

SÍNTESIS DE ZEOLITA P UTILIZANDO JALES DE COBRE SYNTHESIS OF ZEOLITE P USING COPPER MINING TAILINGS

F. Espejel-Ayala^{1,2}, M. Solís-López², R. Schouwenaars³, R.M. Ramírez-Zamora^{2*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Industrial Querétaro, Sanfandila s/n, Pedro Escobedo, 76703, Querétaro, México.

²Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510. México, D.F. México.

³Departamento de Materiales y Manufactura, DIMEL, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad 3000, Coyoacán, 04510, México D.F.

Recibido 2 de Agosto de 2014; Aceptado 10 de Marzo de 2015

Resumen

Se desarrolló el proceso de síntesis de zeolita P utilizando como materia prima jal de cobre mediante dos etapas en el proceso de síntesis: fusión con NaOH y tratamiento hidrotermal. El jal fue tratado térmicamente a 900° C durante dos horas con NaOH en una relación 1:1.5 (g/g). Posteriormente, se llevó a cabo el tratamiento hidrotermal a 60° C con una relación sólido/líquido de 0.172 g/mL. Los tiempos de síntesis evaluados fueron de 2, 4, 8, 16, 24, 36, 48, 60, 66 y 72 h. De acuerdo al valor de su capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó que el tiempo óptimo fue de 36 horas. Se obtuvo un material zeolítico constituido por 93.77% de zeolita P y 3.85% de zeolita cancrinita con una CIC de 2.016 meq/g. El valor de la CIC es adecuado para remover metales presentes en agua y suelos. La utilización de jal de cobre para sintetizar zeolita representa una opción ambientalmente amigable para prevenir la generación de drenaje ácido de minería (DAM). Además, las zeolitas sintetizadas presentan un gran potencial para su uso en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados y amonio.

Palabras clave: zeolitas, intercambio iónico, jal de cobre, valorización de residuos, tratamiento hidrotermal.

Abstract

Synthesis of zeolite P using copper mine tailing as raw material was achieved by means of two steps in the process: fusion with NaOH and hydrothermal treatment. The copper mine tailing was calcined at 900° C during 2 hours in a 1:1.5 (w/w) ratio. Then, hydrothermal treatment was applied at 60° C in a 0.172 g/mL ratio. Several times of synthesis were evaluated, 2, 4, 8, 16, 24, 36, 48, 60, 66 and 72 hours. According to the Cationic Exchange Capacity (CEC), 36 hours of time was selected as optimal time. A zeolitic material with 93.77% of zeolite P and 3.85% of cancrinite was obtained with a CEC=2.016 meq/g. The CEC obtained is an excellent value to remove heavy metals presents in water and soils. The use of copper mine tailing to synthesize zeolites is a friendly environmental option to prevent the generation of Acid Mine Drainage (AMD). Moreover, the synthesized zeolites have great potential for use in the wastewater treatment to remove heavy metals and ammonium.

Keywords: zeolites, exchange ionic, copper mining tailing, valorization of wastes, hydrothermal treatment.

1 Introducción

El desarrollo de los procesos petroquímicos en el siglo pasado dio gran impulso a la creación de nuevos materiales catalizadores y de separación de gases como los tamices moleculares y las zeolitas. Los

dos grandes pioneros en la síntesis de zeolitas en la década de los 50 fueron Barrer en Inglaterra y Milton en Estados Unidos (Cundy y Cox, 2003). De ahí le sigue una larga lista de investigadores en síntesis de materiales micro y mesoporosos. No solo fue la innovación para idear nuevas estructuras

*A autora para la correspondencia. E-mail: : rramirezz@ingen.unam.mx

zeolíticas sino el aprovechamiento de materias primas que no se habían utilizado hasta esas fechas. Barrer, por ejemplo, incursionó en la síntesis de zeolitas utilizando arcillas de las cuales destaca el caolín y meta caolín mezclados con diversos hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos (Barrer, 1982). También se comenzaron a evaluar materiales como los denominados vidrios volcánicos con resultados favorables para sintetizar zeolitas tipo faujasita y sodalita, entre otras. Höller y Wirsching (1985) publicaron el primer trabajo que utilizó cenizas volantes, generadas en plantas carbo-eléctricas, para sintetizar zeolitas y, hasta la fecha, investigadores y tecnólogos de prácticamente todo el mundo han implementado el uso de este tipo de residuos para obtener materiales zeolíticos. En España, por ejemplo, se ha realizado el escalamiento a nivel piloto de un reactor de 10 m^3 para producir un material zeolítico de 40% de zeolita NaP1 (Querol y col. 2001).

No solo se han utilizado materiales como cenizas volantes y caolín sino que también se han aprovechado otros materiales que tienen como principal característica contener Si o Al, o ambos. Se ha recurrido al uso de sedimentos de ríos y lagos, otras zeolitas, lodos de potabilizadoras y lodos de plantas papeleras, entre otros residuos. La opción de utilizar residuos para la síntesis de zeolitas no solo tiene la ventaja de disminuir los costos asociados a la utilización de materias primas puras sino que también representa una forma para inmovilizar ciertos contaminantes presentes en estos materiales alternativos. Un grupo de investigadores de la República de Sudáfrica realizaron la síntesis de zeolitas empleando cenizas volantes que previamente fueron utilizadas para precipitar metales contenidos en el drenaje ácido de las minas (Somerset y col. 2004). Otro grupo de investigadores en Francia realizó en 1998 la síntesis de zeolitas con un residuo generado en la extracción de carbón (Gilbert y Mosset, 1998). Si bien se ha realizado la síntesis de zeolitas empleando residuos de la minería del carbón, no se han explotado residuos de la extracción primaria de otro tipo de minerales como es el caso del cobre. Estos residuos contienen un significativo contenido de Si y Al susceptibles de ser utilizados para la síntesis de zeolitas. En experimentos previos se determinó que tratamiento hidrotermal alcalino de los residuos de la minería del cobre no generó resultados favorables en la síntesis de zeolitas. Por lo tanto, se realizó la fusión alcalina con NaOH previo al tratamiento hidrotermal obteniéndose resultados alentadores. Molina y Poole (2004) demostraron la ventaja de aplicar la fusión

alcalina al obtener un material zeolítico con alta capacidad de intercambio catiónica. Ríos y col. (2009) también aplicaron el método de fusión en la síntesis de zeolita A utilizando caolinita con la finalidad de aumentar la cantidad de Si disponible en el material de inicio. Por todo lo anterior, el presente trabajo tiene como principal objetivo optimizar las condiciones de síntesis de zeolita P utilizando jal de cobre previamente activado mediante fusión alcalina con NaOH.

2 Metodología

2.1 Muestreo y caracterización del jal de cobre

La muestra de jal de cobre fue colectada en una presa de disposición de estos residuos de un complejo minero ubicado en el estado de Sonora, México. El distrito minero está conformado por minerales de Cu, Mo, Au, Ag y Zn, presentes como piritita y calcopiritita (Meza-Figueroa y col. 2009).

2.2 Seguimiento de formación de zeolita P

La muestra de jal fue colocada con NaOH a 900°C en una relación 1:1.5 (g/g) para lograr activar el Si y Al presentes. Posterior a esta etapa se implementó el proceso hidrotermal. El seguimiento de formación de zeolita P se realizó durante 72 h. Se tomaron muestra a las 2, 4, 8, 16, 24, 36, 48, y 72 h de reacción. Se consideraron estos muestreos de acuerdo a una etapa previa de la investigación y a otros trabajos de síntesis de zeolita P. La relación sólido/líquido fue de 0.172 g/mL y la temperatura de síntesis de 60°C . Una vez tomadas las muestras, estas fueron separadas mediante centrifugación y lavadas con agua a 80°C . Las muestras fueron secadas a 100°C durante una noche para su posterior caracterización. Esto último consistió en la determinación y cuantificación de las fases cristalinas mediante difracción de rayos X (DRX) y el Método de Rietveld (Rietveld, 1969). La información cristalográfica necesaria para el refinamiento de cada fase cristalina se obtuvo del software *FindIt versión 2005-1*. El refinamiento de los difractogramas se realizó mediante el software *Fullprof versión 2014*. A cada muestra se les determinó la capacidad de intercambio catiónica (CIC) siguiendo la metodología descrita por Molina y Poole (2004) en la cual 5 g del material zeolítico se colocó en contacto con 100 mL de una solución 1M de cloruro

de amonio bajo agitación por un periodo de 24 horas. En esta etapa se determinó el amonio removido con el método de Nessler. Posteriormente, el material zeolítico se lavó para eliminar restos de Cl^- y se colocó en contacto con una solución de cloruro de sodio 1 M. Posteriormente se determinó el amonio presente en el agua el cual correspondió al amonio intercambiado por el sodio de la zeolita. Este último valor se utilizó para calcular la CIC la cual se indicó en meq/g. Para el líquido obtenido de cada muestra, es decir, el licor madre obtenido después de la separación de las fases sólida de la líquida, se determinó el Si y Al disueltos mediante kits colorimétricos (Al, Spectroquant 1.14825.0001; Si, Spectroquant 1.00857.0001, Merck). El análisis de la morfología y el tamaño de las partículas de las zeolitas sintetizadas se realizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un microscopio Philips XL-30. Las muestras fueron cubiertas con oro para compensar la falta de conductividad eléctrica según la metodología descrita (Cao y col. 2008).

3 Resultados y discusión

El tiempo en el cual se alcanzó el mayor grado de formación de zeolita P se determinó mediante DRX el cual correspondió a 36 h de reacción. De acuerdo con (Katović y col. 1989) en la síntesis de zeolitas puede llevarse a cabo la co-existencia de dos o más tipos de zeolitas bajo las mismas condiciones de síntesis. En el presente estudio, además de la zeolita P, la zeolita cancrinita también fue identificada y cuantificada. Los mecanismos de formación de zeolitas se rigen por procesos cinéticos los cuales se relacionan con la competencia de las especies presentes en el medio de síntesis. Para las zeolitas en cuestión, se trata de unidades secundarias de formación diferentes. La zeolita P la conforman la unidad la estructura tipo Gismondina (Sanhueza y col. 2011), destacando los anillos de ocho miembros y, para el caso de la cancrinita, destacan los anillos de doce miembros. La zeolita P se logra sintetizar con valores iniciales de Si/Al desde 1.5 hasta 8 (Breck, 1974). El caso de la zeolita cancrinita parece ser más restrictivo ya que los estudios señalan un intervalo de la relación Si/Al

entre 1.5 y 2.5 (Qiu y Zheng, 2009; Park y col. 2000).

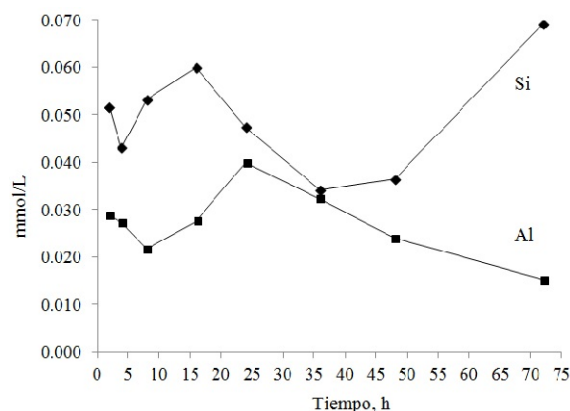


Fig. 1. Evolución de la concentración de Si y Al en el medio hidrotérmico.

La Figura 1 muestra los valores de Si y Al en el medio acuoso a lo largo del tiempo de síntesis.

La Tabla 1 muestra la relación Si/Al en el tratamiento hidrotérmico a lo largo de la síntesis. Al tiempo de 8 y 16 horas la relación Si/Al aumenta hasta valores de 2.1 como promedio y, a las 24 h decrece siendo este último tiempo en el cual la cantidad de la cancrinita es de 8.63 %. A partir de las 36 h la relación Si/Al disminuye hasta 1.2 en promedio observándose que la cantidad de cancrinita también decrece. En otras palabras, posiblemente una cantidad extra de Al en la síntesis inhibe la formación de cancrinita y favorece la total formación de zeolita P.

Algunos autores realizan el llamado envejecimiento del gel antes de someterlo a calentamiento. En el presente trabajo esto no se realizó aunque, se debe considerar un periodo de aproximadamente una hora antes de alcanzar la temperatura a la cual se realizó la síntesis hidrotérmica. En este periodo se lleva a cabo la liberación de Si y Al por parte de la fase sólida constituida por el producto de la fusión del jal con NaOH, silicato de sodio y aluminio, principalmente. De esta manera comienzan a formarse especies de Si y $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. El tipo de especies de Si formadas dependen de factores tales como el pH, temperatura, agitación y concentraciones de Si y Al, entre otros.

Tabla 1. Relación Si/Al disueltos en el sistema hidrotérmico.

Tiempo, h	2	4	8	16	24	36	48	72
Relación Si/Al	1.8	1.6	2.4	2.2	1.2	1.1	1.5	4.5

Por otro lado, para la cinética o velocidad de cristalización, se debe considerar la presencia de Fe que, si bien no detiene la cristalización de zeolitas, si disminuye la velocidad de este proceso (Latham y col. 1996). Además, algunos estudios demuestran que la presencia y concentración del llamado catión de compensación afecta el tipo de zeolita a cristalizar y la velocidad de cristalización. Debido a la abundancia en el medio de iones Na^+ , y la relación Si/Al inicial, se formó una zeolita de alto a mediano contenido de Al, como es la zeolita P (Breck, 1974). Con la modificación de la relación Si/Al hasta casi llegar a la unidad se lograría aumentar la probabilidad de haber sintetizado zeolita A o X. Sin embargo, en el presente trabajo se estudiaron las condiciones óptimas de síntesis de zeolita P sin la necesidad de agregar algún reactivo externo.

De acuerdo al estudio de Cundy y Cox (2005), el tiempo involucrado entre el cual comienza la reacción de formación de zeolitas y hasta cuando se observa el primer producto cristalino se denomina periodo de inducción. Para el caso de la síntesis de zeolitas con jal de cobre, este periodo comprende las primeras 24 horas. De acuerdo a estos autores, a su vez el periodo de inducción, se divide en las siguientes etapas:

$$\tau = t_r + t_n + t_g$$

Donde τ es el periodo de inducción, t_r es el tiempo de “relajación” que es el tiempo requerido para que el sistema alcance un mezclado completo de los reactivos. Para este estudio, el periodo de relajación se considera desde que el reactivo se adicionó al medio acuoso y comenzó la agitación. t_n es el tiempo de formación de núcleos estables de zeolitas. En esta etapa se forman los llamados oligómeros de Si constituidos con los grupos OH^- presentes en el medio. Por último, t_g es el tiempo en el cual se presenta el crecimiento de estos hasta un tamaño que la técnica de DRX puede detectar de aproximadamente 4×10^3 celdas unitarias (Jacobs y col. 1981). Para el caso de la zeolita P, cristalitas de 3883.53 nm^3 y, para la cancrinita, de 2977.50 nm^3 . A partir de las 24 horas de reacción los cristales de zeolita P fueron detectables. Este período correspondería al periodo de crecimiento de cristales, el cual continúa hasta llegar a predominar la zeolita P. Aproximadamente a las 36 horas de reacción comienza un descenso en la cantidad de dicha zeolita posiblemente debido a su disolución en el medio. Aunque no se observó la presencia de otra zeolita, posiblemente con un mayor tiempo de síntesis, se hubiera identificado otro tipo de zeolita como el

caso de la analcima (Querol y col., 2001).

Barnes y col. (1999) demostraron que la cancrinita es una fase estable cuando se inicia la síntesis con un material amorfo. Estos autores también demostraron la aparición, como fases intermedias, de zeolita A y sodalita y, la secuencia de formación, fue como sigue: material amorfo \rightarrow zeolita A \rightarrow sodalita \rightarrow cancrinita. La anterior secuencia de formación se obtuvo con una relación Si/Al cercana a la unidad. En el presente estudio, la relación Si/Al del jal fue de 3.14 (determinado por fluorescencia de Rayos X, resultados no mostrados). Con esta relación Si/Al inicial se observó que tanto para la zeolita P como para la cancrinita, la síntesis fue directa con las secuencias de formación: material amorfo \rightarrow zeolita P y, material amorfo \rightarrow cancrinita.

Hasta un tiempo de 16 horas no se aprecian señales de difracción correspondientes a la zeolita P. A partir de las 24 horas la señal de mayor intensidad ubicada en $28.1 2\theta$, que corresponde al plano cristalino (3 0 1) de la zeolita P, se incrementa significativamente como se aprecia en la Figura 2. Se observa un máximo de la intensidad de DRX de la zeolita P aproximadamente a las 36 h. También se observa el incremento de la intensidad de DRX de la cancrinita obteniéndose un máximo aproximadamente a las 24 h y este se mantiene hasta las 48 h.

La Tabla 2 presenta el tamaño de los cristales de la zeolita P sintetizada a partir del jal minero.

El tamaño de los cristales de la zeolita P alcanzó un máximo a las 36 h para posteriormente disminuir. Sin embargo, la CIC no se afectó de manera negativa por este hecho manteniéndose en promedio, para los tres últimos tiempos de síntesis, en 2.13 meq/g .

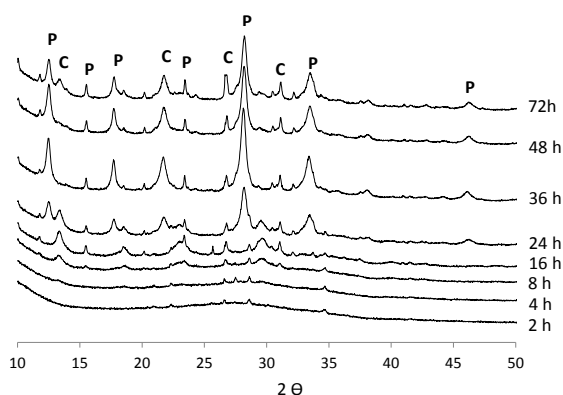


Fig. 2. Seguimiento de formación de zeolita P mediante DRX desde 2 hasta 72 horas de reacción hidrotérmal. P: zeolita P; C, cancrinita.

Tabla 2. Tamaño de cristales de zeolita P a diferentes tiempos de reacción.

Tiempo de síntesis, h	24	36	48	72
Tamaño, μm	1.477 \pm 0.119	2.442 \pm 0.157	2.225 \pm 0.170	1.177 \pm 0.050

Tabla 3. Concentración de zeolita P y cancrinita y su valor de CIC.

Tiempo	Zeolitas			CIC, meq/g
	Zeolita P, %	Cancrinita, %	Suma, %	
2	<l.d.	<l.d.	0	0.056
4	<l.d.	<l.d.	0	0.667
8	<l.d.	<l.d.	0	0.277
16	<l.d.	<l.d.	0	0.555
24	89.45	8.63	98.08	0.001
36	93.77	3.85	97.62	2.016
48	84.84	4.33	89.17	1.955
72	74.65	<l.d.	74.65	2.430

<l.d., menor al límite de detección.

Los cambios de intensidades observados en los patrones de DRX se deben principalmente a las concentraciones de zeolitas. Respecto a la zeolita P, la máxima concentración de ésta se observa a las 36 h; a partir de este tiempo comienza a disminuir su concentración debido a su disolución. En el caso de la cancrinita no se observa una variación significativa de la concentración en el intervalo de 24 a 48 h. La Tabla 3 muestra la cuantificación de zeolitas y la CIC de los materiales zeolíticos obtenidos.

Cuando se lleva a cabo la síntesis de zeolitas de alta pureza se puede correlacionar el valor de la CIC con la cantidad de zeolita formada. En el caso de la mezcla de zeolita P y cancrinita obtenida con jal de cobre no es directa esta proporcionalidad ya que estas zeolitas tienen diferentes sitios de intercambio iónico por lo que el grado de intercambio es también totalmente diferente. La Figura 3 muestra la evolución de la CIC de las zeolitas sintetizadas a diferentes tiempos. Se puede apreciar que la CIC antes de las 24 h de síntesis tiene un valor menor a 1.25 meq/g siendo significativo este valor y aumentó aún más a las 36 h de reacción.

La evolución de la formación de las zeolitas presenta un comportamiento similar aunque disminuye notablemente en la muestra tomada a las 48 y 72 horas. Lo anterior debido posiblemente a la disolución de las zeolitas presentes en estos tiempos de síntesis. Se esperaría que, debido a una disminución del tamaño de partícula de las zeolitas los sitios de intercambio son más accesibles por lo que, a pesar de la disminución de la cantidad de zeolitas formadas su CIC aumenta significativamente.

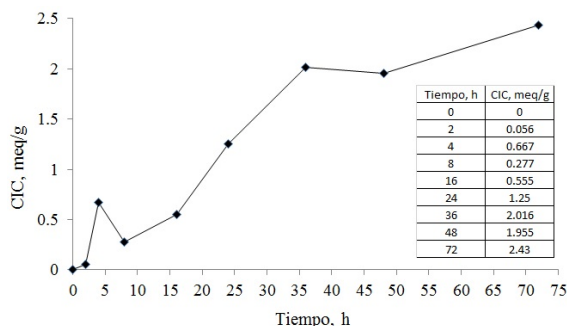


Fig. 3. Evolución de la CIC del producto zeolítico sintetizado con jal de cobre.

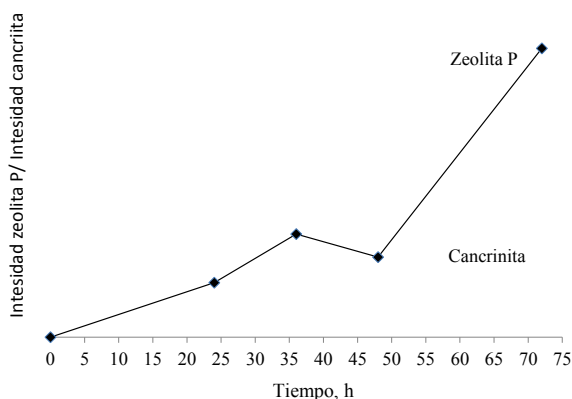


Fig. 4. Cociente Intensidad-DRX zeolita P/ Intensidad-DRX cancrinita a diferentes tiempos de síntesis.

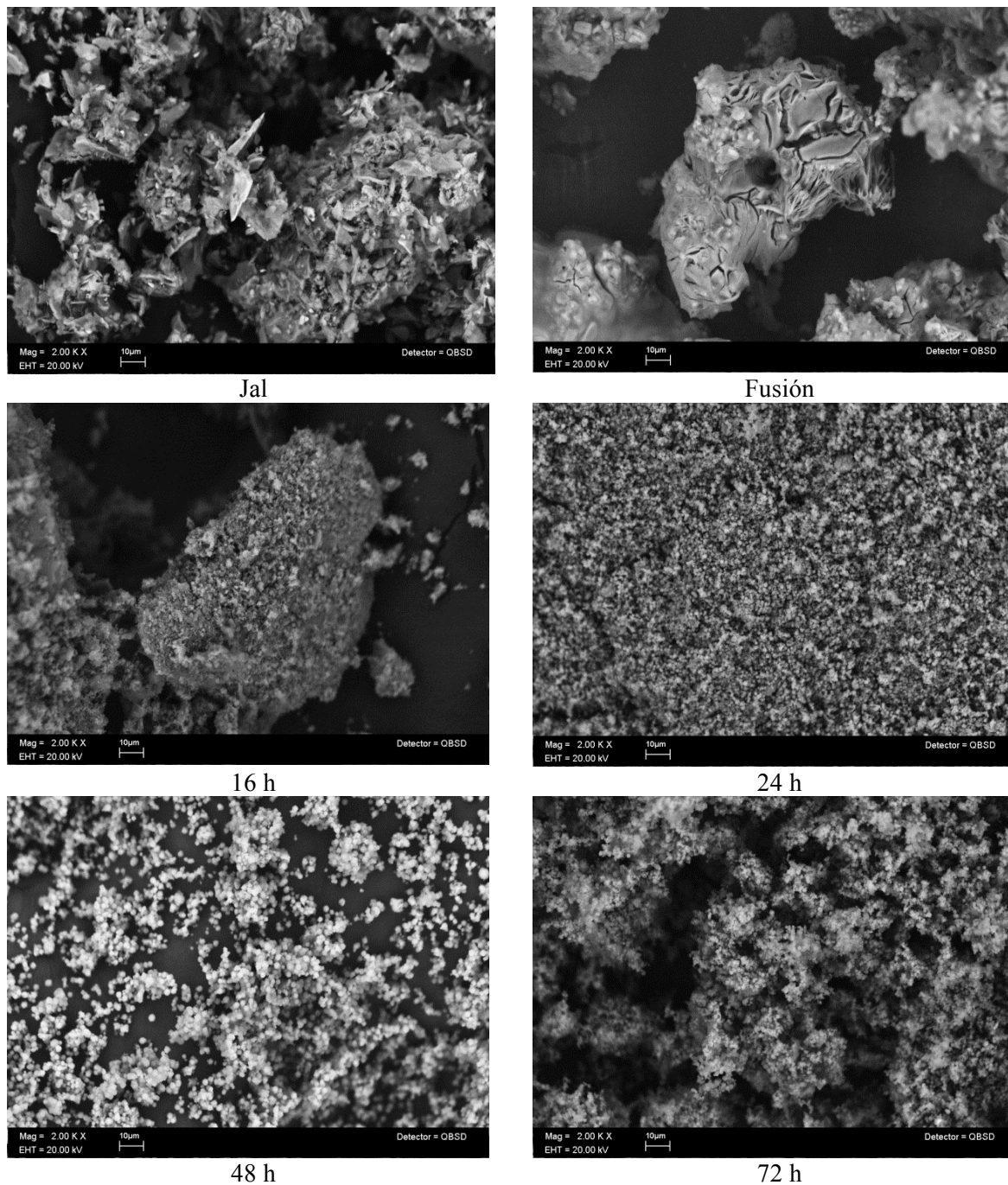


Fig. 5. Imágenes de MEB de los productos zeolíticos a diferentes tiempos de síntesis.

Además, otra explicación podría ser el hecho de que la velocidad de entrada de los iones intercambiables es mayor respecto a la velocidad de los iones dentro de la zeolita, es decir, se modifica el equilibrio favoreciéndose una mayor capacidad de intercambio

de la zeolita. Por otro lado, se calculó el cociente de intensidad de señales de DRX de la zeolita P entre la intensidad de señales de DRX de la cancrinita (Figura 4) a fin de correlacionar estos resultados con los valores obtenidos de la CIC. Lo anterior mostró

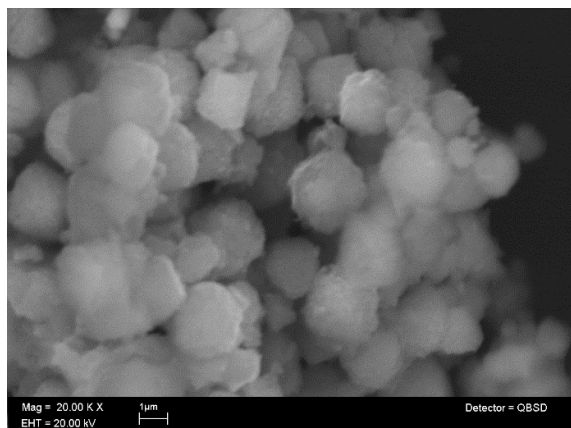


Fig. 6. Imagen de MEB de la zeolita P a 20,000X.

una correlación directamente proporcional entre el cociente zeolita P/cancrinita con la CIC.

A un tiempo de síntesis de 24 horas, el producto zeolítico presentó una CIC de 1.25 meq/g y fue hasta la muestra tomada a las 24 h cuando se observó un aumento significativo en la CIC. Esta muestra corresponde a la máxima cantidad de zeolita P cuantificada (Tabla 3). Por otro lado, se realizó el seguimiento de la concentración de Si y Al durante la síntesis.

En las primeras 24 h se observa un aumento de la concentración de Si y Al en el medio de síntesis. A partir de este tiempo, la concentración de ambos disminuyó y fue hasta las 48 h de síntesis cuando comenzó a aumentar de nuevo la concentración de Si disuelto. En el caso del Al disuelto, se observó una disminución de éste debido posiblemente a su reincorporación a la estructura de la zeolita. Se puede interpretar que el consumo de Al se mantuvo prácticamente constante hasta el tiempo de síntesis evaluado (72 h). Una mayor incorporación de Al en las zeolitas formadas correspondería a un mayor número de sitios de intercambio iónico. Es decir, un mayor consumo de Al del medio corresponde a un incremento de la CIC de la zeolita, como se observa en la Figura 3.

En la Figura 5 se presentan las imágenes de MEB de los productos zeolíticos a diferentes tiempos de síntesis.

En la imagen de MEB de la muestra de jal se observan partículas alargadas y aglomeradas que corresponden al material arcilloso y cuarzo identificados por DRX, principalmente. En la imagen tomada posterior al tratamiento de fusión se observa un cambio de la morfología de los minerales originales. En la imagen correspondiente a la muestra

a un tiempo de síntesis de 24 h se observan pequeñas partículas de forma esférica que, correlacionando lo identificado en DRX, corresponden a zeolita P. No obstante las variaciones en la CIC de las zeolitas y la concentración de Si y Al en el medio hidrotermal y por supuesto en las mismas zeolitas, no se observa un cambio de morfología de las partículas esféricas predominantemente de la zeolita P. En términos termodinámicos esto se debe a la baja temperatura de síntesis (Jafari y col., 2014). En la Figura 6 se muestra una imagen de MEB a 20,000X en la cual se observa la morfología descrita de la zeolita P.

Es importante señalar que la metodología presentada en este trabajo puede aplicarse a otro tipo de residuos generados en la industria de la minería y así ofrecer una alternativa industrial, en México y otros países, para disminuir la cantidad de zeolitas importadas y utilizadas en la formulación de detergentes, como es el caso de zeolita P. Por otro lado, la presencia de metales pesados en el producto zeolítico no se determinó pero se esperaría que estos metales quedaran encapsulados en la zeolita P de acuerdo al estudio de Somerset y col. (2004).

Conclusiones

Se realizó la optimización de los tiempos de síntesis de zeolita P utilizando jal de cobre. El tiempo de optimización seleccionado como óptimo se consideró a partir de los valores de CIC. A partir de esto, se observó que a 36 h de tiempos de síntesis se obtuvo la mayor cantidad de zeolita P formada. Este tiempo de síntesis fue considerado como óptimo debido a que, a tiempos mayores, los costos asociados a la síntesis de zeolita P aumentarían significativamente. Esta metodología es útil para valorar la utilización de otro tipo de residuos que contengan Si y Al en la síntesis de zeolitas.

Agradecimientos

F. Espejel Ayala agradece el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para cursar el doctorado en Ingeniería Química.

Referencias

- Barnes, M.C., Addai-Mensah, J., Gerson, A.R. (1999). The mechanism of the sodalite-to-cancrinite phase transformation in synthetic

- spent Bayer liquor. *Microporous and Mesoporous Materials* 31, 287-302.
- Barrer R. M. *Hydrothermal chemistry of zeolites*. Academic Press. USA. 1982. 360 pp.
- Breck, D. W., 1974. *Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry, and use*, John Wiley & Sons, New York, 771 p.
- Cao J-L., Liu X-W., Fu R., Tan Z-Y. (2008). Magnetic P zeolites: Synthesis, characterization and behavior in potassium extraction from seawater. *Separation and Purification Technology* 63, 92-100.
- Cundy C. S., Cox, P. A. (2003). The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest to the present time. *Chemical Review* 103, 663-701.
- Cundy C. S., Cox P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials* 82, 1-85.
- Gilbert, J. E., Mosset, A., (1998). Preparation of impurity-free zeolites from coal-mine schists. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* 35, 447-458.
- Höller, H., Wirsching, U. (1985). Zeolites formation from fly ash. *Fortschritte der Mineralogie* 63, 21-43.
- Jacobs, P.T., Derouane, E.G., Weitkamp, J. (1981). Evidence for X-Ray-amorphous zeolites. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 591-593. DOI: 10.1039/C39810000591.
- Jafari, M., Mohammadi, T., Kazemimoghadam, M. (2014). Synthesis and characterization of ultrafine sub-micron Na-LTA zeolite particles prepared via hydrothermal template-free method. *Ceramics International* 40, 12075-12080.
- Katović A., Subotic B., Smit I., Despotović L. A. (1989). Crystallization of tetragonal (B_8) and cubic (B_1) modifications of zeolite NaP from freshly prepared gel. Part 1. Mechanism of the crystallization. *Zeolites* 9, 45-53.
- Latham K., William C. D. Duke C. (1996). The synthesis of iron cancrinite using tetrahedral iron species. *Zeolites* 17, 513-516.
- Meza-Figueroa D., Maier R. M., de la O-Villanueva M., Gómez-Alvarez A., Moreno-Zazueta A., Rivera J., Campillo A., Grandlic Ch. J., Anaya R., Palafox-Reyes J. (2009). The impact of unconfined mine tailings in residential areas from a mining town in a semi-arid environment: Nacoari, Sonora, Mexico. *Chemosphere* 77, 140-147.
- Molina, A., Poole, C. (2004). A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. *Minerals Engineering* 17, 167-173.
- Park M., Choi C.L., Lim W.T., Kim M.C., Choi J. and Heo, N.H. (2000). Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: II. Characterization of zeolitic materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 37, 91-98
- Qiu W., Zheng Y. (2009). Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering Journal* 145, 483-488.
- Querol X., Umaña J.C., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A., Medinaceli A., Valero A., Domingo M.J., Garcia-Rojo E. (2001). Synthesis of zeolites from fly ashes at pilot plant scale. Examples of potential applications. *Fuel* 80, 857-865.
- Rietveld H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* 2, 65-71.
- Ríos, C.A., Williams, C.D., Fullen, M.A. (2009). Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Applied Clays Science* 42, 446-454.
- Sanhueza, V., Kelm, U., Alfaro, G. (2011). Síntesis de zeolita NaP-GIS con diferentes morfologías a partir de dos diatomitas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 10, 117-123.
- Somerset V. S., Petrik L. F., White R. A., Klink M. J., Key D. and Iwuoha E. (2004). The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites. *Talanta* 64, 109-114.