



Síntesis y caracterización de zeolitas ZSM-5 preparadas a partir de una arcilla caolinita activada con ácido

Ernesto Bastardo-González* y Mary C. Bellorín

Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Departamento de Química, Laboratorio de Química de Superficies, Avenida Universidad - Cerro Colorado, Cumaná-Venezuela.

(*) elbastardo@udo.edu.ve

Recibido: 25/05/2017

Revisado: 06/03/2018

Aceptado: 20/04/2018

Resumen

Se sintetizaron zeolitas ZSM-5 usando una caolinita natural tratada con ácido como fuente de silicio/aluminio a diferentes relaciones en masa ácido/arcilla y bromuro de tetrapropilamonio como agente director de síntesis. La actividad catalítica fue medida mediante la reacción de deshidratación de 1-dodecanol. Por DRX se observaron patrones de difracción con reflexiones agudas e intensas en el rango esperado para este tipo de materiales, sugiriendo una alta cristalinidad sin evidencia de la presencia de señales de la caolinita. Las zeolitas sintetizadas mostraron áreas específicas superiores a 300 m²/g e isothermas de adsorción del tipo I, característica de materiales microporosos. Por MEB se comprobó que los sólidos mostraban partículas con morfología en forma de cubos superiores a 10 µm y otras de menor tamaño de morfología irregular, mientras que por MET se apreció la presencia de estructura porosa en la región micro. Los catalizadores fueron altamente activos en la reacción de deshidratación del 1-dodecanol, siendo el material ZSM-5(0,40) el más activo con un porcentaje de 100% de conversión.

Palabras claves: síntesis de zeolitas; ZSM-5; caolinita; materiales mesoporosos

Abstract

Synthesis and characterization of zeolites ZSM-5 from acid-activated kaolinite clay. Zeolites ZSM-5 were synthesized using a acid treated natural kaolin as silicon/aluminum source at different acid/cay mass ratio and tetrapropylammonium bromide as synthesis director agent. The catalytic activity was measured by the dehydration reaction of 1-dodecanol. By XRD diffraction patterns with sharp and intense reflections in the expected range were observed, suggesting a high crystallinity without the evidence of kaolin signals. The synthesized zeolites showed specific areas higher than 300 m²/g and type I adsorption isotherms, characteristic of microporous materials. By SEM it was confirmed that the solids had particles with cubic morphology bigger than 10 µm and other smaller with irregular morphology, while by TEM it was appreciated the presence of a porous structure in the micro range. The catalysts were highly active for dehydration reaction of 1-dodecanol being the ZSM-5(0,40) material the most active one with a 100% conversion.

Keywords: Zeolite synthesis; ZSM-5; Kaolinite; Mesoporous materials

Introducción

La zeolita ZSM-5 es uno de los miembros de la familia pentasil. Este material fue sintetizado por primera vez por investigadores de la *Mobil Oil Corporation* en 1972 y fue la patente número 3702886 de la U. S. *Patent Office*. La construcción de la misma se hace a partir de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros. La asociación de estas unidades conduce a cadenas, las cuales al combinarse producen láminas características de las zeolitas pentasil. La combinación de las láminas conduce a la estructura tridimensional de las zeolitas. La estructura resultante es tridimensional de simetría ortorrómbica¹.

La zeolita ZSM-5 ha sido usada en un gran número de reacciones en Química Fina², craqueo catalítico³, reacciones de oxidación electrocatalítica⁴. Más recientemente, buscando nuevas vías de química sostenible en la industria energética para la producción de *biooils*, se ha utilizado esta zeolita

como catalizador en reacciones de pirólisis rápida de biomasa⁵⁻⁹. La síntesis de zeolitas comprende del uso (o no) de un agente director de síntesis y fuentes de silicio y aluminio bajo condiciones hidrotérmicas. Sin embargo, el uso de nuevas y menos costosas fuentes de silicio/aluminio ha atraído la atención de los investigadores, y el uso de arcillas y otros minerales ha sido una opción muy atractiva. La caolinita es una arcilla natural del tipo 1:1 o T:O, de estructura Al₂Si₂(OH)₄O₅·2H₂O, que tiene gran importancia en la industria de la cerámica, papel, textil e inclusive en la medicina. Su uso en la preparación de zeolitas NaA¹⁰⁻¹², modenita¹³, zeolita X¹⁴, e inclusive tamices moleculares mesoporosos del tipo aluminosilicato ha sido reportada¹⁵. Otros minerales, tales como diatomita¹⁶, illita¹⁷ y halloysita¹⁸ han sido también utilizados. En el presente trabajo se planteó preparar tamices moleculares microporosos ZSM-5 con diferentes relaciones en mol Si/Al, usando una caolinita proveniente de noroeste del país (estado Falcón) como fuente de silicio/aluminio, previamente tratada con

ácido a diferentes relaciones en masa ácido/arcilla, y evaluar sus propiedades de acidez y catalíticas.

Metodología

La síntesis de las diferentes zeolitas ZSM-5 reportadas consistió de varios pasos. La caolinita fue previamente calcinada a 500 °C por 3 horas, y debido a que es una zeolita con alto contenido de silicio (relación Si/Al igual a 15 y superior)¹⁹, la arcilla fue tratada con ácido para remover parte de su aluminio estructural.

Tratamiento ácido de la caolinita con relaciones en masa ácido/arcilla 0,20; 0,30 y 0,40.

50 gramos de la caolinita fueron agregados a un balón aforado que contenía 150 ml de agua destilada y la cantidad necesaria de ácido sulfúrico concentrado al 98 % para obtener la relación en masa ácido/arcilla requerida (0,20; 0,30 y 0,40, según el caso), y la suspensión se colocó en reflujo a 90 °C por 16 horas. El sólido se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada hasta la ausencia de iones SO_4^{2-} y se secó en una estufa a 50 °C por 24 horas.

Síntesis de los materiales zeolíticos ZSM-5

Obtenida las arcillas tratadas con ácido, se procedió a preparar dos soluciones:

Solución 1. Se agregaron 25 g de la arcilla activada con ácido en 100 ml de una solución al 20% m/m de NaOH bajo agitación magnética constante a 70 °C hasta completa homogeneidad. Se dejó que la solución se enfriara a temperatura ambiente, aun bajo agitación constante,

Solución 2. Se consiguió disolviendo 5,32 g del agente director de síntesis, bromuro de tetrapropilamonio $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Br}]$ en 60 ml de agua desionizada. Posteriormente, se agregó muy lentamente la solución 1 en la solución 2 bajo agitación magnética constante. Se ajustó el pH de la mezcla a aproximadamente 9,5 con la adición de ácido sulfúrico diluido al 10% m/m, y se agitó por 2 horas. El gel obtenido se llevó a un autoclave y se colocó en una estufa a 150 °C por 48 horas. El sólido se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada y se secó en una estufa a 80 °C durante toda una noche. Finalmente, se calcinó en una mufla a 550 °C durante 16 horas, para así obtener los materiales microporosos del tipo ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al. Los sólidos fueron denotados ZSM-5(X), donde X representa la relación en masa ácido/arcilla de la activación.

Intercambio catiónico del material ZSM-5 con amonio.

Para la activación de las zeolitas Na^+ -ZSM-5(X) preparadas se utilizó una solución de NH_4Cl de concentración 1,00 mol/l. Se mezclaron en un matraz de 250 ml 2 g de la zeolita con 100 ml de la solución anterior y se agitó mecánicamente por 16 horas. Luego, el sólido intercambiado se filtró al vacío, se lavó con agua destilada hasta ausencia de iones Cl^- y se secó en una estufa a 80 °C durante toda la noche. El material se

calcinó en una mufla a 500 °C por 3 horas para obtener los materiales H^+ -ZSM-5(X).

Caracterización físicoquímica

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos utilizando un difractómetro Phillips PW 710 con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ (1,5418 Å) y filtro de níquel, a una velocidad de paso de 0,02°/segundo en el rango 2-35°/2 θ y 5-40°/2 θ . La identificación de las diferentes fases fue realizada utilizando la librería JCPDS para polvos cristalinos. Las propiedades texturales fueron determinadas con un analizador automático Micromeritics ASAP 2010 a la temperatura del N_2 líquido. Las áreas específicas fueron calculadas por el método de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}), el volumen de poro (V_p) se determinó a una presión relativa de 0,99 y el diámetro promedio de poros (D_{BJH}) fue estimado por medio de la aplicación del método de Barrett-Joyner-Halenda en la isoterma de desorción. Para este análisis, las muestras fueron previamente desgasificadas a 150 °C por 4 h y una presión de 10^{-2} Torr. Para la obtención de las micrografías por microscopía electrónica de transmisión (MET) se empleó un microscopio electrónico marca Hitachi, modelo H-600 con un voltaje de aceleración de 100 kV. La morfología fue observada a través de un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Phillips XL-30 acoplado a un micro-analizador de rayos X (EDAX) a través del modo de emisión de energía dispersada

Determinación de acidez. Adsorción de ciclohexilamina

Las medidas de acidez de Brønsted de los sólidos estudiados fueron determinadas a través la exposición con ciclohexilamina líquida para posterior análisis termogravimétrico. Se tomaron aproximadamente 30 mg de cada muestra H^+ -ZSM-5(X) y fueron colocados en pequeños vidrios de reloj. Se impregnaron los sólidos, gota a gota, con suficiente ciclohexilamina hasta cubrirlos completamente a temperatura ambiente. Seguidamente fueron cubiertos para una mejor impregnación y se dejaron por 16 horas. Posteriormente, fueron calentados en una estufa a 150 °C por 4 horas para remover cualquier amina fisisorbida. La pérdida de masa entre 250 y 450 °C, la cual se atribuye a la combustión de la amina quimisorbida, fue determinada usando una balanza termogravimétrica marca Polymer Laboratories TGA 1500 a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, usando N_2 a un flujo de 25 cm^3/min para purgar la superficie de los sólidos. El número de sitios ácidos de Brønsted fueron medidos en la base de que cada molécula de la amina reacciona con un sitio ácido²⁰.

Actividad catalítica de los materiales intercambiados

Se mezclaron 4 ml de 1-dodecanol y 0,30 g de cada material H^+ -ZSM-5(X) en micro-reactores de 25 ml, los cuales fueron cerrados herméticamente y colocados en una estufa a 200 °C durante 4 horas. Posteriormente, se introdujeron en un baño de agua con hielo hasta enfriarlos. Se decantó el líquido libre de sólido, se secó con CaCl_2 anhidro y se analizó por espectroscopia infrarroja y cromatografía de gases.

Todos los reactivos utilizados para la parte experimental de este trabajo fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

Resultados

La figura 1 muestra el patrón de difracción de la caolinita usada como fuente de aluminio/silicio, en donde se pueden observar reflexiones características del material a $12,386^\circ$, $20,175^\circ$, $22,027^\circ$, $23,538^\circ$, $24,920^\circ$, $25,348^\circ$ y $27,414^\circ/2\theta$ en los planos (002), (110), (111), (022), (004), (112) y (023), respectivamente, correspondiente a la estructura monoclinica de la arcilla (JCPDS tarjeta #75-0938)²¹. El patrón de difracción muestra el alto grado de pureza del mineral, donde no se aprecian señales de otras fases asociadas como el cuarzo u otra arcilla como la ilita que suelen aparecer.

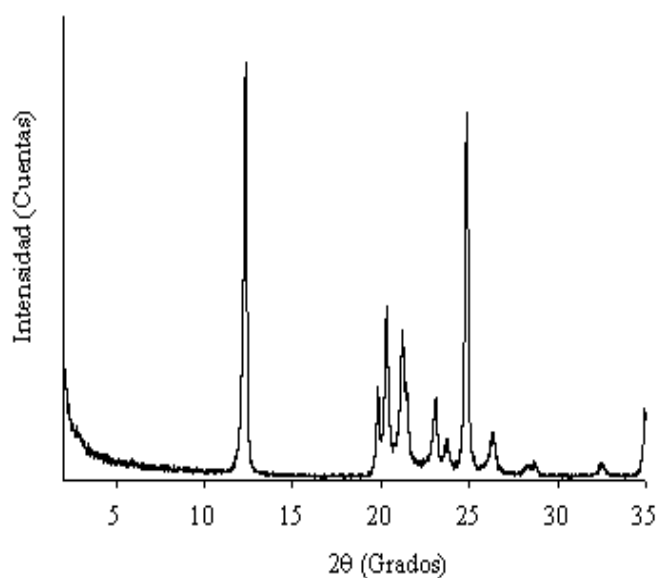


Fig. 1: Patrón de difracción de rayos X de la caolinita usada como fuente de silicio/aluminio.

Por otro lado, la figura 2 muestra los patrones de difracción de las zeolitas ZSM-5(X) preparadas. En la figura se pueden observar tres reflexiones características a $7,920^\circ$, $8,792^\circ$ y $9,075^\circ/2\theta$ en los planos (101), (200) y (111) y otras a $23,079^\circ$, $23,913^\circ$ y $24,377^\circ/2\theta$ en los planos (501), (303) y (313) correspondientes a la estructura ortorrómbica de la zeolita ZSM-5 (JCPDS tarjeta #85-1208)²¹. Esta caracterización permitió observar el alto grado de cristalinidad de los sólidos sintetizados, y que no existe evidencia de señales de la caolinita usada para la síntesis.

El área superficial, volumen y diámetro de poro de los materiales obtenidos fue estimada por la adsorción de N_2 a 77 K. El tipo de isoterma permitió clasificar a los materiales considerando la clasificación de Brunauer. La figura 3 muestra la isoterma de adsorción-desorción de la caolinita usada para la síntesis de los materiales zeolíticos.

Claramente se observa en la figura que la isoterma es del tipo II, característica de sólidos no porosos o macroporo-

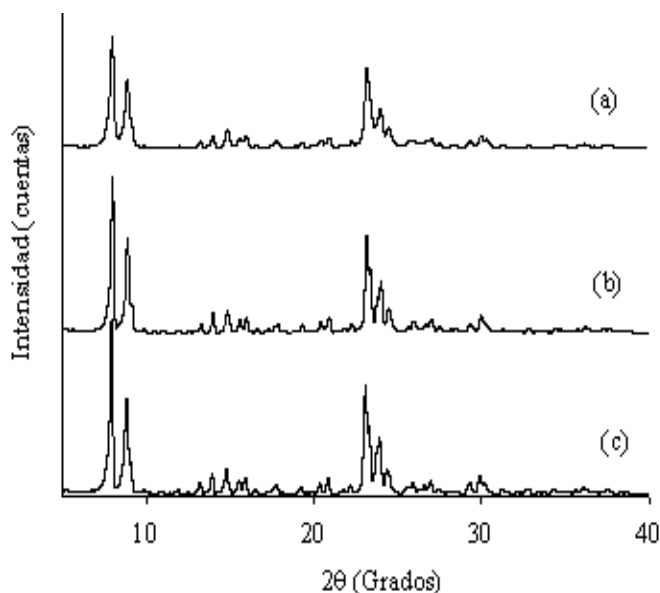


Fig. 2: Patrones de difracción de rayos X de las zeolitas sintetizadas: (a) ZSM-5(0,20), (b) ZSM-5(0,30) y (c) ZSM-5(0,40).

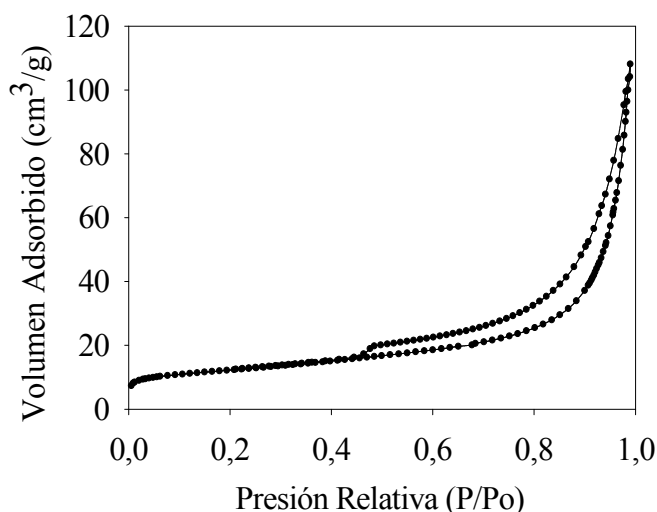


Fig. 3: Isooterma de adsorción-desorción de la arcilla caolinita.

sos, lo que concuerda con la naturaleza laminar de la arcilla. Por otro lado, la figura 4 muestra las isotermas de los materiales ZSM-5(X). Se observa que en todos los casos éstas son del tipo I, características de materiales microporosos con un llenado de poros a presiones relativas $P/P_o < 0,20$, correspondiente a la formación de una monocapa en los poros. La tabla 1 resume las propiedades de textura de los sólidos preparados y de la caolinita de partida. Se observa que la caolinita, como era esperado, presenta un área superficial muy baja, producto de la naturaleza laminar del mineral. Por otro lado, los materiales zeolíticos muestran áreas superficiales superiores a $300 \text{ m}^2/\text{g}$, lo cual es característico de estos materiales microporosos.

También, se puede notar que el área específica de dichos materiales aumenta directamente con la intensidad del tratamiento ácido sobre la arcilla de partida, e inversamente

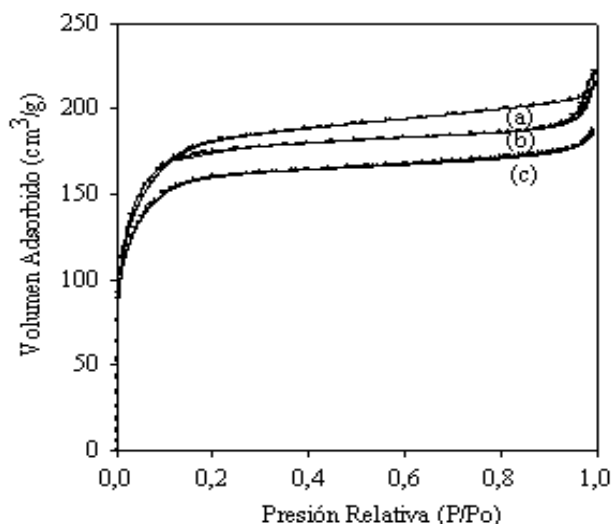


Fig. 4: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales (a) ZSM-5(0,20), (b) ZSM-5(0,30) y (c) ZSM-5(0,40).

Tabla 1: Valores de las propiedades de textura de los sólidos ZSM-5(X) sintetizados.

Material	S_{BET} (m^2/g)	D_{BJH} (nm)	V_p (cm^3/g)
Caolinita	45	18,5	0,14
ZSM-5(0,20)	323	0,55	0,32
ZSM-5 (0,30)	356	0,61	0,26
ZSM-5 (0,40)	373	0,68	0,14

S_{BET} = área específica determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller; V_p = volumen de poro determinado a una presión relativa de 0,99; D_{BJH} = diámetro promedio de poros determinada por el método de Barrett-Joyner-Halenda.

proporcional con el porcentaje de aluminio incorporado, debido a que hay un aumento de masa por unidad de área de los materiales por la mayor presencia del aluminio, y a una posible distorsión en la estructura porosa, producto de la diferencia entre las longitudes de enlace Al-O (1,72 Å) y Si-O (1,65 Å). Es posible que la alta cristalinidad observada en los materiales con relaciones Si/Al más altas, como se evidenció por el análisis de difracción de rayos X, sea otro factor que ocasione este resultado.

La figura 5 muestra las micrografías electrónicas de barrido de los catalizadores sintetizados. Se aprecia que los sólidos ZSM-5(0,20) y ZSM-5(0,30) presentan morfología en forma de cubos con tamaños superiores a varias decenas de micras. En el caso del material ZSM-5(0,40) presenta, en general, partículas de menor tamaño, lo que puede sugerir que a medida que el tratamiento ácido sobre la arcilla es más intenso origina materiales zeolíticos con partículas más pequeñas.

La tabla 2 contiene los porcentajes en masa de los distintos sólidos preparados, y las respectivas relaciones en mol Si/Al para cada uno de los catalizadores.

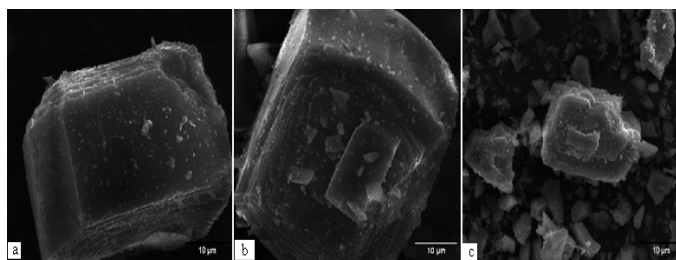


Fig. 5: Micrografías electrónicas de barrido de los materiales: (a) ZSM-5(0,20), (b) ZSM-5(0,30) y (c) ZSM-5(0,40).

Tabla 2: Porcentajes de los diferentes elementos componentes de los sólidos ZSM-5(X) y las relaciones en mol Si/Al.

Muestra	% Si	% Al	% O	% Na	Si/Al
ZSM-5(0,20)	34,96	1,89	61,13	2,02	17,86
ZSM-5 (0,30)	34,90	1,23	61,76	2,11	27,35
ZSM-5(0,40)	33,98	0,89	62,91	2,22	36,83

Las zeolitas ZSM-5 se caracterizan por tener una estructura microporosa bien definida, con distribución de tamaño de poros uniforme. Las imágenes de MET de los materiales ZSM-5(X) sintetizados se muestran en la figura 6. En la micrografía, a pesar de la baja resolución del microscopio utilizado, se pueden apreciar zonas claras que corresponderían a la porosidad formada en la estructura de los sólidos, y que comprueba la formación de la estructura zeolítica, a diferencia de la caolinita usada que posee una naturaleza laminar, no porosa. En algunos casos se observan espacios abiertos entre aglomerados de partículas que generan una porosidad no estructural.

Los espectros FTIR de las pruebas catalíticas comprobaron la efectiva deshidratación del alcohol en los materiales zeolíticos preparados. En la figura 7 se observa el espectro FTIR de la prueba catalítica usando el sólido H^+ -ZSM-5(0,20) como espectro representativo. Se muestran tres bandas específicas, una banda a aproximadamente 1645 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace C=C, otra a 3080 cm^{-1} debido al estiramiento C-H de carbonos con hibridación sp^2 y otra a 990 cm^{-1} atribuida a la flexión fuera del plano C=C-H, y que estuvieron ausente en el espectro del alcohol de partida. No se aprecia alguna banda a 1120 cm^{-1} del estiramiento C-O de los dialquil éteres (R-O-R) como un posible producto secundario, lo que indica la selectividad de los catalizadores hacia la reacción de deshidratación.

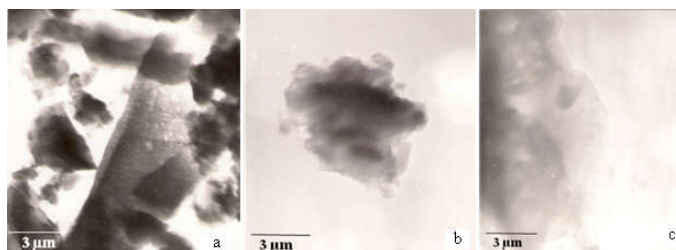


Fig. 6: Micrografías electrónicas de transmisión de los materiales (a) ZSM-5(0,20), (b) ZSM-5(0,30) y (c) ZSM-5(0,40).

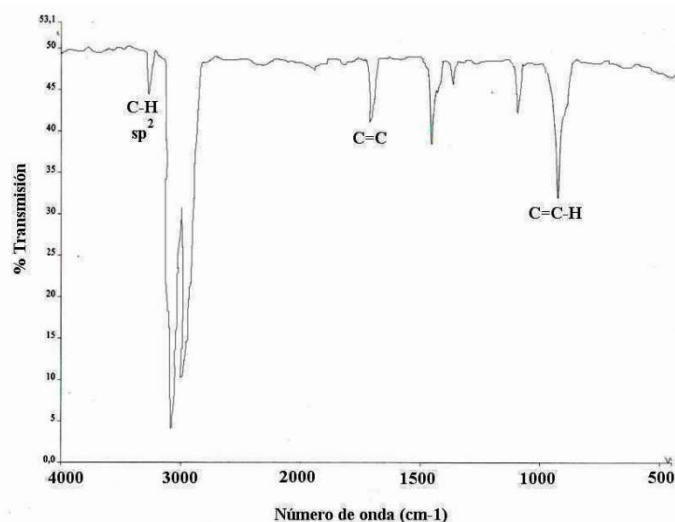


Fig. 7: Espectro FTIR de la deshidratación del 1-dodecanol usando el catalizador ZSM-5(0,20)

La tabla 3 contiene la concentración de sitios ácidos de Brønsted de los catalizadores, así como su actividad en la deshidratación del 1-dodecanol. Se debe recordar que se estimó la acidez de los materiales determinando termogravimétricamente la pérdida de masa entre 250 y 450 °C, debido a la combustión de la amina quimisorbida, y la presunción de que cada molécula de la base reacciona con un sitio ácido.

Tabla 3: Acidez de Brønsted y porcentajes de conversión en la reacción de deshidratación del 1-dodecanol empleando las zeolitas ZSM-5(X).

Muestra	Acidez de Brønsted (mmH ⁺ /g)	% de conversión
ZSM-5(0,20)	0,89	91,57
ZSM-5(0,30)	1,00	95,38
ZSM-5(0,40)	1,25	100

En la tabla anterior se puede apreciar que los materiales presentaron una alta concentración de sitios ácidos de Brønsted, y que existe una relación directa entre la intensidad de la activación ácida sobre la arcilla de partida con la acidez de los sólidos obtenidos. Cabe señalar, que a pesar de que la ciclohexilamina es una base relativamente débil ($pK_a = 3,30$) reacciona tanto con sitios ácidos fuertes, medios e inclusive con grupos silanol con cierta acidez. Es posible que a pesar que el material ZSM-5(0,40) tiene una relación en mol Si/Al mayor que sus análogos materiales, éste tenga sitios activos más accesible y disponibles para la quimisorción de la base, o que contenga más aluminio tetracoordinado en la estructura, la cual es la especie que genera los sitios ácidos. Este hecho es reforzado cuando se observan los porcentajes de conversión de los sólidos. Todos los valores son superiores al 90 %, pero el catalizador ZSM-5(0,40) mostró un 100 % de conversión, indicando que es el sólido catalíticamente más activo, evidenciando la clara relación entre la acidez de

superficie y la actividad catalítica. La deshidratación del 1-dodecanol no se vio afectada por ser un alcohol primario, que genera un carbocatión inestable, y a la longitud de la cadena hidrocarbonada, puesto que todos los sólidos mostraron ser catalizadores altamente eficientes y selectivos. Además, por CG se comprobó que el único producto obtenido fue el 1-dodeceno, comprobando la selectividad de los sólidos, observada previamente por los análisis por FTIR de las pruebas catalíticas.

Conclusiones

Se prepararon zeolitas ZSM-5 a partir de una caolinita natural tratada con ácido a diferentes relaciones en masa ácido/arcilla. Los sólidos obtenidos mostraron la estructura características de estos materiales zeolíticos, con altas áreas específicas e isothermas de adsorción del tipo I. La intensidad del tratamiento ácido sobre la arcilla de partida tuvo clara influencia en la acidez de Brønsted y la actividad catalítica de los sólidos preparados, siendo el catalizador ZSM-5(0,40) el más activo para la reacción usada y presentó adicionalmente la mayor acidez.

Agradecimientos

EBG agradece el financiamiento económico del FONACIT a través del Proyecto 2011001359.

Referencias

- P Wright. Microporous Framework Solids. Pags. 25-31. R.S.C. Materials Monographs, Cambridge, Inglaterra (2008).
- K Miyake, Y Hirota, K Ono, Y Uchida, N Nishiyama. Selective production of benzene, toluene and p-xylene (BTpX) from varios C₁₋₃ feedstocks over ZSM-5/silicate-1 core-shell zeolite catalyst. **Chemistry Select**, **1(5)**, 967-969 (2016).
- N Rahimi, R Karimzadeh. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. **Applied Catalysis A: General**, **398(1-2)**, 1-17 (2011).
- M Abrishamkar, A. Izadi. Nano-ZSM-5 zeolite: Synthesis and application to electrocatalytic oxidation of ethanol. **Microporous and Mesoporous Materials**, **180(1)**, 56-60 (2013).
- TR Carlson, J Jae, YC Lin, GA Tompsett, GW Huber. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reaction. **Journal of Catalysis**, **270(1)**, 110-124 (2010).
- YT Cheng, J Jae, J Shi, W Fan, GW Huber. Production of renewable aromatic compounds by catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass with bifunctional Ga/ZSM-5 catalysts. **Angewandte Chemie**, **124(6)**, 1416-1419 (2012).
- AJ Foster, J Jae, YT Cheng, GW Huber, RF Lobo. Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic pyrolysis of biomass over ZSM-5. **Applied Catalysis A: General**, **423-424**, 154-161 (2012).

8. YT Cheng, Z Wang, CJ Gilbert, W Fan, GW Huber. Production of p-xylene from biomass by catalytic fast pyrolysis using ZSM-5 catalysts with reduced pore openings. **Angewandte Chemie**, **51(44)**, 11097-11100 (2012).
9. S Du, DP Gamliel, JA Valla, GM Bollas. The effect of ZSM-5 catalysts support in catalytic pyrolysis biomass and compounds abundant in pyrolysis bio-oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, **12**, 7-12 (2016).
10. M Alkan, C Hopa, Z Yilmaz, H Güler. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**, **86(1-3)**, 176-184 (2005).
11. A Gualtieri, P Norby, G Artioli, J Hanson. Kinetics of formation of zeolite Na-A [LTA] from natural kaolinites. **Physics and Chemistry of Minerals**, **24(3)**, 191-199 (1997).
12. E Costa, A De Lucas, MA Uguina, JC Ruiz. Synthesis of 4A zeolite from calcined kaolins for use in detergents. **Industrial and Engineering Chemistry. Research**, **27(7)**, 1291-1296 (1988).
13. ML Mignoni, DI Petkowicz, NRC Fernandes Machado, SBC Pergher. Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source. **Applied Clay Science**, **41(1-2)**, 99-104 (2008).
14. I Caballero, FG Colina, J Costa. Synthesis of X-type zeolite from dealuminated kaolin by reaction with sulfuric acid at high temperature. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, **46(4)**, 1029-1038 (2007).
15. CD Madhusoodana, Y Kameshima, A Nakajima, K Okada, T Kogure, JD MacKenzie. Synthesis of high surface area Al-containing mesoporous silica from calcined and acid leached kaolinites as the precursors. **Journal of Colloid and Interface Science**. **297**, 724-731 (2006).
16. A. Chaisena, K Rangsrivatananon. Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite. **Materials Letters**, **59(12)**, 1474-1479 (2005).
17. M Mezni, A Hamzaoui, N Hamdi, E Srasra. Synthesis of zeolites from the low-grade tunisian natural illite by two different methods. **Applied Clay Science**, **52(3)**, 209-218 (2011).
18. AF Gualtieri. Synthesis of sodium zeolites from a natural halloysite. **Physical and Chemistry of Minerals**, **28(10)**, 719-728 (2001).
19. G Gianneto. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. Pags. 31-35. Editorial Innovación Tecnológica Segunda Edición, Caracas-Venezuela (2000).
20. C Breen. Thermogravimetric study of the desorption of cyclohexylamine and pyridine from an acid-treated Wyoming bentonite. **Clay Minerals**, **26**, 473-486 (1991).
21. JCPDS International Center for Diffraction Data. Power Diffraction File (PDF) (1999). PCPDFWIN v.2.02. Newtown Square, PA, USA. 19073.