

## Caracterización de una zeolita obtenida por el método de fusión alcalina con caolín silicoso

## Characterization of a zeolite obtained by the alkaline fusion method with silica-rich kaolin

D. Díaz-Guzmán , M. del C. Zurita-Álvarez <sup>a,\*</sup>, F. Legorreta-García   
N. K. Pérez-González , E. A. Chávez-Urbiola , M. Ramírez-Cardona 

<sup>a</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Laboratorio de Tecnología de Cerámicos, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184, México.

### Resumen

La síntesis de zeolita de alta pureza es adecuada para aplicaciones industriales y científicas. Sin embargo, las fuentes químicas para alcanzar un alto grado de pureza resultan costosas, por lo que, en los últimos años la comunidad científica ha optado en buscar fuentes que no sean tóxicas, que no causen impacto negativo en el medio ambiente y, además, reduzcan sus costos de producción. Para esto, entre estas fuentes que cumplan con lo anteriormente mencionado, han utilizado el caolín con relaciones  $SiO_2/Al_2O_3 = 1.1785 - 2.6$ . En el presente trabajo se sintetizó una zeolita utilizando como fuente caolín silicoso con una relación  $SiO_2/Al_2O_3 = 3.51$ , a través del método de fusión alcalina seguido del proceso hidrotermal, pero con la diferencia que se omitió el envejecimiento para su simplificación. El objetivo de este trabajo fue caracterizar el producto adquirido por la síntesis, por medio de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). Se reconoció de acuerdo a la fase identificada y morfología que se obtuvo una zeolita tipo sodalita, con un tamaño de cristalitas de  $0.151 \mu m$ , con nomenclatura  $Na_{4.93}[Al_{5.32}Si_{6.68}O_{24}]$  y una relación  $SiO_2/Al_3O_2 = 3.14$ .

### Palabras Clave:

Sodalita, fusión alcalina, síntesis zeolita.

### Abstract

The synthesis of high purity zeolite is suitable for industrial and scientific applications. However, chemical sources to achieve a high degree of purity are expensive, so in recent years the scientific community has opted to look for sources that are non-toxic, do not cause negative impact on the environment and, in addition, reduce their production costs. For this, among these sources that comply with the above mentioned, they have used kaolin with ratios  $SiO_2/Al_2O_3 = 1.1785 - 2.6$ . In the present work, a zeolite was synthesized using silica-rich kaolin with ratio  $SiO_2/Al_2O_3 = 3.51$  as a source, through the alkaline fusion method followed by the hydrothermal process, but with the difference that aging was omitted for simplification. The objective of this work was to characterize the product acquired by the synthesis, by means of X-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy dispersive spectrometry (EDS) elemental analysis. It was recognized according to the identified phase and morphology that a sodalite-type zeolite was obtained, with a crystallite size of  $0.151 \mu m$ , with nomenclature  $Na_{4.93}[Al_{5.32}Si_{6.68}O_{24}]$  and a  $SiO_2/Al_2O_3 = 3.14$  ratio.

### Keywords:

Sodalite, alkali fusion, zeolite synthesis.

### 1. Introducción

Debido al gran potencial que tienen las zeolitas sintéticas por su alta pureza y su tamaño de cristal uniforme, son utilizadas en diversas aplicaciones que van desde las industriales, agrícolas, comerciales, biomédicas, ambientales, procesos químicos, entre otros; Asimismo, cuentan con la ventaja de ser preparadas en horas o días en un laboratorio, a diferencia de las naturales que tardan incluso décadas para formarse. Por ello, desde hace cien

años que fue la primer síntesis, se han desarrollado diferentes métodos, de los cuales algunos son: hidrotermal, lixiviación-alcalina, sol gel, microondas, ionotermal, solvotermal, de energía ultrasónica y fusión alcalina (Khaleque, y otros, 2020). Con lo que respecta a este último, se utiliza una materia prima que es un material rico en sílice o alúmina, la cual, se descompone en presencia de un alcalino que actúa como agente activador en la fusión. Después de fusionarse la materia prima con el alcalino se lleva a cabo un envejecimiento, para así, concluir con un proceso

\*Autor para la correspondencia: zu335668@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: di264094@uaeh.edu.mx (Damián Díaz-Guzmán), profe\_974@uaeh.edu.mx (Felipe Legorreta-García), pe219945@uaeh.edu.mx (Nelly Karina Pérez-González), Edgar Arturo Chávez-Urbiola (chavez.urbiola@gmail.com), mariusr@uaeh.edu.mx (Marius Ramírez-Cardona)

hidrotermal (Belviso, Cavalcante, Niceforo, & Lettino, 2017) (Wajima & Ikegami, Synthesis of crystalline zeolite-13X from waste porcelain using alkali fusion, 2009) (Wajima, Yoshizuka, Hirai, & Ikegami, 2008) (Ojha, C. Pradhan, & Nath Samanta, 2004).

El caolín es una fuente que se utiliza para crear zeolitas debido a que tiene un alto contenido en aluminosilicatos, además con las condiciones y métodos adecuados resulta ser un proceso químico ecológico (He, Tang, Yin, & Li, 2021). Por este motivo, ha sido utilizado como materia prima con el método de fusión alcalina para crear zeolitas, como, la tipo Na-A que se ha realizado con caolín que tiene una relación  $SiO_2/Al_2O_3 = 1.19$  (Ríos, Williams, & Castellanos, 2012), la tipo 13X en la cual su precursor tiene una relación  $SiO_2/Al_2O_3 = 1.90$  (Ma, y otros, 2013), la tipo A y sodalita, estas dos últimas han alcanzado una mejor cristalinidad comparado con productos obtenidos con método hidrotermal convencional, aun sin implicar ningún proceso de purificación en la materia prima con  $SiO_2/Al_2O_3 = 1.52$  (Ayele, Pérez-Pariente, Chebude, & Díaz, 2016). Asimismo, con un caolín  $SiO_2/Al_2O_3 = 1.55$ , se ha observado que al cambiar el parámetro de agitación en el envejecimiento junto con el uso de agentes directores se obtiene diferente morfología en la sodalita (Li, Zeng, Yang, Wang, & Luo, 2015), lo que confirma lo citado por Kubu que cualquier cambio de factores que influyen en la síntesis puede ocasionar un producto con menor grado de pureza o incluso que el resultado esperado sea diferente (Kubu & Prech, 2015).

Cabe mencionar que además del caolín se utilizan otro tipo de materias primas para dicho método, como las cenizas volantes de carbón, con las cuales, se han obtenido zeolitas tipo sodalita, ya sea, con el proceso anteriormente mencionado (Luoa, Zhang, & Yang, 2016) o lixiviando la mitad de silicio en las cenizas volantes y transformándolo en la solución  $NaO_2SiO_3$  (Shoppert, Loginova, Chaikin, & Rogozhnikov, 2017), de igual manera, seguida de una lixiviación después del método de fusión alcalina, se han obtenido faujasita y filipsita (Top & Vapur, 2020). Así mismo, existen registros de zeolitas tipo Na-X creadas con obsidiana (Ríos, Williams, & Castellanos, 2012), la tipo A con bentonita (Ma, Yao, Fu, Ma, & Dong, 2010), las tipo X e hidroxodalita con desechos de construcción (Wajima, Alkali Fusion Synthesis of Zeolitic Materials from Waste Dehydrated Cake Discharged from Recycling of Construction Waste Soil, 2017).

El objetivo del presente trabajo es caracterizar el producto obtenido a través de la síntesis por el método de fusión alcalina seguido de un proceso hidrotermal, así mismo, identificar la materia prima utilizada. Para esto, en ambas muestras se identificaron las fases cristalinas existentes con la técnica de difracción de rayos X (DRX), con la materia prima se describe la morfología y tamaño de las partículas de cada una a través de microscopía electrónica de barrido (MEB), además, se realiza el cálculo teórico del tamaño de cristales por la ecuación de Scherrer. Se hace el análisis elemental de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) para calcular la nomenclatura del producto obtenido y se determina la relación  $SiO_2/Al_3O_2$  de la materia prima por medio de la composición química realizada por fluorescencia de rayos X (FRX) para su identificación.

## 2. Desarrollo experimental.

### 2.1. Materiales.

La materia prima rica en sílice fue donada amablemente por la empresa Moliendas Beycar S. de R.L. de C.V. perteneciente al

municipio de Metepec, estado de Hidalgo. Como alcalino se utilizó NaOH de la marca Macron Fine Chemicals con una pureza del 98%.

### 2.2. Síntesis.

La síntesis se llevó a cabo en dos pasos, en primer lugar, se realizó el método de fusión alcalina, en segundo un proceso hidrotermal. El primero consiste en fusionar la materia prima con un alcalino (Khaleque, y otros, 2020), esto se efectuó de la siguiente manera: se molieron 3 g de caolín silicoso con 6 g de NaOH en un mortero de ágata para obtener una mezcla homogénea, posteriormente, se colocó en un crisol de níquel en un horno a 200°C durante 4 horas. La mezcla fusionada resultante se enfrió a temperatura ambiente y después fue molida en un mortero para seguir con el proceso hidrotermal, en el cual, se colocó con 25 ml de agua desionizada en un reactor hidrotermal con una condición de temperatura utilizada en la parrilla de 90°C. Este fue retirado a las 24 horas y sumergido en agua fría para detener la reacción. El producto sólido fue lavado por medio de un proceso de centrifugación con agua desionizada para remover el exceso de alcalino. Finalmente, el producto se preparó para su caracterización, por lo que, se colocó en un horno a 100°C en un tiempo de 24 horas y, se disminuyó el tamaño de partícula aproximadamente a 74  $\mu m$ , para esto se pulverizó en un mortero y después se tamizó en una malla #200. La experimentación se hizo por duplicado.

### 2.3. Caracterización.

La materia prima rica en sílice, el producto fusionado y el obtenido por la síntesis se analizaron mediante difracción de rayos X, en un difractómetro INEL modelo Equinox 2000, con condiciones de operación de 20 mA de corriente, voltaje de 30kV, distancia entre canales de 0.03 2 $\theta$ , fuente de irradiación de Co con longitud de onda  $\lambda = 1.789010$ . Las muestras fueron expuestas en un tiempo de 15 minutos cada una. Las fases en cada muestra se identificaron con ayuda del software Match versión 3.0. y el uso de la base de datos PDF-2 Release 2020.

Los tamaños y formas de las partículas fueron determinados usando un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-IT300. Para esto, los polvos del producto obtenido por la síntesis fueron pegados a un porta muestra con cinta conductora adhesiva que contiene pegamento en ambas caras. Se sometieron a una evacuación preliminar a alto vacío para después ser cubiertos con una capa de oro. Se obtuvieron micrografías por medio de electrones secundarios, que se lograron excitando la muestra utilizando un voltaje de aceleración de 25 kV, se utilizó una corriente del haz de 25 pA, distancias de trabajo de 14.7 – 14.9 mm, y amplificaciones de x430, x2200 y x7000, las cuales otorgaron resoluciones de 50  $\mu m$ , 10  $\mu m$  y 2  $\mu m$ . Complementariamente, se realizó el análisis elemental de espectrometría de dispersión de energía de rayos X sobre los cristallitos elegidos en el producto adquirido, usando un detector X-MAX de la casa Oxford Instruments con un voltaje de 20kV.

Para determinar su composición química total la materia prima se analizó por FRX. Esta fue reducida por la malla #200 para obtener un tamaño <74 $\mu m$ . El análisis de los elementos mayoritarios se realizó en muestra fundida con una dilución al 10% se empleó como fundente una mezcla de TLB:MBL 1:1, como agente liberante se adicionaron 50  $\mu L$  de una solución de Lil formada con 250 g/L. La pérdida por calcinación (PXC) se determinó calentando 1 g de muestra en base seca a 950°C por 1 hora, y midiendo posteriormente la pérdida de masa en porciento.

### 3. Resultados y discusión.

En la tabla 1 se presenta el análisis químico realizado por fluorescencia de rayos x, se reporta una cantidad mayor en átomos de silicio y oxígeno en forma de  $\text{SiO}_2$ , seguido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por lo que, cuenta con una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.51$ .

Tabla 1: Análisis químico de la materia prima

Componente	Masa %
$\text{SiO}_2$	68.799
$\text{TiO}_2$	0.395
$\text{Al}_2\text{O}_3$	19.577
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.236
$\text{MnO}$	0.002
$\text{MgO}$	0.002
$\text{CaO}$	0.092
$\text{Na}_2\text{O}$	0.003
$\text{K}_2\text{O}$	0.696
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.096
PXC	10.1
Suma	99.998

En la figura 1 se muestran los difractogramas de (a) la materia prima, (b) del producto fusionado, es decir, del producto adquirido por el método de fusión alcalina que consistió en la mezcla de la materia prima y el NaOH seguido de su calentamiento; y (c) del producto obtenido por la síntesis en el proceso hidrotermal.

En el difractograma (a) de la figura 1, se observan picos representativos de caolinita (Young & Hewat, 1988), así mismo, se tienen las fases cristalinas de sílice, cuarzo y cristobalita, estas fases se han reportado en otras rocas con caolinita (Kelepertsis, Economou, Skounakis, & Porfyrus, 1990) (Dewi, Agusnar, Alfian, & Tamrin, 2018), que reportan una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 3.54 (Nouri & Masoumi, 2020), similar a la obtenida en este trabajo. A las arcillas en las que predomina el mineral caolinita se les denomina caolín (Dirección General de Desarrollo Minero, 2020), sin embargo, basándose en su composición química, en este caso, el alto contenido de  $\text{SiO}_2$  (68.799%) reportado en el análisis químico y la existencia de la fase caolinita se puede clasificar como un caolín silicoso (Bustamante, Reyes Salazar, & Sánchez González, 2012).

El difractograma (b) corresponde al producto fusionado, el cual, presenta las fases  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{Al}(\text{SiO}_3)(\text{OH})$ . En esta etapa se pierde alrededor del 18% de masa, ya que, se sometieron 9 g a un calentamiento y el peso final fue de 7.4g. Una parte corresponde al agua físicamente adsorbida según el análisis químico por FRX, y el resultante es el agua que se forma durante la reacción del NaOH con la materia prima.

En (c) se presentan los picos correspondientes a la zeolita tipo sodalita con número de tarjeta PDF 01-085-2066. Se han señalado los picos típicos de la sodalita (Li, Zeng, Yang, Wang, & Luo, 2015) (Ayele, Pérez-Pariente, Chebude, & Díaz, 2016), así mismo, se pueden observar sus picos principales entre los  $15^\circ$  y  $30^\circ 2\theta$  (Song, y otros, 2020).

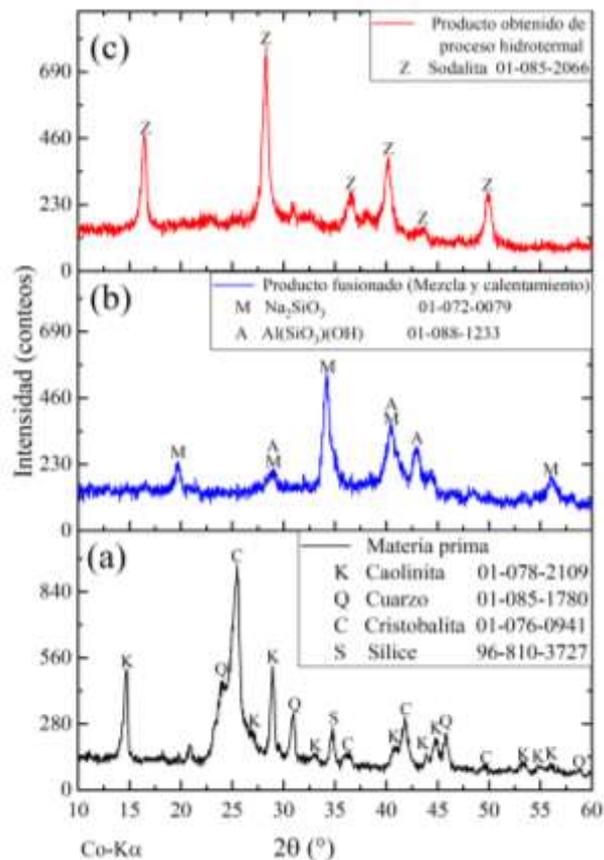
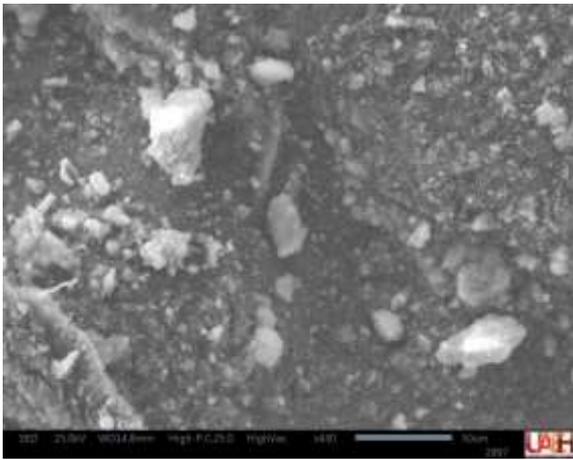


Figura 1: Difractogramas de (a) la materia prima, (b) del producto fusionado (mezcla y calentamiento) y (c) del producto obtenido por el proceso hidrotermal.

La micrografía presentada en la figura 2, muestra cúmulos de cristallitos que forman partículas de tamaño y forma irregulares. Se tomaron medidas de 515 partículas, figura 3, con ayuda del software libre ImageJ, se registró un tamaño mínimo de  $0.520 \mu\text{m}$  y máximo de  $52.746 \mu\text{m}$ . Con respecto a los cúmulos más pequeños, existen partículas con un tamaño inferior, sin embargo, ya no se lograron medir debido al alcance de la resolución de la micrografía. Las partículas de mayor tamaño tienen una medida de  $52.746 \mu\text{m}$ ,  $49.585 \mu\text{m}$ ,  $33.982 \mu\text{m}$ ,  $29.477 \mu\text{m}$ ,  $29.107 \mu\text{m}$ ,  $26.338 \mu\text{m}$ ,  $23.739 \mu\text{m}$ ,  $22.293 \mu\text{m}$  y  $18.819 \mu\text{m}$ , las cuales se encuentran etiquetadas como 117, 275, 214, 61, 391, 320, 166, 301 y 274, respectivamente. En la figura 4 se presenta la gráfica sobre la distribución del tamaño de partícula, se aprecia que la mayor cantidad de cúmulos de partículas son inferiores a los  $10 \mu\text{m}$  con una media de  $4.637 \mu\text{m}$ .

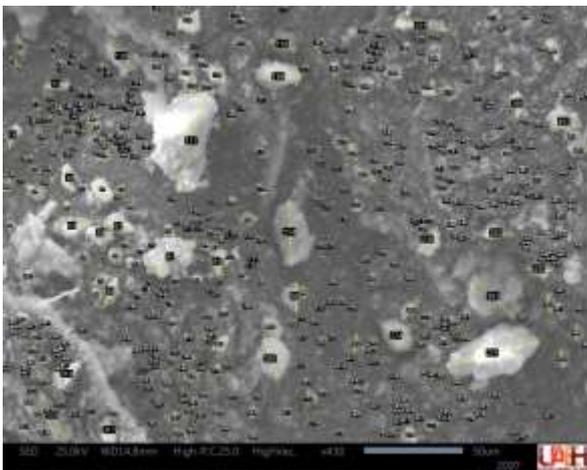
La figura 5 muestra la micrografía que se realizó con una amplificación de  $\times 2200$ . Se aprecia con mayor claridad que las partículas están formadas por cristallitos agregados. Sin embargo, con una amplificación de  $\times 7000$ , figura 6, estos se pueden apreciar con mayor detalle, en algunos alcanzando un tamaño mínimo de  $0.151 \mu\text{m}$ , estos son similares a los obtenidos en otros trabajos de síntesis de sodalita (Song, y otros, 2020) (Li, Zeng, Yang, Wang, & Luo, 2015).



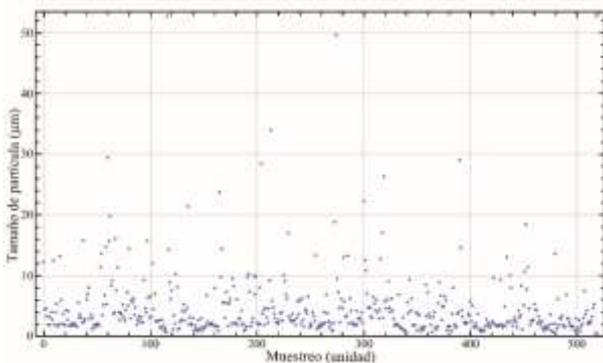
**Figura 2:** Micrografía con amplificación x430, se observan cúmulos de cristalitas que forman partículas de tamaño y forma irregular.

Se ha estimado el tamaño teórico de cristallito con la ecuación de Scherrer, a partir del patrón de difracción que se ha simulado en la figura 7. Es aplicable a partículas o granos de tamaño inferior a 0.2  $\mu\text{m}$  aproximadamente. El grosor (D) de un conjunto de planos (hkl) en particular está dado por (1):

$$D = \frac{0.91 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

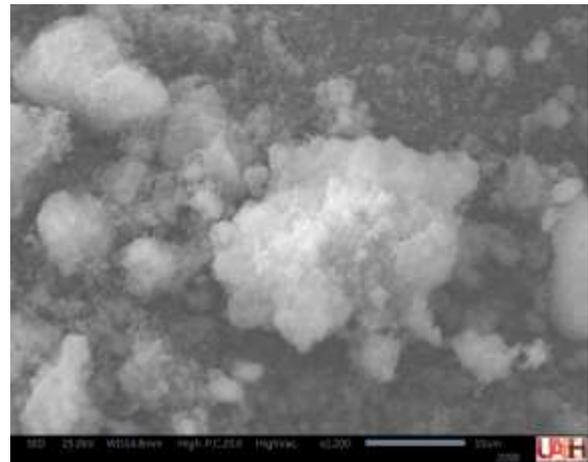


**Figura 3:** Micrografía con amplificación x430, se muestran los 515 cúmulos de cristalitas que fueron medidos y etiquetados.

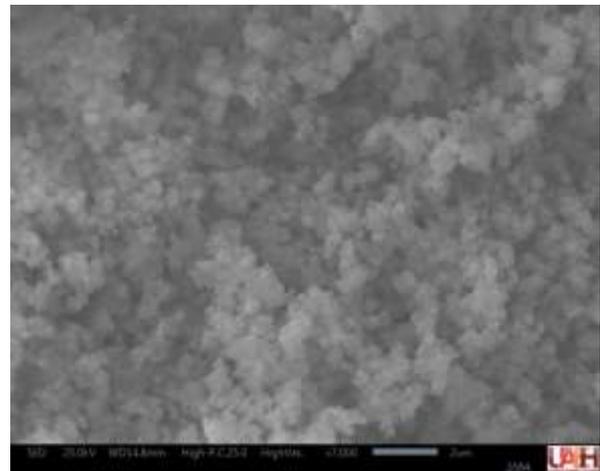


**Figura 4:** Distribución de tamaño de partícula, la mayor cantidad es menor a los 10  $\mu\text{m}$ .

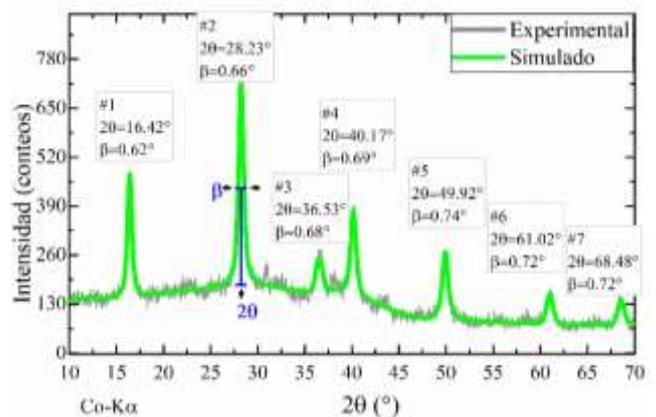
donde ( $\beta$ ) es la anchura del pico a la mitad de su altura en el ángulo ( $\theta$ ) y ( $\lambda$ ) es la longitud de onda de los rayos X. La constante de Scherrer,  $\kappa$ , se considera normalmente 0,91. Los picos más intensos del patrón experimental, tabla 1, se evaluaron de manera independiente para obtener el tamaño medio del cristallito:  $D = 14.7 \text{ nm}$ .



**Figura 5:** Micrografía realizada con electrones secundarios y amplificación x2200 que proporcionan una resolución de 10  $\mu\text{m}$  y ayudan a distinguir con mayor claridad que las partículas en la figura 2 están formadas por cristalitas agregados.



**Figura 6:** Micrografía con amplificación x7000, cristalitas con un tamaño mínimo de 0.151  $\mu\text{m}$ .

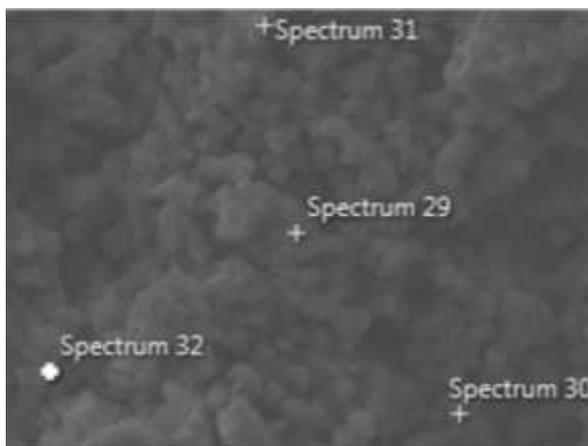


**Figura 7:** Patrón de difracción simulado en el patrón de difracción obtenido.

**Tabla 1:** Obtención de tamaño de cristalito, D, con la ecuación de Scherrer ( $\kappa=0.91$ ,  $\lambda=1.78910 \text{ \AA}$ ).

Pico	2θ (°)	d (Å)	Int. %	β (°)	D (nm)
1	16.42	**6.25	55.2	0.62	15.2
2	28.23	3.67	100	0.66	14.6
3	36.53	2.85	19.7	0.68	14.4
4	40.17	2.60	40.8	0.69	14.4
5	49.92	2.12	29.8	0.74	13.9
6	61.02	1.76	16.0	0.72	15.0
7	68.48	1.59	12.0	0.72	15.7

Para hallar la nomenclatura se utilizaron los datos de análisis semicuantitativo obtenidos por la técnica espectrometría de dispersión de energía de rayos X. Como en la identificación de fase la muestra corresponde a una sodalita, se considera que la celda unidad contiene 24 átomos de O. Por lo que se consideran las lecturas de la figura 8, para relacionar el porcentaje en masa de los elementos, con el número de moles y estos a su vez con el número de átomos, tabla 2. Por lo que, en promedio se tiene la nomenclatura  $Na_{4.93}[Al_{5.32}Si_{6.68}O_{24}]$ .



**Figura 8:** Puntos de lecturas tomados por la técnica de análisis elemental de espectrometría de dispersión de energía de rayos X, los cuales, se utilizaron para relacionar el porcentaje en masa de los elementos con el número de moles y, estos a su vez, con el número de átomos, para estimar su nomenclatura.

**Tabla 2:** Datos de espectrometría de dispersión de energía de rayos X y cálculos de número de átomos.

	Masa %	gr/mol	moles	No. átomos	Puntos de lectura
O	49.07	15.9994	3.07	24	29
Si	20.29	28.0855	0.72	6.83	29
Al	14.73	26.9815	0.55	5.17	29
Na	10.75	22.99	0.47	4.42	29
O	87.92	15.9994	5.50	24	30
Si	4.18	28.0855	0.15	5.85	30
Al	4.22	26.9815	0.16	6.15	30
Na	3.69	22.99	0.16	6.31	30
O	9.86	15.9994	0.62	24	31
Si	20.89	28.0855	0.74	7.03	31
Al	14.18	26.9815	0.53	4.97	31
Na	9.87	22.99	0.43	4.06	31
O	43.82	15.9994	2.74	24	32
Si	24.82	28.0855	0.88	7	32
Al	17.03	26.9815	0.63	5	32
Na	14.33	22.99	0.62	4.94	32

#### 4. Conclusiones

Con las condiciones establecidas en este trabajo para el método de fusión seguido de un proceso hidrotermal, se ha determinado con la caracterización realizada, que se adquiere una zeolita tipo sodalita con una nomenclatura calculada  $Na_{4.93}[Al_{5.32}Si_{6.68}O_{24}]$  con relación  $SiO_2/Al_2O_3 = 3.14$ . Por lo que, se muestra que la arena caolín tiene la misma efectividad que el caolín para emplearse como materia prima en dicho método de síntesis. Sin embargo, se sugieren pruebas con técnicas como TEM o AFM para poder corroborar con certeza el cálculo teórico del tamaño de los cristales. De igual manera, pruebas de capacidad de intercambio catiónico para determinar su calidad de intercambiador iónico.

#### Referencias

Ayele, L., Pérez-Pariente, J., Chebude, Y., & Díaz, I. (2016). Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin. *Applied Clay Science*.

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*.

Bustamante, G., Reyes Salazar, M., & Sánchez González, A. (2012). Inventario Físico de los Recursos Minerales de la Carta Etzatlán F13-D53. Servicio Geológico Mexicano. Obtenido de [https://mapserver.sgm.gob.mx/InformesTecnicos/InventariosMinerosWeb/T1412BUGJ0001\\_01.PDF](https://mapserver.sgm.gob.mx/InformesTecnicos/InventariosMinerosWeb/T1412BUGJ0001_01.PDF)

Dewi, R., Agusnar, H., Alfian, Z., & Tamrin. (2018). Characterization of technical kaolin using XRF, SEM, XRD, FTIR and its potentials as industrial raw materials. *J. Phys.: Conf. Ser.*

Dirección General de Desarrollo Minero. (2020). Perfil de mercado del Caolín. Secretaría de economía.

He, Y., Tang, S., Yin, S., & Li, S. (2021). Research progress on green synthesis of various high-purity zeolites from natural material-kaolin. *Journal of Cleaner Production*.

Kelepertsis, A., Economou, K., Skounakis, S., & Porfyrus, S. (1990). Mineral and chemical composition of kaolins from Milos Island, Greece-procedure of kaolinite enrichment. *Applied Clay Science*, 277-293.

Khaleque, A., Masruck Alam, M., Hoque, M., Mondal, S., Bin Haider, J., Xu, B., . . . Ali Moni, M. (2020). Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review. *Environmental Advances*.

Kubu, M., & Prech, J. (2015). Transformation of analcime into IMF structure during the synthesis of IMF zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 121-126.

Li, J., Zeng, X., Yang, X., Wang, C., & Luo, X. (2015). Synthesis of pure sodalite with wool ball morphology from alkali fusion kaolin. *Materials Letters*, 157-159.

Luo, J., Zhang, H., & Yang, J. (2016). Hydrothermal synthesis of sodalite on alkali-activated coal fly ash for removal of lead ions. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 605-6014.

Ma, H., Yao, Q., Fu, Y., Ma, C., & Dong, X. (2010). Synthesis of Zeolite of Type A from Bentonite by Alkali Fusion Activation Using  $Na_2CO_3$ . *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 454 - 458.

Ma, Y., Yan, C., Alshameri, A., Qiu, X., Zhou, C., & Li, D. (2013). Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin. *Advanced Powder Technology*.

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

Ojha, K., C. Pradhan, N., & Nath Samanta, A. (2004). Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bulletin of Materials Science*, 27, 555-564.

Ríos, C., Williams, C., & Castellanos, O. (2012). Cristalización de zeolitas Na-A y Na-X bajas en sílice a partir de la transformación de caolín y obsidiana por fusión alcalina. *Ingeniería y Competitividad*, 4(2), 125 - 137.

Shoppert, A., Loginova, I., Chaikin, L., & Rogozhnikov, D. (2017). Alkali Fusion-Leaching Method for Comprehensive Processing of Fly Ash. *International Conference with Elements of School for Young Scientists on Recycling and Utilization of Technogenic Formations, KnE Materials Science*, 89-96.

Song, Q., Shen, J., Yang, Y., Wang, J., Yang, Y., Sun, J., Liao, Z. (2020). Effect of temperature on the synthesis of sodalite by crystal transition process. *Microporous and Mesoporous Materials*.

- Top, S., & Vapur, H. (2020). Zeolite Synthesis by Alkali Fusion Method Using Two Different Fly Ashes Derived From Turkish Thermal Power Plants. *Madencilik*, 7-14.
- Wajima, T. (2017). Alkali Fusion Synthesis of Zeolitic Materials from Waste Dehydrated Cake Discharged from Recycling of Construction Waste Soil. *Natural Resources*, 8, 300-305.
- Wajima, T., & Ikegami, Y. (2009). Synthesis of crystalline zeolite-13X from waste porcelain using alkali fusion. *Ceramics International*, 35, 2983-2986.
- Wajima, T., Yoshizuka, K., Hirai, T., & Ikegami, Y. (2008). Synthesis of Zeolite X from Waste Sandstone Cake Using Alkali Fusion Method. *Materials Transactions*, 49(3), 612 - 618.
- Young, R., & Hewat, A. (1988). Verification of the Triclinic Crystal Structure of Kaolinite. *Clays and Clay Mineral*, 36(3), 225-232.