967).

La caracterización de cualquier zeolita siempre incluye la descripción básica de sus características estructurales, lo cual es considerado para las aplicaciones comerciales específicas.

### *2.2.2 Propiedades químicas*

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades químicas. Muchas de estas propiedades resultan tan ventajosas que han motivado la sustitución de otros productos convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales. De estas propiedades, podemos distinguir como más importantes la adsorción, el intercambio iónico y la actividad catalítica.

**2.2.2.1 Adsorción.** Es característica común de las zeolitas que al ser calentadas a vacío o en corriente de gas (N<sub>2</sub>, He, aire) pierdan el agua de hidratación que alojan en sus cavidades, sin que se modifique su estructura. En este estado de deshidratación, y dada la gran superficie interna creada (300-800 m<sup>2</sup> /g), las zeolitas presentan una gran capacidad para la adsorción selectiva de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades. Las zeolitas sintéticas poseen características especiales que las diferencian de otros materiales adsorbentes usuales (carbón activo, gel de sílice, alúmina...) entre las que destacan:

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Distribución de poro uniforme, que les imprime carácter de tamiz molecular para separar moléculas de distintos tamaños (Barrer, 1959).

- Adsorben preferentemente sustancias polares o apolares a bajos o altos valores de la relación silicio/aluminio, respectivamente.

- Mayor afinidad por lo que les permite separar compuestos no sólo en razón de su tamaño, sino, a igualdad de éste, por diferencias de configuración.

- Mayor capacidad de adsorción que los otros adsorbentes, consiguiéndose mejores rendimientos incluso en condiciones desfavorables (elevadas temperaturas y bajas concentraciones de adsorbible) Como consecuencia de estas propiedades las zeolitas se aplican con buenos resultados en el secado de gases (Hershs, 1961) y líquidos (Hales, 1971) y en la separación y purificación de mezclas tanto líquidas como gaseosas (Methivier, 1998).

**2.2.2.2 Intercambio iónico.** La capacidad de las zeolitas para intercambiar sus cationes hace de estas un medio excelente para estudiar los fenómenos de intercambio iónico, pero su importancia radica en que pueden modificar sus propiedades de adsorción (variando el tamaño de poro o la fuerza de interacción con los adsorbatos) y sus propiedades catalíticas. La mayor o menor capacidad de intercambio de una zeolita depende fundamentalmente de la mayor o menor proporción de aluminio en su estructura, mostrando cada tipo de zeolita una selectividad diferente hacia determinados cationes. Distintos autores (Barrer, 1966, 1968 y 1969; Sherry, 1966 y 1968; Keane, 1994 y 1996; Halász, 1996) han publicado estudios de equilibrios de intercambio iónico y selectividad catiónica con cationes alcalinos y alcalinotérreos fundamentalmente. La capacidad de intercambio va a depender de:

- Naturaleza, tamaño (tanto anhidro como hidratado) y carga del catión.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Temperatura a la cual se realiza el intercambio.
- Concentración de las especies catiónicas en disolución.
- Especies aniónicas asociadas con las catiónicas en disolución.
- Naturaleza del disolvente (acuoso u orgánico).
- Características estructurales de cada zeolita en particular.

La posibilidad de las zeolitas de actuar como tamiz iónico ha encontrado sus aplicaciones en operaciones de separación de cationes por intercambio iónico, sustituyendo a los intercambiadores convencionales de tipo orgánico y resinas cambiadoras. Sin embargo, aunque tienen la ventaja de poseer mayor capacidad de intercambio, presentan el inconveniente de ser inestables en medios fuertemente ácidos o básicos. Por ello, se aplican principalmente en procesos tales como la desalinización del agua, formulación de detergentes, eliminación de residuos radiactivos, preparación de abonos de acción retardada, etc., aunque la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas se ha utilizado fundamentalmente en la preparación de catalizadores específicos, siendo numerosos los trabajos que tratan de relacionar la actividad catalítica con el grado de intercambio y el catión intercambiado (Sherry, 1970; Armor, 1998).

**2.2.2.3 Actividad catalítica.** Las zeolitas son los catalizadores más utilizados a nivel mundial, por esa razón son, probablemente, el grupo de catalizadores heterogéneos que ha sido mejor caracterizado. Han recibido una atención especial debido a sus propiedades (estructura microporosa, composición química muy variada y facilidad de intercambio de los cationes compensadores de carga) lo que hace de ellas un grupo de materiales muy extensamente usados en procesos catalíticos como la conversión de hidrocarburos (alquilación, craqueo, hidrocaqueo, isomerización, hidrodeshidrogenación, reformado selectivo, deshidratación, conversión de

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

metanol a gasolina); reacciones inorgánicas de oxidación de H<sub>2</sub>S, oxidación de monóxido de carbono (CO), disociación de agua; y en reacciones de química orgánica para la obtención de intermedios y productos de elevado poder añadido (Química Fina) (Chen, 1988; Weitkamp, 1991 y 2000; Castellanos, 1992). Los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son:

- La estructura de la zeolita, determinada por la forma y tamaño de sus poros.
- El tipo, tamaño y carga del catión de la red.
- La localización de los cationes en la zeolita y el grado de intercambio.
- La relación silicio/aluminio, que puede afectar a la actividad y selectividad.
- La cantidad de protones donadores presentes en la estructura.
- La presencia de elementos metálicos activados en estado de dispersión.

Una ventaja que presentan las zeolitas, en su uso como catalizadores heterogéneos, es que al generar centros activos en los tamices moleculares además de la selectividad debida a la fuerza de los centros existe una selectividad de forma. Esta consiste en que el tamaño y la forma de los reactivos, los intermedios de reacción y los productos debe coincidir con la estructura de la zeolita. La actividad catalítica es la propiedad más sobresaliente de las zeolitas en la actualidad, sobre todo si se tiene en cuenta que estas representan más del 95% de los catalizadores utilizados en la industria petroquímica (Hölderich, 1988, Tanabe, 1999).

**2.2.2.4 Relación SI/AL.** La sustitución de átomos de Si(IV) por átomos de Al(III) en el armazón estructural, es lo que provoca un desequilibrio eléctrico y la consiguiente presencia de cationes metálicos en la zeolita. La relación de Si/Al es determinante a la hora de conferir contenido catiónico a la zeolita. Es decir, si cambia la relación Si/Al de una zeolita, también

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

cambiará su contenido catiónico. La zeolita Linde A tiene una relación Si/Al de 1, es decir, silicio y aluminio se encuentran a partes iguales en su estructura, pero algunas zeolitas tienen relaciones Si/Al bastante elevadas, como por ejemplo la zK-4, que con el mismo armazón que la Linde A, tiene una relación Si/Al de 2,5. 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 zSM5, cuya relación Si/Al es de 20  $\infty$ , 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). Así, las zeolitas más silíceas contienen menos cationes intercambiables y tienen un carácter altamente hidrofóbico (no miscible con el agua).

**2.2.2.5 Cationes intercambiables.** La estructura de silicio, aluminio y oxígeno de la zeolita es rígida, pero los cationes metálicos no son parte integrante de este armazón, sino que se encuentran fuera de él. Estos cationes son bastante móviles y fáciles de reemplazar por otros cationes, por eso se les llama cationes intercambiables. Esta propiedad de los cationes es francamente importante, ya que, al modificar el tamaño, carga o cantidad de éstos, se modifican también la sección transversal y la dirección de los canales y cavidades de la zeolita. Y esto supone que modifica la capacidad de la zeolita de absorber determinadas moléculas. Además, un cambio en la ocupación de estos cationes modifica enormemente las propiedades catalíticas propias de cada zeolita. Por estas razones resulta vital determinar la ubicación de dichos cationes en la estructura zeolítica, y gran parte de las investigaciones realizadas en los últimos años se han dedicado a esta materia en particular. Y es que, los cationes de equilibrio de carga (o intercambiables) pueden tener varias posibles ubicaciones en la estructura. La ubicación de los cationes en unas posiciones u otras puede reducir el tamaño de los anillos y jaulas respecto a

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

cualquier molécula entrante. Por ejemplo, si estamos intentando que nuestra zeolita hospede moléculas orgánicas, podemos cambiar dos cationes monovalentes por uno divalente, hecho que dejaría canales libres permitiendo la entrada de nuestra molécula orgánica. Los cationes también pueden cambiar de posición en las zeolitas cristalinas normales mediante un calentamiento al vacío. Haciendo esto, las estructuras zeolíticas se deshidratan (pierden las moléculas de agua coordinadas con los cationes) dando lugar al movimiento de los cationes a otras posiciones, a menudo con menor número de coordinación (Calleja, 2009).

**2.2.2.6 Poros, canales y cavidades.** Cuando hablamos de poros, canales o cavidades, estamos haciendo referencia a la propiedad más determinante de una zeolita en cuanto a su destino para diferentes aplicaciones. La estructura zeolítica tiene una red de cavidades de tamaño molecular, formando un sistema de canales a lo largo de toda la estructura. Estas redes son las que posibilitan la adsorción de moléculas huéspedes por parte de las zeolitas. El factor que determina si una molécula puede o no ser adsorbida por una zeolita es el tamaño o apertura de poro hacia el interior. Todas las zeolitas son microporosas, con un tamaño de poro del orden de ángstroms. Las ventanas o poros hacia el interior forman así un tamiz molecular tridimensional, que confiere a las zeolitas unas áreas superficiales internas muy grandes que les hacen ser adsorbentes muy potentes de moléculas que sean lo suficientemente pequeñas para pasar a través de los poros hacia el interior de las cavidades. Según la posición de los canales de la estructura, las zeolitas pueden clasificarse en distintos grupos. El factor que determina la pertenencia a un grupo u otro es el paralelismo de los canales con las direcciones cristalográficas. En caso de que los canales sean paralelos a una dirección única, los cristales se denominarán fibrosos; si son paralelos a dos direcciones dispuestas en planos, los cristales se denominan laminares; y, por último, si son paralelos a tres direcciones, habrá enlaces fuertes en las tres direcciones. Esta clasificación es más bien orientativa, ya que ni

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

mucho menos todas las zeolitas se ajustan a uno u otro grupo, sino que existen zeolitas con canales estructurados de tal manera que no se ajustan a ninguna de las opciones anteriores (Smart y Moore, 1995).

### **3. Metodología**

Este estudio se caracteriza por un estudio sistemático y bibliométrico de naturaleza exploratoria y descriptiva, con enfoques cualitativos y cuantitativos, para localizar y analizar los estudios existentes relacionados con la síntesis de las zeolitas a partir de materiales geológicos, con el objetivo de aumentar el conocimiento relacionado con el tema. El instrumento de intervención utilizado para lograr este objetivo consiste en un proceso de construcción del conocimiento basado en intereses y delimitaciones de los autores, de acuerdo con la visión constructivista conocida como ProKnow-C (Instrumento de intervención del proceso de desarrollo del conocimiento - Constructivista), tal como lo reportan algunos trabajos (e.g., Tasca et al., 2010; Ensslin et al., 2013). La investigación sistemática, a diferencia de las revisiones tradicionales, que se basan en selecciones personales e intencionales de material que se considera importante, permite al investigador realizar una búsqueda exhaustiva de todas las publicaciones existentes sobre su tema de interés, yendo más allá de su propio horizonte de experiencia. Además, una revisión sistemática reduce el sesgo de los investigadores, ya que adopta estrategias de búsqueda secuenciales predefinidas, lo que mejora la transparencia metodológica adoptada y, en consecuencia, permite futuras repeticiones (Denyer y Tranfield, 2009).

De manera complementaria, la investigación bibliométrica permite la selección y posterior análisis de los estudios más relevantes, teniendo como característica principal la elaboración de

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

índices de producción de conocimiento científico, permitiendo la dirección de nuevos estudios con mayor precisión y reduciendo el margen de error en decisiones futuras (e.g., Macedo et al., 2010; Marcelo y Hayashi, 2013; Caiado et al., 2017).

Además de recopilar datos de fuentes primarias, este tipo de investigación también permite la selección y análisis de datos secundarios a través de la elaboración de un banco preliminar de datos bibliográficos, que representa las percepciones y delimitaciones de los autores con respecto a la relevancia y representatividad de los estudios de acuerdo con los intereses de los investigadores y el tema.

### **3.1 Procedimiento para seleccionar el portafolio bibliográfico**

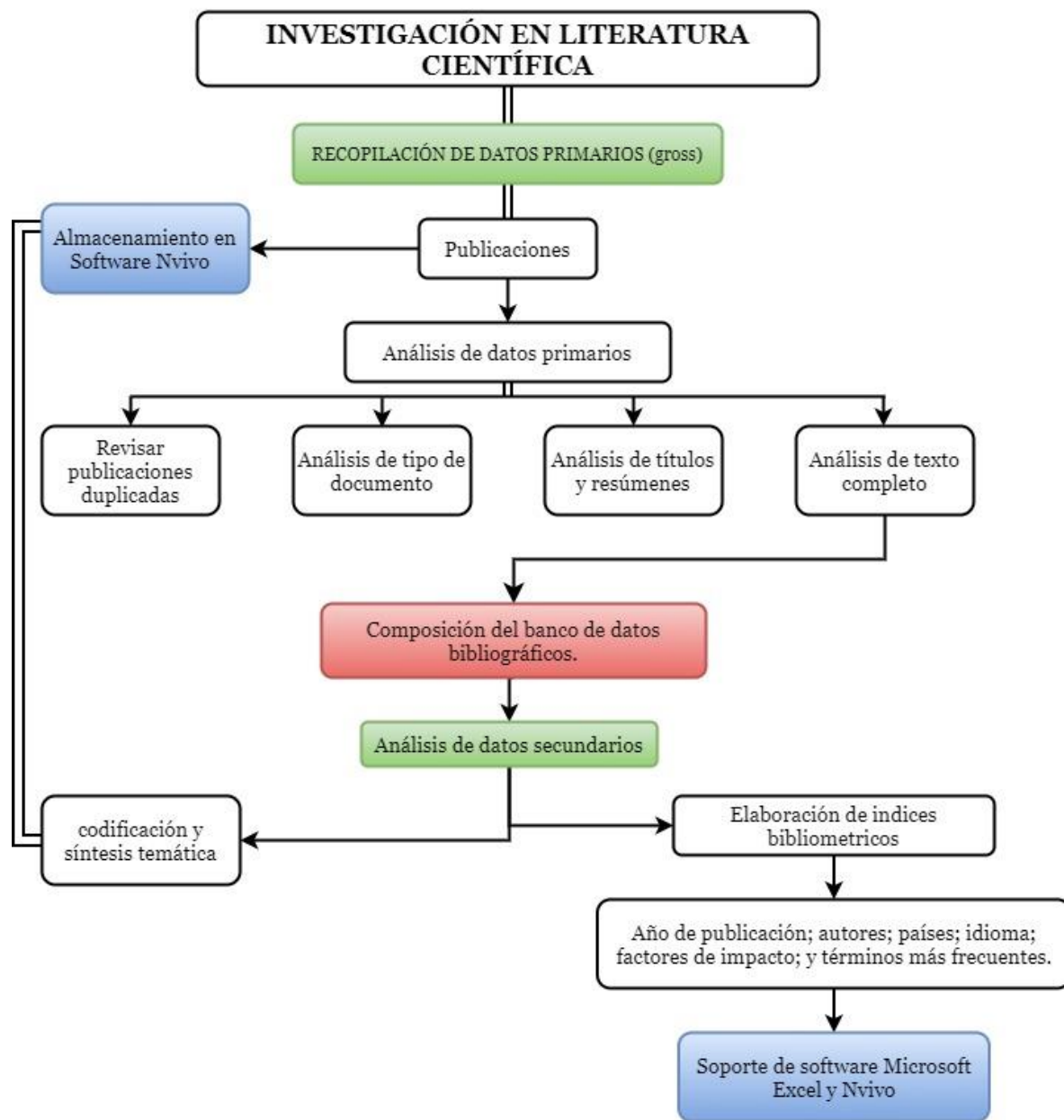
Teniendo en cuenta las definiciones y enfoques realizados en la introducción de este documento y las especificidades de este tema, la investigación se llevó a cabo combinando las siguientes palabras: síntesis de zeolitas, material geológico utilizado en síntesis de zeolitas, aplicaciones de la síntesis de las zeolitas, tipologías resultantes. Se seleccionó el inglés como idioma de búsqueda en las bases de datos; sin embargo, los procedimientos metodológicos adoptados para realizar el estudio se adaptan para cada base de datos con el fin de cumplir con el objetivo del estudio.

Para ello, se utiliza los operadores booleanos "Y" y "O" para realizar las combinaciones de palabras. El uso del operador AND representa que todos los términos utilizados deben aparecer en las publicaciones, mientras que el operador OR indica que las publicaciones pueden incluir cualquiera de los términos utilizados. Las comillas (") también se utilizan para definir el término o expresión como una sola palabra de búsqueda.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

A partir de esto, la investigación sistemática de los datos primarios (brutos) se realizó en las bases de datos que ofrece la universidad tales como [science@direct](#), [springer](#), [taylor & francis](#), [ebSCO host](#), etc. Las publicaciones que pasaron los filtros se almacenaron en el software Nvivo ([qsrinternational.com](#)) para llevar a cabo filtraciones y análisis. Nvivo es el software de análisis de datos cualitativos más popular utilizado en las universidades (Dias do nascimento, J. et al., 2016; Braun, A. B., et al., 2019), ya que permite la codificación y gestión de datos e ideas, modela visualmente y genera informes, todo lo cual facilita el análisis de datos. Posteriormente, los datos se analizaron para seleccionar los documentos que conformarán el banco preliminar de datos bibliográficos de este trabajo, siguiendo los pasos principales de acuerdo con la metodología propuesta por algunos autores (e.g., Tasca et al., 2010; Ensslin et al., 2013; Caiado et al., 2017; Visentin et al., 2019) con algunas adaptaciones para la investigación en cuestión. La Figura 3 ilustra el proceso de selección del banco preliminar de datos bibliográficos.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS



**Figura 3.**

*Estructura metodológica de la investigación en literatura científica.*

El filtrado de los documentos para la composición del portafolio bibliográfico siguió cuatro pasos: (i) la eliminación de publicaciones redundantes; (ii) la eliminación de las actas de congresos, libros y capítulos de libros y editoriales; (iii) alineación del título y resumen con el

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

tema; y (iv) un análisis completo del texto para verificar la alineación con el tema. Inicialmente, el estudio se inició con una base de datos de 230 documentos, que se redujo a 190 publicaciones con la eliminación de datos primarios. De estos, se excluyeron 16 elementos después del análisis de los tipos de documentos. Mediante el análisis de títulos y resúmenes, se excluyeron 10 documentos más, y luego de la lectura completa de los documentos, se descartaron 7 ítems.

Al final del proceso, 157 artículos compusieron el portafolio bibliográfico y fueron considerados para esta revisión. Estos artículos fueron categorizados y sintetizados durante la Sección 5.

Después de la composición del banco preliminar de datos bibliográficos, se inició el análisis de datos secundarios, en el que los documentos seleccionados fueron extraídos en una hoja de trabajo de Microsoft Excel y se analizaron en detalle mediante la elaboración de índices bibliométricos, como número de publicaciones por año, autores, países, idioma o factores de impacto. Además, se realizó un resumen creando una tabla que muestre una clasificación de acuerdo al tipo de zeolitas y fases asociadas, materiales de partida, concentración de la solución y temperatura, con sus respectivas referencias.

#### 4. Resultados

Aquí se presentan los resultados respecto a los índices bibliométricos del portafolio bibliográfico, incluyendo la evolución de la producción científica y los autores, países y publicaciones periódicas destacados en el tema, junto con los factores de impacto de estas revistas y los términos más recurrentes de las publicaciones que Redactar el portafolio bibliográfico, así como una categorización y síntesis temática de los mismos.

##### 4.1 Evolución de la producción científica

En este apartado se presenta la evolución de la producción científica del corte temporal de 1970 a 2020, tanto de los datos primarios (brutos), provenientes directamente de la investigación en las bases de datos, como de los datos secundarios, derivados únicamente de los documentos que componen el portafolio bibliográfico.

De las 230 publicaciones extraídas de las bases de datos principalmente de SCIENCE@DIRECT y SPRINGER, Se observó que en los últimos años hubo un creciente interés hacia las zeolitas sintéticas por ello mostramos a continuación una cronología de la investigación con zeolitas.

##### *4.1.1 Cronología de la investigación con zeolitas*

Durante las últimas décadas, numerosos científicos y técnicos han dedicado especial atención a un grupo de aluminosilicatos cristalinos, conocidos por el nombre de zeolitas, llevando a cabo una labor investigadora muy amplia sobre su síntesis, estructura y propiedades. Como resultado, se han obtenido un gran número de patentes sobre la preparación de diferentes tipos de zeolitas y sobre catalizadores basados en ellas, así como toda una serie de aplicaciones industriales

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

de gran interés, que van desde un simple proceso de secado a complicadas reacciones catalíticas (Chen, 1988).

Aunque la difusión de las zeolitas ha tenido lugar en los últimos cuarenta años, el descubrimiento de zeolitas naturales data de 1756, cuando el geólogo A. Cronstedt (Cronstedt, 1756) observó que ciertos minerales, como la estilbita, al ser calentados fundían y hervían al mismo tiempo, por lo que se les denominó zeolitas (del griego “zeo” hervir y “lithos” piedra). Pronto se observó que estos minerales eran capaces de intercambiar sus iones metálicos en disoluciones acuosas y que, una vez anhidros, podían adsorber selectivamente distintos compuestos. Por todo ello también se les llamaron tamices moleculares (Mc Bain, 1932).

La mayor parte de los progresos en la síntesis de zeolitas se han llevado a cabo en el presente siglo como consecuencia del desarrollo de nuevas técnicas de caracterización. Así, en 1930 la aplicación de la difracción de rayos X permitió la determinación de la estructura cristalina de las zeolitas naturales, analcita y natrolita (Pauling, 1930; Taylor, 1930). Posteriormente, Barrer comenzó a estudiar las propiedades adsorbentes de las zeolitas naturales (Barrer, 1938) y dio a conocer la síntesis de la mordenita (Barrer, 1944).

En 1948, Milton y colaboradores, atraídos por las potenciales aplicaciones industriales de las zeolitas, comenzaron a trabajar en su síntesis, sintetizándose un gran número de ellas diez años después, unas análogas a las naturales y otras totalmente nuevas, como las zeolitas denominadas A y X, que empezaron a producirse industrialmente (Breck, 1956a y 1956b; Milton, 1959).

Ya en 1960, Rabo (Rabo, 1960) comprobó la excelente actividad catalítica de la zeolita Y hacia la isomerización, y Weisz (Weisz, 1960) observó que algunos tamices moleculares de zeolita presentaban selectividad de forma. Pocos años después, en 1964, se describieron los primeros usos

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

de las zeolitas como catalizadores de craqueo (Plank, 1964). A finales de la década de los sesenta las aplicaciones comerciales de las zeolitas estaban plenamente establecidas.

En los años setenta se prepararon zeolitas con una elevada relación silicio/aluminio, superior a 10. Su estudio se inició con la síntesis de la zeolita Beta por la compañía Mobil Oil (Wadlinger, 1967), obteniéndose posteriormente numerosas estructuras nuevas: ZSM-5 (Argauer, 1972), ZSM-11 (Chu, 1973), ZSM21 (Plank, 1977), ZSM-34 (Rubin, 1978), etc. Estas zeolitas presentan un marcado carácter hidrófobo, gran afinidad por los compuestos orgánicos y una gran estabilidad térmica.

La búsqueda de zeolitas más ricas en silicio condujo en 1977 a la síntesis de un tamiz molecular formado exclusivamente por sílice y de igual estructura que la zeolita ZSM-5, al que se denominó Silicalita-1 (Grose, 1977; Flanigen, 1978). Posteriormente, en 1979 se sintetizó la Silicalita-2 con estructura idéntica a la ZSM-11 (Bibby, 1979).

En la década de los ochenta el interés se centró en la síntesis de materiales zeolíticos en los que el silicio o el aluminio era total o parcialmente sustituido por otros elementos como el galio (Ga), boro (B), germanio (Ge), titanio (Ti), etc. Aunque las primeras sustituciones isomórficas son de los años cincuenta (Barrer, 1959a), fue principalmente durante los años ochenta cuando se sintetizaron materiales con estructura pentasil, especialmente en las zeolitas ZSM-5. En estos materiales se consiguió sustituir el aluminio por metales como el hierro (Marosi, 1980a; Kouwenhoven, 1980; Rubin, 1980), cromo (Marosi, 1980b), boro (Klotz, 1981), galio (Barri, 1985), y de forma muy importante el titanio (Taramasso, 1983). Por otra parte, la sustitución isomórfica del silicio por fósforo ha conducido a la síntesis de dos importantes grupos de tamices moleculares cristalinos: aluminofosfatos (Wilson, 1982) y silicoaluminofosfatos (Lok, 1984).

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

En España, el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, fue el pionero en la investigación de la síntesis de materiales zeolíticos (Gutiérrez, 1977; Uguina, 1979). A lo largo de estos años ha realizado numerosos y diversos trabajos sobre síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de diferentes materiales zeolíticos (Blanes, 1985; Ruíz, 1986).

En la actualidad, siguen apareciendo nuevas zeolitas sintéticas y materiales relacionados con nuevas topologías y nuevas propiedades en catálisis y adsorción (Cartlidge, 1992; Sasidharan, 1997; Lee, 2000; Tripathi, 2000). El uso de las zeolitas se ha ampliado a la catálisis supramolecular, fotoquímica, nanoquímica y electroquímica, además de seguirse utilizando en catálisis ácido-base y en adsorción. De ahí, que sean muchos los trabajos que se han realizado y se están realizando para comprender los mecanismos responsables de la formación de las zeolitas desde sus precursores (Feijen, 1994a).

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

## 4.2 Lista de investigaciones anteriores sobre síntesis de zeolitas a partir de materiales geológicos (Tabla)

Tabla 2.

*Lista de investigaciones anteriores sobre síntesis de zeolitas a partir de materiales geológicos.*

<b>Zeolitas y fases asociadas</b>	<b>Material de partida</b>	<b>Solución</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Método</b>	<b>Referencia</b>
<b><u>Arcillas</u></b>					
Na-P1, sodalite octahydrate	Interestratificado illita–Esmectite	NaOH	80, 100	Tratamiento hidrotermal de arcillas	Baccouche et al. (1998)
Na-X, Na-A	Metacaolinita	NaOH+KOH	50	Hidrotermal de álcali con polvos de metacaolín	Akolekar et al. (1997)
Na-X, Na-A, hidroxisodalita	Caolinita	NaCO <sub>3</sub> , NaOH, KOH	~56	Hidrotermal con pre-fusión	Basaldella and Tara (1995)
Na-Y	Metacaolinita	NaOH	98	Hidrotermal convencional	Basaldella et al. (1993)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Na-X	Metacaolinita	NaOH+KOH	55, 110	tratamiento hidrotermal de aglomerados de metacaolín preformados	Basaldella et al. (1995)
KI-zeolite, phillipsite	Caolinita, esmectita	KOH	35, 80	Hidrotermal con pre-fusión	Bauer and Berger (1998)
	Caolinita	KOH	35, 80	Hidrotermal con pre-fusión	Bauer et al. (1998)
Sodalita	Caolinita	NaOH	80, 200	Hidrotermal con pre-fusión	Buhl et al. (2000-a)
Na-Al, (NO <sub>3</sub> - sodalita)	Caolinita	NaOH, NaCl	80	Hidrotermal convencional	Chorover et al. (2003)
Na-X, A, hidroxisodalita	Caolinita, metacaolinita	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	100	Hidrotermal con pre-fusión	Covarrubias et al. (2006)
Na-A,Na-P, hidroxisodalita, Na- X	Caolinita, metacaolinita	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	400– 1000	Hidrotermal con pre-fusión en presencia de sílice adicional	Chandrasekhar and Pramada (1999)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Hidroxisodalita, 4A	Caolinita, metacaolinita	NaOH	~100	Reacción hidrotérmica	Rees and Chandrasekhar (1993)
Na-P, Na-X	Caolinita, metacaolinita	NaF, NaNH <sub>4</sub>	~85	Hidrotérmica con pre-fusión	Rees and Chandrasekhar (1993)
Na-X	Caolinita, metacaolinita	NaOH	120	Hidrotérmica convencional	De Lucas et al. (1992)
4A, hidroxisodalita	Diatomita, caolinita, bentonita	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	95	Hidrotérmica con pre-fusión	Boukadir et al. (2002)
Na-A(LTA), hidroxisodalita	Metacaolinita	NaOH	100-130	Hidrotérmica convencional	Gualtieri et al. (1997-a)
Na-A, hidroxisodalita	Metacaolinita	NaOH	70-110	Hidrotérmica	Gualtieri et al. (1997-b)
Na-Y, 4A, Na-P	Caolinita	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	90-120	Síntesis hidrotérmica in situ	Liu et al. (2003)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Na-A, Na-P, hidroxisodalita.	Caolinita, metacaolinita	NaOH	~90	Hidrotermal con pre-fusión	Madani et al. (1990)
4A, Na-P	Caolinita	NaOH	102	Hidrotermal convencional	Murat et al. (1992)
4A	Caolinita	NaOH	60-70	síntesis ultrasónica (irradiación ultrasonica 47 kHz) e Hidrotermal convencional	Park et al. (2001)
Zeolitic materials	Bentonita	NaOH	160	tratamiento alcalino en medio destilado y agua de mar en un sistema reflujo	Ruiz et al. (1997)
Edingtonita, filipsita, gismondita, Zeolita L.	Caolinita, metacaolinita	TiOH, Ba(OH) <sub>2</sub> + TiOH, Ba(OH) <sub>2</sub> + LiOH y Ba(OH) <sub>2</sub> + NaOH.	80	Tratamiento de multiples pasos	Barrer et al. (1974)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Na-A	Metacaolinita	NaOH	150	Hidrotermal	Rocha et al. (1991)
Na-A	Caolinita	NaOH	80, 100	Hidrotermal	Sanhueza et al. (1999)
Sodalite, cancrinite	Caolinita	NaOH, NaNO <sub>3</sub> , NaAlO <sub>2</sub>	50-80	Hidrotermal convencional	Zhao et al. (2004)
A	Metacaolinita	NaOH	80	Hidrotermal	Pereira et al. (2018)
Na-X, Na-Y	Metacaolinita	NaOH	100	Hidrotermal convencional	Atta et al. (2007)
LTA	Paligorskita	NaOH	80-90	dos pasos, una preactivación térmica de la muestra y una posterior reacción hidrotermal	Youcef et al. (2020)
4A, LTA	Caolinita, metacaolinita	NaOH	60, 80, 100	Hidrotermal ( microesferas, el basado en metacaolín, el basado en metacaolín acelerado con	Vegere et al. (2020)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

NaOH y el método basado en gel

de aluminosilicato

ZSM-5	Rectorita	NaOH	70	Hidrotermal convencional	Yue et al. (2020)
ZSM-5 , Na-ZSM-5, Co-ZSM-5	Rectorita	NaOH, NaNO <sub>3</sub> , Co(NO <sub>3</sub> )	170, 80	Hidrotermal convencional	Zhou et. al (2020)
P	Rectorita	NaOH	90	Hidrotermal con pre-fusión	Liu et al. (2014)
Y	Caolinita y cuarzo	NaOH	90	Hidrotermal con pre-fusión	Wang et al. (2016)
Y	caolinita	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80, 100, 120	Hidrotermal	Bortolatto et al. (2017)
Sodalita, faujasita, A	montmorillonita, clorita, ilita	NaOH, Al(OH) <sub>3</sub>	80	Hidrotermal convencional e Hidrotermal con pre-fusión	Belviso et al. (2017)
Sodalita	caolinita, montmorillonita y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - montmorillonita pilar	NaOH	100	Hidrotermal convencional	Lee (2002)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

filipsita- (Na, K)	Bentonita, montmorillonita	KOH / NaOH	35, 60, 90	Hidrotermal convencional	De La Villa et al. (2001)
Na-A, Na-P, HS	caolinita, metacaolinita, esmectita	NaOH	120	Hidrotermal convencional	Meftah et al. (2010)
4A	Caolinita	NaOH	75-105	Hidrotermal	Du et al. (2010)
Sodalita	Paligorskita	NaOH	180	Hidrotermal convencional	Jiang et al. (2012)
A	Paligorskita	NaOH, NaAlO <sub>2</sub>	80	Hidrotermal con pre-activacion acida	Jiang et al. (2012)
Faujasita X, Sodalita (HS), Na- A	illita natural tunecina (NI)	NaOH	60, 90 , 110	(1) Hidrotermal con pre-fusión y (2) activación alcalina hidrotermal convencional.	Mezni et al. (2011)
X, hidroxisodalita	Bentonita, caolin	NaOH	90	Hidrotermal con pre-fusión	Musyoka et al. (2014)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

A	Caolinita	NaOH	100 y 60	(1) activación alcalina hidrotermal convencional y (2) hidrotermal con pre-fusión	Rios et al. (2009)
Na-A	halloysita	NaOH	90	Hidrotermal con pre-fusión	Zhao et al. (2010)
LTA	Caolín, Metacaolinita	NaOH	100	Tratamiento ultrasónico	Gordina et al. (2017)
LTA	metakaolin	NaOH	60	cristalización sin disolvente seguido de un proceso de calcificación	Liu et al. (2019)
Y	Caolinita	NaOH	90	Hidrotermal convencional	Bahgaat et al. (2020)
SAPO-34	Laponita	NaOH	180	Hidrotermal convencional	Chen et al. (2020)
4A (Na-A), 5A (Ca-A)	Paligorskita	NaOH, NaAlO <sub>2</sub>	90 Y 95	Hidrotermal	Chen et al. (2020)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

ZSM-5	Illita	NaOH, (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	180	Hidrotermal con Pretratamiento de minerales illitos	Liu et al. (2019)
ZSM-5	illita	NaOH, (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	80	Hidrotermal con Pretratamiento de minerales illitos	Han et al. (2019)
Na-LSX	Caolinita	NaOH	200	Hidrotermal con pre-fusión	Salih et al. (2019)
Na-A, Na-X	Caolinita, metacaolinita	NaOH	10- 750	Hidrotermal (1) metacaolinización (2) metacaolinización fusionada.	Otieno et al. (2019)
NAA	Caolinita	NaOH	60 -70	Hidrotermal con pre-fusión	Somderam et al. (2019)
A	Caolinita	NaOH	100	Hidrotermal convencional	Yusuf et al. (2019)
hidroxi-sodalita / cancrinita	Caolinita	NaOH	160	Hidrotermal convencional	Esaifan et al. (2019)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

LTA	montmorillonita	NaOH	100	Hidrotermal asistido por irradiación ultrasónica	Sen et al. (2018)
HS	pirofilita	NaOH	120	Hidrotermal	Gaidoumi et al. (2018)
NaY	Caolinita	NaOH	95	Hidrotermal convencional	Ajayi et al. (2018)
4A	Paligorskita	NaOH, NaAlO <sub>2</sub>	85	Hidrotermal convencional	Wu et al. (2018)
A	Caolinita	NaOH	100	Hidrotermal con pre-fusión	Ayele et al. (2018)
4A	Caolinita	NaOH	90	Hidrotermal	Rahman et al. (2018)
ZSM-5	Caolinita	NaOH, [N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> Br]	70, 150	Hidrotermal con pre-activación acida	Bastardo-Gonzalez et al. (2018)
ZSM11	Caolinita	NaOH	135	Hidrotermal	Ajayi et al. (2017)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

A, P	Caolinita, metacaolin	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	100	Hidrotermal convencional	Bessa et al. (2017)
ZSM-5	Caolinita	NaOH	170	Hidrotermal convencional	Feng et al. (2017)
T	Caolinita	NaOH, KOH	90, 100, 110	Hidrotermal convencional	Arshad et al. (2017)
5A	Atapulguita (palygorskita)	NaOH, NaAlO <sub>2</sub>	80-85	Hidrotermal convencional	Chen et al. (2016)
Na-A	Caolinita	NaOH	70	Hidrotermal de dos pasos	Abdullah et al. (2016)
NaY	Caolinita	NaOH	93	Hidrotermal de dos pasos	Subagio et al. (2015)
A	Caolinita, metacaolin	NaOH	100	Hidrotermal de dos pasos	Johnson et al. (2014)
A	Montmorillonite	NaOH	100	Hidrotermal convencional	Ismail et al., (2013)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

A, X	Kaolinite	NaOH	25-60	Hidrotermal	Belviso et al. (2013)
NaA, 5A	Caolinita, metacaolinita	NaOH, CaCl <sub>2</sub>	~ 80 , 70	Hidrotermal	Melo et al. (2010)
HS (Hidroxisodalita)	pirofilita	NaOH	120	Hidrotermal con pre-activacion acida	Gaidoumi et al. (2017)
SOD, CAN y JBW	Caolinita	NaOH	100	Hidrotermal convencional	Rios et al. (2011)
LTA	Caolinita, Metacaolinita	NaOH, SiO <sub>2</sub>	100	(1) hidrotermal convencional y (2) hidrotermal con pre-fusión.	Rios et al. (2010)
Mordenita	Caolinita	NaOH, NaAlO <sub>2</sub>	170	Hidrotermal convencional	Mignoni (2008)
13X	Bentonita	NaOH	80	Hidrotermal con pre-fusión	Chen et al. (2014)
sodalita, cancrinita	Caolinita, montmorillonita y zeolita natural	NaOH-NaNO <sub>3</sub> , NaOH-KNO <sub>3</sub> y NH <sub>4</sub> F-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (sin agua)	350	Hidrotermal con Sales fundidas	Park M. et al. (2000-1)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

NaA y magnética	Caolinita, metacaolín	NaOH, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	95	Hidrotermal	Liu et al. (2013)
NaA					
ZSM-5	Rectorita	NaOH	170	Hidrotermal con pre-despolimerización del SMS	Liu et al. (2015)
ZSM-5	Rectorita	NaOH	170	Hidrotermal con pre-despolimerización del SMS	Yue et al. (2014)
<b><u>Rocas Volcánicas</u></b>					
Phillipsita	Vidrio riolítico	NaOH	80	Hidrotermal convencional	Wirshing (1976)
Phillipsita	Piedra pómez riolítica	NaOH, KOH	~80	Hidrotermal convencional	Collela and Aiello (1975)
Phillipsita	Vidrio riolítico	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	130-150	Hidrotermal convencional	Hawkins et al. (1978)
Gmelinita	halloysita, dolomita y obsidiana	NH <sub>4</sub> OH	200	Hidrotermal convencional	Mamedova et al. (2016)
Phillipsita, analcima	Vidrio volcánico	NaOH	150-250	Hidrotermal convencional	Höller and Barth-Wirshing (1978)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Mordenita, filipsita, wairakita	Vidrio riolítico, vidrio basáltico	CaCl <sub>2</sub> , NaOH	100-250	Hidrotermal convencional	Wirshing (1981)
analcima, heulandita	oligoclasa, nefelina	CaCl <sub>2</sub> , NaOH	100-250	Hidrotermal convencional	Wirshing (1981)
tomsonita	Nefelina	CaCl <sub>2</sub> , NaOH	100-250	Hidrotermal convencional	Wirshing (1981)
Phillipsite, clinoptilolite	Vidrio volcánico	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	115-150	Hidrotermal convencional	Hawkins (1981)
Analcime	pedra pómez riolítica	NaOH	130	Hidrotermal convencional	Burriesci et al. (1983)
Phillipsita, hidroxisodalita	Piedra pómez, perlita, toba	NaOH	85, 95	Hidrotermal convencional	Burriesci et al. (1984)
Filipsita, analcima, merlinoita	Vidrio riolítico, vidrio basáltico	NaOH, KOH	50-250	Hidrotermal convencional	Barth-Wirshing and Höller et al. (1989)
Filipsita, merlinoita,	Perlita	NaOH, KOH	100-140	Hidrotermal convencional	Barth-Wirsching et al. (1993)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

chabacita,

edingtonita

Na-A	Escoria	NaOH	90	Hidrotermal con pre-fusión	Lee et al., (2018)
OFF, ERI y GIS	Perlita	NaOH	100	Hidrotermal con pre-fusión	Filho et al., (2018)
Faujasite, P, filipsita y analcima	Vidrio volcánico	NaOH	90	Hidrotermal convencional	Yoshida et al., (1986)
A	Vidrio volcánico	NaOH	100-130	Hidrotermal convencional	Yoshida et al., (1988)
EMT	Obsidiana riolítica	NaOH	35-60	Hidrotermal con pre-fusión	Belviso et al., (2016)
Y (FAU)	Vidrio de Perlita	NaOH	~ 95	Hidrotermal con multiples pasos	Christidis et. al., (2008)
FAU	Perlita	NaOH	75	Hidrotermal convencional	Kasai et al., (2017)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

ZSM-5	Perlita	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , NaOH	140-190	Hidrotermal convencional	Wang et al. (2007)
filipsita	Obsidiana	NaOH, KOH	150, 200	Hidrotermal	Kawano et al., (1997)
filipsita, merlinoita, chabacita, edingtonita, analcima, Na-Pc, HS	Perlita	NaOH, KOH	100, 140	Hidrotermal convencional	Barth-Wirshing (1993)
Filipsita	Vidrio riolítico	NaOH	80	Hidrotermal convencional	Mariner and Surdam (1970)
Filipsita, Analcime, Mordenite	Vidrio riolítico	NaOH		Hidrotermal (alcalina natural)	Wirshing (1976)
Na-A, Na-X	Obsidiana	NaOH	100	Hidrotermal con pre-fusión	Rios et al. (2012)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Na-P	Perlita	NaOH	100	proceso de envejecimiento asistido por microondas y ultrasonico	Azizi and Asemi (2014)
<b><i>Shale</i></b>					
Analcime	Opalinus shale	NaOH	150-200	Hidrotermal convencional	Chermak (1992)
Phillipsite, K- feldspar	Opalinus shale	KOH	150-200	Hidrotermal convencional	Chermak (1993)
NaP1	Oil shale	NaOH	160	Fusión alcalina	Shawabkeh et al. (2004a)
NaP1	Oil shale	NaOH	160	Hidrotermal con pre-fusión	Shawabkeh et al. (2004b)
Y, Na-X y tipos A, sodalita, silicato de sodio, mullita y cancrinita.	Oil shale	NaOH, KOH		tratamiento de multiples pasos	Shawabkeh (2004)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Na-A, Na-X	Oil shale	NaOH	100	(1) fusion alcalina y (2) hidrotermal con pre-fusión.	Fernandes Machado and Miotto (2005)
Na-X	Oil shale	NaOH	80	Hidrotermal con pre-fusión	Bai et al. (2018)
FAU	Oil shale	NaOH	100	Hidrotermal con pre-fusión	Doyle et al. (2017)
<b><i>Bauxita</i></b>					
4A	Bauxita	NaOH, SiO <sub>2</sub>	60-70	Hidrotermal con pre-fusión	Puerto and Benito (1995; 1996)
X	Bauxita	NaOH	110	Hidrotermal con pre-fusión	Quiang et al. (2019)
4A	Bauxita	NaOH	100	Fusión alcalina (y múltiples pasos)	Ma et al. (2014)
X	Bauxita	NaOH	100	Hidrotermal con pre-fusión	Liu et al. (2014)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

X	Bauxita	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	95	Hidrotermal con pre-fusión	Wang et al. (2012)
4A	Bauxita	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , NaOH	95	Hidrotermal con pre-fusión	Shen et al. (2017)
4A	Bauxita	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	95	Hidrotermal con pre-fusión	Lei et al. (2016)
<b><i>Clinker natural</i></b>					
Filipsita	Clinker natural	NaOH	100	Hidrotermal de dos paso e Hidrotermal con pre-fusión	Ríos et al. [2006]
Filipsita, cancrinita, sodalita	Clinker natural	NaOH, KOH	100	(1) hidrotermal convencional	Ríos et al. [2008]
faujasite, Na-A, cancrinita, sodalita	Clinker natural	NaOH, KOH	100	(2) hidrotermal con pre-fusión.	Ríos et al. [2008]
Filipsita, sodalite, cancrinite,	Clinker natural	NaOH	100	(1) hidrotermal convencional y (2) hidrotermal con pre-fusión.	Ríos et al. [2008]
ANA	Clinker natural	NaOH	80-200	Hidrotermal convencional	Sandoval et al. (2009)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

<b><i>Zeolitas naturales</i></b>					
Na-Y, Na-P	Mordenita calcinada	NaOH	100	Hidrotermal de dos pasos	Covarrubias et al. [2006]
NaP	Clinoptinolita natural	NaOH, NaF	~ 90	Hidrotermal asistido por Ultrasonido	Behin et al., (2016)
LTA	Clinoptinolita natural	NaOH, NaAlO <sub>2</sub>	70, 90	Hidrotermal	Kazemian et al., (2009)
Analcima	Heulandita, clinoptinolita	NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	Hidrotermal	Boles (1971)
<b><i>Diatomita</i></b>					
Na-P1, analcima, cancrinita e hidroxisodalita	Diatomita cruda y modificada	NaOH	100, 140, 180	Hidrotermal convencional	Chaisena and Rangriwatanano n (2005)
Nanocristalino tridimensional	Microshells de diatomeas	TiF <sub>4</sub> , BaOH	100	-	Sandhage et al. (2002)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Anatase TiO <sub>2</sub>	Frústulas de diatomeas	TiF <sub>4</sub>	350	-	Unocic et al. (2004)
Materiales de zeolita porosa jerárquica	Diatomita	Semillas nanocristalinas de zeolita β	550	transporte en fase de vapor (VPT)	Wang et al. (2002)
Multicomponente, nanocristalino,	Frústulas de diatomeas	BaTiO <sub>3</sub>	700	-	Weatherspoon et al. (2005)
Circonita nanocristalina	Microshells de diatomeas	Alcóxido de circonio	550-850	Tratamiento termico	Zhao et al. (2005)
Estructura jerárquica, diatomita	Frústulas de diatomeas	Semillas de zeolita Y	100	Hidrotermal	Hernández-Ramírez et al. (2007)
Estructuras de poros jerárquicas	Tierra de diatomeas	nanopartículas de zeolita	175	Hidrotermal (semilladas mediante sonicación en una suspensión coloidal)	Anderson et al. (2000)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Múltiples niveles de jerarquía de estructura porosa ZSM-5 (MFI)	Tierra de diatomeas	Semillas nanocristalinas de zeolita silicalita de pentasil	175	Hidrotermal con sembrado medianta "grapado" ultrasónico.	Anderson et al. (2005)
Estructuras de poros jerárquicas	Tierra de diatomeas	Semillas de zeolitas microporosas	-	-	Holmes et al. (2001)
Estructuras de poros jerárquicas	Tierra de diatomeas	C <sub>16</sub> TMABr, NaOH,	110	Hidrotermal convencional	Fowler et al. (2004)
Mordenita	Diatomita	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , NaAlO <sub>2</sub> , NaOH, NaCl	180	Hidrotermal convencional	Sanhueza et al. (2003)
ZSM-5	Diatomita	NaOH	180	Hidrotermal convencional	Sanhueza et al. (2004)


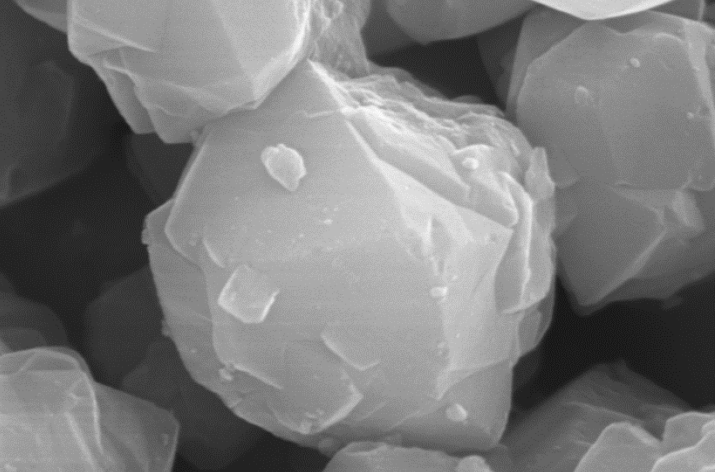
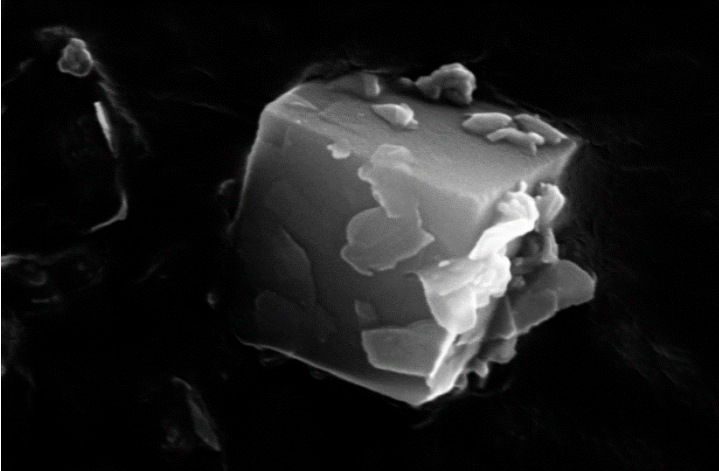
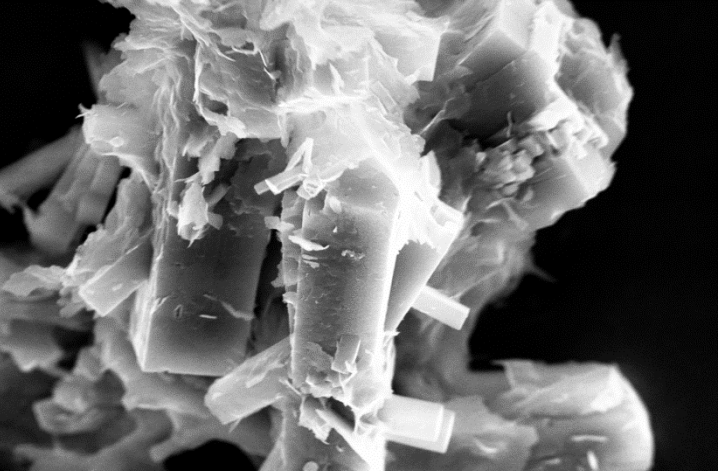
## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

(Fe,Al)-ZSM-5	Diatomita	NaCl, NaOH	180	Hidrotermal convencional	Shan et al. (2004)
Sodalite	Diatomita	NaOH, AlCl <sub>3</sub>	90, 180	Hidrotermal con multiples pasos	Sun et al. (2020)
P	Diatomita	NaOH, Al(OH) <sub>3</sub>	90	Hidrotermal con multiples pasos	Du et al., (2011)
Y	Diatomita	NaOH, (Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )	100	Hidrotermal con pre-fusión	Garcia et al., (2016)
X, X modificada por TU	Diatomita	NaOH, NaAlO <sub>2</sub> , tiourea y cadmio	90	Hidrotermal con multiples pasos	Zhang et al., 2019
LTA	Diatomita y perlita expandida	NaOH, NaAlO <sub>2</sub>	100	Hidrotermal convencional	Filho et al., (2020)
Sodalita	Diatomita	-	-	molienda y calentamiento por microondas sin solventes	Zeng et al., (2016)
X	Diatomita	NaOH, Al(OH) <sub>3</sub>	110	Hidrotermal convencional	Yao et al., (2018)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

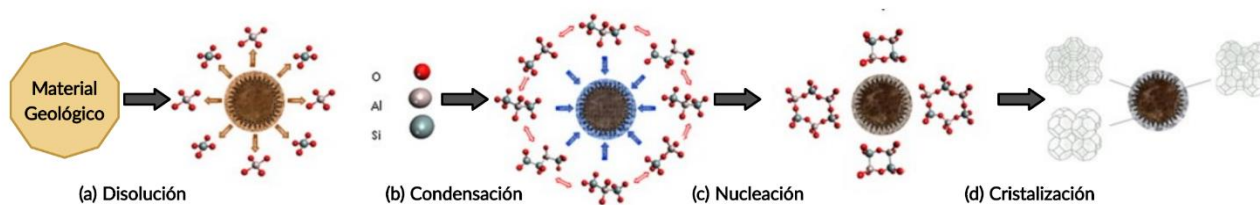
**Tabla 3.**

*Ejemplos de algunas zeolitas sintéticas mencionadas en la tabla 2, proporcionadas por el profesor Carlos Ríos.*

<p style="text-align: center;"><b><u>Analcima</u></b></p>  <p>2µm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 Date :10 Apr 2008 WD = 7.0 mm File Name = 16 4.tif</p>	<p style="text-align: center;"><b><u>Faujasita</u></b></p>  <p>200nm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 Date :4 Oct 2007 WD = 6.0 mm File Name = 3 11.tif</p>
<p style="text-align: center;"><b><u>Zeolita LTA</u></b></p>  <p>200nm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 Date :13 Jun 2006 WD = 4.5 mm File Name = sample 4 1.tif</p>	<p style="text-align: center;"><b><u>Edintonita</u></b></p>  <p>2µm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1 Date :17 Oct 2006 WD = 4.5 mm File Name = 5 1.tif</p>

### 5. Metodos de síntesis de zeolitas

La síntesis de zeolita se realiza generalmente en sistemas de reacción cerrados en los que las soluciones de aluminato y silicato se mezclan y se someten a temperaturas elevadas ( $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) durante varios períodos de tiempo (minutos a días), produciendo una solución sobresaturada que sufre procesos de nucleación espontánea y cristalización. La fig. 4 muestra un esquema simplificado del mecanismo de zeolitización de materiales geológicos basado en la disolución de Al y Si, formación de geopolímeros, nucleación de estructura cristalina y, finalmente, crecimiento de cristales de zeolita. Los principales procesos de síntesis de zeolita incluyen: (1) el proceso hidrotérmal convencional (2) el método de fusión e hidrotérmal (pre-fusión); (3) calentamiento por microondas; (4) Método de sal fundida y (5) el enfoque de sonicación (Fig. 5). En esta sección, se analiza la literatura sobre cada enfoque, centrándose en los procesos y parámetros que influyen en el tipo de zeolita formada a partir de material geológico, así como los factores clave y los principales inconvenientes de cada método. Los datos se derivan de experimentos a escala de laboratorio.

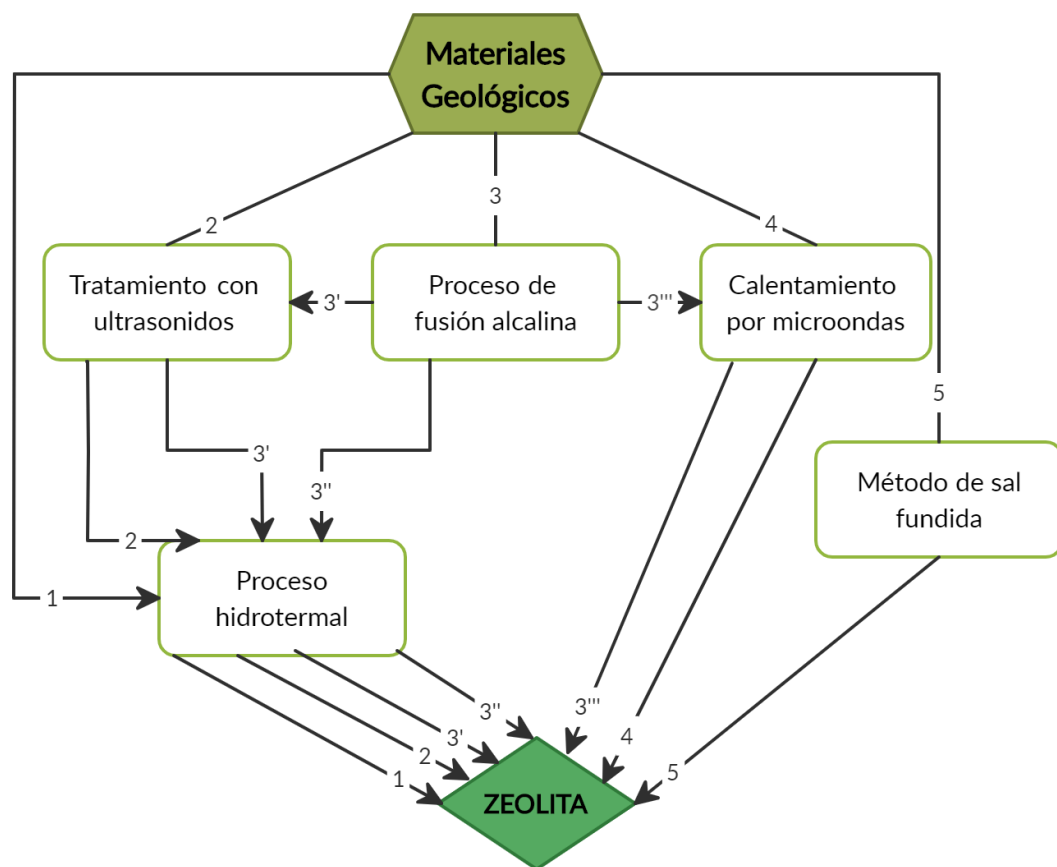


**Figura 4.**

*Ilustración esquemática del proceso de zeolitización de diferentes materiales geológicos (a) Disolución del contenido de Al y Si de los materiales geológicos en la solución (b) Condensación*

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

*de polímeros de Al y Si (dímeros, trímeros, etc.) en la superficie de la partícula (c) Nucleación de zeolitas (d) Crecimiento de cristales de zeolita. Adaptado y modificado de Bukhari et al. (2015).*



**Figura 5.**

*Esquema de los métodos experimentales para la síntesis de zeolita partir de materiales geológicos.*

*Adaptado y modificado de Belviso, C. (2018).*

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

### 5.1. Procedimiento general de síntesis de zeolitas

Generalmente, el método más empleado a nivel laboratorio es el método de síntesis hidrotermal.

Las zeolitas se sintetizan en medio acuoso en las condiciones hidrotermales, generalmente a temperaturas mayores de 60 °C a presión autógena del sistema, en presencia de cationes orgánicos y/o inorgánicos y agentes movilizantes. Para obtener mayor solubilidad de las especies de silicio y de aluminio, el sistema de síntesis tiene que trabajar a pH entre 8 y 13. Hay varios factores que influyen en la cristalización hidrotermal de los aluminosilicatos. Aunque la modificación de las variables en la preparación de síntesis de zeolitas tiene un efecto razonable sobre la formación de estructuras, la variación de las zeolitas obtenidas es difícil de interpretar porque el mecanismo de síntesis es complejo y poco conocido y la naturaleza de las zeolitas es metaestable (Erdem and Sand., 1979).

El procedimiento general de síntesis de zeolitas consiste en los siguientes pasos:

#### *5.1.1 Mezclar una fuente de sílice con una de alúmina*

Las fuentes de sílice más empleadas son alcóxidos de silicio como el tetraetilortosilicato (TEOS), sílice amorfa, silicato sódico, sílice coloidal, etc. Las de alúmina suelen ser aluminato sódico, alcóxidos de Al como isopropóxido de aluminio (IPA), alúmina, etc.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

### *5.1.2 Adición de un agente movilizante (mineralizante)*

El agente mineralizante es un compuesto químico que permite aumentar la solubilidad de las especies de silicato o aluminosilicato en el gel de síntesis. Los agentes mineralizantes pueden ser aniones hidróxido o aniones (Moliner, 2011).

Generalmente se emplean los  $\text{OH}^-$  como agente mineralizante, en forma de hidróxidos de metales alcalinos (NaOH, KOH...) o de cationes orgánicos del tipo amonio cuaternario. Los  $\text{OH}^-$  aumentan la solubilidad de las especies de Si y Al y aportan basicidad al medio de síntesis.

Cuando se emplean aniones fluoruro como agente mineralizante, se suelen obtener valores de pH cercanos a neutro (ligeramente básico) en el medio de síntesis, lo que favorece la estabilidad de las moléculas orgánicas empleadas como agentes directores de estructura. Los  $\text{F}^-$  suelen formar complejos con las especies de Si y Al (Moliner, 2011). Los reactivos típicos que se suelen emplear como fuente de  $\text{F}^-$  es el ácido fluorhídrico (HF) y fluoruro amónico.

### *5.1.3 Adición de agentes directores de estructura (ADEs)*

Los primeros agentes directores de estructuras (ADEs) fueron los cationes alcalinos o alcalinotérreos (e.g., Wadlinger et al., 1967; Argauer and Landolt., 1972). Sin embargo, mediante su uso sólo se pueden obtener zeolitas de baja relación Si/Al. Como 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, 2011). Dado que la carga negativa es aportada por la incorporación de Al, ello hace que se obtengan zeolitas de relación Si/Al alta cuando se emplean cationes orgánicos. Por lo tanto, los ADEs orgánicos pueden determinar la

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

cantidad de los elementos trivalentes en la estructura de zeolitas, y también pueden tener efecto plantilla o “*template*” determinando las características estructurales de las zeolitas formadas, tales 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.

Sin embargo, en algunos casos, el uso de ADEs orgánicos en presencia de  $\text{OH}^-$  no es muy adecuado porque en medio básico ( $\text{pH} > 10$ ), estos cationes amonio cuaternario pueden sufrir la degradación de Hoffman (Barret et al., 1998) Mediante el empleo de aniones  $\text{F}^-$  el pH se acerca a neutro, y la degradación de Hoffman se minimiza.

Por otro lado, generalmente, las zeolitas de alta relación Si/Al sintetizadas a pH elevado, presentan numerosos defectos de conectividad, ya que se necesitan muchas cargas negativas para compensar las cargas positivas de los ADEs orgánicos presentes en los poros y cavidades. Sin embargo, las zeolitas de alta relación Si/Al sintetizadas empleando  $\text{F}^-$  como agente mineralizante presentan menor cantidad de defectos que las preparadas en medio  $\text{OH}^-$ , puesto que los aniones fluoruro quedan incorporados en el interior de pequeñas cavidades de la estructura, tales como dobles anillos de 4 (Kessler, 1991) que compensan las cargas de los cationes orgánicos.

### ***5.1.4 Adición de semillas***

La adición de semillas consiste en adicionar cristales de la zeolita que se quiere sintetizar y su función es dirigir la síntesis al tipo de zeolita buscada. Además, la adición de siembra conlleva aumentar la velocidad de cristalización por la disminución de la etapa de inducción, y

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

especialmente, la siembra con cristales pequeños permite controlar el tamaño de cristal de la zeolita cristalizada.

### *5.1.5 Introducción de heteroátomos distintos de Si y Al (átomos T)*

Los heteroátomos distintos de Si y Al introducidos en la estructura de zeolitas deben tener estados de oxidación compatibles con estructuras formadas por tetraedros (Moliner, 2011). Entre ellos, se pueden mencionar:

Los elementos tetravalentes (Ti, Sn, Ge, etc.), entre ellos, Ti, Sn, hacen a las zeolitas tener propiedades redox (e.g., Blasco et al. 1996; Corma et al., 1996), el Ge tiene función de estabilizar dobles anillos de 4 elementos (D4R) y tiene tendencia a ocupar estas cajas, contribuyendo a la estabilización de las estructuras (Villaescusa et al., 2002).

Los elementos trivalentes (B, Ga, Fe, etc.) modifican la acidez de zeolitas (e.g., Corma, 1997; Millini et al., 1999), y, en el caso del B, éste sale fácilmente de la red, lo que se puede aprovechar para incorporar otros elementos por tratamientos post-síntesis (Chen and Zones, 2011).

Los elementos divalentes (Be, Zn, Mg, etc.) tienen tendencia a ocupar posiciones con ángulos T-O-T pequeños, y presentan un efecto director inorgánico para formar anillos pequeños, como 3 elementos (e.g., Ueda et al., 1986; Annen et al., 1991; Hazen et al., 1999). Los métodos para la inserción de heteroátomos en la red consisten en añadir fuentes que contienen dichos átomos T, tales como sales, óxidos, alcóxidos, etc., solubles en el gel de síntesis evitando que precipiten los óxidos correspondientes durante la preparación.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

### *5.1.6 Cristalización de las zeolitas*

La cristalización de zeolitas se realiza en autoclaves de acero inoxidable cerrados, a una temperatura y durante un tiempo determinados. La temperatura y el tiempo de duración son dos factores que tienen gran influencia en la síntesis de zeolitas.

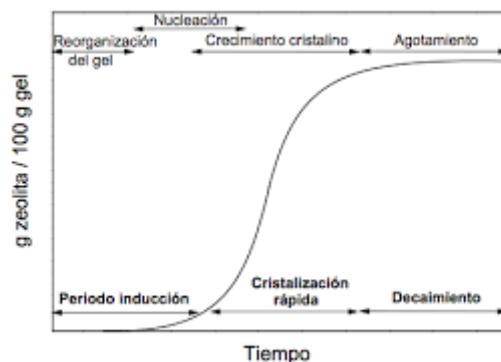
A temperatura elevada, se aumenta la velocidad de cristalización favoreciendo la formación de fases más densas y en general dando lugar a cristales grandes (e.g., Zhdanov, 1974; Feijen et al., 1944).

El tiempo es otro factor importante durante la síntesis que influye mucho en la cristalinidad. Como las zeolitas son metaestables (Erdem and Sand, 1978), según el principio de Ostwald (van Santen et al., 1986), en primer lugar, se forma la fase más inestable termodinámicamente y se transforma con el tiempo en fases más estables.

Otro parámetro que influye en la formación de zeolitas es el envejecimiento del gel de síntesis (Oltra, 2015). El envejecimiento es el proceso que tiene lugar cuando acaba la preparación del gel de síntesis y antes de comenzar la cristalización de zeolitas a alta temperatura. El envejecimiento favorece la formación de núcleos de menor tamaño de cristal.

La cristalización de zeolitas consiste en una serie de etapas que se solapan en el tiempo (Franco, 2015). Las fundamentales son la nucleación y el crecimiento cristalino. En la figura 6 se muestra la curva de cristalización de zeolitas en función del tiempo:

## SÍNTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS



**Figura 6.**

*Cinética de cristalización de una zeolita (Tomado de Franco, 2015).*

En la evolución de la cristalización de zeolitas se pueden distinguir 3 periodos: 1) Periodo de inducción, en el que se reorganiza el gel para dar una serie de equilibrios y reordenamiento de los precursores de silicio y de aluminio (Barrer, 1982); 2) Periodo de cristalización rápida; 3) Periodo de disminución de la velocidad cuando se produce el agotamiento de reactivos para finalizar la cristalización.

**5.1.6.1 Nucleación.** La nucleación de zeolitas es la etapa entre la de inducción y la de cristalización rápida, comienza a partir de la formación de núcleos viables. Esto significa que el equilibrio de polimerización-despolimerización de las especies de silicato se desplaza hacia la formación de cristales, debido a que los núcleos cristalinos alcanzan un tamaño suficiente para que no se produzca la redisolución por parte del agente movilizador de los núcleos latentes que existen en el medio.

La nucleación puede dividirse en dos tipos (Cundy and Cox, 2005):

- Nucleación primaria: Puede ser a su vez homogénea, es decir, la nucleación se da directamente a partir de la disolución sobresaturada por la formación de agregados de moléculas

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

que conformarán los núcleos; o heterogénea, donde la nucleación está inducida por la presencia de partículas en el medio, por ejemplo, las paredes del recipiente, y suele ser más común al ser necesaria menor energía para la agregación de las moléculas.

- Nucleación secundaria: es heterogénea, se da cuando en el medio existen o se han añadido cristales de la misma fase (siembra). Este tipo de nucleación permite que los agregados moleculares más pequeños y menos estables se estabilicen, favoreciendo el proceso global de nucleación en condiciones de baja sobresaturación. Este tipo de nucleación puede ocurrir como etapa subsiguiente a una nucleación primaria.

**5.1.6.2 Crecimiento cristalino.** El proceso de crecimiento cristalino tiene lugar cuando se forman núcleos estables en el medio de cristalización que incorporan las especies precursores rápidamente, y crecen hasta que se consume la mayor parte de los nutrientes (Kacirek and Lechert, 1975), lo que corresponde con la segunda etapa de la figura 6.

Se han propuesto diferentes mecanismos de formación de zeolitas, entre ellos los más destacables son los siguientes:

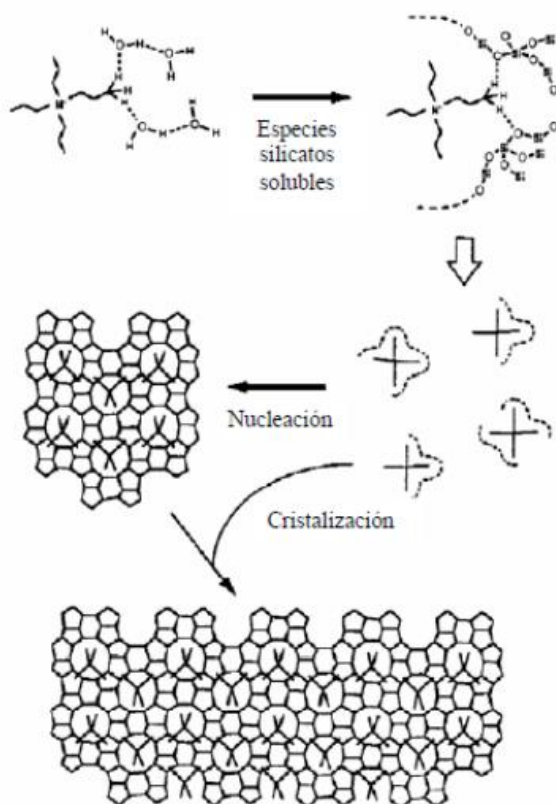
El primer mecanismo para la síntesis de zeolitas se propuso por Barrer et al., (1959). Se supuso que las zeolitas se formaban por la unión de unidades de construcción secundarias en forma de anillos tetraédricos o poliédricos que podían formar diferentes estructuras cristalinas. Posteriormente, (Flanigen and Breck, 1960), completaron el mecanismo propuesto por Barrer e indicaron que el crecimiento cristalino tiene lugar en la fase sólida por las reacciones de polimerización y despolimerización en el medio de síntesis con exceso de iones hidróxidos.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Posteriormente, Kerr (1966) introdujo la hipótesis de que la formación de zeolitas tiene lugar por la deposición de especies solubles en el sólido amorfo mediante la incorporación de los hidróxidos.

Los primeros estudios sobre el mecanismo de formación de zeolitas incorporando los ADEs orgánicos fueron los de Burkett y Davis (1994) sobre la cristalización de la zeolita ZSM-5 (figura 7). Según su mecanismo, los componentes orgánicos se rodean inicialmente por moléculas de agua para estabilizarse. Posteriormente, las especies silicatos sustituyen a las moléculas de agua favoreciéndose termodinámicamente. Por este intercambio, se forman unidades orgánica-inorgánica que generan estructuras parecidas a las cavidades de la zeolita. Finalmente, se forma la estructura determinada de zeolita por la relación geométrica con los ADEs.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS



**Figura 7.**

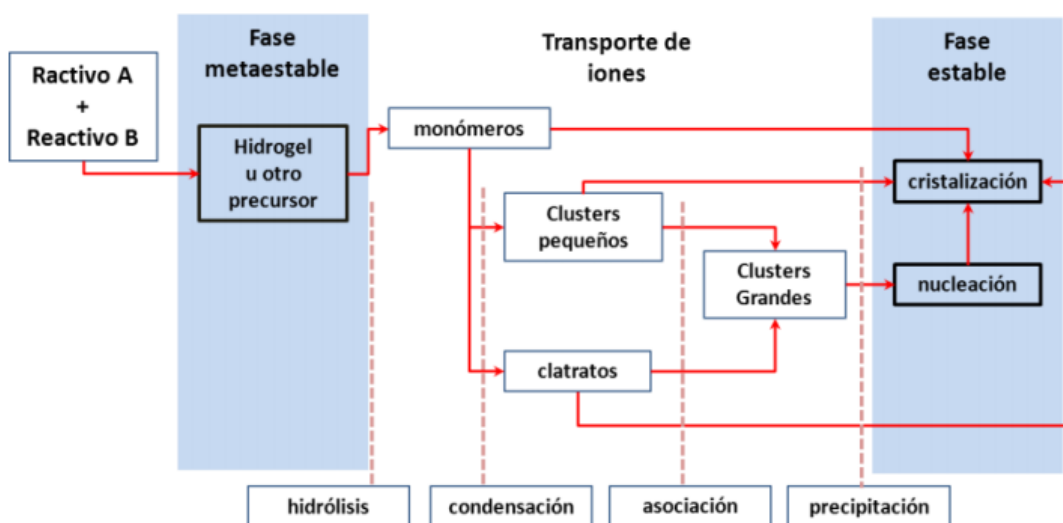
*Representación esquemática del mecanismo propuesto por Burkett y Davis (1994) para la síntesis de la zeolita ZSM-5 (MFI).*

Dependiendo de las estructuras específicas de zeolitas, las condiciones de síntesis empleadas y de la estructura molecular de los ADEs utilizados, la nucleación y crecimiento cristalino ocurren por distintos mecanismos, incluso pueden coexistir varios de ellos (Franco, 2015).

En la figura 8, se muestra el esquema genérico correspondiente al proceso de síntesis de una zeolita (Coker et al., 1998) que comienza con una copolimerización de los iones silicato y

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

aluminato que dan lugar a un gel. A lo largo de todo el proceso de obtención de la zeolita, que involucra a numerosas especies solubles en una fase amorfa y otra cristalina (Cundy y Cox, 2003), tienen lugar reacciones de disolución, polimerización y despolimerización, condensación, precipitación y cristalización. Como advertíamos en párrafos anteriores, todo ello hace que la síntesis sea muy susceptible a la modificación de cualquier factor que pueda provocar algún tipo de cambio físico como puede ser la agitación durante la misma síntesis, las condiciones utilizadas en el envejecimiento e incluso el orden y tiempo elegidos para la adición de los reactivos (Breck, 1974).



**Figura 8.**

*Esquema del proceso de cristalización de una zeolita (Coker et al. 1998).*

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

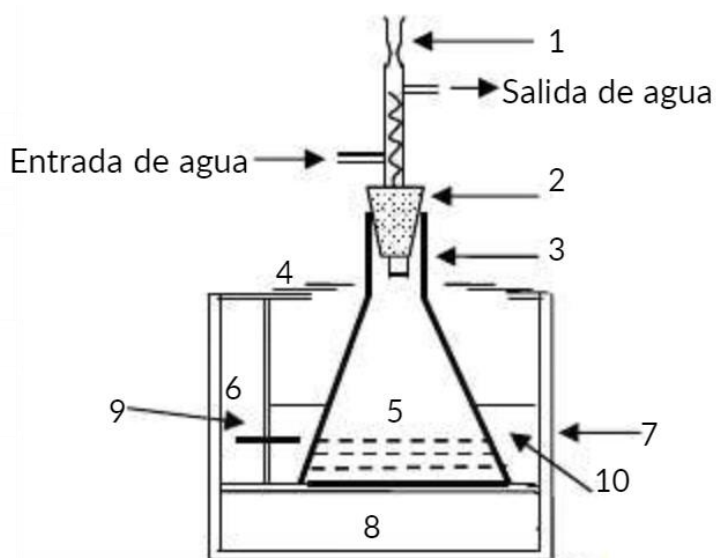
### *5.1.7 Recuperación de zeolitas sintetizadas*

Las zeolitas se suelen recuperar mediante filtración o centrifugación, lavado y secado. Las especies orgánicas empleadas como ADEs se eliminan por calcinación a elevadas temperaturas generalmente en atmósfera oxidante (Liu S., 2017).

### **5.2 Método hidrotermal convencional**

El método hidrotermal convencional. (sistemas de reflujo abiertos o cerrados) para la activación alcalina de materiales geológicos ha sido reportada en diferentes estudios (e.g., Barrer R.M., 1982; Rocha et al., 1991; Murat et al., 1992; Baccouche et al. 1998; Basaldella et al. 1993; Rees and Chandrasekhar, 1993; Sanhueza et al. 1999; De La Villa et al. 2001; Byrappa y Yoshimura, 2001; Lee, 2002; Meftah et al. 2010; Holmes et al. 2011; Xu L., 2015; Hodoshima et al., 2015;). La configuración experimental para el sistema de reflujo cerrado es similar a una autoclave donde la presión y la temperatura pueden variar según las condiciones experimentales deseadas sobre él, por el contrario, un sistema abierto de reflujo es el más simple y efectivo para activar la muestra de material geológico a la temperatura del agua hirviendo (es decir, condición hidrotermal) y que bajo presión atmosférica abierta en una cámara de reactor de acero inoxidable recubierta de teflón. Como está representado en la figura 9, este sistema contiene entrada de agua, salida y un condensador, lo que facilita el enfriamiento continuo y la condensación de vapores de agua para que la cantidad de agua presente en el solvente no se agota durante todo el período de la activación. Además, los agitadores magnéticos se emplean para facilitar la mezcla continua de la fase sólida de los materiales geológicos y el solvente.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS



1. Condensador de vidrio
2. Corcho de goma
3. Matraz Erlenmeyer, 250ml
4. Tapas superiores
5. Mezcla alcalina con materiales geológicos
6. Unidad de panel eléctrico
7. Pared del reactor
8. Unidad de agitador magnético
9. Calentador
10. Agua

**Figura 9.**

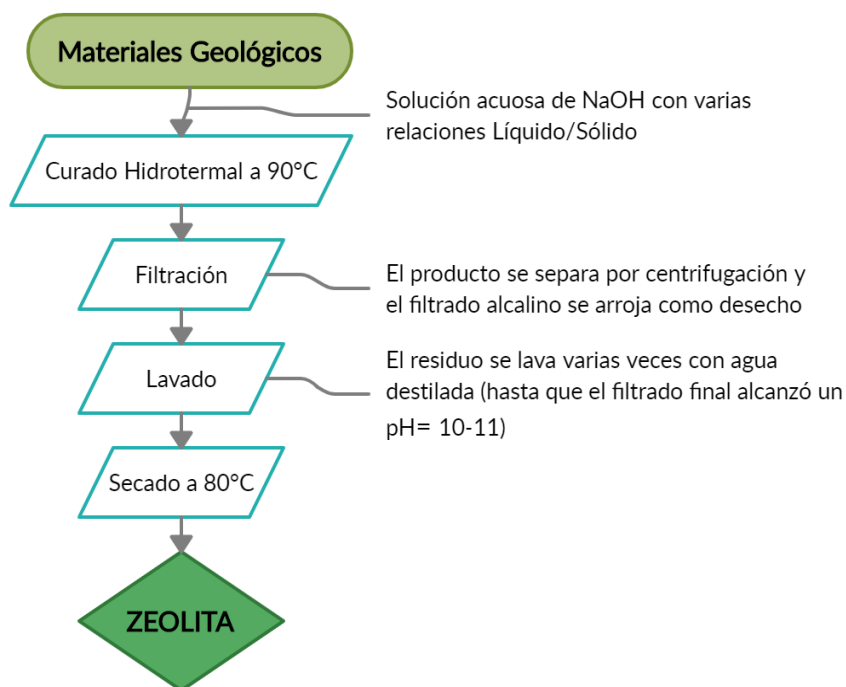
*Detalles del sistema abierto de reflujo para la activación hidrotérmica de diferentes materiales geológicos. Adaptado y modificado de (Jha B. and Singh D.N., 2011).*

Según lo requerido, diferentes soluciones alcalinas de diferente molaridad y líquido para la relación sólida (es decir, diferentes materiales geológicos) se puede someter a reacción en el matraz, que contiene el condensador. El material activado y la solución deben ser protegidas de cualquier elemento externo o perturbación para permitir que la mezcla envejezca y madure. Esto también asegura la finalización de reacción química lenta y / o transformación del material a su debido tiempo.

En el contexto de la caracterización de las zeolitas sintetizadas, se ha informado que se ha encontrado que la cantidad de minerales zeolíticos presentes en el producto final varía ampliamente (~20 a 65% en peso t de materiales geológicos), principalmente en función de los distintos parámetros (es decir, tipo de materiales geológicos, concentración de álcalis, temperatura,

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

tiempo y proporción de líquido a sólido) involucrados en el proceso de síntesis. En la figura 10, se muestra un diagrama de flujo típico para resaltar los diferentes pasos de procedimiento necesarios para este método.



**Figura 10.**

*Diagrama de flujo del proceso de síntesis hidrotérmal convencional. Adaptado y modificado de Jha B. and Singh D.N., (2011).*

Adamczyk and Bialecka, (2005) han establecido el proceso de síntesis hidrotérmal de zeolitas y optimizado las condiciones de síntesis para obtener la mayor cantidad de zeolita posible en el menor tiempo de activación. El proceso de activación preliminar se ha realizado a temperatura ambiente con solución de NaOH. La síntesis real se ha llevado a cabo a temperaturas variables (a saber, 80, 120, 140, 150, 170, 180, 200 y 320 °C), y a las 6 h de tiempo de reacción, en una autoclave PROLABO de 1 litro equipado con un sistema electromagnético de agitación. a una

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

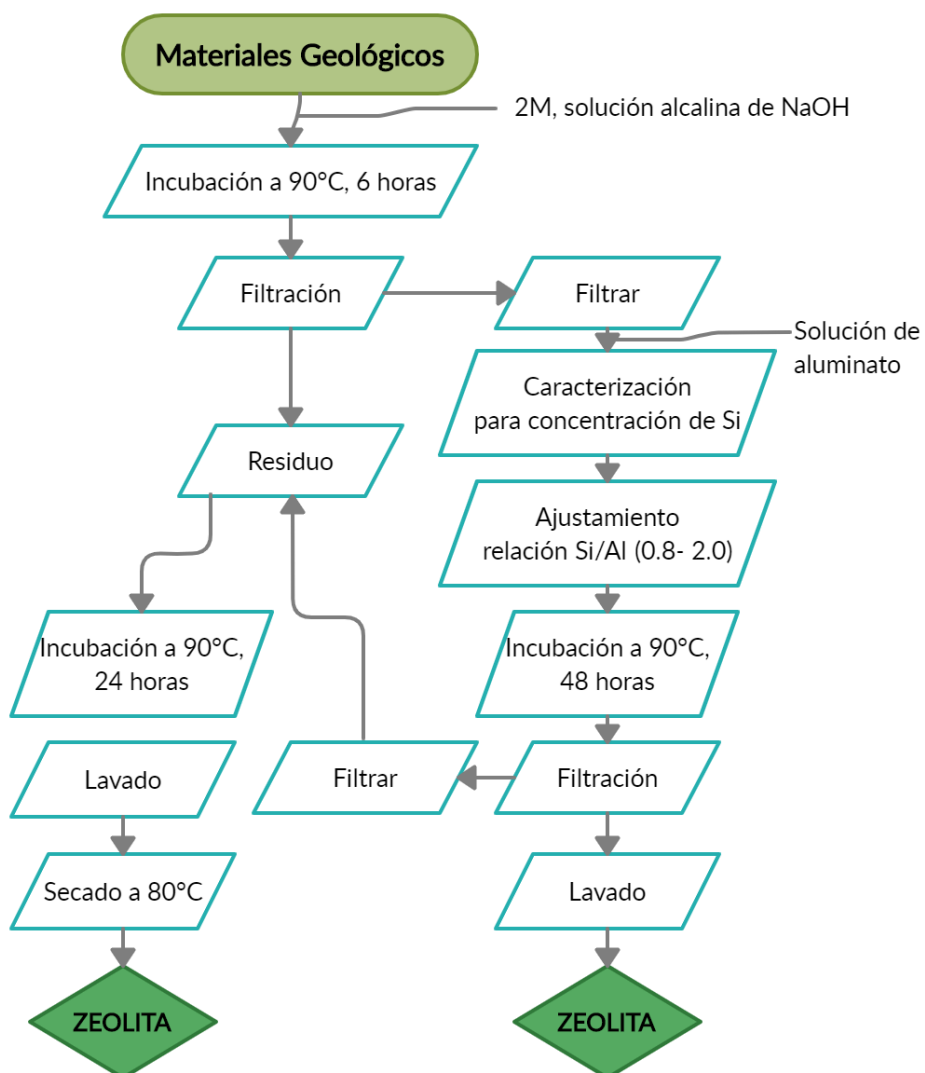
presión de activación igual a la presión del vapor generado durante el calentamiento de la suspensión. Se ha informado que ha habido un aumento en el contenido de zeolita Na-P1 en comparación con Analcime de 120 a 170°C de temperatura de activación, luego su contenido se reduce a 180°C y nuevamente aumenta más allá de esta temperatura hasta 320°C junto con la formación de más Analcime. Los patrones de difracción del material sintetizado a 120°C demuestran la presencia de reflejos de mullita y hematita.

La literatura documenta numerosas variaciones de los métodos hidrotermales convencionales y de pre-fusión que tienen como objetivo controlar la síntesis de una sola zeolita o aumentar la cantidad de minerales formados utilizando materiales geológicos como materia prima. Autores seleccionados han descrito procesos basados en la adición de sílice externa, observando una mayor reactividad en la mezcla enriquecida con sílice, lo que favorece la formación de una zeolita más estable mediante una nucleación más rápida (Colina y Llorens, 2007). Otros estudios han investigado la síntesis de zeolita mediante métodos de dos pasos que incluyen una etapa inicial de extracción de silicio y aluminio y un segundo paso de síntesis hidrotermal de zeolita (e.g., Gibson et al., 2004; Haden et al., 1968; Haden et al., 1970; Haden et al., 1972; Chandrasekhar, 1996; Caballero et al., 2007; Alkan et al., 2005; Kovo et al., 2009; Mignoni et al., 2008)

Alkan et al., (2005) emplearon un proceso de dos pasos para la síntesis de zeolitas NaA e hidroxisodalita a partir de la caolinita natural. En el primer paso, la caolinita se calcinó a 600 ° C durante 2 h, la temperatura es mucho más baja al igual que el tiempo reportado en los trabajos anteriores. Los espectros IR y el análisis DTA-TG de la caolinita calcinada a 600 ° C confirman la transformación a la fase metacaolinita que se ha detectado durante el proceso de calcinación. Como segundo paso, los experimentos de zeolización se han llevado a cabo en condiciones

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

hidrotermales. La metacaolinita obtenida se ha hecho reaccionar con soluciones de NaOH de diferentes concentraciones en autoclaves a 105 ° C durante 2 h. Se encontró que el producto de reacción era esencialmente zeolita NaA con la solución de NaOH de 4 N.



**Figura 11.**

*Diagrama de flujo para el proceso de dos pasos para la síntesis de zeolitas. Adaptado y modificado de Jha B. and Singh D.N. (2011).*

La comunidad ha debatido durante mucho tiempo los problemas técnicos y generales que rodean la síntesis de zeolita mediante procesos hidrotermales convencionales y de pre-fusión, encontrando a veces soluciones en tratamientos de múltiples pasos y no convencionales. En muchos casos, estos métodos son modificaciones de métodos hidrotermales bien conocidos. Estos procesos se caracterizan generalmente por un aumento de Si y Al en solución, lo que genera no solo una menor cantidad de material geológico, sino también la síntesis de la 'zeolita pura' seleccionada. Los costos más altos, los procedimientos bastante complejos y el período de preparación más largo se consideran las principales preocupaciones relacionadas con estos métodos.

### **5.3 Método hidrotermal asistido por microondas**

La introducción de microondas durante la síntesis hidrotermal de polvos cerámicos, geles y polvos metálicos condujo a un aumento de la cinética en más de un orden de magnitud (e.g., Komarneni et al. 1998; Komarneni y Menon 1996; Park y Komarneni 1998). La ventaja de utilizar el calentamiento por microondas en la síntesis de zeolitas se atribuye a la reducción del tiempo de cristalización en comparación con el método hidrotermal convencional debido a la disolución relativamente rápida del gel y al calentamiento uniforme de la mezcla de síntesis que conduce a una nucleación más abundante (e.g., Rao et al., 1999; Ocelli et al. 1992).

Para reducir el tiempo total de síntesis (~30 min), se ha informado que se emplean procesos de síntesis en dos etapas, un calentamiento inicial por microondas durante unos 30 min. seguido por el método de síntesis convencional (e.g., Arafat et al., 1993; Komarneni & Menon, 1996;

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Araujo et al., 1999; Katsuki 2001; Azzolina et al., 2014; Quynh xuan et al., 2019; Bunmai et al., 2020).

El primer artículo publicado sobre la síntesis de zeolita por microondas apareció en 1993, en el que informaron que la cristalización asistida por microondas de zeolita tipo Y y ZSM-5 podría completarse en un tiempo de síntesis mucho más corto y libre de fases no deseadas como en comparación con la calefacción convencional (Arafat et al., 1993). Desde entonces, el número de publicaciones comenzó a aumentar año tras año, especialmente después de mediados de la década de 1990. Araujo et al. (1999) utilizó un horno de microondas comercial modificado para proporcionar bombeo de microondas pulsado en la síntesis de zeolita de tipo Y cúbica. Descubrieron que las muestras de zeolita tipo Y preparadas mostraban un buen grado de cristalinidad y eran adecuadas para su uso en experimentos de adsorción y catálisis. Youssef et al., (2008) comparo los resultados de la síntesis de zeolita A, a partir de metacaolinita realizada utilizando calentamiento convencional y asistido por microondas, concluyo que, el tiempo de cristalización se redujo utilizando calentamiento por microondas y los cristales producidos eran más puros y bien desarrollados en comparación con los producidos mediante el calentamiento convencional; la tasa de formación de zeolita A aumenta de 2 a 3 veces en muestras tratadas con microondas con una mejora notable en la cristalinidad del producto y el % de rendimiento, ya sea con semillas o sin semillas.

En comparación con el calentamiento convencional, el calentamiento dieléctrico por microondas tiene las siguientes ventajas para la síntesis química (efectos térmicos de las microondas): (1) la introducción de energía de microondas en una reacción química puede conducir a velocidades de calentamiento mucho más altas que las que se logran convencionalmente; (2) la energía de microondas se introduce en el reactor químico de forma

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

remota sin contacto directo entre la fuente de energía y los productos químicos que reaccionan; (3) es un calentamiento volumétrico e instantáneo (o rápido) sin efectos de pared o difusión de calor; (4) puede realizar un calentamiento selectivo porque los productos químicos y los materiales de contención para las reacciones químicas no interactúan por igual con las microondas; (5) Los “puntos calientes” producidos en los límites locales por reflejos y refracciones pueden resultar en un efecto de “sobrecalentamiento”, que se puede describir mejor como sobrecalentamiento local y es comparable a la ebullición retardada de líquidos sobrecalentados en condiciones convencionales. Un diagrama de flujo del método de la zeolita microondas síntesis se muestra en la figura 12.



**Figura 12.**

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

*Diagrama de flujo que describe los pasos de calentamiento por microondas convencionales. (Adaptado y modificado de Belviso C., 2018).*

### **5.4 Método de fusión e hidrotérmal (pre- fusión)**

Con el fin de aumentar la cantidad y calidad del rendimiento de síntesis final obtenido de la activación hidrotérmal convencional, se ha introducido otro método modificado que utiliza dos etapas diferentes, una fusión inicial a alta temperatura de la mezcla de material geológico -álcali, antes de emplear la etapa final de hidrotérmal. La pre-fusión alcalina como parámetro decisivo para mejorar la reactividad de la materia prima. Las principales variables han sido la temperatura y tiempo de fusión, el tipo de álcali y su concentración y tiempo de cristalización en el proceso de síntesis hidrotérmal, lo que puede afectar la calidad y rendimiento del producto final. Como tal, se ha confirmado que el rendimiento final puede cuantificarse para mostrar una conversión zeolítica de hasta el 62% junto con la producción de una solución de desecho alcalina que puede convertirse en una amenaza para el medio ambiente después de la eliminación. Un diagrama de flujo del proceso de síntesis se muestra en la figura 13 (e.g., Mezni et al. 2011; Bergaut V. and Singer A., 1996; Rayalu S., et al., 2000; Shigemoto N., et al., 1993; Kumar P., et al., 2001; Ojha K., et al., 2004; Rungsuk D., et al., 2006)

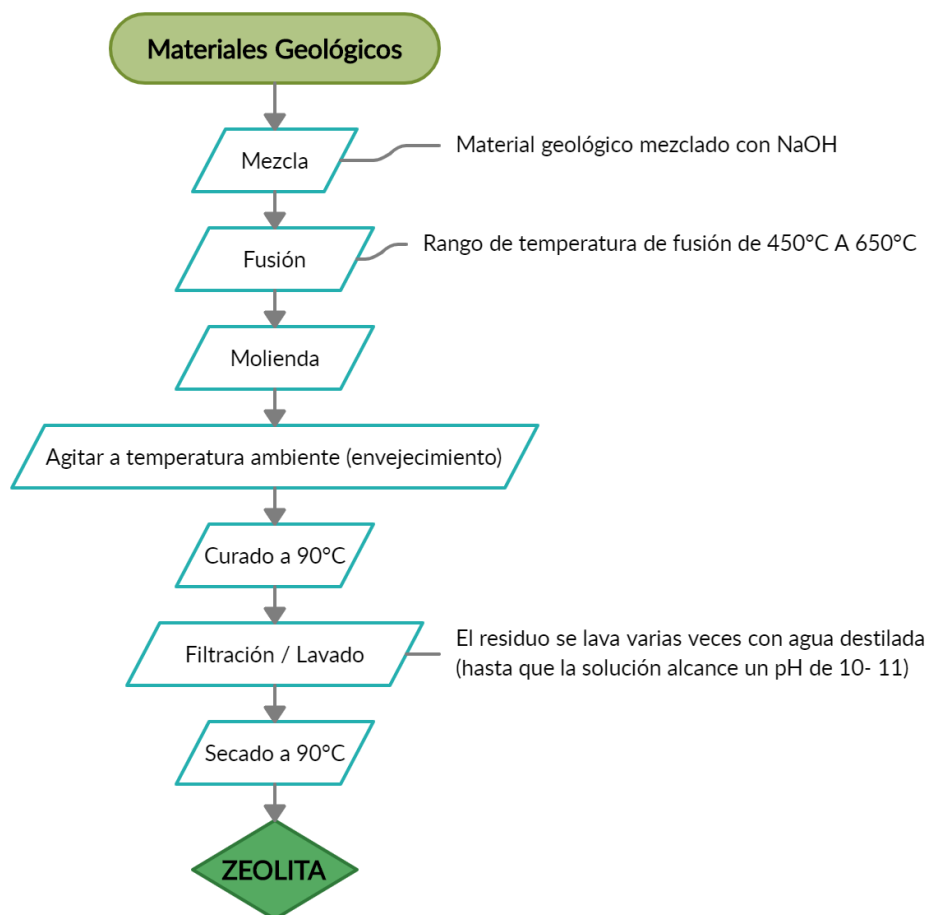
(Molina A. and Poole C., 2004) compararon la técnica hidrotérmal convencional con el método hidrotérmal de pre-fusión, concluyendo que el método de fusión da como resultado tiempos de síntesis más cortos y una alta cristalinidad del producto. Mezni et al. (2011) encontraron que cuando se usa illita sin tratar como material de partida, se forma hidrosodalita mezclada con cuarzo y arcilla sin reaccionar; mientras que utilizando illita fundida alcalina como material de partida, se obtuvo zeolita X. En ambos casos,

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

los productos de zeolita sintética mostraron capacidades de intercambio catiónico significativamente mayores en comparación con la materia prima. Sin embargo, el método de fusión produjo mejores resultados en términos de tiempos de reacción más cortos necesarios para obtener un producto con alta cristalinidad y excelente desempeño como intercambiador de cationes y área superficial.

Belviso et al. (2017) proporciona una revisión singular de los métodos para la síntesis de zeolita a partir de minerales arcillosos (Ca-montmorillonita, Na-montmorillonita, illita y clorita) y una comparación detallada entre los procesos de conversión hidrotermal y de pre-fusión con especial énfasis en la acción del Al para mejorar formación de zeolita. Los resultados confirman que una mayor disponibilidad de Si y Al, como consecuencia de la disolución del silicato y aluminosilicato formado durante el tratamiento de pre-fusión de NaOH, controla el geopolímero de formación, así como la cristalización. del núcleo de zeolita, directamente implicado en la activación del geopolímero durante la incubación hidrotermal.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS



**Figura 13.**

*Diagrama de flujo de la fusión antes del proceso de síntesis hidrotérmica (adaptado de Ref. Belviso C., 2018). Adaptado y modificado de (Jha B. and Singh D.N., 2011).*

La literatura coincide en que el tratamiento de pre-fusión de materiales geológicos mejora el rendimiento de la síntesis de zeolitas. El tratamiento de pre-fusión, que constituye la ventaja del método, también puede considerarse un problema porque aumenta el costo del método debido a las altas temperaturas requeridas (500 ° C – 700 ° C). La figura 13 muestra un diagrama de flujo del proceso de síntesis hidrotérmica previa a la fusión.

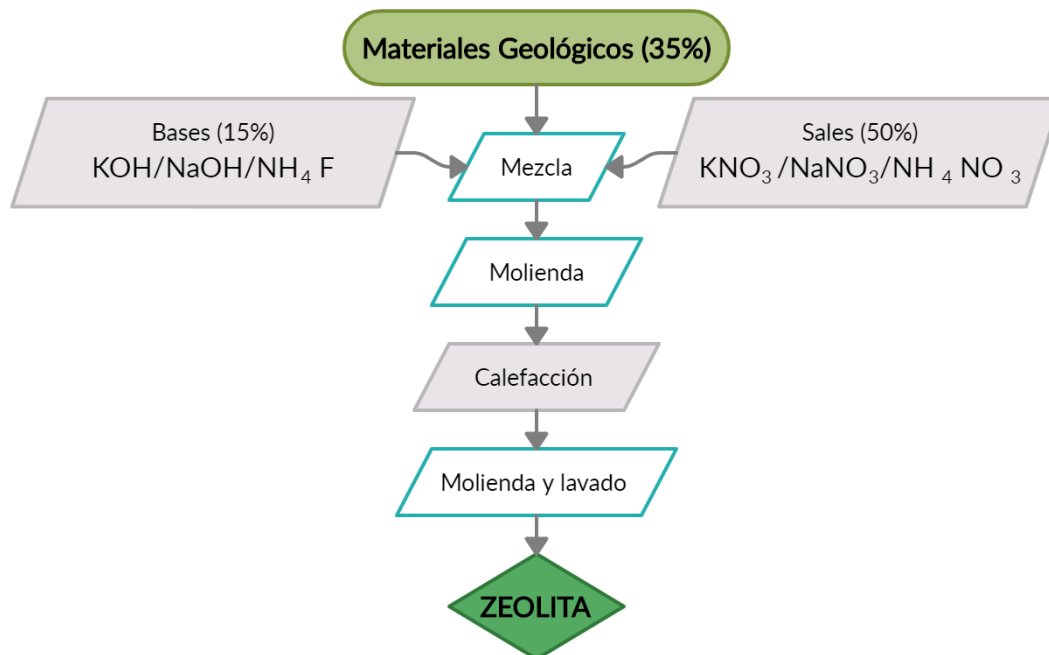
## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

### 5.5 Método de sal fundida

Entre los métodos de síntesis de zeolitas no convencionales, el método de sales fundidas propuesto por (Park M. et al. 2000-1; Park M. et al. 2000-2) es bien conocido en la comunidad. Los autores formaron sodalita y cancrinita a partir de cenizas volantes de carbón, Caolinita, Montmorillonita y desechos de Zeolita natural, utilizando mezclas de sales fundidas (incluidas NaOH-NaNO<sub>3</sub>, NaOH-KNO<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub>F-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) sin la adición de agua; Como bases (o mineralizadores) se emplearon NaOH, KOH o NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, mientras que como estabilizadores se utilizaron NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> o NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. En la segunda parte del estudio, se llevó a cabo una comparación del método hidrotermal convencional y el de sal fundida; el método de sales fundidas dio lugar a materiales zeolíticos con una relación Si / Al más alta, contenidos más altos de metales alcalinos y valores de pH bajos en comparación con el método hidrotermal.

En sintonía con esto, la mezcla de productos químicos / sales y materiales geológicos produce zeolitas por reacción de sales en estado fundido durante un período de hasta 3 días. Se muestra un diagrama de flujo del proceso de síntesis en la figura 14. (Jha and Singh, 2011).

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

**Figura 14.**

*Diagrama de flujo del método de sales fundidas para la síntesis de zeolitas. Adaptado y modificado de (Jha and Singh, 2011).*

### 5.6 El enfoque de sonicación

Los últimos años han presentado numerosos trabajos sobre el tratamiento ultrasónico durante la síntesis de zeolita debido a la capacidad del tratamiento ultrasónico para acelerar la disolución de Al y Si en el aluminosilicato amorfo, fortalecer los enlaces en la interfaz de la fase de partículas sólidas-gel, mejorar el proceso de policondensación y mejorar la transición de las fases semicristalina a cristalina (e.g., Park J. et al. 2001; Andaç et al. 2005; Abrishamkar et al. 2010; Azizi and Yousefpour, 2010; Musyoka et al. 2010; Wang et al. 2008; Wu J. et al. 2006; Askari et al. 2013; Azizi and Asemi 2014; Gordina et al. 2017; Wang et al. 2018; Liu et al. 2019; Zhang et al. 2020).

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

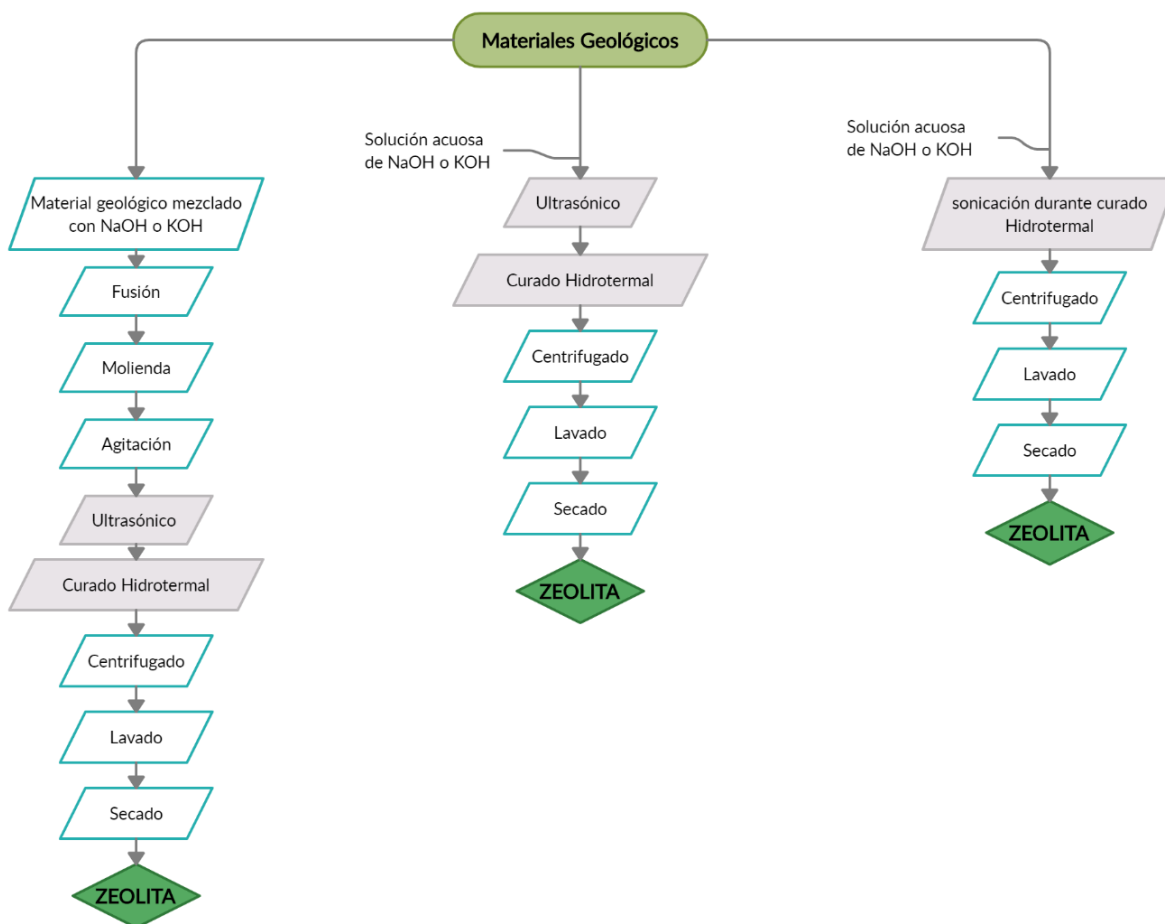
Park, J. et al. (2001) compararon la síntesis convencional versus ultrasónica de zeolita 4A a partir de caolín, los resultados mostraron que la irradiación ultrasónica conduce a la aceleración de la cristalización de la zeolita 4A, esperando que se puedan preparar diferentes tipos de zeolita a menor temperatura y menor tiempo que los requeridos para la preparación convencional, utilizando técnicas de síntesis ultrasónica. Andaç et al. (2005) investigaron los efectos de los ultrasonidos en la síntesis de zeolita A, partiendo de una solución de aluminosilicato de sodio "transparente". obtuvieron zeolita A altamente cristalina en presencia de ultrasonidos, lo que influyó en los tipos y áreas de estabilidad de las fases que se formaron durante las transformaciones de fase metaestable. Las velocidades de nucleación y cristalización, así como el rendimiento de zeolita A aumentaron como resultado de la aplicación de ultrasonidos. Askari et al. (2013) presentan la revisión de los efectos de los ultrasonidos sobre la síntesis de zeolitas. Se demostró que el tratamiento ultrasónico permite reducir significativamente la duración del proceso de cristalización de zeolitas a partir de geles y soles. Musyoka et al. (2011) formó zeolita A mediante la aplicación del método de fusión seguido de un proceso hidrotermal convencional asistido por ultrasonidos. Los autores muestran que la aplicación de energía ultrasónica durante 40 min antes de la incubación hidrotermal mejora la cristalización de la zeolita y reduce el tiempo necesario para la formación de una nueva fase de 2 ha 1 h. Wang et al. (2008) sintetizaron zeolita MCM-22 en condiciones de cristalización hidrotermal mediante un procedimiento de envejecimiento asistido por ultrasonidos. El envejecimiento asistido por ultrasonidos del gel de aluminosilicato inicial puede acortar el tiempo de cristalización de MCM-22, disminuir la cantidad de hexametilénimina (HMI) usada y ampliar el rango de relaciones  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ . Se cree que la cavitación acústica del ultrasonido es responsable de estos resultados positivos debido a que rompe las semillas de cristal y mejora la solubilidad de las especies de silicato. Azizi and Asemi (2014).

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

La síntesis de zeolita P en condiciones hidrotermales estáticas se realizó con la mezcla de síntesis siendo tratada mediante un proceso de envejecimiento asistido por microondas y ultrasónico antes del inicio de la cristalización utilizando perlita como fuentes de sílice y alúmina. Se empleó un diseño estadístico de experimentos de Box-Behnken para evaluar los efectos de las variables del proceso sintético. La condición óptima para la máxima cristalinidad de la zeolita (97%) se obtuvo como envejecimiento asistido por microondas, tiempo de envejecimiento de 55 min y tiempo de cristalización hidrotermal de 4 h a partir del análisis estadístico de los resultados experimentales. Además, los resultados mostraron que el tiempo de formación de la zeolita sintetizada se redujo drásticamente en el caso de la síntesis de zeolita P por envejecimiento asistido por microondas.

Según la bibliografía, el proceso de sonicación proporciona numerosas ventajas para la conversión de diferentes materiales geológicos en zeolita; entre estos, la temperatura más baja y el tiempo de síntesis requerido más corto son los más significativos. Además, existe evidencia de que el grado de cristalinidad de la zeolita aumenta a través de la irradiación ultrasónica. Los factores clave en este enfoque es la capacidad del procesamiento ultrasónico para acelerar la disolución del material geológico, lo que conduce a la sobresaturación de Al-Si y produce una alta tasa de nucleación de la fase cristalina. Este proceso está relacionado con la cavitación ultrasónica, que se puede definir como el crecimiento y colapso explosivo de burbujas microscópicas. La cavitación también aumenta las tasas de nucleación secundaria y la transferencia de masa, con el consiguiente aumento de las tasas de crecimiento de los cristales. Además, la reducción de la temperatura de cristalización de la zeolita minimiza los efectos de la composición variable de los diferentes materiales (que se relaciona principalmente con las diferencias en las relaciones Si / Al). La figura 15 muestra un diagrama de flujo del método de sonicación.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS



**Figura 15.**

*Diagrama de flujo del proceso de sonicación. Adaptado y modificado de (Jha and Singh, 2011).*

## 6. Materiales geológicos como materias primas en la síntesis de zeolitas

Las zeolitas sintéticas comerciales se utilizan con más frecuencia que las naturales debido a su mayor pureza (Buhl y Löns, 1996) y tamaños de partículas más uniformes, por lo que son más adecuadas para la mayoría de aplicaciones de ingeniería y propósitos científicos (e.g., Buhl y Löns, 1996; Petrov y Michalev, 2012; McCusker et al., 2001). Sin embargo, la preparación de zeolitas

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

sintéticas a partir de una fuente química de sílice y alúmina es relativamente cara (e.g., McCusker et al., 2001; Johnson y Arshad 2014). Se han realizado numerosos estudios en la búsqueda de materias primas asequibles que sean adecuadas para la síntesis de zeolita (Yaghi et al., 2003). Se han estudiado y utilizado como material de partida en la síntesis de zeolita diversos materiales geológicos, tales como: perlita (Wang et al., 2007), diatomita (e.g., Chaisena y Rangsiwatananon, 2005; García et al., 2016), natural clinker (e.g., Ríos, 2008; Ríos et al., 2008), cenizas de esquisto bituminoso (e.g., Fernandes-Machado y Malachini-Miotto, 2005), entre otros. Donde los minerales arcillosos se destacan como materias primas de zeolitas adecuadas (e.g., Yue et al., 2014; Liu et al., 2015 ), más particularmente la caolinita (e.g., Covarrubias et al., 2006; Mignoni et al., 2008; Ríos et al. , 2009; Atta et al., 2012; Mackinnon et al., 2012; Belviso et al., 2013; Yue et al., 2014; Belviso et al., 2015b; Shams y Ahi, 2013; Wang et al., 2013; Wang et al., 2014; Prokofev y Gordina, 2014; Zhou y col., 2014; Ayele et al., 2016; Maia et al., 2015; Tang et al., 2016; Villaquirán-Caicedo et al., 2016). Dichos materiales geológicos se constituyen por:

### **6.1 Arcillas como material de partida en la síntesis de zeolitas**

La síntesis de zeolitas a partir de minerales de aluminosilicatos naturales (como caolín y rectorita) se considera un enfoque ecológico y económico, que ha atraído una atención considerable en el campo de las zeolitas (e.g. Abdullahi et al., 2017; Anderson et al., 2000; Holmes et al., 2000; Ibrahim et al., 2010; Johnson y Arshad, 2014; Kovo et al., 2009; Li et al., 2017; Zhu et al., 2009). Los minerales de aluminosilicato natural tienen una composición química similar a la de las zeolitas, lo que los convierte en un material de partida ideal para la síntesis de zeolitas. Se considera que los minerales de aluminosilicato tienen una estructura de capa laminar bidimensional (e.g., Bougeard et al., 2000; Wei et al., 2010; Yue et al., 2014), mientras que las zeolitas tienen una estructura cristalina tridimensional (e.g., Bursill et al., 1980; Kokotailo et al.,

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

1978; Kovo et al., 2009; Na et al., 2011; Šeřčík y McCormick, 1999). La estructura estable y la inactividad intrínseca de los minerales de aluminosilicato en su estado natural hacen que sea difícil transformarlos directamente en zeolitas en condiciones hidrotermales (e.g., Belver et al., 2002; Li et al., 2012; Liu et al., 2014-a; Liu et al., 2015; Mohiuddin et al., 2017; Sujeong et al., 1999; Yue et al., 2014). En tal caso, la conversión de minerales de aluminosilicato en zeolitas siempre requiere dos pasos básicos: la despolimerización de minerales de aluminosilicato cristalinos en estructuras amorfas y recristalización de los minerales despolimerizados en zeolitas. La despolimerización eficaz de la estructura laminar de los minerales de aluminosilicato natural en sus correspondientes bloques de construcción primarios, secundarios o terciarios, tales como monómeros de  $TO_4$  (T = Si o Al) o especies oligoméricas, se convierte así en el paso fundamental para la posterior síntesis de zeolitas (Yue, 2020). El caolín, cuando se somete a altas temperaturas, entre los 600 y 1200 °C, sufre transformaciones estructurales atribuidas a la deshidroxilación (o eliminación de grupos OH) de la estructura de la caolinita obteniéndose, aproximadamente a los 700 °C, el metacaolín ( $Al_2Si_2O_7$ ). Posteriormente, a temperaturas superiores se obtiene  $\gamma-Al_2O_3$  y mullita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) (e.g., Torres et al., 2011; Mejía-De Gutiérrez y Torres, 2003). El metacaolín (MK) es una fase amorfa altamente reactiva y por su gran contenido de aluminosilicatos y su inestabilidad bajo condiciones altamente alcalinas es apto como materia prima para la producción de diversos tipos de zeolitas o feldespatos (e.g., Akolekar et al., 1997; San Cristóbal et al., 2010; Chandrasekhar et al., 1997; Miao et al., 2009). La síntesis de zeolitas a partir del MK involucra básicamente dos pasos: la disolución del MK, que conlleva a la formación de un gel aluminosilicato y posteriormente la nucleación y crecimiento de cristales. La presencia de impurezas en el caolín se considera que afecta no solo la reactividad, sino también la calidad de los productos finales. Estudios previos han mostrado que a partir del MK es posible obtener zeolitas de gran calidad y

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

bajo contenido de sílice como son las zeolitas A, X, Y. Estas zeolitas se han empleado para la absorción y secado de gases como CO<sub>2</sub> y benzeno (e.g. Pavlov et al., 2009; Chandrasekhar y Pramada, 1999), además de resultar muy útiles para el control de desechos industriales, por ejemplo, en la eliminación de contaminantes en aguas residuales como son Cr(III) e iones de Cs radioactivo (e.g., Covarrubias et al., 2006, Zhao et al., 2004). Sin embargo, el caolín de alta calidad que es adecuado para preparar zeolitas ahora sufre una escasez de suministro debido a sus amplias aplicaciones (Wei et al., 2010). Es así que se amplía el horizonte en cuanto a diferentes materiales geológicos que se han usado en menor proporción. La bentonita es un mineral arcilloso natural que pertenece a la familia de las montmorillonitas. Por sus propiedades físicas y químicas específicas, así como por su bajo costo y amplia disponibilidad, la bentonita se ha utilizado en una amplia gama de aplicaciones; como adsorbente de compuestos fenólicos (Banat, 2000) y metales pesados (Bereket, 1997) en aguas residuales, un material candidato para la captura de CO<sub>2</sub> (Venaruzzo, 2002), y como materia prima para preparar zeolita (Faghihian, 2009). A su vez trabajos anteriores (e.g., Wei et al., 2010; Liu et al., 2012; Liu et al., 2014; Ding et al., 2013) han demostrado que la rectorita, un mineral de aluminosilicato natural con casi el mismo SiO<sub>2</sub> / Al molar La relación 2 O 3 como caolín y abundantes reservas en la tierra, puede tomarse como un material de partida alternativo del caolín para sintetizar zeolitas y compuestos zeolita / rectorita y muestra una gran perspectiva de desarrollo (Liu et al., 2015). La illita, un aluminosilicato mineral, es uno de los recursos arcillosos más abundantes. Se puede utilizar como material alternativo del caolín para la síntesis de zeolitas con bajo contenido de sílice (Mezni et al., 2011). Sin embargo, la síntesis de zeolitas a partir de illita no se ha informado ampliamente (Han et al., 2019). Numerosos investigadores (e.g., Novembre et al., 2005; Gualtieri 2001; Di Sabatino et al., 1996)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

también han explorado la utilidad de la halloisita como precursor de la zeolita teniendo en cuenta las similitudes químicas y estructurales entre la halloisita y la caolinita.

La síntesis de zeolitas a partir de minerales arcillosos se ha investigado en gran medida en las últimas décadas debido a la gran disponibilidad de materias primas arcillosas, su costo relativamente bajo y sus características químicas adecuadas. Los estudios se han centrado en particular en el uso de la caolinita y en cómo aplicar esta síntesis a otros materiales geológicos (e.g., Madani et al., 1990; Akokelar et al., 1997; Demortier et al., 1999).

### **6.2 Rocas volcánicas como material de partida en la síntesis de zeolitas**

Las zeolitas pueden sintetizarse a partir de diferentes vidrios volcánicos (e.g., Breck 1974; Barrer, 1982; Aiello et al., 1982; Ottanà et al., 1982; Barta y col., 1983; Burriesciet al., 1983a, 1983b, 1984a, 1984b; 1985a, 1985b, 1986; Vitarelli et al., 1983; Aiello et al., 1984; Antonucciet al., 1985a, 1985b; Colella et al., 1985; Yoshida e Inoue, 1986; Giordano et al., 1987; Barth-Wirsching et al., 1993; Petrova y Kirov, 1995; Khodabandeh y Davis, 1997; Christidis et al., 1999; Novembre et al., 2004; Moirou et al., 2000; Faghihian y Kamali, 2003; Rujiwatra, 2004; Psycharis et al., 2004; Omdoung y Kongkachuichay, 2002-2003; Lohsoontorn y Kongkachuichay, 2002; Jumpanoi y Kongkachuichay, 2003; Boonsomchua y Kongkachuicbay, 2004; Kongkachuichay y Lohsoontorn, 2006; Sanhueza et al., 2006; Christopher et al., 2007; Wang et al., 2007). La principal desventaja de los productos de síntesis es la formación de materiales zeolíticos con pureza variable (Breck, 1983). Sin embargo, la formación de zeolitas a partir de vidrios volcánicos brinda la oportunidad de investigar la mejora de los recursos minerales que no se explotan o utilizan en otras aplicaciones industriales (Giordano et al., 1987) Dichos intentos se centran en la posibilidad de producción de materiales con alto valor agregado y posible utilización en nuevas aplicaciones.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Perlita es un amorfo riolítico volcánico con un relativamente alto contenido de agua, que puede expandirse mucho cuando se calienta lo suficiente. Cuando alcanza temperaturas de 850-900 ° C, el agua atrapada en la estructura de la perlita se escapa y se vaporiza, produciendo su expansión. Los intentos de laboratorio para preparar materiales zeolíticos a partir de perlita han resultado exitosos, lo que lleva a la formación de varias zeolitas y, por lo tanto, revelaron nuevas formas de mejorar el valor comercial de este material geológico. La perlita ha sido sometida a síntesis hidrotérmica en medios NaOH y la influencia de la naturaleza y composición química del material de partida en el proceso de zeolitización es discutida por Antonucciet al., [1985a]. Según ellos, la relación molar  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  y la cantidad de microcristalinoauxiliar. Los materiales de la perlita de partida son los factores más importantes para determinar el grado de cristalización de los productos de síntesis obtenidos por el proceso hidrotérmico. Los mismos autores realizaron un estudio cinético sobre el paso de control de la velocidad en la síntesis hidrotérmica de zeolitas a partir de perlita y los datos experimentales se han interpretado de acuerdo con una velocidad compuesta por un término inicial regido por el transporte de masa secuencialmente seguido de difusión dentro de las capas (Antonucciet al., 1985b). Se ha informado de la conversión de perlita en materiales zeolíticos en atmósfera húmeda y temperaturas bajas a medias (75–250 ° C) (e.g., Noh y Boles, 1989; Khodabandeh y Davis, 1997) y, por lo tanto, se reveló una forma novedosa de mejorar el valor comercial del mineral. Los intentos de preparar zeolitas a partir de perlita en laboratorios han tenido éxito y han dado lugar a la formación de varios tipos de zeolitas (Wang et al. 2007). La escoria está compuesta de fragmentos vidriosos y puede contener fenocristales (Bryan, 2004). En los últimos años, se ha estudiado para sintetizar zeolita que tiene una excelente capacidad para eliminar contaminantes mediante el tratamiento alcalino de la escoria, ya que los contenidos de sílice y alúmina de la escoria son superiores al 60% (Kam et al., 2001).

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

### **6.3 Esquisto bituminoso como material de partida en la síntesis de zeolitas**

La ceniza es un subproducto del procesamiento del esquisto bituminoso, que plantea un grave problema ambiental y, por lo tanto, existe la necesidad de estrategias adecuadas para el manejo, la eliminación y la utilización de la ceniza (Shawabkeh et al., 2004a, 2004b). Una alternativa es la conversión de esta ceniza en un producto de zeolita ecológica de alto grado (Shawabkeh et al., 2004a, 2004b). La composición mineralógica y la estructura laminar de las cenizas de esquisto bituminoso son muy similares a las de los minerales arcillosos, que generalmente se utilizan como materias primas en la síntesis de zeolita (Camargo et al., 2005). Este hecho ha motivado la presente investigación sobre la síntesis de zeolitas a partir de cenizas de esquisto bituminoso. Estudios recientes han demostrado que la ceniza de esquisto bituminoso se puede convertir en zeolitas Y, Na – X y Na – P1 y se usan como diferentes sorbentes (e.g., Shawabkeh et al., 2004a, 2004b; Shawabkeh, 2004; Shawabkeh et al., 2004; Camargo et al., 2005; Shawabkeh, 2006). Reinik et al. (2007) Han estudiado la activación alcalina hidrotérmica de las cenizas volantes de esquisto bituminoso para la síntesis de tobermoritas. Se han sintetizado minerales de hidrato de silicato de calcio sintético y tobermoritas a partir de una gama de materiales originales y subproductos industriales (Coleman, 2005). El material se ha utilizado como intercambiador de cationes en la descontaminación de especies radiactivas a partir de desechos nucleares de bajo nivel y para materiales de construcción aislantes del calor y resistentes al fuego (e.g., Komarneni y Roy, 1985; Huang et al., 2002). Por otro lado, el esquisto bituminoso activado se ha utilizado para la remediación de metales pesados a partir de soluciones acuosas (e.g., Shawabkeh et al., 2004a, 2004b; Shawabkeh, 2006).

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

### **6.4 Bauxita como material de partida en la síntesis de zeolitas**

La conversión de bauxita a zeolitas ha recibido poca atención. Puerto y Benito (1995, 1996) informaron la preparación de zeolita 4A a partir de bauxita en un proceso que se puede resumir de la siguiente manera: digiriendo bauxita a presión atmosférica y 90-100°C usando soluciones de NaOH, filtrando el producto obtenido, pasando el filtrado a través de un lecho de resina hidrofóbica para eliminar el material orgánico, haciendo reaccionar el filtrado tratado a 60-70 ° C con una solución alcalina de sílice con una relación molar SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de 2.0-2.5 para obtener un gel de aluminosilicato de sodio y cristalizando el gel para producir la zeolita deseada. Fawer et al. (1998) lograron la producción comercial de zeolita A detergente utilizando la ruta de hidrogel de aluminosilicato y materiales de partida, como arena, cloruro de sodio y bauxita. Los relaves de bauxita contienen grandes cantidades de aluminio y silicio, en proporciones muy cercanas a las de las zeolitas, lo que sugiere un posible medio para preparar zeolitas de alto valor agregado. Sin embargo, impurezas como el potasio, los óxidos de hierro y el titanio pueden alterar la síntesis de zeolita (Qiang et al., 2019b).

### **6.5 Clinker como material de partida en la síntesis de zeolitas**

Los geólogos del carbón se refieren a las rocas sedimentarias alteradas térmicamente asociadas con la combustión espontánea de las vetas de carbón durante el pasado geológico reciente (desde el comienzo del Plioceno) como "clinker natural". Estas rocas son características geológicas globales comunes (e.g., Ellyett y Fleming, 1974; Heffern et al., 1983; Lindqvist et al., 1985; Foit et al., 1987; Cosca et al., 1989; Heffern y Coates, 1997; Prakash et al., 1997; Zhang, 1998; Râdan y Râdan, 1998; Coates y Heffern, 2000; Lyman y Volkmer, 2001; de Boer et al., 2001; Candela y Quintero, 2004; Heffern, 2006). Este geomaterial es predominantemente un

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

aluminosilicato y, por lo tanto, puede usarse como otros geomateriales en la síntesis de zeolita. Su naturaleza de aluminosilicato amorfo hace que su composición química sea difícil de caracterizar, pero también muy versátil.

Aunque el clínker no es un material peligroso, se deben desarrollar rápidamente nuevas formas de reciclar tales subproductos de la combustión del carbón debido a la escasez de vertederos y a una regulación ambiental más estricta. El clínker contiene fases amorfas y cristalinas. Henao et al. (2005) aplicó el método Rietveld para establecer la mineralogía y la cristalografía de las fases minerales presentes en el clínker, que se compone principalmente de cuarzo, hematita, anatasa, illita y montmorillonita, con fases menores del grupo de caolinita y espinela. Sin embargo, hay una cantidad significativa de material amorfo, que reduce las señales cristalinas. Su similitud de composición química a granel con los materiales volcánicos a partir de los cuales las zeolitas naturales se originan por la actividad hidrotermal post-magmática ha motivado los intentos de hacer zeolita a partir de este geomaterial, justificando el desarrollo de futuras investigaciones en el campo de la síntesis de nuevos materiales con posibles aplicaciones industriales. Hasta donde sabemos, no se ha hecho ningún esfuerzo previo para usar clínker como materia prima en la síntesis de zeolitas, excepto por estudios recientes realizados por Ríos et al. (2006, 2008) y Ríos y Williams (2008). Aunque su aplicación potencial podría consumir solo una pequeña parte del clínker generado por la combustión del carbón, las zeolitas sintetizadas podrían alcanzar un valor agregado mucho más alto que en la actualidad. Los autores han utilizado el clínker natural porque: (1) es un producto derivado del carbón, por lo que agrega valor, reduce los costos y mejora el medio ambiente, (2) su aplicación potencial en la síntesis de zeolita y la tecnología del agua está subutilizada y (3) es muy resistente a la intemperie y a la erosión y es altamente viable (Sandoval et al., 2009b).

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

### **6.6 Zeolitas naturales como material de partida en la síntesis de zeolitas**

Ouki (1994), informó como material absorbente zeolitas naturales y de intercambio iónico de bajo costo en el control de la contaminación y la recuperación de metales. La mejora de la pureza de las zeolitas naturales junto con sus capacidades de modificación química para proporcionar propiedades específicas puede proporcionar una alternativa rentable para el tratamiento de suelos y aguas contaminadas con metales pesados. La aplicación de zeolitas naturales en el control de la contaminación industrial se está volviendo importante y el nivel de esfuerzo técnico se está expandiendo cada vez más. Es improbable que el alcance de la aplicación esté relacionado únicamente con su bajo costo, sino también con propiedades mejoradas y características de rendimiento, que avanzarán en la implementación práctica de la tecnología de zeolita natural. Sin embargo, dado que las zeolitas naturales son raras, pero potencialmente útiles, sería ventajoso identificar rutas menos rigurosas y, por lo tanto, menos costosas para la producción de mayores cantidades de contrapartes sintéticas. Las zeolitas sintéticas de alta pureza con mayor capacidad de adsorción y estructura cristalina bien definida se utilizan en procesos industriales en lugar de sus contrapartes zeolitas naturales. Las zeolitas sintéticas de alta calidad se sintetizan utilizando una amplia gama de fuentes de silicio y aluminio, incluidos aluminosilicatos naturales como minerales de arcilla y zeolitas naturales, así como productos químicos de grado industrial (e.g., Martinez y Corma, 2013; Chester y Derouane, 2009). La clinoptilolita se puede considerar un buen candidato como material de partida para producir zeolita sintética, con una gran capacidad de intercambio catiónico (Behin et al., 2016).

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

### **6.7 Diatomita como material de partida en la síntesis de zeolitas**

Compuesta de sílice hidratada macroporosa amorfa ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) con esquinas que comparten tetraedros de  $\text{SiO}_4$  formando un marco tridimensional de cuatro conectados, ha generado una atención creciente como una materia prima atractiva para fabricar zeolita (e.g., Yu et al., 2015; Garcia et al., 2016). Es un material natural interesante debido a su costo relativamente bajo, grandes reservas y estado amorfo altamente reactivo derivado de esqueletos de sílice de diatomeas, lo que la convierte en un precursor alternativo de bajo costo a los productos químicos procesados para sintetizar zeolitas. Varios grupos han informado del uso de diatomita como materia prima para la síntesis de zeolitas (e.g., Chaisena y Rangriwatananon, 2005; Du et al., 2011; Ghosh, 1994; Jia et al., 2008). Al ser amorfa y rica en sílice, la diatomita no requiere ningún tratamiento térmico adicional o fuente de sílice para su uso en la síntesis de zeolitas, los cuales representan costos adicionales (Rangriwatananon et al., 2008). Sin embargo, la síntesis de zeolita a partir de diatomita es un problema estructural y químicamente complicado y depende de una gran cantidad de factores (Chaisena and Rangriwatananon, 2005), ya que la presencia de  $\text{CaCO}_3$  y Fe como impurezas es bastante común en materiales de tipo diatomita (Martinovic et al., 2006) y deben emplearse tratamientos adecuados para la purificación (Liu et al., 2014). la formación de una estructura de zeolita particular depende en gran medida de la composición química y la naturaleza de las especies presentes en el gel precursor (Ameh et al., 2017; Miladinović et al., 2007). Además, la comprensión limitada del mecanismo de formación de zeolitas a partir de minerales naturales es uno de los desafíos para la mayoría de los investigadores para controlar racionalmente el proceso de síntesis. Porque la mayoría de las investigaciones publicadas (e.g., Alaba et al., 2017; Izidoro et al., 2013; Li et al., 2014; Yu et al., 2015) sobre la formación de zeolitas a partir de minerales naturales se relacionó con la optimización de las condiciones de

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

síntesis o aplicaciones prácticas después de la síntesis en lugar del mecanismo de formación. Por lo tanto, una comprensión detallada y más profunda de la nucleación y el crecimiento de cristales de zeolita a partir de minerales naturales no solo ayudará a controlar y predecir las mejores condiciones, sino que también desenmascarará las relaciones de cooperación entre la composición química de los minerales naturales y la estructura de la zeolita (Yao et al., 2018). Wajima et al. (2006) utilizó la diatomita como fuente de Si en la síntesis de zeolitas a partir de cenizas de lodos de papel, teniendo en cuenta que la síntesis directa de diatomita carece de fuentes de Al o agentes de plantilla. Las zeolitas resultantes exhiben propiedades de intercambio catiónico y absorben selectivamente ciertos cationes, tales como  $\text{NH}_4^+$ . El proceso de zeolitización se logra mediante la siembra de nano-zeolitas en la superficie de las frustulas de diatomeas, seguido de tratamiento hidrotermal (Anderson et al., 2000, 2005; Holmes et al., 2001; Wang et al., 2001). Usando esta técnica es posible retener la estructura de la tierra de diatomeas, produciendo un material poroso jerárquico con las propiedades combinadas de la zeolita y la tierra de diatomeas.

### **7. Aplicaciones de las zeolitas**

Las zeolitas tienen muchas y muy útiles aplicaciones. Cada una de ellas puede recibir varios usos dependiendo de su estructura. Estas son las más importantes características de estos compuestos.

#### **7.1 Intercambiadores de iones**

Los cationes metálicos estabilizadores de carga, que están en la estructura de la zeolita, son fácilmente sustituibles por otros cationes, de manera que podemos variar las propiedades de nuestra zeolita sustituyendo dichos cationes. Pero esta propiedad tan interesante nos sirve, por

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

ejemplo, para ablandar aguas que sean demasiado duras. La zeolita A es la zeolita que se utiliza para este fin, ya que puede intercambiar los cationes  $Na^+$  de su estructura, con los cationes  $Ca^{2+}$  presentes en las aguas duras. En la actualidad esta zeolita se añade a los detergentes con este propósito, produciendo además menor daño ecológico que los compuestos anteriormente añadidos a los detergentes con este fin. Esta propiedad de las zeolitas también sirve para producir agua potable a partir de agua de mar, pero es un proceso muy costoso que requiere la utilización de zeolitas de Ag y Ba. Por eso únicamente es una opción reservada a situaciones de emergencia. Otra aplicación de esta propiedad viene propiciada por el hecho de que algunas zeolitas tienen una afinidad específica por determinados cationes, como la clinoptilolita, que se utiliza para eliminar Cs de residuos radiactivos mediante el intercambio de sus iones  $Na^+$  con iones  $Cs^+$  (Calleja et al. 2009).

### **7.2 Agentes deshidratantes**

Como ya se explicó anteriormente, las zeolitas tienen moléculas de agua coordinadas con los cationes intercambiables de su estructura. Estas moléculas de agua se desprenden con facilidad si se somete la estructura a un calentamiento al vacío. Al deshidratarse, los cationes cambian de posición hacia posiciones con menor número de coordinación. Las zeolitas que han perdido agua actúan como agentes desecantes de manera muy efectiva, ya que tienden a adsorber agua para volver a su punto inicial, una situación que es más favorable, en la que los cationes ocupan posiciones con mayor número de coordinación (Calleja et al. 2009).

### **7.3 Adsorbentes**

Las zeolitas que han perdido agua tienen estructuras porosas muy abiertas, con áreas superficiales internas muy extensas. Estas zeolitas deshidratadas tienen la capacidad de adsorber

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

muchas otras sustancias en gran cantidad, aparte del agua que han perdido. Como ya se ha explicado, es el tamaño de las ventanas o poros el que determina qué clase de sustancias son las que van a poder ser adsorbidas por cada zeolita. Cada zeolita posee una capacidad de tamizado muy específica y selectiva, que se aprovecha para la separación, secado y purificación de sustancias (Calleja et al. 2009).

Después de su uso, las zeolitas pueden regenerarse mediante calentamiento, purga con gases puros o evacuación. Las zeolitas que son útiles como tamices moleculares no presentan un gran cambio estructural en su armazón a la hora de perder agua, pero los cationes permutan de posición como se explicó anteriormente. Algunas zeolitas se mantienen estables tras la deshidratación y son resistentes a temperaturas elevadas (hasta más de 700 °C). Las cavidades de estas zeolitas deshidratadas constituyen, así, una gran parte del volumen total del cristal, como en el caso de la zeolita Linde A deshidratada, en cuyo caso estas cavidades constituyen aproximadamente la mitad del volumen total de la estructura. Como ya dijimos, es posible adecuar hasta cierto punto las propiedades de la zeolita para diferentes necesidades. Por ejemplo, cambiando cationes de  $\text{Na}^+$  por cationes de  $\text{Ca}^{2+}$  en la zeolita Linde A hasta una tercera parte de los mismos, podemos lograr que esta zeolita adsorba toda clase de alcanos lineales, dejando excluidos el resto de hidrocarburos (de cadena ramificada, cíclicos y aromáticos) debido a su tamaño. Este hecho es muy útil en la mejora de las gasolinas ya que estos alcanos de cadena lineal presentes en la gasolina son responsables de pequeñas detonaciones que dañan los mecanismos de propulsión de los vehículos. otro método para ajustar el tamaño de poro de las zeolitas es cambiar la relación Si/Al, ya que un aumento en la proporción de Si produce una reducción en el tamaño de las celdas unitarias que constituyen las zeolitas, y por tanto una reducción de las cavidades. A su vez, este aumento en la proporción de Si, provoca que los canales queden libres de cationes y

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

pasen a estar completamente desocupados, con lo que aumentaría la capacidad de absorción de la zeolita. Y, por último, un aumento en la proporción de Si, como ya se explicó anteriormente, hace que la zeolita evite la aceptación de moléculas de agua del exterior, lo que hace que estas zeolitas ricas en Si sean útiles para la eliminación selectiva de ciertas sustancias, como el alcohol en la fabricación de bebidas no alcohólicas o la cafeína en la fabricación de cafés descafeinados (Calleja et al. 2009).

### **Tabla 4.**

*Aplicaciones comerciales como agentes adsorbentes de las zeolitas.*

<b>Purificación</b>	<b>Separación</b>
Secado (Gas Natural, Gas de crackeo...).	Parafinas.
Eliminación de CO <sub>2</sub> .	Xilenos.
Eliminación de sulfuros.	Olefinas y disolventes orgánicos.
Sweetening de gas natural y gas de petróleo licuado.	Elementos y compuestos gaseosos (O <sub>2</sub> del aire, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> ).
Eliminación de Hg, NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> .	Azúcares
Eliminación de yoduros orgánicos e inorgánicos del ácido acético.	Aminoácidos y n-nitrosaminas.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

*Nota: tomado de (Flanigen, 1980).*

### 7.4 Catalizadores

Las zeolitas son extremadamente útiles en varias reacciones importantes relacionadas con moléculas orgánicas. Las más importantes son el “cracking”<sup>10</sup>, la isomerización y la síntesis de hidrocarburos. Las zeolitas pueden mejorar un inmenso número de reacciones catalíticas, incluyendo reacciones ácido base y algunas reacciones con metales. Las zeolitas pueden ser catalizadores con selectividad de forma. Las reacciones tienen lugar dentro de la estructura de cavidades de la zeolita, lo que nos permite tener un enorme grado de control sobre el producto que vamos a obtener. La catálisis selectiva de forma constituye un método con un abanico de posibilidades amplísimo y que se basa en el control sobre las moléculas que tienen acceso al interior de la estructura de cavidades de la zeolita, que es donde se produce la reacción que estamos tratando de mejorar. Esta propiedad catalítica de las zeolitas, unida a su capacidad de ser reproducida en gran cantidad sin variar ni un ápice sus propiedades catalíticas, es lo que hace que los catalizadores zeolíticos sean los más importantes y valiosos de la industria petroquímica en todo el mundo (Calleja et al. 2009).

#### **Tabla 5.**

*Aplicaciones de las zeolitas en catálisis.*

#### **Reacciones inorgánicas**

- Oxidación de H<sub>2</sub>S
- Reducción de NO<sub>x</sub> (NH<sub>3</sub>) (proceso Denox)
- Hidrólisis de H<sub>2</sub>O.
- Hidrogenación de CO<sub>2</sub>

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Oxidación y reducción de CO

**Reacciones orgánicas.**

- |   |   |
|---|---|
| • Aromatización   | • Deshidratación  |
| • Hidrocarburos aromáticos<br>(desproporción, hidroalquilación,<br>hidrogenación, hidroxilación,<br>nitración, oxidación, oxihalogenación,<br>etc.) | • Conversión de hidrocarburos<br>(alquilación, cracking, hidrocracking,<br>isomerización) |
| • Condensación aldólica   | • Hidrodesalquilación   |
| • Alquilación (anilina, benceno,<br>bifenilo, etilbenceno, naftaleno, etc.)   | • Epoxidación (ciclohexeno, olefinas, a-<br>pineno, propileno, estireno)                  |
| • Transposición de Beckman<br>Hidrogenación enantioselectiva  | • Metanación  |
| • Metano (activación, oxidación<br>fotocatalítica)  | • Metanol→gasolina  |
| • Decloración de compuestos<br>aromáticos clorados  | • Reacción de Friedel-Craft (alquilación<br>de butilfenol)                                |
| • Cloración de difenilmetano  | • Reacción de Fisher-Tropsch<br>(hidrogenación de CO)                                     |
| • Oxidación de compuestos aromáticos<br>clorados  | • Reducción de Meerwin-Ponndorf-<br>Verley  |
|   | • Oxihalogenación de compuestos<br>aromáticos   |

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Descomposición de compuestos cloro-fluorocarbonados
- Hidrogenación de cinamaldehído
- Síntesis de ésteres del ácido cinámico
- Ciclohexano (aromatización, isomerización, oxidación, apertura de anillo)
- Reacción de Heck (acetofenona + acrilato → éster acrílico)
- Hidrogenación y deshidrogenación
- Reacciones de reformado con selectividad de forma

*Nota: Tomado de (Flanigen 1980; Galarneau et al. 2001).*

Las excelentes propiedades fisicoquímicas de las zeolitas, como el intercambio catiónico, la catálisis y la sorción, las hacen muy útiles en una variedad de aplicaciones industriales, medioambientales, biomédico y médicas. Las zeolitas no son tóxicas y tienen propiedades biológicas a largo plazo y tienen la capacidad de unirse de forma reversible a moléculas pequeñas y cationes, lo que demuestra que las zeolitas pueden utilizarse con éxito en la industria farmacéutica. Las zeolitas se han denominado “piedras mágicas” (Laurino and Palmieri, 2015), en base a esto se hace mención particular a ciertas aplicaciones importantes:

- En la industria química, las zeolitas están desempeñando un papel cada vez más importante en muchos procesos sostenibles, particularmente en los campos de las energías renovables y la mejora ambiental, como la conversión de biomasa, la pila de combustible, el almacenamiento de energía térmica, la captura y conversión de CO<sub>2</sub>, remediación de la contaminación del aire y purificación del agua (Li et al. 2017).

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Construcción y aplicación práctica de un catalizador de zeolita novedoso para el craqueo jerárquico de petróleo pesado; la situación actual de las reservas mundiales de crudos es un desafío: la producción de crudos ligeros está disminuyendo y la producción de crudos pesados y extra pesados está aumentando. El crudo pesado presenta grandes dificultades para las actuales tecnologías de refinado (Chen et al. 2013). La unidad de craqueo catalítico fluido (FCC, por sus siglas en inglés) que convierte los residuos atmosféricos y de vacío en fracciones de combustibles de motor (principalmente gasolina), sin duda, pertenece a una de las tecnologías de refinería más importantes (Corma et al. 2007). Por lo tanto, diseñar y desarrollar catalizadores de FCC más efectivos es vital para la producción industrial en esta etapa. Actualmente, la zeolita Y de tipo FAU, que tiene una estructura microporosa uniforme con un diámetro de entrada de 0,74 nm, es el principal componente activo del catalizador de craqueo utilizado en el proceso FCC (Corma et al. 2007).
- Durante muchos años, se han utilizado numerosos métodos para la eliminación de contaminantes de las aguas residuales en diferentes ramas de la industria (e.g., Doula, 2009; Fu y Wang, 2011; Gaikwad y Gupta, 2008). A menudo, estos contaminantes consisten en metales pesados o nucleidos radiactivos. Las zeolitas se utilizan, entre otras cosas, para eliminar metales pesados (Tao et al., 2010) y radionucleidos naturales y artificiales de las aguas residuales, ya que tienen la capacidad de capturar una gran cantidad de iones diferentes, incluidos radionucleidos, como  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{90}\text{Sr}$  (Stefanowa, 1999) o radio  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{228}\text{Ra}$  (Chałupnik et al., 2013). La idea de la aplicación de una barrera pasiva a base de zeolita para la eliminación de radio es particularmente alentadora debido a la reducción de la carga de trabajo y la limitación de la radiactividad en los desechos (Chałupnik et al., 2019).

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Las zeolitas se utilizan ampliamente como adsorbentes para la adsorción de gases. Las zeolitas son compuestos de aluminosilicatos cristalinos que tienen propiedades fisicoquímicas específicas para aplicaciones extensas tales como alta termoestabilidad, alto intercambio iónico, alta selectividad, reversibilidad para hidratación y deshidratación, gran superficie y grandes espacios vacíos. Por tanto, las zeolitas se han estudiado ampliamente como adsorbentes para la captura de CO<sub>2</sub> (Krachumram, et al. 2021).
- Las zeolitas cuentan como uno de los catalizadores eficientes para muchas reacciones orgánicas y con diversas estructuras para acelerar las reacciones químicas y también se aplican como agentes absorbentes y secantes. Gran parte de la gasolina y los productos petroquímicos del mundo se producen mediante catalizadores de zeolita (Sadeghi, et al. 2015).
- Uno de los enormes intereses en las aplicaciones de zeolitas se refiere a los biosensores (Kirdeciler et al. 2011; Saiapina et al., 2011). Durante los últimos años, la mayor parte de la literatura científica se ha centrado en aprovechar los materiales a base de zeolita en beneficio del medicamento. Serati-Nouri, et al. (2020) Resumen varios campos de aplicaciones de la zeolita en la medicina moderna, así como su uso en la mejora de equipos, sustancias y medicamentos médicos. Las zeolitas se clasifican en los tipos de sus aplicaciones en campos relacionados con la medicina hasta sus propiedades biológicas, físicas y químicas. En la tabla 4 se resumen las diferentes estructuras y tipos de zeolitas, así como sus aplicaciones médicas que se han llevado a cabo hasta el momento.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

**Tabla 6.***Aplicaciones médicas de zeolitas sintéticas.*

<b>Estructura</b>	<b>Tipo de zeolita</b>	<b>Aplicaciones</b>	<b>Referencia</b>
BEA	Beta	Capacidad para almacenar y liberar tetraciclina	Javidfar et al. (2018)
		La capacidad de cargar simultáneamente iones de plata y sulfadiazina.	Faramarzi et al. (2019)
		Mejorar la penetración tanto de salbutamol como de Euphyllin para tratar el asma	Talaei et al. (2019)
		Portador de fármaco anticanceroso 5-fluoroacético	Abedi-Gaballu et al. (2018)
		Absorción de toxina urémica y extracción de sangre para hemodiálisis.	Neidrauer et al. (2014)
FAU	Faujasita	Shell para proteger la doxorubicina	Lotfi-Attari et al. (2017)
		Portador de medicamentos anticáncer de CHC	Linares et al. (2004); Linares et al. (2004);
		Cicatrización de la herida	Khodaverdi et al. (2014)
	X	Capacidad para liberar ketoprofeno	Mohammadian et al. (2017)
		Portador de tetraciclina	Montazeri et al. (2017)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

	Portador de ciclofosfamida	Mellatyar et al. (2018)
	El portador de ibuprofeno e indometacina por efecto antiinflamatorio.	Rasouli et al. (2020)
	Control de liberación de cloroquina, fármaco antipalúdico	Tavakoli et al. (2018)
	Portador de fármaco anticanceroso 5-fluoroacético	Abedi-Gaballu et al. (2018)
Y	Capacidad para liberar ácido fólico a través de un campo eléctrico.	Firouzi-Amandi et al. (2018)
	La capacidad de cargar simultáneamente iones de plata y sulfadiazina.	Farajzadeh et al. (2018)
	Lleva ibuprofeno e indometacina para efecto antiinflamatorio.	Rasouli et al. (2020); Ainurofiq (2014)
	Portador de fármaco anticanceroso 5-fluoroacético	Danina et al. (2014)
	Andamios para la ingeniería de tejidos óseos	Mavrodinova et al. (2015)
	Mejora las propiedades antibacterianas.	Manuel et al. 2006; Tavolaro et al. 2013; Fatouros et al. 2011
	Se mejoró la resolución de las imágenes de resonancia magnética.	(Pan et al. 2018); Narang et al. 2017; Kaur et al. 2015)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

		Absorbente de gas H <sub>2</sub> S y gases nocivos	Ninan et al. (2013)
LTA	A	Capacidad para liberar ketoprofeno	Mohammadian et al. (2017)
		Como cápsula para el fármaco anticáncer de CHC	Linares et al. (2004)
		Control de sangrado y cicatrización de heridas.	Kang et al. (2011)
		Mejora las propiedades antibacterianas.	(Sağır et al. 2016; Vilaça et al. 2013)
		Recubrimiento de superficies de titanio	(Hamlaoui et al. 2002, Balal et al. 2009)
		Se mejoró la resolución de las imágenes de resonancia magnética.	Pan et al. (2018)
		Absorbente de gas de H <sub>2</sub> S oral	Zhang et al. (2018)
IMF	ZSM-5	Capacidad de carga y administración de gentamicina	Moshoeshoe et al. (2017)
		Mejora las propiedades antibacterianas.	Moshoeshoe et al. (2017)
		Absorbente de fármaco para la úlcera de famotidina	Khodadadi et al. (2020)
		Portador de anti-fármaco 5-fluoroacético	Yaneva et al. (2016)
		Recubrimiento de superficies de titanio	Saiapina et al. (2012)
		Absorbente de gas de H <sub>2</sub> S oral	Zhang et al. (2018)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

		Absorción de toxina urémica y extracción de sangre para hemodiálisis.	Neidrauer et al. (2014)
MOR	MORDENITA	Absorbente de fármaco para la úlcera de famotidina	Khodadadi et al. (2020)
		Absorción de toxina urémica y extracción de sangre para hemodiálisis.	Neidrauer et al. (2014)
GIS	P	Control de liberación de cloroquina, fármaco antipalúdico	Tavakoli et al. (2018)

*Nota: Adaptado y modificado de Serati-Nouri, et al. (2020).*

- Palčić and Catizzone (2020) abordan una revisión de trabajos recientes sobre la aplicación de zeolitas nanométricas en la conversión de metanol a DME (MTD) o hidrocarburos (es decir, MTO o MTG). Cualquiera que sea el proceso, las zeolitas nanométricas mejoran la accesibilidad al sitio ácido debido a una mayor velocidad de difusión. Además, el tamaño del cristal juega un papel crucial en la selectividad y desactivación del producto. En particular, durante la MTD, se inhibe la formación de olefinas ligeras en los nanocristales, con una reducción de la formación de coque. Por el contrario, en los procesos MTO, los nanocristales exhiben un mayor rendimiento de etileno / propileno. Además, la ubicación del coque puede controlarse cambiando el tamaño de los cristales de las zeolitas con beneficios sobre la estabilidad catalítica. En la Tabla 5 se presenta un resumen de estudios recientes sobre la aplicación catalítica de nanozeolitas en

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

procesos de conversión de metanol, como MTD (proceso de metanol a éter dimetílico) y MTO (proceso de metanol a olefinas).

**Tabla 7.**

*Estudios recientes sobre el rendimiento catalítico de materiales de zeolita nanométrica en la conversión de metanol en éter dimetílico y olefinas.*

<b>Conversión de metanol en dimetiléter</b>						
<b>Materia l de zeolita</b>	<b>Tamañ o de partícu l (nm)</b>	<b>Condiciones de reacción</b>	<b>Conversi ón de metanol (%)</b>	<b>Selectiv idad DME (%)</b>	<b>Rendimie nto de DME (%)</b>	<b>Estabilidad Referencia</b>
SAPO- 11	20-30	T: 220 ° C	18,6	100	18,6	Sin información (2018)
		WHSV: 13,2 h -1				
FER	≈100	T: 280 ° C	66	100	66	Sin información (2018)
		WHSV: 13,2 h -1				
FER	≈100	T: 180 ° C	54	100	54	Sin pérdida de conversión durante 60 h (2019)
		WHSV: 4,5 h -1				
		T: 280 ° C	84	99	83,2	

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

		WHSV: 4,5				Sin pérdida de conversión durante 60 h	Catizzone et al. (2019)
ZSM-5	≈100	T: 180 ° C WHSV: 2,6 h -1	23	100	23	Sin información	Rownaghi et al. (2012)
		T: 270 ° C WHSV: 2,6 h -1	53,1	90,8	48,2	Sin información	Rownaghi et al. (2012)

**Conversión de metanol en olefinas**

Materia l de zeolita	Tamañ o de partícula (nm)	Condiciones de reacción	Conversi ó n de metanol (%)	Selectiv idad de etileno + propile no (%)	Rendimie nto de etileno + propileno (%)	Estabilidad	Referencia
ZSM-5	58	T: 470 ° C WHSV: 7,2 h -1	100	55,3	55,3	Caída de conversión al 90% después de 42,7 h	Tian et al. (2015)
	57	T: 470 ° C	100	56,3	56,3		

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

						Caída de	
		WHSV: 7,2				conversión al	Tian et al.
		h -1				90% después	(2015)
						de 53,7 h	
		T: 450 ° C				Caída de	
103		WHSV: 1	99,9	61,7	61,7	conversión al	
		h -1				90% después	Koempel et
						de 100 h	al. (2007)
		T: 450 ° C				Caída de	
116		WHSV: 1	99,7	53,3	53,1	conversión al	
		h -1				90% después	Koempel et
						de 60 h	al. (2007)
		T: 500 ° C				Caída de	
250		WHSV: 3	100	74	74	conversión al	
		h -1				90% después	Li et al.
						de 306 h	(2018)
SAPO-		T: 450 ° C				La	
34						conversión	
500		WHSV: 4	100	84,3	84,3	comienza a	
		h -1				caer después	Chen et al.
						de 2.8 h	(2017)
		T: 450 ° C	100	81,9	81,9		

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

	Nanohojas	WHSV: 3 h <sup>-1</sup>				La conversión comienza a caer después de 5 h	Chen et al (2019)
SSZ-13		T: 350 ° C				Caída de conversión al 95% después de 18 h	Gallego et al. (2018)
	50–70	WHSV: 0,8 h <sup>-1</sup>	100	77,4	73,5		
		T: 350 ° C				Caída de conversión al 95% después de 9,4 h	Gallego et al. (2018)
	70–90	WHSV: 0,8 h <sup>-1</sup>	100	81,9	77,8		

WHSV = velocidad espacial horaria en peso; DME = dimetiléter.

*Nota: Tomado de Palčić and Catizzone, (2020)*

- Izidoro et al. (2019) estudiaron la síntesis de zeolitas A de relaves de minería de hierro y su aplicación para el tratamiento de aguas residuales de la industria de la galvanoplastia. Los residuos mineros están compuestos principalmente de silicio (SiO<sub>2</sub>- 79,3%) y hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 19,3%). Las aguas residuales estaban compuestas principalmente por zinc (2540 mg / L). Los resultados de los experimentos de adsorción mostraron que la remoción de zinc fue máxima (98%) usando 50 mL de la solución, 2.5 g de zeolita A, 60min y pH 6.4. La eliminación de zinc disminuye del 98% en el primer uso

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

de la zeolita al 68% después del cuarto uso. La adsorción de zinc encajaba mejor con la isoterma de Langmuir que con las isothermas de Freundlich y Temkin.

- Todas las sociedades están influenciadas por la industria de los detergentes. A pesar de la necesidad de utilizar detergentes para proteger la salud pública, la eliminación inadecuada de sus aguas residuales tóxicas podría presentar problemas. Entre los diferentes componentes de sus formulaciones, los tensioactivos y los reforzantes se consideran los principales contaminantes del agua. Hasta principios del siglo XVII, la frase constructora era equivalente al trifosfato de sodio. Sin embargo, los fosfatos aumentan la población de organismos y como resultado, se produciría el agotamiento del oxígeno disuelto en los reservorios de agua debido a sus actividades y al fenómeno de eutrofización. Entre los compuestos considerados como sustitutos del fosfato, las zeolitas aportan importantes beneficios y se utilizan comúnmente en formulaciones de detergentes. El intercambio iónico es la característica inherente de la mayoría de las estructuras de zeolita. Sus cationes podrían intercambiarse selectivamente con otros en los alrededores, de modo que se esperan para ellos aplicaciones extensivas en separación y adsorción. Los constructores de zeolita pueden intercambiar  $Mg^{2+}$  y los iones  $Ca^{2+}$  que existen en aguas duras con el  $Na^{+}$  iones presentes en sus canales y cavidades. La zeolita A (LTA) es la estructura de zeolita más famosa utilizada en la industria de los detergentes. Algunos investigadores sugirieron una mezcla de zeolita tipo X y A para sacar provecho de las ventajas de ambas estructuras. Recientemente, se ha prestado mucha atención a las zeolitas estructuradas jerárquicamente con características fascinantes tales como una mayor accesibilidad a los sitios activos, una longitud de trayectoria de difusión reducida y una superficie mejorada (Koohsaryan et al. 2020). La exposición respiratoria, dérmica y oral a los detergentes en

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

polvo a base de zeolita puede influir en la salud. Sin embargo, se cree que las estructuras de zeolita LTA y FAU no presentan toxicidad en humanos debido a su escasa solubilidad en medios acuáticos y baja biodisponibilidad sistémica (Koohsaryan et al. 2020).

Todas las aplicaciones son en forma de demostración y desarrollo de sistemas de ingeniería que resultan en grandes ahorros en capital y costos operativos. Las zeolitas son los productos menos conocidos para el control de la contaminación ambiental, la ciencia y la tecnología de separación. Las principales ventajas de las zeolitas sintéticas en comparación con las zeolitas naturales son que pueden ser diseñadas con una amplia variedad de propiedades químicas y tamaños de poro, y que tienen una mayor estabilidad térmica. Las principales limitaciones de las zeolitas sintéticas son que tienen un costo relativamente alto en comparación con las zeolitas naturales; tienen una estabilidad química limitada a rangos de pH extremos (altos o bajos); su especificidad de iones es susceptible a la interferencia de iones de tamaño similar y los materiales tienden a ser frágiles, lo que limita su estabilidad mecánica.

### **8. Conclusiones**

Los resultados de este trabajo investigativo han permitido establecer diferentes materiales geológicos de partida para la síntesis de zeolitas, donde los investigadores destacan los minerales de arcilla (caolinita, halloysita, illita, esmectita, illita-esmectita interestratificada, montmorillonita y bentonita), las zeolitas naturales, los vidrios volcánicos (perlita, piedra pómez y obsidiana), la diatomita, la bauxita con alto contenido de sílice, el shale bituminoso y el Clinker (autocombustión de lechos de carbón) en dichos procesos de síntesis zeolítica, el clinker es un material interesante porque: (1) es un producto derivado del carbón, por lo tanto, agrega valor, es económico y puede

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

incorporarse a proyectos de gestión ambiental, (2) su aplicación potencial en la síntesis de zeolita y La tecnología del agua no se utiliza y (3) es altamente viable y muy resistente tanto a la intemperie como a la erosión.

Se han presentado también los métodos de síntesis de zeolitas partiendo de que el más utilizado y conocido por la comunidad ha sido el método de síntesis hidrotermal convencional y de pre-fusión alcalina, este último ha sido utilizado para la activación de materiales geológicos en diferentes estudios mejorando el rendimiento de la síntesis de zeolitas, aunque también presentan problemas técnicos y generales, por ello han encontrado a veces soluciones en tratamientos de múltiples pasos y no convencionales. En muchos casos, estos métodos son modificaciones de métodos hidrotermales bien conocidos. Estos procesos se caracterizan generalmente por un aumento de Si y Al en solución, lo que genera no solo una menor cantidad de material geológico, sino también la síntesis de la 'zeolita pura' seleccionada. La desventaja del método de pre-fusión es el aumento del costo debido a las altas temperaturas requeridas ( $500\text{ }^{\circ}\text{C} - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y en el tratamiento de múltiples pasos los costos más altos, los procedimientos bastante complejos y el período de preparación más largo se consideran las principales preocupaciones relacionadas.

A su vez se logró observar la comparación entre el método hidrotermal asistido por microondas con el método hidrotermal convencional concluyendo las siguientes ventajas y desventajas para la síntesis química (efectos térmicos de las microondas): (1) la introducción de energía de microondas en una reacción química puede conducir a velocidades de calentamiento mucho más altas que las que se logran convencionalmente; (2) la energía de microondas se introduce en el reactor químico de forma remota sin contacto directo entre la fuente de energía y los productos químicos que reaccionan; (3) es un calentamiento volumétrico e instantáneo (o rápido) sin efectos de pared o difusión de calor; (4) puede realizar un calentamiento selectivo

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

porque los productos químicos y los materiales de contención para las reacciones químicas no interactúan por igual con las microondas; (5) Los “puntos calientes” producidos en los límites locales por reflejos y refracciones pueden resultar en un efecto de “sobrecalentamiento”, que se puede describir mejor como sobrecalentamiento local y es comparable a la ebullición retardada de líquidos sobrecalentados en condiciones convencionales.

En segunda instancia se investigó sobre el método de sal fundida, considerado como no convencional y finalmente, el enfoque de sonicación, según la bibliografía, el proceso de sonicación proporciona numerosas ventajas para la conversión de diferentes materiales geológicos en zeolita; entre estos, la temperatura más baja y el tiempo de síntesis requerido más corto son los más significativos. Además, existe evidencia de que el grado de cristalinidad de la zeolita aumenta a través de la irradiación ultrasónica. Los factores clave en este enfoque es la capacidad del procesamiento ultrasónico para acelerar la disolución del material geológico, lo que conduce a la sobresaturación de Al-Si y produce una alta tasa de nucleación de la fase cristalina. Este proceso está relacionado con la cavitación ultrasónica., que se puede definir como el crecimiento y colapso explosivo de burbujas microscópicas. La cavitación también aumenta las tasas de nucleación secundaria y la transferencia de masa, con el consiguiente aumento de las tasas de crecimiento de los cristales. Además, la reducción de la temperatura de cristalización de la zeolita minimiza los efectos de la composición variable de los diferentes materiales (que se relaciona principalmente con las diferencias en las relaciones Si / Al).

Según lo anterior, numerosos científicos y técnicos han llevado a cabo una labor investigativa muy amplia sobre los métodos de síntesis en base a la estructura y propiedades que se tienen como objetivo de las zeolitas. Resultando así un gran número de patentes sobre la

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

preparación de diferentes tipos de zeolitas y sobre catalizadores basados en ellas, así como toda una serie de aplicaciones industriales, ambientales, farmacéuticas entre otras de gran interés, que van desde un simple proceso de secado a complicadas reacciones catalíticas.

A su vez ha sido posible clasificar los diferentes tipos de zeolitas sintetizadas de acuerdo a los materiales geológicos de partida con sus respectivos parámetros mediante una tabla que incluye: temperatura, solución, métodos de síntesis y referencias bibliográficas con su respectivo “DOI” para hacer más fácil su búsqueda, lo cual revela la gran utilidad e importancia que tienen diferentes especies minerales o rocas en preparaciones químicas para lograr beneficiar diferentes tipos de industrias.

Actualmente se sigue trabajando en nuevos tipos de zeolitas sintéticas a partir de diferentes materiales geológicos y de desecho. Lo cual hace interesante ver el desarrollo en recientes aplicaciones en la industria, en resolución de problemas ambientales, en mejoras agrícolas, en avances médicos para la salud y bienestar propia del ser humano, entre otros. Debido a esto, son muchos los estudios experimentales que se están realizando para generar progreso en nuevas tecnologías y métodos aplicados.

Se espera que, con este análisis del estado del arte de síntesis de zeolitas a partir de materiales geológicos, sea posible brindar un material de apoyo en el que se tenga en cuenta todos los materiales, métodos, tipos y aplicaciones aquí descritos para análisis o trabajos de investigación futuros donde se pretenda ampliar lo descrito anteriormente o aplicarlo a algún nuevo estudio.

**Referencias citas**

- Abdullahi, T., Harun, Z., & Othman, M. H. D. (2017). A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. *Advanced Powder Technology*, 28(8), 1827-1840. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.04.028>
- Abedi-Gaballu, F., Dehghan, G., Ghaffari, M., Yekta, R., Abbaspour-Ravasjani, S., Baradaran, B., ... Hamblin, M. R. (2018). PAMAM dendrimers as efficient drug and gene delivery nanosystems for cancer therapy. *Applied Materials Today*, 12, 177–190. doi:10.1016/j.apmt.2018.05.002
- Abrishamkar M., Azizi S.N., Kazemian H. (2010). Ultrasonic-assistance and aging time effects on the zeolitation process of BZSM-5 zeolite, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 636, pp. 2686-2690. <https://doi.org/10.1002/zaac.201000158>
- Aiello R, Colella C, Nastro A, Sersale R. (1984). Pellets de phillipsita autoadhesivos de productos traquíticos. En: D Olson y A Bisio (eds), *Proc Sixth International Zeolite Conference*, Butterworths, págs. 957–965
- Aiello R, Nastro A, Crea F, Colella C. (1982). Uso de productos naturales para la síntesis de zeolitas. V. Gránulos de zeolita autoadhesivos de piedra pómez riolítica. *Zeolitas 4*: 290-294
- Ainurofiq A. and Choiri, S. (2014). Application of montmorillonite, zeolite, and hydrotalcite nanocomposite clay-drug as drug carrier of sustained release tablet dosage form. *Indonesian Journal of Pharmacy*, 25 (2014), p. 125

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Akokelar, D., Chaffee, A. y Howe, RF. (1997). La transformación de caolín en zeolita X con bajo contenido de sílice. *Zeolitas*, 19, 359–365.

Akolekar, D., Chaffee A. y Howe RF. (1977). La transformación del caolín en zeolita X baja en sílice. *Zeolitas*. 19: p. 359-365

Alaba, P. A., Sani, Y. M., Mohammed, I. Y., Abakr, Y. A., & Wan Daud, W. M. A. (2017). Synthesis of hierarchical nanoporous HY zeolites from activated kaolin, a central composite design optimization study. *Advanced Powder Technology*, 28(5), 1399-1410. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.03.008>

Alberti, A., C. Colella, G Oggiano, M. Pansini y G. Vezzalini, G. (1994)., Producción de zeolita a partir de materiales que contienen residuos de caolín. *Ingeniería de Materiales (Módena, Italia)*, 5: p. 145-158.

Aldahri, T, Behin, J, Kazemian, H. ( 2016 ). Síntesis de zeolita Na-P a partir de cenizas volantes de carbón mediante tratamiento termo-sonoquímico . *Combustible* 182: 494 - 501 .

Alipour, M., Aghazadeh, M., Akbarzadeh, A., Vafajoo, Z., Aghazadeh, Z., & Raeisdasteh Hokmabad, V. (2019). Towards osteogenic differentiation of human dental pulp stem cells on PCL-PEG-PCL/zeolite nanofibrous scaffolds. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 47(1), 3431–3437. doi:10.1080/21691401.2019.1652627

Alkan M., Hopa M.C., Yilmaz Z., Guler H. (2005). The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous Mesoporous Mater.*, 86, pp. 176-184.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Andaç Ö., Tatlıer M., Sirkecioğlu A., Ece I., Erdem-Şenatalar A. (2005). Effects of ultrasound on zeolite A synthesis. *Microporous Mesoporous Mater.*, 79, pp. 225-233.

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.11.007>

Anderson, M. W., Holmes, S. M., Hanif, N., & Cundy, C. S. (2000). Hierarchical Pore Structures through Diatom Zeolitization. *Angewandte Chemie*, 112(15), 2819-2822.

[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20000804\)39:15<2707::AID-ANIE2707>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20000804)39:15<2707::AID-ANIE2707>3.0.CO;2-M)

Annen M. J., Davis M. E., Higgins J. B. and Schlenker J. L. (1991). VPI-7: the first zirconosilicate molecular sieve containing three-membered T-atom rings. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1175-1176.

Antonietti et al., (2004). M. Antonietti, Kuang, D., Smarsly, B., & Zhou, Y. (2004, septiembre). Líquidos iónicos para la síntesis conveniente de nanopartículas funcionales y otras nanoestructuras inorgánicas. *Angewandte Chemie*.

Antonucci PL, Crisafulli ML, Giordano N, Burriesci N (1985b) Zeolitización de perlita. *Material Letters* 3, 7, 8: 302–307.

Antonucci PL, Crisafulli ML, Giordano N, Burriesci N. (1985a). Paso de control de velocidad en la síntesis hidrotermal de zeolitas de perlita de Cerdeña. *Material Letters* 3, 5, 6: 230–234.

Antonucci, PL, Crisafulli M. L., Giordano, N., Burriesci N.(1985). Zeolitización de perlita. *Mater. Lett.*, 3: p. 302-307.

Antonucci, PL, Crisafulli M.L, Giordano N. y Burriesci N. (1985). etapa de control de la velocidad en la síntesis hidrotérmica de zeolitas a partir de perlita sarda. *Cartas de materiales*. 3: p. 230-234.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Antonucciet, PL, Crisafulli, ML, Giordano, N., Burriesci, N.(1985). Zeolización de perlita. Mater. Letón. 3, 302–307

Arafat, A., Jansen, J. C., Ebaid, A. R., & van Bekkum, H. (1993). Microwave preparation of zeolite Y and ZSM-5. Zeolites, 13(3), 162–165. doi:10.1016/s0144-2449(05)80272-6

Araújo, L. R. G. de, Cavalcante Jr., C. L., Farias, K. M., Guedes, I., Sasaki, J. M., Freire, P. T. C., ... Mendes-Filho, J. (1999). Synthesis of cubic Y zeolite using a pulsed microwave heating system. Materials Research, 2(2), 105–109. doi:10.1590/s1516-14391999000200011

Argauer R. J. and Landolt G. R. (1972). Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. US Patent 3,702,886

Argauer, R.J. y Landolt G.R. (1972). U.S. Patent 3.702.886

Armbruster, T., Gunter T. M. (2001). estructuras cristalinas de zeolitas naturales: en revisiones en mineralogía y geoquímica 45, 1-67: zeolitas naturales: ocurrencia, propiedades, aplicaciones. Ed. DL Bish, DW Ming, Mineralogical Society of America, Washington, EE. UU

Armor, J.N. (1998) Metal-exchanged zeolites as catalysts, Microporous and Mesoporous Mater. 22, 451–456.

Askari S., Alipour ShM, Halladj R., Farahani MHDA, (2013). Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review. J Porous Mater 20, 285–302.  
<https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2236/10.1007/s10934-012-9598-6>

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Atta, A. Y., Jibril, B. Y., Aderemi, B. O., & Adefila, S. S. (2012). Preparation of analcime from local kaolin and rice husk ash. *Applied Clay Science*, 61, 8-13. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.018>

Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K. (2003). *Handbook of Zeolite Science and Technology*. CRC press.

Ayele, L., Pérez-Pariente, J., Chebude, Y., & Diaz, I. (2016). Synthesis of zeolite A using kaolin from Ethiopia and its application in detergents. *New Journal of Chemistry*, 40(4), 3440-3446. <https://doi.org/10.1039/c5nj03097h>

Azizi S.N., Yousefpour M. (2010). Static and ultrasonic-assisted aging effects on the synthesis of analcime zeolite. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 636, pp. 886-890 <https://doi.org/10.1002/zaac.200900415>

Azizi, N. and Asemi N. (2014). The effect of ultrasonic and microwave-assisted aging on the synthesis of zeolite P from Iranian perlite using Box–Behnken experimental design. *Chem. Eng. Commun.*, 201:7, 909-925, <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.793675>

Azzolina Jury, F., Polaert, I., Estel, L., & Pierella, L. B. (2014). Enhancement of synthesis of ZSM-11 zeolite by microwave irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 198, 22–28. doi:10.1016/j.micromeso.2014.07.006

Baccouche, A., Srasra, E., Maaoui, M. (1998). Preparación de Na-P1 y zeolitas de octahidrato de sodalita a partir de illita-esmectita interestratificada, *Appl. Clay Sci.*, 13: p. 255-273

Baccouche, A., Srasra, E., Maaoui, M. (1998). preparación de Na-P1 y zeolitas de octahidrato de sodalita a partir de illita-esmectita interestratificada. *Appl. Arcilla. Sci.*,: 13: p. 255-273

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Baerlocher, C., Meier, WM., Olson, DH. (2001). Atlas de tipos de estructuras de zeolita. Quinta edición revisada, Elsevier, Amsterdam

Balal, K., Mohammad, H., Bahareh, B., Ali, B., Maryam, H. y Mozghan, Z. (2009). Electrodo de pasta de carbón modificado con nanopartículas de zeolita como biosensor para la determinación simultánea de dopamina y triptófano. Revista de la Sociedad Química de China, 56 (4), 789–796. doi: 10.1002 / jccs.200900117

Banat, FA, Al-Bashir, B, Al-Asheh, S. ( 2000 ) Adsorción de fenol por bentonita . Contaminación ambiental 107: 391 - 398 .

Barrer R. M., Baynham J. W., Bultitude F. W. and Meier W. M. (1959). Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues. J. Chem. Soc. 195-208

Barrer R.M. (1978) Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. Ed. Academia Press Ch. 1, 2 and 6

Barrer R.M. (1982). Hidrotermal Chemistry of Zeolites. Ed. Academia Press

Barrer, R.M. (1944). Discus. Farad. Soc., 40, 206

Barrer, R.M. ; Proc. Roy. (1938). London, A-167, 393

Barrer, R.M., Baynham, J.W., Bultitride, F.W. y Meier, W.M. (1959a). “Hydrothermal chemistry of the silicates. Part. VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates and of some gallium and germanium analogues”, J. Chem. Soc., 195

Barrer, RM. (1982). Química hidrotermal de zeolitas, Academic Press, Nueva York, 360.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Barret A., Cambor A., Corma A., Jones H. and Villaescusa L.A., (1998). Synthesis and Structure of As-Prepared ITQ-4, A Large Pore Pure Silica Zeolite: The Role and Location of Fluoride Anions and Organic Cations. *J. Phys. Chem. B.* 102, 4147-4155.

Barri, S.A. y Yound, D. (1985). *Eur. Patent Appl.* 0.130.130.

Barth-Wirsching, U., Höller, H. (1989) Estudios experimentales sobre las condiciones de formación de zeolita. *EUR. J. Mineral.* 1: pags. 489-506.

Barth-Wirsching, U., Höller, H., Klammer, D., Konrad, B. (1993) Zeolitas sintéticas formadas a partir de perlita expandida: tipo, condiciones de formación y propiedades. *Mineral. Gasolina.* 48: p. 275–294.

Barth-Wirsching, U., Holler, H., Klammer, D., Konrad, B. (1993). Synthetic zeolites formed from expanded perlite: type, formation conditions and properties. *Mineral. Petrol.* 48, 275–294.

Basaldella, EI., Boneno, RD., Tara, JC. (1993) Síntesis de zeolita NaY en esferas de caolinita preformadas. Evolución del contenido de zeolita y propiedades de textura con el tiempo de reacción. *Ind. Eng. Chem Res.* 32: pags. 751-757.

Basaldella, EI., Tara, JC. (1995). Efecto del tamaño de poro del pellet y condiciones de síntesis en la síntesis in situ de zeolita LSX. *Ind. Eng. Chem Res.* 34: pags. 2990-2996.

Basaldella, EI., Tara, JC. (1995). Síntesis de zeolita LSX en el sistema Na / K. Influencia de la relación Na / K. *Zeolitas.* 11: pags. 243-248.

Bauer, A., Berger, G. (1998). Transformación de caolinita en soluciones de KOH de alto molar. *Geoquímica Aplicada.* 13: pags. 619-629.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Bauer, A., Berger, G. (1998). Velocidad de disolución de caolinita y esmectita en soluciones de KOH de alto molar a 35 ° y 80 ° C. *Geoquímica Aplicada*. 13: p. 905-916.

Behin, J., Kazemian, H., & Rohani, S. (2016b). Sonochemical synthesis of zeolite NaP from clinoptilolite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 400-408. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.08.021>

Behin, J., Kazemian, H., & Rohani, S. (2016c). Sonochemical synthesis of zeolite NaP from clinoptilolite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 400-408. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.08.021>

Belver, C., Aranda, P., Martín-Luengo, M. A., & Ruiz-Hitzky, E. (2012). New silica/alumina–clay heterostructures: Properties as acid catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 147(1), 157-166. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.037>

Belviso, C. (2018). State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 65, 109–135. doi:10.1016/j.peccs.2017.10.004

Belviso, C., Agostinelli, E., Belviso, S., Cavalcante, F., Pascucci, S., Peddis, D., Varvaro, G., & Fiore, S. (2015). Synthesis of magnetic zeolite at low temperature using a waste material mixture: Fly ash and red mud. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 208-216. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.059>

Belviso, C., Cavalcante, F., Huertas, F. J., Lettino, A., Ragone, P., & Fiore, S. (2013). Corrigendum to “The crystallisation of zeolite (X- and A-type) from fly ash at 25 °C in artificial sea water” [*Micropor. Mesopor. Mater.* 162 (2012) 115–121]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 167, 267. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.10.022>

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Belviso, C., Cavalcante, F., Niceforo, G., & Lettino, A. (2017). Sodalite, faujasite and A-type zeolite from 2:1 dioctahedral and 2:1:1 trioctahedral clay minerals. A singular review of synthesis methods through laboratory trials at a low incubation temperature. *Powder Technology*, 320, 483–497. doi:10.1016/j.powtec.2017.07.039
- Belviso, C., Giannossa, L. C., Huertas, F. J., Lettino, A., Mangone, A., & Fiore, S. (2015b). Synthesis of zeolites at low temperatures in fly ash-kaolinite mixtures. *Microporous and Mesoporous Materials*, 212, 35-47. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.012>
- Bereket, G., Aroguz, A. y Özel, M., J. (1997). *Colloid. Apl. Sci.* , 187, 338 – 343.
- Bibby, D.M. and Dale, P., (1985). Synthesis of Silica-Sodalite from Nonaqueous Systems, *Nature*, 317:157-158.
- Bibby, D.M., Milestone, N.B. y Aldridge, L.P. (1979); “Silicalite-2 a silica analogue of aluminosilicate zeolite ZSM-11”, *Nature*, 280, 664.
- Bilim, C. (2011). Properties of cement mortars containing clinoptilolite as a supplementary cementitious material. *Construction and Building Materials*, 25(8), 3175–3180. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.02.006
- Bish, DL., Ming, DW. (2001). Zeolitas naturales: ocurrencia, propiedades, aplicaciones. En *Mineralogía y Geoquímica*. 45: pags. 1-67.
- Blanes, E. (1985). “Síntesis de zeolitas tipo pentasil”. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Blasco T., Cambor M. A., Corma A., Esteve P., Martínez A., Prieto C. and Valencia S., (1996).

Unseeded synthesis of Al-free Ti- $\beta$  zeolite in fluoride médium: a hydrophobic selective oxidation catalyst. *Chem. Commun.* 20, 2367-2368.

Boles JR. (1988). Ocurrencias de zeolitas naturales - Estado actual e investigación futura. En:

Kallo D, Sherry HS, editores. Ocurrencia, propiedades y utilización de zeolitas naturales.

Budapest: Akademiai Kiado. p. 3-18.

Boonsomchua, S. & Kongkachuichay, P. (2004). "Producción de aromáticos a partir de propano

con catalizador de zeolita ZSM-5", *KKU Engineering Journal* 31 (1) de enero a marzo.

Bougeard D, Smirnov KS, Geidel E. (2000). *J Phys Chem* 104B:9210

Boukadir, D., Bettahar N., Derriche, Z. (2002). Síntesis de zeolitas 4A y HS a partir de materiales

naturales. *Ana. Chim. Sci. Mat.* 27: p. 1-13.

Braun, A. B., Trentin, A. W. da S., Visentin, C., & Thomé, A. (2019). Sustainable remediation

through the risk management perspective and stakeholder involvement: A systematic and

bibliometric view of the literature. *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113221>

Breck, D. W. (1974). *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. edited by John Wiley

& Sons. Edtion ed. New York.

Breck, D. W. (1974). *Zeolite, Molecular Sieves*. Wiley Interscience. N.Y. Kirov, G, L. Filizova

and O.

Breck, D.W. (1974) *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. John Wiley & Sons

Inc., New York.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Breck, D.W. , Eversole, W.G., Milton , R.M. (1956a). “New synthetic crystalline zeolites” J. Am. Chem. Soc., 78, 2338.

Breck, D.W. , Eversole, W.G., Milton , R.M. (1956b). “Crystalline zeolite I. Ther properties of a new synthetic zeolite, type A”, J. Am. Chem. Soc., 78, 5963.

Breck, DW. (1974). Tamices moleculares de zeolita: estructura, química y uso, Wiley-Interscience, Londres, 771.

Breck, DW. (1983). Zeolitas sintéticas: propiedades y aplicaciones. En: Lefond, SJ (Ed.), Minerales industriales y rocas. Trans. AIME. p. 1399-1413.

Breen, C., Zahoor, FD., Madejova, J., Komadel, P. (1995). Caracterización de montmorillonitas fraccionadas por tamaño moderadamente tratadas con ácido usando espectroscopía de IR y MAS RMN y análisis térmico. J. Mater. Chem. 5: p. 469-474.

Breen, C., Zahoor, FD., Madejova, J., Komadel, P. (1997). Caracterización y actividad catalítica de esmectitas fraccionadas por tamaño tratadas con ácido, J. Phys. Chem B, 101: p. 5324-5331.

Buhl J.-C and Löns J. (1996) Synthesis and crystal structure of nitrate enclathrated sodalite  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2$ . J. Alloys Compd. 235, 41–47.

Buhl, JC. (1991). Síntesis y caracterización de los miembros básicos y no básicos de la familia cancrinita-natrodavyne. Thermochemica Acta, 178: p. 19-31.

Buhl, JC., Loens, J. (1996). Síntesis y estructura cristalina de sodalita enclatrada con nitrato  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2$ . Revista de aleaciones y compuestos, 235: pags. 41-47.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Bukhari, S. S., Behin, J., Kazemian, H., & Rohani, S. (2015). Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. *Fuel*, 140, 250–266. doi:10.1016/j.fuel.2014.09.077
- Bunmai, K., Osakoo, N., Deekamwong, K., Kosri, C., Khemtong, P. y Wittayakun, J. (2020). Rápida síntesis de zeolita NaP cristalizando el gel de NaY bajo irradiación de microondas. *Materiales Cartas*, 127845. doi: 10.1016 / j.matlet.2020.127845
- Burkett S. L. and Davis M. E. (1994). Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Si-ZSM-5: An Investigation by Intermolecular  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR. *J. Phys. Chem.* 98, 4647-4653.
- Burriesci, N., Arcoraci, C., Antonucci, PL., Polizzotti, G. (1985b). Caracterización fisicoquímica de perlita de diversos orígenes. *Mater. Lett.*, 3: p. 103-110.
- Burriesci, N., Crisafulli, ML, Saija, LM, Polizzotti, G., (1983). Hydrothermal síntesis de zeolitas de piedra pómez riolítica de diferentes orígenes geológicos. *Mater. Letón.* 2, 74–78.
- Burriesci, N., Crisafulli, ML., Giordano, N., Bart, JCJ., Polizzotti, G. (1984a). Síntesis hidrotérmica de zeolitas a partir de fuentes naturales de sílice-alúmina de bajo costo. *Zeolitas.* 4: p. 384-388.
- Burriesci, N., Crisafulli, ML., Saija, LM., Polizzotti, G. (1983b). Síntesis hidrotermal de zeolitas a partir de piedra pómez riolítica de diferentes orígenes geológicos. *Mater. Lett.*, 2: p. 74-78.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Bursill, L. A., Thomas, J. M., & Rao, K. J. (1980). Stability of zeolites under electron irradiation and imaging of heavy cations in silicates. *Nature*, 289(5794), 157-158.  
<https://doi.org/10.1038/289157a0>

Byrappa K., Yoshimura M. (2001). *Handbook of Hydrothermal Technology, A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. Byrappa, M. Yoshimura-Noyes Publications, Park Ridge, NJ.

Caballero I., Colliá F.G., Costa J. (2007). Synthesis of X-type zeolite from dealuminated kaolin by reaction with sulfuric acid at high temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, pp. 1029-1038

Caiado, et al. (2017). RGG Caiado , RF Dias , LV Mattos , OLG Quelhas , WL Filho. Towards sustainable development through the perspective of eco-efficiency – a systematic literature review. *J. Clean. Prod.*, 890-904.

Calleja, A. (2009). La importancia de las zeolitas. Universidad de Salamanca. CT 1 211-227.

Candela, S. A., Quintero, JA. (2004). Cartografía de las zonas de clinker en las áreas de minería del Complejo Carbonífero El Cerrejón (Guajira). Tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, Colombia, 90p.

Candela, S.A., Quintero, J.A. (2004). Cartografía de las zonas de clinker en las áreas de minería de la mina el Cerrejón. Albania, La Guajira. Tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Geología, Bucaramanga, 90 pp.

Cardoso, A. M., Horn, M. B., Ferret, L. S., Azevedo, C. M. N., & Pires, M. (2015b). Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- detergents and swine wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 287, 69-77.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.042>
- Cardoso, A. M., Paprocki, A., Ferret, L. S., Azevedo, C. M. N., & Pires, M. (2015b). Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. *Fuel*, 139, 59-67. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.016>
- Carroll, SA., Walther, JV. (1988). Un modelo de reacción complejo de superficie para la dependencia del pH de la disolución de corindón y caolinita. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 52: p. 26092623.
- Carroll, SA., Walther, JV. (1990). Disolución de caolinita a 25o, 60 o y 80 oC. *American Journal of Science*. 290: p. 797810.
- Carlidge, S., Nissen, H.U., Shatlock, M.P. y Wessicken, R. (1992). "Solid-state and catalytic characterization of intergrown zeolite structures based on six-membered rings"; *Zeolites*, Vol 12, November/December 889-897.
- Catizzone, E., Daele, S. V., Bianco, M., Di Michele, A., Aloise, A., Migliori, M., ... Giordano, G. (2018). Catalytic application of ferrierite nanocrystals in vapour-phase dehydration of methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*. doi:10.1016/j.apcatb.2018.10.060
- Chaisena, A., & Rangriwatananon, K. (2005). Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite. *Materials Letters*, 59(12), 1474-1479.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.10.073>

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Chaisena, A., Rangriwatananon, K. (2005). Síntesis de zeolitas de sodio a partir de diatomita natural y modificada. *Mater. Lett.*, 59: p. 1474-1479.
- Chałupnik, S. ł., Franus, W., Wysocka, M. ł., & Gzyl, G. (2013). Application of zeolites for radium removal from mine water. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11), 7900-7906. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1877-5>
- Chałupnik, S. ł., Wysocka, M. ł., Chmielewska, I., & Samolej, K. (2019). Radium removal from mine waters with the application of barium chloride and zeolite: comparison of efficiency. *Journal of Sustainable Mining*, 18(4), 174-181. <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2019.07.002>
- Chandrasekhar S. (1996). Influence of metakaolinization temperature on the formation of zeolite 4A from kaolin. *Clay Miner.*, 31, pp. 253-261
- Chandrasekhar, S. y Pramada, PN. (1999). Investigación sobre la síntesis de zeolita NaX a partir del caolín Kerala, J. *Porous Mater.* 6: p. 283-297.
- Chandrasekhar, S., Pramada, P. (1999). Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin. *Journal of Porous Materials* 6, 283–297.
- Chandrasekhar, S., Raghavan, P., Sebastian, G., & Damodaran, A. D. (1997). Brightness improvement studies on 'kaolin based' zeolite 4A. *Applied Clay Science*, 12(3), 221-231. [https://doi.org/10.1016/s0169-1317\(97\)00008-2](https://doi.org/10.1016/s0169-1317(97)00008-2)
- Chen N.Y. y Degnan T.E. (1988). Industrial catalytic applications of zeolites. *Chem. Eng. Prog.* 84, 32–41.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Chen, G., Sun, Q., & Yu, J. (2017). Nanoseed-assisted synthesis of nano-sized SAPO-34 zeolites using morpholine as the sole template with superior MTO performance. *Chemical Communications*, 53(100), 13328–13331. doi:10.1039/c7cc07508a
- Chen, H., Wang, M., Yang, M., Shang, W., Yang, C., Liu, B., ... Ma, X. (2019). Organosilane surfactant-directed synthesis of nanosheet-assembled SAPO-34 zeolites with improved MTO catalytic performance. *Journal of Materials Science*. doi:10.1007/s10853-019-03485-w
- Chen, N.Y., Degnan, T.E. (1988). "Industrial catalytic applications of zeolites. Catalytic processes that use zeolites continue to grow rapidly because zeolites are more stable and gasoline-selective than silica-alumina", *Chem. Eng. Prog.*, february, 32.
- Chen, W., Han, D., Sun, X., & Li, C. (2013). Studies on the preliminary cracking of heavy oils: Contributions of various factors. *Fuel*, 106, 498-504. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.090>
- Chen, Z., Li, X., Xu, Y., Dong, Y., Lai, W., Fang, W., & Yi, X. (2018). Fabrication of nano-sized SAPO-11 crystals with enhanced dehydration of methanol to dimethyl ether. *Catalysis Communications*, 103, 1–4. doi:10.1016/j.catcom.2017.09.002
- Chester, A. W., & Derouane, E. G. (2009). *Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial* (2009 ed.). Springer.
- Chi, CH y Sand, LB. (1983). Síntesis de miembros finales de Na y K-clinoptilolita, *Nature*. 304: p. 255-257.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Chorover, J., Choi, S., Amistadi, MK., Karthikeyan, KG., Crosson, G., Mueller, KT. (2003).

Vinculación de la absorción de cesio y estroncio a la intemperie de caolinita en lixiviados de tanques simulados. *Environmental Science Technology*. 37: p. 2200-2208.

Christidis, G. (1999). Zeolitisation of perlite fines: mineralogical characteristics of the end products and mobilization of chemical elements. *Applied Clay Science*, 15(3-4), 305-324.

[https://doi.org/10.1016/s0169-1317\(99\)00007-1](https://doi.org/10.1016/s0169-1317(99)00007-1)

Chu, P.(1973). U.S. Patent 3.709.979. Coates, DA y EL Heffern, Origen y geomorfología del clinker en la cuenca del río Powder Wyoming y Montana. En: editor de Miller WR. Lecho de carbón metano y geología terciaria de la cuenca del río Powder: Asociación Geológica de Wyoming. 50ª Guía anual de la Conferencia de campo, Wyoming, 2000. p. 211-229.

Coates, D.A., Heffern, E.L. (2000). Origin and geomorphology of clinker in the Powder River Basin, Wyoming and Montana. In: Miller, R. (Ed.), *Coal Bed Methane and Tertiary Geology of the Powder River Basin*. 50th Annual Field Conference Guidebook. Wyoming Geological Association, Casper, WY, USA, pp. 211–229.

Coker, E. N.; Jansen, J. C.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A.; Dizenzo, F.; Fajula, F. y Sacco Jr, A. (1998). The synthesis of zeolites under micro-gravity conditions: a review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 23(1–2), 119-136.

Colella, C., Aiello, R., Porcelli, C. (1978). La hidratación como una etapa temprana en la zeolitización del vidrio volcánico: En *zeolitas naturales: ocurrencia, propiedades, uso*, arena LB y FA Mumpton, eds., Nueva York, 345 -350.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Colella, C.; Palma, Di.; Aiello, R. (1985). Influencia de la adición de sal en la conversión hidrotérmica de piedra pómez riolítica en zeolita.. *Materiales Química y Física*. 12 p. 145-155.
- Coleman N J. (2005). Synthesis, structure and ion Exchange properties of 11 Å tobermorites from newsprint recycling residue. *Materials Research Bulletin*, 40: 2000–2013.
- Colina F.G., Llorens J. (2007). Study of the dissolution of dealuminated kaolin in sodium–potassium hydroxide during the gel formation step in zeolite X synthesis. *Microporous Mesoporous Mater.*, 100, pp. 302-311
- Corma A. (1997). From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.* 97, 2373-2420.
- Corma A., Domine M. E., Nemeth L. T. and Valencia S. (2002). Al-Free Sn-Beta Zeolite as a Catalyst for the Selective Reduction of Carbonyl Compounds (Meerwein-PonndorfVerley Reaction). *J. Am. Chem. Soc.* 124, 3194-3195.
- Corma, A., & Martínez, C. (2013). Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for oligomerization to high-quality liquid fuels. *Journal of Catalysis*, 300, 183-196. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.029>
- Corma, A., GALLEGO, E. M., LI, C., PARIS, C., GARCIA, N., MARTINEZ, J., ... MOLINER, M. (2018). Making nanosized CHA zeolite with controlled Al distribution for optimizing MTO performance. *Chemistry - A European Journal*. doi:10.1002/chem.201803637

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Corma, A., Martínez, C., & Sauvanaud, L. (2007). New materials as FCC active matrix components for maximizing diesel (light cycle oil, LCO) and minimizing its aromatic content. *Catalysis Today*, 127(1-4), 3-16. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.056>
- Cortes, A.C. (2009). La importancia de las Zeolitas. *Cuadernos del Tomás* 1, 211-227.
- Cosca, M., Essene, E., Geissman, J., Simmons, W., & Coates, D. (1989). Rocas pirometamórficas asociadas con lechos de carbón quemados naturalmente, Powder River Basin, Wyoming. *Mineralogista estadounidense*. 74: p. 85-100.
- Covarrubias, C., Arriagada, R., Yáñez, J., Garland, T., & García, R. (2007). Zeolitas derivadas de mordenita natural: síntesis, formación y su evaluación en la eliminación de Cr (III) de las aguas residuales de la curtiduría. *Environmental Engineering Science*. 24: p. 1443-1456.
- Covarrubias, C., García, R., Arriagada, R., Yáñez, J., & Garland, M. T. (2006). Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88(1-3), 220-231. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.09.007>
- Covarrubias, C., García, R., Arriagada, R., Yáñez, J., y Garland, T. (2006). Intercambio de Cr (III) sobre zeolitas obtenidas de caolín y mordenita natural. *Materiales microporosos y mesoporosos*. 88: p. 220-231.
- Cronstedt, A.; *Akad. Handb* , Stockholm. (1756). 18,120.
- Cundy C. S. and Cox P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*. 82, 1- 78.
- Cundy, C. S. y Cox, P. A. (2003). The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. *Chemical Reviews*, Mar 2003, 103(3), 663-701.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2005). The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism. *ChemInform*, 36(37), 1-78.

Dadashpour, M., Pilehvar-Soltanahmadi, Y., Mohammadi, S. A., Zarghami, N., Pourhassan-Moghaddam, M., Alizadeh, E., ... Nouri, M. (2017). Watercress-based electrospun nanofibrous scaffolds enhance proliferation and stemness preservation of human adipose-derived stem cells. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 46(4), 819–830.

Danina K., Radica S.-P., Maja T., Ana M., Svetlana I., Jela M. (2014) *J. Pharm. Sci.*, 103, pp. 1085-1094

Davarpanah Jazi, R., Rafienia, M., Salehi Rozve, H., Karamian, E., & Sattary, M. (2017). Fabrication and characterization of electrospun poly lactic-co-glycolic acid/zeolite nanocomposite scaffolds using bone tissue engineering. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 33(1), 63–78. doi:10.1177/0883911517707774

De Boer, C., Dekkers, M., Van Hoof, T. (2001). Rock-magnetic properties of TRM carrying baked and molten rocks straddling burnt coal seams. *Phys. Earth Planet. Inter.* 126, 93–108.

De Boer, C., Dekkers, M., y Van Hoof, T. (2001). Propiedades magnéticas de roca de la TRM que transporta rocas horneadas y fundidas a horcajadas sobre vetas de carbón quemado. *Física de la Tierra y los interiores planetarios*. 126: p. 93-108.

De 'Gennaro, M. y Colella, C. (1991). El papel crítico de la temperatura en la zeolitización natural del vidrio volcánico. *N. Jb. Minero. Mh.*, 8: p. 355-362.

De 'Gennaro, M. y Langella, A. (1996). Rocas zeolitizadas italianas de interés tecnológico. *Mineralium Deposita*. 31: p. 452-472.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- De 'Gennaro, M., Adabbo, M., y Langella, A. (1995). Hipótesis sobre la génesis de las zeolitas en algunos depósitos volcánicos europeos: In *Natural Zeolites '93*, DW Ming y EA Mumpton, eds., Brockport, Nueva York, 51 -67.
- De 'Gennaro, M., Colella, C., Franco, E., y Stanzione, D. (1988). conversión hidrotérmica de vidrio traquítico en zeolita 1. Reacciones con agua desionizada. *N. Jb. Mineral. Mh.* 4: p. 149-158.
- De 'Gennaro, M., Colella, C., y Pansini, M. (1993). Conversión hidrotérmica de vidrio traquítico en zeolita. 2. Reacciones con aguas de alta salinidad. *N. Jb. Mineral. Mh.* 3: p. 97-110.
- De La Villa, R. V., Cuevas, J., Ramírez, S., & Leguey, S. (2001). Zeolite formation during the alkaline reaction of bentonite. *European Journal of Mineralogy*, 13(3), págs. 635–644. doi:10.1127/0935-
- De las Pozas, C., Díaz-Quintanilla, D., Pérez-Pariente, J., Roque-Malherbe, R y Magi, M. (1989). Transformación hidrotérmica de clinoptilolita natural en zeolitas Y y P1: Influencia del contenido de Na, K. *Zeolitas.* 9: pags. 33-39.
- Demortier, A., Gobeltz, N., Lelieur, J.P. and Duhayon, C.(1999). Infrared evidence for the formation of an intermediate compound during the synthesis of zeolite Na-A from metakaolin. *International Journal of Inorganic Materials*, 1, 129-134.
- Denyer, D. y Tranfield D. (2009). Producing a systematic review. D.A. Buchanan, A. Bryman (Eds.), *The SAGE Handbook of Organizational Research Methods*, SAGE Publications Ltd., 671-689.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Di Sabatino, B., Barrese, E., Mattias, P. and Crocetti, G. (1996) L'Halloysite di Capalbio (Grosseto). Ipotesi genetica. *Mineralogica et Petrographica Acta*, 30, 291-300.

DIAS DO NASCIMENTO, J. et al. (2016). Dias do Nascimento, J., Gomes, M.I., Lacerda, R.M., Braga de Camargo, T., Utzumi, C.F., & Bernardino, E. Uso del software NVivo® en una investigación con Teoría Fundamentada. *Index Enferm, Granada* , v. 25, n. 4, p. 263-267.

Díaz, I. (2017). Environmental uses of zeolites in Ethiopia. *Catalysis Today*, 285, 29-38.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.045>

Ding J, et al. (2013) Acetic acid inhibits nutrient uptake in *Saccharomyces cerevisiae*: auxotrophy confounds the use of yeast deletion libraries for strain improvement. *Appl Microbiol Biotechnol* 97(16):7405-16

Doula, M. K. (2009). Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form. *Water Research*, 43(15), 3659-3672.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.05.037>

E. L. Heffern, D. A. Coates, C. W. (1983). Distribution and Age of Clinker in Northern Powder River Basin, Montana: ABSTRACT. *AAPG Bulletin*, 67, 1342-1343.  
<https://doi.org/10.1306/03b5b8b2-16d1-11d7-8645000102c1865d>

Ellyett, C. D., & Fleming, A. W. (1974). Thermal infrared imagery of The Burning Mountain coal fire. *Remote Sensing of Environment*, 3(1), 79-86. [https://doi.org/10.1016/0034-4257\(74\)90040-6](https://doi.org/10.1016/0034-4257(74)90040-6)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Enderle, B., & Gates, B. C. (2004). A rhenium carbonyl bonded to highly dealuminated zeolite Y: structure determination by infrared and X-ray absorption spectroscopies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(9), 2484. <https://doi.org/10.1039/b401306a>
- Ensslin, et al. (2013). L. Ensslin , SR Ensslin , HM Pinto. Research process and bibliometric analysis: evaluation of the quality of banking services. *Adm. Contemp*, 325-349.
- Erdem A. and Sand L. B., (1979). Crystallization and metastable phase transformations of zeolite ZSM-5 in the  $(\text{TPA})_2\text{O}\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  system. *J. Catal.* 60, 241-256.
- estudio calorimétrico. *Thermochimica Acta* , 269/270 ,
- Faghihian, H. (2009). Synthesis of nano crystalline zeolite Y from bentonite. *Journal of Porous Materials*, 16(3), 331-335. <https://doi.org/10.1007/s10934-008-9204-0>
- Faghihian, H., & Kamali, M. (2003). Synthesis of Na-Pc zeolite from perlite and study of its ability to remove cyanide from liquid wastes. *International Journal of Environment and Pollution*, 19(6), 557. <https://doi.org/10.1504/ijep.2003.004347>
- Farajzadeh, R., Zarghami, N., Serati-Nouri, H., Momeni-Javid, Z., Farajzadeh, T., Jalilzadeh-Tabrizi, S., ... Pilehvar-Soltanahmadi, Y. (2017). Macrophage repolarization using CD44-targeting hyaluronic acid–polylactide nanoparticles containing curcumin. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 1–9.
- Fatouros, D. G., Douroumis, D., Nikolakis, V., Ntais, S., Moschovi, A. M., Trivedi, V., ... Cox, P. A. (2011). In vitro and in silico investigations of drug delivery via zeolite BEA. *Journal of Materials Chemistry*, 21(21), 7789. doi:10.1039/c1jm10204d

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Fatouros, D. G., Douroumis, D., Nikolakis, V., Ntais, S., Moschovi, A. M., Trivedi, V., ... Cox,

P. A. (2011). In vitro and in silico investigations of drug delivery via zeolite BEA. *Journal of Materials Chemistry*, 21(21), 7789. doi:10.1039/c1jm10204d

Fawer, M., Postlethwaite, D., & Klüppel, H.-J. (1998). Life cycle inventory for the production of zeolite a for detergents. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 3(2), 71-74.

<https://doi.org/10.1007/bf02978490>

Feijen E. J. P., Martens J. A. and Jacobs P. A., (1994). Zeolites and their Mechanism of Synthesis.

*Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*, Ed. J. Weitkamp, H.

G. Karge, H. Pfeifer and W. Hölderich. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84, PL01.

Feijen, E.J.P., Martens, J.A. y Jacobs, P.A. (1994a). "Zeolites and their Mechanism of synthesis";

*Stud. Surf. Sci. Cat.*, Vol. 84, 3-21.

Fernandes Machado, N. R. C., & Malachini Miotto, D. M. (2005b). Synthesis of Na-A and -X zeolites from oil shale ash. *Fuel*, 84(18), 2289-2294.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.05.003>

Figueras, F. (1998). Arcillas pilares como catalizadores, *Catal. Rev.* 30: p. 457-499.

Firouzi-Amandi, A., Dadashpour, M., Nouri, M., Zarghami, N., Serati-Nouri, H., Jafari-

Gharabaghrou, D., B.H. Karzar, H. Mellatyar, L. Aghebati-Maleki, Z. Babaloo; Pilehvar-

Soltanahmadi, Y. (2018). Chrysin-nanoencapsulated PLGA-PEG for macrophage repolarization: Possible application in tissue regeneration. *Biomedicine &*

*Pharmacotherapy*, 105, 773–780. doi:10.1016/j.biopha.2018.06.037

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Flanigen E. M. and Breck D. W. (1960). 137 th Meeting of the ACS. Division of Inorganic Chemistry. Cleveland (OH)

Flanigen, E. M. (1980). Molecular sieve zeolite technology-the first twenty-five years. *Pure & Appl.Chem.*, 52, 20.

Flanigen, E.M., Bennet, J.M., Grose, E.W.,Cohen, J.P., Patton, R.L.; Kirchner, R.M. y Smith, J.V. (1978). "Silicalite a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve", *Nature*, 271, 512.

Franco R. M. (2015) Síntesis de nuevos tamices moleculares con diámetro de poro variable y aplicaciones catalíticas. Tesis doctoral ITQ-UPV.

Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

Gaikwad, R. W. (2008). REVIEW ON REMOVAL OF HEAVY METALS FROM ACID MINE DRAINAGE. *Applied Ecology and Environmental Research*, 6(3), 81-98.  
[https://doi.org/10.15666/aeer/0603\\_081098](https://doi.org/10.15666/aeer/0603_081098)

Galarneau, A.; Fajula, F.; Di Renzo, F. y Vedrine, J. (2001). Zeolites and Mesoporous Materials at the dawn of the 21st century. In. Montpellier, France: Elsevier, vol. 135, p. 1-443.

García, A., J.M López Alcalá and J. López Ruiz. Growth of "Tetraselmis suecica" in a culture medium consisting of effluent waters from intensive ongrowing of gilthead seabream ("Sparus aurata", L.), with the zeolitic product Zestec-56 added. *Aquaculture International* (próxima publicación).

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Garcia, G., Cardenas, E., Cabrera, S., Hedlund, J., & Mouzon, J. (2016). Synthesis of zeolite Y from diatomite as silica source. *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 29-37. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.07.015>

Ghosh, B., Agrawal, DC., y Bhatia, S. (1994). Síntesis de zeolita A de tierra de diatomeas calcinada: estudios de optimización. *Ind. Eng. Chem Res.* 33: p. 2107–2110.

Gibson C.W., Willis M.J., Gantt G.E., Barnes R.E., Stockwell D.M. (2004). Fluid catalytic cracking catalyst manufacturing process. U.S. Patent 6 696 378 B2.

Gordina, N.E., Prokof'ev, V.Y., Kul'pina, Y.N., Hmylova O.E., Gazahova S.I., Petuhova. (2017). Synthesis of granulated binder-free LTA zeolite from metakaolin using ultrasonic treatment. *J Porous Mater* 24, 667–678. <https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2236/10.1007/s10934-016-0303-z>

Gottardi G. Y Galli E. (1985). *Zeolitas naturales*. Serie Minerales y Rocas Vol. 18. xii + 409 págs. Berlín, Heidelberg, Nueva York, Tokio: Springer-Verlag. Precio 160 DM (tapa dura). ISBN 3 540 13939 7 (tapa dura); 0387 13939 7 (rústica). - Volumen 123 Número 6 – PIB

Gregg, SJ und Sing, KSW. (1967). *Adsorción, área de superficie y porosidad*. Academic Press, Londres, Nueva York . XI + 371 Seiten, 184 Abbildungen. Preis: 95 s.

Grose, R.W., Flanigen, E.M. (1977). U.S. Patent 4.061.724.

Gualtieri, A. F. (2001). Synthesis of sodium zeolites from a natural halloysite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28(10), 719-728. <https://doi.org/10.1007/s002690100197>

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Gupta V.K., Sadegh H., Yari M., Shahryari R., Ghoshekandi, Maazinejad B., Chahardori M. (2015). Removal of ammonium ions from wastewater: A short review in development of efficient methods. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 1 (2015), pp. 149-158
- Gutiérrez, M.L. (1977). “Síntesis de zeolita A de sodio”, Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ingeniería Química.
- Haden W.L., Dzierzanowski F.J., Somerset N.J., (1968). Synthetic zeolite contact masses and method for making the same. U.S. Patent 3 367 886.
- Haden W.L., Dzierzanowski F.J., Somerset N.J., (1970). Microspherical zeolitic molecular sieve composite catalyst and preparation thereof. U.S. Patent 3 506 594.
- Haden W.L., Dzierzanowski F.J., Somerset N.J., (1972). Microspherical zeolitic molecular sieve composite catalyst and preparation thereof. U.S. Patent 3 647 718.
- Halasz, I., Brenner, A., Simon Ng, K. Y., & Hou, Y. (1996). Catalytic Activity and Selectivity of H-ZSM5 for the Reduction of Nitric Oxide by Propane in the Presence of Oxygen. *Journal of Catalysis*, 161(1), 359-372. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0193>
- Hales, GE. (1971). *Chem Eng Prog* 67(11):49–53.
- Hamlaoui, M. ., Reybier, K., Marrakchi, M., Jaffrezic-Renault, N., Martelet, C., Kherrat, R., & Walcarius, A. (2002). Development of a urea biosensor based on a polymeric membrane including zeolite. *Analytica Chimica Acta*, 466(1), 39–45. doi:10.1016/s0003-2670(02)00548-2

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Han, S., Liu, Y., Yin, C., & Jiang, N. (2019). Fast synthesis of submicron ZSM-5 zeolite from leached illite clay using a seed-assisted method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 275, 223-228. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.08.028>
- Hawkins, DB, Sheppard, RA., y Gude, AJ. (1978). Zeolitas naturales: ocurrencia, propiedades y uso, ed. LB Sand y FA Mumpton, Pergamon, Oxford, p. 337–343.
- Hazen R. M., Yang H., Finger L. W. and Fursenko B. A. (1999). Crystal chemistry of highpressure BaSi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> in the trigonal (P3) barium tetragermanate structure *American Mineralogist* 84, 987-989.
- Heffern, E., Coates, D. (1997). Clinker - its occurrence, uses, and effects on coal mining in the Powder River Basin, in Jones, R.W., and Harris, R.E., eds., *Proceedings of the 32nd annual forum on the geology of industrial minerals: Wyoming State Geological Survey Public Information Circular No. 38*, pp. 151-165.
- Heffern, E.L. (2006). Modern and ancient coal bed fires in the Powder River Basin. *National Association of Abandoned Mined Land Programs 28th Annual Conference*. Billings MT, 25–27 September.
- Hersh, C. K. (1961) *Molecular Sieves*, Reinhold Pub. Corp., New York. p. 74.
- Hodoshima, S., Motomiya, A., Wakamatsu, S., Kanai, R., Yagi, F. (2015). Catalytic cracking of light-naphtha over MFI-zeolite/ metal-oxide composites for efficient propylene production. *Res. Chem. Intermed.*, 41, pp. 9615-9626

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Hölderich, W., Hesse, M., & Näumann, F. (1988). Zeolites: Catalysts for Organic Syntheses.

Angewandte Chemie International Edition in English, 27(2), 226-246.

<https://doi.org/10.1002/anie.198802261>

Holland, B.T., Abrams, L., y Stein, A. (1999). Templating dual de silicatos macroporosos con marcos macroporosos zeolíticos. Mermelada. Chem Soc., 121: p. 4308-4309.

Holmes S.M., Khoo S.H., Kovo A.S. (2011). The direct conversion of impure natural kaolin into pure zeolite catalysts. Green Chem., 13, pp. 1152-1154

Holmes, S. M., Schmitt, M., Markert, C., Plaisted, R. J., Forrest, J. O., Sharratt, P. N., Garforth, A. A., Cundy, C. S., & Dwyer, J. (2000). Zeolite a Membranes for Use in Alcohol/Water Separations. Chemical Engineering Research and Design, 78(8), 1084-1088.  
<https://doi.org/10.1205/026387600528355>

Honda, K., Yashiki, A., Sadakane, M., & Sano, T. (2014). Hydrothermal conversion of FAU and \*BEA-type zeolites into MAZ-type zeolites in the presence of non-calcined seed crystals. Microporous and Mesoporous Materials, 196, 254-260.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.05.028>

Huang, L., Guo, W., Deng, P., Xue, Z., & Li, Q. J. Phys. Chem. B 104 , 2817 (2002).

Izidoro, J. C., Fungaro, D. A., Abbott, J. E., & Wang, S. (2013). Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. Fuel, 103, 827-834. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.060>

Izidoro, J. C., Kim, M. C., Bellelli, V. F., Pane, M. C., Botelho Junior, A. B., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2019). Synthesis of zeolite A using the waste of iron mine tailings dam

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- and its application for industrial effluent treatment. *Journal of Sustainable Mining*. doi:10.1016/j.jsm.2019.11.001 <https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2191/science/article/pii/S2300396019301119>
- Javidfar, S., Pilehvar-Soltanahmadi, Y., Farajzadeh, R., Lotfi-Attari, J., Shafiei-Irannejad, V., Hashemi, M., & Zarghami, N. (2018). The inhibitory effects of nano-encapsulated metformin on growth and hTERT expression in breast cancer cells. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 43, 19–26. doi:10.1016/j.jddst.2017.09.013
- Jha B. and Singh D.N., (2011). A review on synthesis, characterization and industrial applications of flyash zeolites. *J Mat Edu*, 33 (2011), pp. 65-132. [https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2142/chapter/10.1007/978-981-10-1404-8\\_3](https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2142/chapter/10.1007/978-981-10-1404-8_3)
- Jia, Y., Han, W., Xiong, G. y Yang, W. (2008). A method for diatomite zeolitization through steam-assisted crystallization with in-situ seeding. *Materials Letters* 62, 2400–2403
- Johnson, CD y Worrall, F. (2007). Zeolitización de materiales microporosos de piedra pómez en estructuras de soporte macroporosas derivadas de materiales naturales. *J. Mater. Chem.*, 17: p. 476-484.
- Johnson, E. B. G., & Arshad, S. E. (2014). Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science*, 97-98, 215-221. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.005>
- Kacirek H. and Lechert H. (1975). Investigations on the growth of the zeolite type NaY. *J. Phys. Chem.* 79, 1589-1593.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Kang, J., Liu, H., Zheng, Y.-M., Qu, J., & Chen, J. P. (2011). Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, UV–Visible spectroscopy and kinetic modeling for elucidation of adsorption chemistry in uptake of tetracycline by zeolite beta. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(1), 261–267. doi:10.1016/j.jcis.2010.10.065
- Katsuki, H. (2001). *Journal of Porous Materials*, 8(1), 5–12. doi:10.1023/a:1026583832734
- Kaur, B., & Srivastava, R. (2015). A polyaniline–zeolite nanocomposite material based acetylcholinesterase biosensor for the sensitive detection of acetylcholine and organophosphates. *New Journal of Chemistry*, 39(9), 6899–6906. doi:10.1039/c5nj01049g
- Keane, M.A. (1994). *Microporous Mater.*, 93.
- Keane, M.A. (1996). *Microporous Mater.*, 93.
- Kerr, G.T. (1966). Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. I. Factors. Affecting The Formation of Zeolite A. *J. Phys. Chem.* 70, 1047-1050 (1966).
- Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C. R., & Perry, R. (1994). Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *Journal of Chemical Technology AND Biotechnology*, 59(2), 121-126. <https://doi.org/10.1002/jctb.280590202>
- Kessler H. (1991). Direct effect of fluoride in the synthesis of molecular sieves with new characteristics and of the first twenty-membered ring microporous solid. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 233, 47-55.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Khodabandeh, S., & Davis, M. E. (1997). Alteration of perlite to calcium zeolites. *Microporous Materials*, 9(3-4), 161-172. [https://doi.org/10.1016/s0927-6513\(96\)00100-9](https://doi.org/10.1016/s0927-6513(96)00100-9)

Khodabandeh, S., & Davis, M. E. (1997b). Alteration of perlite to calcium zeolites. *Microporous Materials*, 9(3-4), 161-172. [https://doi.org/10.1016/s0927-6513\(96\)00100-9](https://doi.org/10.1016/s0927-6513(96)00100-9)

Khodadadi M, Alijani S, Montazeri M, Esmaeilizadeh N, Sadeghi-Soureh S, Pilehvar-Soltanahmadi Y. (2020). Recent advances in electrospun nanofiber-mediated drug delivery strategies for localized cancer chemotherapy. *J Biomed Mater Res*. 2020;108:1444–1458. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36912>

Khodaverdi E., Honarmandi R., Alibolandi M., Baygi RR, Hadizadeh F., ohuli G. Z. (2014). Evaluation of synthetic zeolites as oral delivery vehicle for anti-inflammatory drugs. *Iranian Journal of Basic Medical Sciences* Volume 17, Issue 5, Pages 337-343

Kirdeciler, S. K., Soy, E., Öztürk, S., Kucherenko, I., Soldatkin, O., Dzyadevych, S., & Akata, B. (2011). A novel urea conductometric biosensor based on zeolite immobilized urease. *Talanta*, 85(3), 1435-1441. doi:10.1016/j.talanta.2011.06.034

Klotz, M.R. (1981). U.S. Patent 4.269.813.

Koempel, H., & Liebner, W. (2007). Lurgi's Methanol To Propylene (MTP®) Report on a successful commercialisation. *Natural Gas Conversion VIII, Proceedings of the 8th Natural Gas Conversion Symposium*, 261–267. doi:10.1016/s0167-2991(07)80142-x

Kokotailo, G. T., Lawton, S. L., Olson, D. H., & Meier, W. M. (1978b). Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, 272(5652), 437-438. <https://doi.org/10.1038/272437a0>

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Komarneni S., D'Arrigo M.C., Leonelli C., Pellacani G.C., Katsuki H., (1998). *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (11), p. 3041. DOI: 10.1111 / j.1151-2916.1998.tb02738.x

Komarneni, S., & Menon, V. C. (1996). Hydrothermal and microwave-hydrothermal preparation of silica gels. *Materials Letters*, 27(6), 313–315. doi:10.1016/0167-577x(96)00015-8 .

Komarneni, S., & Roy, D. M. (1985). New tobermorite cation exchangers. *Journal of Materials Science*, 20(8), 2930-2936. <https://doi.org/10.1007/bf00553057>

Kongkachuichay, P. and Lohsoontorn, P., 2006. Phase diagram of zeolite synthesized from perlite and rice husk ash. *Science asia*, 32(1), pp.1-15.

Koohsaryan, E., Anbia, M., & Maghsoodlu, M. (2020). Application of zeolites as non-phosphate detergent builders: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 104287. doi:10.1016/j.jece.2020.104287 <https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2191/science/article/pii/S2213343720306369>

Kovo A.S., Hernandez O., Holmes S.M. (2009). Synthesis and characterization of zeolite Y and ZSM-5 from Nigerian Ahoko kaolin using a novel, lower temperature, metakaolinization technique. *J. Mater. Chem.*, 19, pp. 6207-6212

Krachumram, S., Chanapatttharapol, K. C., & Kamonsutthipajit, N. (2021). Synthesis and characterization of NaX-type zeolites prepared by different silica and alumina sources and their CO<sub>2</sub> adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310, 110632. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110632>

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Lam, A., & Rivera, A. (2006). Theoretical study of the interaction of surfactants and drugs with natural zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 91(1-3), 181–186. doi:10.1016/j.micromeso.2005.11.035
- Laurino C., Palmieri B.. (2015). zeolite: "the magic stone"; main nutritional, environmental, experimental and clinical fields of application. *Nutr. Hosp.*, 32, pp. 573-581
- Lee, S. (2002). 2D→3D transformation of layered aluminosilicate upon base treatment. *Solid State Ionics*, 151(1-4), 343–346. doi:10.1016/s0167-2738(02)00534-9
- Lee, Y., Kim, S.J. y Parise, J.B. (2000). “Synthesis and crystal structures of gallium- and germanium-variants of the fibrous zeolites with the NAT, EDI and THO structure types”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 34, 255-271.
- Li, J., Liu, M., Guo, X., Dai, C., & Song, C. (2018). Fluoride-mediated nano-sized high-silica ZSM-5 as an ultrastable catalyst for methanol conversion to propylene. *Journal of Energy Chemistry*, 27(4), 1225–1230. doi:10.1016/j.jechem.2017.08.018
- Li, K., Valla, J., & Garcia-Martinez, J. (2014). Corrigendum: Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking. *ChemCatChem*, 6(10), 2754. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402667>
- Li, Y., Li, L., & Yu, J. (2017). Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. *Chem*, 3(6), 928-949. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.10.009>
- Liebau F. (1985). *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding and Classification*. Springer-Verlag. Berlin. 14-30.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Lin, C. C. H., Dambrowitz, K. A., & Kuznicki, S. M. (2007). Evolving applications of zeolite molecular sieves. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(2), 207-216. <https://doi.org/10.1002/cjce.20667>
- Linares, C. F., Solano, S., & Infante, G. (2004). The influence of hydrotalcite and cancrinite-type zeolite in acidic aspirin solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 74(1-3), 105–110. doi:10.1016/j.micromeso.2004.05.016
- Linares, C. F., Solano, S., & Infante, G. (2004). The influence of hydrotalcite and cancrinite-type zeolite in acidic aspirin solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 74(1-3), 105–110. doi:10.1016/j.micromeso.2004.05.016
- Lindqvist, J. K., Hatherton, T., & Mumme, T. C. (1985). Magnetic anomalies resulting from baked sediments over burnt coal seams in southern New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 28(3), 405-412. <https://doi.org/10.1080/00288306.1985.10421195>
- Liu Y., Zhang H., Zhang F., Zhu M., Hu N., Chen X., (2019) Facile synthesis of low-silica zeolite erionite by ultrasonic-assisted method, *Materials Letters*, Elsevier Science., doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126934>
- Liu, H., Shen, T., Wang, W., Li, T., Yue, Y., & Bao, X. (2015). From natural aluminosilicate minerals to zeolites: synthesis of ZSM-5 from rectorites activated via different methods. *Applied Clay Science*, 115, 201-211. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.040>
- Liu, S. (2017). Síntesis de zeolitas de estructura LTA con distinta relación Si/Al y su aplicación como catalizadores en la reacción de metanol a olefinas. <http://hdl.handle.net/10251/86321>

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Liu, S., Ding, Y., Li, P., Diao, K., Tan, X., Lei, F., Zhan, Y., Li, Q., Huang, B., & Huang, Z.

(2014). Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine oxide. *Chemical Engineering Journal*, 248, 135-144. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.026>

Liu, Z., Wakihara, T., Oshima, K., Nishioka, D., Hotta, Y., Elangovan, S. P., Yanaba, Y.,

Yoshikawa, T., Chaikittisilp, W., Matsuo, T., Takewaki, T., & Okubo, T. (2015). Widening Synthesis Bottlenecks: Realization of Ultrafast and Continuous-Flow Synthesis of High-Silica Zeolite SSZ-13 for NO<sub>x</sub> Removal. *Angewandte Chemie*, 127(19), 5775-5779. <https://doi.org/10.1002/ange.201501160>

Lohsoontorn, P & Kongkachuichay, P. (2002). "Phase Diagram of Zeolites Synthesized from Perlite and Rice Husk Ash," Proceedings in the 9th APCCChE Congress and CHEMECA 2002, Sep 29- Oct 3, Christchurch, New Zealand.

Lok, B.M., Messina, C.A., Patton, R.L., Gajek, R.T., Cannan, T.R. y Flannigen, E.M. (1984). U.S. Patent 4.440.871.

López Ruiz, J. (1999) (a). El empleo de zeolitas en agricultura. *Ambiental'99*. Córdoba. López Ruiz, J. (1999) (b). Reservas marinas de futuro: cultivo de microalgas y copépodos. I Jornadas Internacionales sobre Reservas Marinas. Murcia. López Ruiz, J. (1999) (c). El problema de la eutrofización. Cursos de Verano de la Universidad de Oviedo. Contaminación Marina. Gijón. López

Lotfi-Attari, J., Pilehvar-Soltanahmadi, Y., Dadashpour, M., Alipour, S., Farajzadeh, R., Javidfar, S., & Zarghami, N. (2017). Co-Delivery of Curcumin and Chrysin by Polymeric Nanoparticles Inhibit Synergistically Growth and hTERT Gene Expression in Human

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Colorectal Cancer Cells. Nutrition and Cancer, 69(8), 1290–1299. doi:10.1080/01635581.2017.1367932
- Lyman, R., Volkmer, J. (2001). Pyrophoricity (spontaneous combustion) of Powder River Basin coals — considerations for coalbed methane development. Coal Report CR01-1, Wyoming State Geological Survey, Laramie, Wyoming.
- Macedo, et al. (2010). M. Macedo , LLR Botelho , MAT Duarte. Bibliometric review on scientific production in managerial learning. Gestão e Soc, 619-639.
- Mackinnon, I. D. R., Millar, G. J., & Stolz, W. (2012). Hydrothermal syntheses of zeolite N from kaolin. Applied Clay Science, 58, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.008>
- Madani, A., Aznar, A., Sanz, J., & Serratos, J. M. (1990). Silicon-29 and aluminum-27 NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites: influence of thermal preactivation. The Journal of Physical Chemistry, 94(2), 760-765. <https://doi.org/10.1021/j100365a046>
- Maia, A. Á. B., Neves, R. F., Angélica, R. S., & Pöllmann, H. (2015). Synthesis, optimisation and characterisation of the zeolite NaA using kaolin waste from the Amazon Region. Production of Zeolites KA, MgA and CaA. Applied Clay Science, 108, 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.017>
- Manuel A., Rodrigo F.-P., Silvia I., Jordi A., Ibarra M.R., Jesús S. (2006), Nanotechnology, 17, p. 4057
- Marcelo, J.F. y Hayashi, M.C. (2013). Bibliometric study on scientific production in the field of sociology of science. 138-153.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Marosi, L., Stabenow, J. y Schwarzman, M. (1980a). Ger. Patent 2.831.630.
- Mavrodinova, V., Popova, M., Yoncheva, K., Mihály, J., & Szegedi, Á. (2015). Solid-state encapsulation of Ag and sulfadiazine on zeolite Y carrier. *Journal of Colloid and Interface Science*, 458, 32–38. doi:10.1016/j.jcis.2015.07.026
- Mc Bain, J.N. (1932). "The Sorption of Gases and Vapors by Solids" (G. Rutledge and Sons, Eds. ), London.
- McCusker, L. B., Liebau, F., & Engelhardt, G. (2001). Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts(IUPAC Recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry*, 73(2), 381-394. <https://doi.org/10.1351/pac200173020381>
- Meftah, M., Oueslati, W. y Amara, ABH (2010). Síntesis de zeolitas A y P de 1: 1 y HS de arcillas 2: 1. Serie de conferencias IOP: Ciencia e ingeniería de materiales, 13, 012019. doi: 10.1088 / 1757-899x / 13/1/012019
- Mehrasa, M., Anarkoli, A. O., Rafienia, M., Ghasemi, N., Davary, N., Bonakdar, S., ... Salamat, M. R. (2016). Incorporation of zeolite and silica nanoparticles into electrospun PVA/collagen nanofibrous scaffolds: The influence on the physical, chemical properties and cell behavior. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 65(9), 457–465. doi:10.1080/00914037.2015.1129958
- Meier, WM. (1968). Proc. Conf. Molec. Tamices , Lond. 10.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Mejía-De Gutiérrez R. y Torres J. (2003). Puzolana obtenida por activación térmica, en: Memorias III Jornadas Iberoamericanas de materiales de construcción, Red Iberoamericana de Rocas y Minerales Industriales (XIII-CCYTED), San Juan, Argentina, p. 25-29.
- Mellatyar, H., Talaei, S., Pilehvar-Soltanahmadi, Y., Dadashpour, M., Barzegar, A., Akbarzadeh, A., & Zarghami, N. (2018). 17-DMAG-loaded nanofibrous scaffold for effective growth inhibition of lung cancer cells through targeting HSP90 gene expression. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 105, 1026–1032. doi:10.1016/j.biopha.2018.06.083
- Meng et al. (2015). X. Meng , Q. Wu , F. Chen , FS Xiao . (2015). Síntesis sin solvente de catalizadores de zeolita. *Ciencia China Química*, 58, 6-13.
- Methivier, A. y Jobic, H. (1998). *J. Phys. Chem. B* , **102** , 3210–3215.
- Mezni, M., Hamzaoui, A., Hamdi, N., & Srasra, E. (2011). Synthesis of zeolites from the low-grade Tunisian natural illite by two different methods. *Applied Clay Science*, 52(3), 209-218. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.017>
- Mezni, M., Hamzaoui, A., Hamdi, N., & Srasra, E. (2011). Synthesis of zeolites from the low-grade Tunisian natural illite by two different methods. *Applied Clay Science*, 52(3), 209–218.
- Miao, Q., Zhou, Z., Yang, J., Lu, J., Yan, S., & Wang, J. (2009). Synthesis of NaA zeolite from kaolin source. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 3(1), 8-11. <https://doi.org/10.1007/s11705-009-0094-8>

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Mignoni M.L., Petkowicz D.I., Fernandes N.R.C., Machado, Pergher S.B.C. (2008). Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source. *Appl. Clay Sci.*, 41, pp. 99-104
- Mignoni, M. (2008b). Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source. *Applied Clay Science*, 41(1-2), 99-104. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.010>
- Millini R., Perego G. and Bellussi G. (1999). Synthesis and characterization of boroncontaining molecular sieves. *Top. Catal.* 9, 13-34.
- Mohammadian, F., Pilehvar-Soltanahmadi, Y., Zarghami, F., Akbarzadeh, A., & Zarghami, N. (2016). Upregulation of miR-9 and Let-7a by nanoencapsulated chrysin in gastric cancer cells. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 45(6), 1201–1206. doi:10.1080/21691401.2016.1216854
- Mohiuddin, E., Isa, Y. M., Mdeleleni, M. M., & Key, D. (2017). Effect of kaolin chemical reactivity on the formation of ZSM-5 and its physicochemical properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 237, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.08.028>
- Moirou, A., Vaxevanidou, A., Christidis, GE., e Paspaliaris, I. (2000). Intercambio iónico de zeolita Na-Pc con iones  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ . *Arcillas y minerales de arcilla*, 2000. 48: p. 563-571.
- Moliner M. (2011). Basic principles of zeolite synthesis. *Zeolites and ordered porous solids: Fundamentals and applications*. 3rd FEZA School on Zeolites. Ed. Editorial Universitat Politècnica de València Ch. 2.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Moshoeshoe M., Nadiye-Tabbiruka M.S., Obuseng V. (2017) A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. *American Journal of Materials Science*, 7 (2017), pp. 196-221
- Musyoka N.M., Petrik L.F., Hums E., (2011). Ultrasonic assisted synthesis of zeolite A from coal fly ash using mine waters (acid mine drainage and circumneutral mine water) as a substitute for ultra pure water. *Int Mine Water Assoc*, Aachen, Germany, pp. 423-428.
- Narang, J., Malhotra, N., Singhal, C., Mathur, A., Chakraborty, D., Anil, A., ... Pundir, C. S. (2017). Point of care with micro fluidic paper based device integrated with nano zeolite-graphene oxide nanoflakes for electrochemical sensing of ketamine. *Biosensors and Bioelectronics*, 88, 249–257. doi:10.1016/j.bios.2016.08.043
- Neidrauer, M., Ercan, U. K., Bhattacharyya, A., Samuels, J., Sedlak, J., Trikha, R., ... Joshi, S. G. (2013). Antimicrobial efficacy and wound-healing property of a topical ointment containing nitric-oxide-loaded zeolites. *Journal of Medical Microbiology*, 63(Pt\_2), 203–209. doi:10.1099/jmm.0.067322-0
- Nejati-Koshki, K., Pilehvar-Soltanahmadi, Y., Alizadeh, E., Ebrahimi-Kalan, A., Mortazavi, Y., & Zarghami, N. (2017). Development of Emu oil-loaded PCL/collagen bioactive nanofibers for proliferation and stemness preservation of human adipose-derived stem cells: possible application in regenerative medicine. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 43(12), 1978–1988.
- Ninan, N., Muthiah, M., Park, I.-K., Elain, A., Wong, T. W., Thomas, S., & Grohens, Y. (2013). Faujasites Incorporated Tissue Engineering Scaffolds for Wound Healing:

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

In Vitro and In Vivo Analysis. ACS Applied Materials & Interfaces, 5(21), 11194–11206. doi:10.1021/am403436y

Noh, J. H. & Boles, J. (1989). Diagenetic Alteration of Perlite in the Guryongpo Area, Republic of Korea. Clays and Clay Minerals, 37(1), 47-58.  
<https://doi.org/10.1346/ccmn.1989.0370106>

Novembre, D., di Sabatino, B., & Gimeno, D. (2005). Synthesis of Na-A Zeolite from 10 Å Halloysite and a New Crystallization Kinetic Model for the Transformation of Na-A into HS Zeolite. clays and clay minerals, 53(1), 28-36.  
<https://doi.org/10.1346/ccmn.2005.0530104>

Novembre, D., Di Sabatino, B., Gimeno, D., Garcia-Vallès, M., y Martínez-Manent, S. (2004). Síntesis de zeolitas Na – X a partir de depósitos tripolacos (Crotona, Italia) y rocas volcánicas zeolitizadas (volcán Vico, Italia) . Materiales microporosos y mesoporosos. 75: pags. 1-11.

Occelli M.L., Robson H.E. (Eds.), (1992). Synthesis of Microporous Materials, vol. 1, van Nostrand Reinhold, New York, p. 507

Ojumu, T. V., Du Plessis, P. W., & Petrik, L. F. (2016b). Synthesis of zeolite A from coal fly ash using ultrasonic treatment – A replacement for fusion step. Ultrasonics Sonochemistry, 31, 342-349. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.016>

Oltra N. B., (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. Trabajo fin de máster ITQ-UPV.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Omdoung, K & Kongkachuichay P. (2002). "Synthesis of ZSM-5 Zeolite from Perlite," Engineering Journal Kasetsart 47 Aug – Nov.
- Ottana R, Saija LM, Burriesci N, Giordano N. (1982). Síntesis hidrotermal de zeolitas a partir de piedra pómez en ambiente alcalino y salino. Zeolitas 2: 295–289
- Palčić A. and Catizzone E. (2020). Application of nanosized zeolites in methanol conversion processes: A short review. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, Volume 27, 100393. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100393>  
<https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2191/science/article/pii/S2452223620300894>
- Pan, Y., Zhan, S., & Xia, F. (2018). Zeolitic imidazolate framework-based biosensor for detection of HIV-1 DNA. Analytical Biochemistry, 546, 5–9. doi:10.1016/j.ab.2018.01.017
- Park M., Choi CL, Lim WT, Kim MC, Choi J., Heo NH (2000-1). Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials I; Zeolite formation in alkaline molten-salt system. Micropor. Mesopor. Mater. 37, 81–89 [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00196-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00196-1)
- Park M., Komarneni S. (1998). Micropor. Mesoporous. Mater., 20, p. 39. [https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2236/10.1016/S1387-1811\(97\)00007-3](https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2236/10.1016/S1387-1811(97)00007-3)
- Park, J., Kim, B.Ch., Park S.S. and Park, H.Ch. (2001). Conventional versus ultrasonic synthesis of zeolite 4A from kaolin. Journal Journal of Materials Science Letters 20(6), 531-533

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Park, M., Choi, CL, Lim, WT, Kim, MC, Choi, J., Heo, NH (2000-2). Molten salt method for the synthesis of zeolitic materials, II. Characterization of zeolitic materials. Micropor. Mesopor. Mater. 37, 91–98. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00195-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00195-X)
- Pauling, L. (1930); Proc. Nat. Acad. Sci., U.S., 16, 543.
- Pavlov, M. L., Travkina, O. S., Basimova, R. A., Pavlova, I. N., & Kutepov, B. I. (2009). Binder-free syntheses of high-performance zeolites A and X from kaolin. Petroleum Chemistry, 49(1), 36-41. <https://doi.org/10.1134/s0965544109010071>
- Pazarçeviren, E., Erdemli, Ö., Keskin, D., & Tezcaner, A. (2016). Clinoptilolite/PCL–PEG–PCL composite scaffolds for bone tissue engineering applications. Journal of Biomaterials Applications, 31(8), 1148–1168. doi:10.1177/0885328216680152.
- Petrov (Eds.) (1997). Natural Zeolites. Sofia`95. Pensoft. SofiaMoscow. López Alcalá, J.M., G.
- Petrov , T. Michalev. (2012). Síntesis de zeolita A: una revisión. Научни трудове на русенския университет , 51 ( 9.1 ), págs. 30 – 35.
- Petrova N. y Kirov G. (1995) Zeolitización de vasos: a
- Petrova N. y Kirov G. (1995). Zeolitización de vasos: a estudio calorimétrico. Thermochemica Acta , 269/270 ,443 452.
- Plank, C.J. (1964). I.E.C. Prod. Res. Dev., 3, 165.
- Plank, C.J. (1977). Rosinski, E.J. y Rubin, M.K.; U.S. Patent 4.046.859.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Polat E., Karaca M., Demir H., Onus A.N. (2004). Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 12, pp. 183-189
- Prakash, AM., Ashtekar, S., Chakrabarty, DK., y Chilukuri, SVV. (1995). *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 1045.
- Prokof'ev, V. Y., & Gordina, N. E. (2014). Preparation of granulated LTA and SOD zeolites from mechanically activated mixtures of metakaolin and sodium hydroxide. *Applied Clay Science*, 101, 44-51.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.008>
- Psycharis, V., Perdikatsis, V., & Christidis, G. (2004). CRYSTAL STRUCTURE AND RIETVELD REFINEMENT OF ZEOLITE A SYNTHESIZED FROM FINE-GRAINED PERLITE WASTE MATERIALS. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 36(1), 121. <https://doi.org/10.12681/bgsg.16591>
- Qiang, Z., Shen, X., Guo, M., Cheng, F., & Zhang, M. (2019b). A simple hydrothermal synthesis of zeolite X from bauxite tailings for highly efficient adsorbing CO<sub>2</sub> at room temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*, 287, 77-84.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.062>
- Quynh xuan Le, T., Wang, Q., Pan, B., Ravindra, A. V., Ju, S., & Peng, J. (2019). Process regulation of microwave intensified synthesis of Y-type zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. doi:10.1016/j.micromeso.2019.04.029
- Rabo, J.A., Poclert, P.E., Stamires, D.N. y Boile, J.E. (1960). *Actas 2º Congr. Int. Catal.*,2055.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Râdan, S., Râdan, M. (1998). Rock magnetism and paleomagnetism of porcelanites/clinkers from the western Dacic Basin (Romania), *Geol. Carpath.*, 49, pp. 209-211.

Rao K.J., B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishan (1999). *Chem. Mater.*, 11, p. 882.  
DOI: 10.1021 / cm9803859

Rasouli, S., Montazeri, M., Mashayekhi, S., Sadeghi-Soureh, S., Dadashpour, M., Mousazadeh, H., ... Pilehvar-Soltanahmadi, Y. (2019). Synergistic anticancer effects of electrospun nanofiber-mediated codelivery of Curcumin and Chrysin: Possible application in prevention of breast cancer local recurrence. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 101402. doi:10.1016/j.jddst.2019.101402

Reháková, M., Čuvanová, S., Dzivák, M., Rimár, J., & Gaval'ová, Z. (2004). Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(6), 397–404. doi:10.1016/j.cossms.2005.04.004

Reinik, J., Heinmaa, I., Mikkola, J.-P., & Kirso, U. (2007). Hydrothermal alkaline treatment of oil shale ash for synthesis of tobermorites. *Fuel*, 86(5-6), 669-676.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.09.010>

Ríos, C. A., Williams, C. D., & Roberts, C. L. (2008b). Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 23-35. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.123>

RIOS, C., WILLIAMS, C., & FULLEN, M. (2009). Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 446-454. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.05.006>

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Robert, C. y Goffé, B. (1993). Zeolitización de basaltos en entornos subacuáticos de agua dulce: observaciones de campo y estudio experimental. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 57: p. 3597-3612.

Rodríguez Fuentes and J.L. López Ruiz (1998). Modification of a cuban zeolite for improved ammonium retention. IV Convegno Nazionale Scienza e Technolgia delle Zeoliti. Como (Italia).

Rownaghi, A. A., Rezaei, F., Stante, M., & Hedlund, J. (2012). Selective dehydration of methanol to dimethyl ether on ZSM-5 nanocrystals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 119-120, 56–61. doi:10.1016/j.apcatb.2012.02.017

Rubin, M.K., Plank, C.J. y Rosinski, E.J (1978). U.S. Patent 4.086.186 (1978).

Ruiz, J. y Arambarri Cazalis, P. (1999). Proyecto sobre "Acondicionamiento y eliminación de metales pesados de suelos contaminados con lodos de Aznalcollar, mediante el empleo de zeolitas". Presentado a la Junta de Andalucía a través de la Universidad de Cádiz (en trámite). Silva

Ruiz, J.C. (1986). "Síntesis de zeolita 4A a partir de caolines". Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Rujiwatra, A., "A selective preparation of philistine and sodalite from perlite", *Materials Letters*, Vol. 58, N°14, 2012-2015 (2004).

Rujiwatra, A., una preparación selectiva de filipsita y sodalita a partir de perlita. *Materiales Cartas*, 2004. 58: p. 2012– 2015

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Saada M A, Soulard M, Patarin J, Regis R C. (2009). Synthesis of zeolite materials from asbestos wastes: an economical approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 122(1- 3): 275–282.
- Sadeghi, S., Haghighi, M., & Estifae, P. (2015). Methanol to clean gasoline over nanostructured CuO–ZnO/HZSM-5 catalyst: Influence of conventional and ultrasound assisted co-impregnation synthesis on catalytic properties and performance. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 24, 302–310. doi:10.1016/j.jngse.2015.03.045
- Sağır, T., Huysal, M., Durmus, Z., Kurt, B. Z., Senel, M., & Isık, S. (2016). Preparation and in vitro evaluation of 5-flourouracil loaded magnetite–zeolite nanocomposite (5-FU-MZNC) for cancer drug delivery applications. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 77, 182–190. doi:10.1016/j.biopha.2015.12.025
- Saiapina O., Matsishin M., Pyeshkova V., Soldatkin O., Melnik V., Walcarius A., Jaffrezic-Renault N., Dzyadevych S. (2012). *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 3, p. 4
- Saiapina, O. Y., Pyeshkova, V. M., Soldatkin, O. O., Melnik, V. G., Kurç, B. A., Walcarius, A., ... Jaffrezic-Renault, N. (2011). Conductometric enzyme biosensors based on natural zeolite clinoptilolite for urea determination. *Materials Science and Engineering: C*, 31(7), 1490–1497. doi:10.1016/j.msec.2011.06.003
- San Cristóbal, A. G., Castelló, R., Martín Luengo, M. A., & Vizcayno, C. (2010). Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolinsA comparative study. *Applied Clay Science*, 49(3), 239-246. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.012>

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Sandoval, M. V., Henao, J. A., Ríos, C. A., Williams, C. D., & Apperley, D. C. (2009b). Synthesis and characterization of zeotype ANA framework by hydrothermal reaction of natural clinker. *Fuel*, 88(2), 272-281. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.08.017>

Sandoval, M. V., Henao, J. A., Ríos, C. A., Williams, C. D., & Apperley, D. C. (2009c). Synthesis and characterization of zeotype ANA framework by hydrothermal reaction of natural clinker. *Fuel*, 88(2), 272-281. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.08.017>

Sanhueza, V., Kelm, U., Cid, R. (2006). Patente 43035.

Sasidharan, M. y Kumar, R. (1997); “Effect of various inorganic cations (Li, Na, K and Cs) and silica sources on the synthesis of the silica analogue of zeolite NCL-1 (SiNCL-1)”, *Microporous Materials*, 8, 43-47.

Šefčík, J., & McCormick, A. V. (1999). Prediction of crystallization diagrams for synthesis of zeolites. *Chemical Engineering Science*, 54(15-16), 3513-3519. [https://doi.org/10.1016/s0009-2509\(98\)00522-3](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(98)00522-3)

Seifu, D. G., Isimjan, T. T., & Mequanint, K. (2011). Tissue engineering scaffolds containing embedded fluorinated-zeolite oxygen vectors. *Acta Biomaterialia*, 7(10), 3670–3678. doi:10.1016/j.actbio.2011.06.010

Serati-Nouri, H., Jafari, A., Roshangar, L., Dadashpour, M., Pilehvar-Soltanahmadi, Y. y Zarghami, N. (2020). Aplicaciones biomédicas de materiales a base de zeolita: una revisión. *Ciencia e ingeniería de materiales: C*, 111225. doi: 10.1016 / j.msec.2020.111225

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Shams, K., & Ahi, H. (2013). Synthesis of 5A zeolite nanocrystals using kaolin via nanoemulsion-ultrasonic technique and study of its sorption using a known kerosene cut. *Microporous and Mesoporous Materials*, 180, 61-70. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.019>
- Shawabkeh, R., Al-Harashseh, A., Hami, M., & Khlaifat, A. (2004). Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater. *Fuel*, 83(7-8), 981-985. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.10.009>
- Sherry H. S. (1970). Ion Exchange. A Series of Advances, Vol. 2, J. B. Marinsky (ed.), Dekker, New York, pp. 89–133.
- Sherry, H. S. (1966). The Ion-Exchange Properties of Zeolites. I. Univalent Ion Exchange in Synthetic Faujasite. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(4), 1158-1168. <https://doi.org/10.1021/j100876a031>
- Sing, K. S. W. (1985). The use of physisorption for pore structural characterization. pp. 1-11. In: J. M. Haynes and P. RossiDoria (eds.). Principles and applications of pore structural characterization. Arrowsmith Ltd. Bristol, UK.
- Smart, L. E., & Moore, E. A. (1995). *Solid State Chemistry: An Introduction, Fourth Edition (English Edition) (2.a ed.)*. CRC Press.
- Smart, L. y Moore, E. (1995). *Química del estado sólido, una introducción*, Wilmington, Delaware.
- Smolka, H. G., & Schwuger, M. J. (1978). Sodium-aluminium-silicates in the washing process Part II: Cleansing action of natural zeolites. *Colloid and Polymer Science*, 256(3), 270–277. doi:10.1007/bf01550558

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Stefanowa I.G. (1999). Natural sorbents as barriers against migration of radionuclides from radioactive waste repositories. P. Misaelides, F. Macásek, T.J. Pinnavaia, C. Colella (Eds.), Natural microporous materials in environmental technology, Kluwer Academic Publishers, pp. 371-379
- Sulikowski, B, Rakoczy, J., Hamdan, H., y Klinowski, J, J. (1987). Chem. Soc., Chem. Comm. 1542.
- Talaei, S., Mellatyar, H., Pilehvar-Soltanahmadi, Y., Asadi, A., Akbarzadeh, A., & Zarghami, N. (2018). 17-Allylamino-17-demethoxygeldanamycin loaded PCL/PEG nanofibrous scaffold for effective growth inhibition of T47D breast cancer cells. Journal of Drug Delivery Science and Technology. doi:10.1016/j.jddst.2018.11.010
- Tanabe, K & Holderich, W. F. (1999). Appl. Catal. A: General 181, 399-434.
- Tao, Y. F., Qiu, Y., Fang, S. Y., Liu, Z. Y., Wang, Y., & Zhu, J. H. (2010). Trapping the lead ion in multi-components aqueous solution by natural clinoptilolite. Journal of Hazardous Materials, 180(1-3), 282-288. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.028>
- Taramasso, M., Perego, G. y Notari, B. (1983). U.S. Patent 4.410.501.
- Tasca, et al. (2010). JE Tasca , L. Ensslin , SR Ensslin , MBM Alves. An approach for selecting a theoretical framework for the evaluation of training programs. J. Eur. Ind. Train, 631-655.
- Tavakoli, F., Jahanban-Esfahlan, R., Seidi, K., Jabbari, M., Behzadi, R., Pilehvar-Soltanahmadi, Y., & Zarghami, N. (2018). Effects of nano-encapsulated curcumin-chrysin on telomerase, MMPs and TIMPs gene expression in mouse B16F10 melanoma tumour model. Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology, 1–12. doi:10.1080/21691401.2018.1452021

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Tavolaro, A., Riccio, I. I., & Tavolaro, P. (2013). Hydrothermal synthesis of zeolite composite membranes and crystals as potential vectors for drug-delivering biomaterials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 167, 62–70. doi:10.1016/j.micromeso.2012.04.024
- Taylor, W.H. ,*Z. Krist.* (1930) 74, 1.
- Tian, P., Wei, Y., Ye, M., & Liu, Z. (2015). Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. *ACS Catalysis*, 5(3), 1922–1938. doi:10.1021/acscatal.5b00007
- Torres, J., Gutierrez, R., Castello, R. y Viscayno, C. (2011). Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín. *Rev. LatinAm. Metal. Mater.*, 31, pp. 35-43.
- Treacy, M.M.J., B.K. Marcus, M.E. Bisher and J.B. Higgins (1999). *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference*. Material Research Society. Warrendale (Pensylvania, USA).
- Tripathi, A., Kim, S.J., Johnson, G.M. y Parise, J.B. (2000). “Synthesis and single-crystal structure of a lithium aluminogermanate with the zeolite ABW topology”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 34, 273-279.
- Tschernich, R. W. (1992). *Zeolites of the World*. Amsterdam University Press. Inc., Phoenix, AZ, USA, 563 pages.
- Ueda S., Koizumi M., Baerlocher Ch., McCusker L. B. and Meier W. M. (1986). 7th Int. Zeolite Conf. Tokyo. Poster paper 3C-3.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Uguina, M.A., Serrano, D. P., Ovejero, G., Van Grieken, R. y Camacho, M. (1994). "Synthesis of titanium silicalite-1 from an SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> cogel using a witness impregnation method", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 27.
- Vaccari, A. (1999). Arcillas y catálisis: un futuro prometedor. *Appl. Clay Sci.*, 14: p. 161-198.
- Valdivieso, I. F. (2013). Síntesis de zeolita LTA a partir de Clinker natural del Cerrejón (La Guajira – Colombia) y aluminio post consumo.
- Van Santen R. A., Keijsper J., Ooms G. and Kortheek A. G. T. G., (1986). The role of interfacial energy in zeolite synthesis. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28, 169-175.
- Vargas, G. (1999). Las líneas de investigación: de la posibilidad a la necesidad, en Desarrollo de líneas de investigación a partir de la relación docencia e investigación en la Universidad Pedagógica Nacional. Encuentro Interno de Investigadores, Bogotá, CIUP-UPN.
- Vaughan, DE y Lussier, R. W. (1980). en *Proc. 5th Int. Zeolite Conf.* (LV Rees, ed.), Págs. 94-101. Heyden, Londres.
- Vaughan, DEW, Maher, PK., y Albers, EW. (1974). Patente de los Estados Unidos 3 838 037.
- Vaughan, DEW. (1988). Arcillas con columnas: una perspectiva histórica, *Catal. Hoy*, 2: p. 187-198.
- Venaruzzo, J. L., Volzone, C., Rueda, M. L., & Ortega, J. (2002). Modified bentonitic clay minerals as adsorbents of CO, CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 56(1), 73-80. [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(02\)00443-2](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(02)00443-2)

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Villaescusa L. A., Lightfoot P. and Morris R. E. (2002). Synthesis and structure of fluoridecontaining GeO<sub>2</sub> analogues of zeolite double four-ring building unit. *Chem. Commun.* 19, 2220-2221.
- Villaquirán-Cacedo, M. A., de Gutiérrez, R. M., Gordillo, M., & Gallego, N. C. (2016). Synthesis of Zeolites from a Low-quality Colombian Kaolin. *Clays and Clay Minerals*, 64(2), 75-85. <https://doi.org/10.1346/ccmn.2016.0640201>
- Vitarelli, P., Cavallaro, S., Zipelli, C., Ottana', R., & Bart, J. C. J. (1983). Liquid-solid interaction in granular lipari pumice. *Materials Chemistry and Physics*, 8(2), 147-152. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(83\)90048-2](https://doi.org/10.1016/0254-0584(83)90048-2)
- Voltolina, D., M. Nieves and J. López Ruiz (1997). Zeolitic products as enrichment for cultures of a marine microalga. *Aquacultural Engineering*, 16: 1-5.
- Wadlinger, Kerr and Rosinski (1967). Catalytic composition of a crystalline zeolite. US Patent 3,308,069.
- Wadlinger, R.L., Kerr, G.T. y Rosinski, E.J. (1967). U.S. Patent 3.308.069.
- Wajima T, Haga M, Kuzawa K, Ishimoto H, Tamada O, Ito K et al. (2006b). Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90°C) with addition of diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, 132: 244–252.
- Wajima T, Ikegami Y. (2006a). Zeolitic adsorbent synthesized from powdered waste porcelain, and its capacity for heavy metal removal. *Ars Separatoria Acta*, 4: 86–95.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Wang B., Wu J., Yuan Z.-Y., Li N., Xiang S. (2008). Synthesis of MCM-22 zeolite by an ultrasonic-assisted aging procedure. *Ultrason. Sonochem.*, 15, pp. 334-338. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.07.007>
- Wang R., Ma NK, Yan YS., Wang ZB (2018). Ultrasonic-assisted fabrication of high flux T-type zeolite membranes on alumina hollow fibers, *J. Membr. Sci.*, 548, págs. 676 – 684. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.047>
- Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 11–24. doi:10.1016/j.cej.2009.10.029
- Wang, Y., Li, Y., Yan, Y., Xu, J., Guan, B., Wang, Q., Li, J., & Yu, J. (2013). ChemInform Abstract: Luminescent Carbon Dots in a New Magnesium Aluminophosphate Zeolite. *ChemInform*, 44(50), no. <https://doi.org/10.1002/chin.201350016>
- Wang, Y.-F., Lin, F., & Pang, W.-Q. (2007). Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 160-164. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.074>
- Wang, Z., Wang, H., Mitra, A., Huang, L., & Yan, Y. (2001). Pure-Silica Zeolite Low-k Dielectric Thin Films. *Advanced Materials*, 13(10), 746-749. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)81650-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)81650-5)
- Wei, F. (2010). A New, Yet Familiar, Lamellar Zeolite. *ChemCatChem*, 2(3), 246-248. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900278>
- Weisz, P.B., Frilette, V.J., J. (1960). *Phys. Chem.*, 64, 382.

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

Weitkamp C. Y. and Zones S. I. (2011). In Proceedings: 13 th International Zeolite Conference.

Eds. A. Galarneau, F. di Renzo, F. Fajula and J. Vedin. Elsevier, Amsterdam, paper 11-P-16.

Weitkamp, J. (1991). Probing the shape selective properties of zeolites by catalytic hydrocarbon reactions. *Catalysis Today*, 3(5), 451-457. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(88\)87028-7](https://doi.org/10.1016/0920-5861(88)87028-7)

Wilson, S.T., Lok, B.M., Flannigen, E.M. (1982). U.S. Patent 4.310.440.

Wu J., Wang B., Li N., Xiang S. (2006). Effect of aging with ultrasound on the synthesis of MCM-49 zeolite, *Chin. J. Catal.*, 27, pp. 375-377. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(06\)60021-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(06)60021-1)

Xu L. (2015). Study on Synthesis, Functionalization and Catalytic Performance of Novel Heteroatom Molecular Sieves. East China Normal University, Shanghai.

Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., & Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941), 705-714. <https://doi.org/10.1038/nature01650>

Yaneva, Z., Georgieva, N., & Staleva, M. (2016). Development of d,l- $\alpha$ -tocopherol acetate/zeolite carrier system: equilibrium study. *Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly*, 147(7), 1167–1175. doi:10.1007/s00706-016-1714-x

Yao, G., Lei, J., Zhang, X., Sun, Z., & Zheng, S. (2018). One-Step Hydrothermal Synthesis of Zeolite X Powder from Natural Low-Grade Diatomite. *Materials*, 11(6), 906. <https://doi.org/10.3390/ma11060906>

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Yılmaz, B., Uçar, A., Öteyaka, B., & Uz, V. (2007). Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended portland cement. *Building and Environment*, 42(11), 3808–3815. doi:10.1016/j.buildenv.2006.11.006
- Yoshida A, Inoue K. (1986) zeolitas 6 467.
- Yoshida A, Inoue K. (1988). Blancura en zeolita A preparada a partir de vidrio volcánico Shirasu. *Zeolitas* 1988 (8): 94–100.
- Youssef, H., Ibrahim, D., & Komarneni, S. (2008). Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 527–534. doi:10.1016/j.micromeso.2008.02.030
- Yue, Y., Liu, B., Qin, P., Lv, N., Wang, T., Bi, X., Zhu, H., Yuan, P., Bai, Z., Cui, Q., & Bao, X. (2020). One-pot synthesis of FeCu-SSZ-13 zeolite with superior performance in selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> from natural aluminosilicates. *Chemical Engineering Journal*, 398, 125515. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125515>
- Yue, Y., Liu, H., Yuan, P., Li, T., Yu, C., Bi, H., & Bao, X. (2014). From natural aluminosilicate minerals to hierarchical ZSM-5 zeolites: A nanoscale depolymerization–reorganization approach. *Journal of Catalysis*, 319, 200-210. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.08.009>
- Zhang, R., Zhong, P., Arandiyán, H., Guan Y., Liu J., Wang N., Jiao Y., Xiaolei (2020). Using ultrasound to improve the sequential post-synthesis modification method for making mesoporous Y zeolites. *Front. Chem. Sci. Eng.* 14, 275–287. <https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2236/10.1007/s11705-019-1905-1>

## SINTESIS DE ZEOLITAS PARTIR DE MATERIALES GEOLÓGICOS

- Zhang, X., Sun, J., Liu, J., Xu, H., Dong, B., Sun, X., ... Song, H. (2018). Inmunosensor electroquímico sin etiqueta basado en nano-zeolitas de estilo EMT contenidas en Ag conductivo y la aplicación para la detección de  $\alpha$ -fetoproteína. *Sensores y actuadores B: Chemical*, 255, 2919–2926. doi: 10.1016 / j.snb.2017.09.112
- Zhao, H., Deng, Y., Harsh, J. B., Flury, M., & Boyle, J. S. (2004). Alteration of Kaolinite to Cancrinite and Sodalite by Simulated Hanford Tank Waste and its Impact on Cesium Retention. *Clays and Clay Minerals*, 52(1), 1-13. <https://doi.org/10.1346/ccmn.2004.0520101>
- Zhdanov S.P. (1974). Some problems of zeolite crystallization. *Molecular Sieves Zeolites* 101, 20-43.
- Zhou L., Chen Y. L., Zhang X. H. (2014). Zeolites developed from mixed alkali modified coal fly ash for adsorption of volatile organic compounds. *Mater. Lett.* 119, 140–142. 10.1016/j.matlet.2013.12.097