



STUDY OF THE HYDROTHERMAL MODIFICATION OF AN IGNIMBRITIC MINERAL TO OBTAIN SYNTHETIC ZEOLITE OF HIGH CAPACITY OF CATIONIC EXCHANGE

ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN HIDROTHERMAL DE UN MINERAL IGNIMBRÍTICO PARA OBTENER ZEOLITA SINTÉTICA DE ALTA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNICO

Received 08 17 2019
Accepted 10 03 2019
Published 10 30 2019

Vol. 36, No.4, pp. 173-180, Sep./Oct.2019
Revista Boliviana de Química

36(4), 173-180, Sep./Oct. 2019
Bolivian Journal of Chemistry
DOI: 10.34098/2078-3949.36.4.3



Full original article

Peer-reviewed

Paul K. Huanca Z.^{1,*}, Lenni T. Corrales F.², Betty Paredes³, Jonathan J. Almirón B.⁴
Derlis P. Gonzales S.⁵

¹Escuela Profesional de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Independencia s/n-Pab. Ing. Materiales, phone +5154200037, Arequipa, Perú, materiales@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingmateriales/>

²Escuela de Posgrado de la Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNSA, Calle San Agustín 108-Cercado Arequipa phone +5154229864, Arequipa, Perú, posgrado_imformes@unsa.edu.pe, <http://posgrado.unsa.edu.pe/ingmetalurgica/>

³Escuela Profesional de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Formales FCNF, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Venezuela s/n, phone +5154404197, Arequipa, Perú, quimica@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/quimica/>

⁴Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Independencia s/n-Pab. Antonio Raimondi-4to piso, Área de Ingenierías, phone +5154201723, Arequipa, Perú, ambiental@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingambiental/>

⁵Escuela Profesional de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNSA, Av. Independencia s/n-Pab. Ing. Materiales, phone +5154200037, Arequipa, Perú, materiales@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingmateriales/>

Keywords: *Synthetic zeolite, NaP1, Ignimbrite.*

Palabras clave: *Zeolita sintética, NaP1, Ignimbrita.*



ABSTRACT

This research led to the establishment of a methodology for the morphological characterization of an ignimbritic mineral. The material was collected in the area of Uchumayo, Peru. The samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The synthetic zeolite type NaP1 was obtained by hydrothermal activation in an alkaline medium of NaOH from ignimbrite. The morphology of the mineral was determined before and after the activation process. In addition, the cation exchange capacity of the material by method 9081 (cation exchange capacity of residues) was determined by atomic absorption spectroscopy. It is concluded that from the ignimbrite mineral, synthetic zeolite type NaP1 was obtained. On the other hand, a high cation exchange capacity was manifested, thus defining an important alternative for the region in the remediation and mitigation of heavy metal pollution in industrial effluents through ion exchange processes.

*Corresponding author: phuanca@unsa.edu.pe

RESUMEN

Esta investigación condujo al establecimiento de una metodología para la caracterización morfológica de un mineral ignimbítico. El material fue recolectado en el área de Uchumayo, Perú. Las muestras se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM). La zeolita sintética tipo NaP1 se obtuvo por activación hidrotermal en un medio alcalino de NaOH a partir de ignimbrita. La morfología del mineral se determinó antes y después del proceso de activación. Además, la capacidad de intercambio catiónico del material por el método 9081 (capacidad de intercambio catiónico de residuos) se determinó mediante espectroscopia de absorción atómica. Se concluye que a partir del mineral de ignimbrita se obtuvo zeolita sintética tipo NaP1. Por otro lado, se manifestó una alta capacidad de intercambio catiónico definiendo así una alternativa importante para la región en la remediación y mitigación de la contaminación por metales pesados en efluentes industriales a través de procesos de intercambio iónico.

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas, tanto naturales como sintéticas, han sido, son y serán usadas en la remediación y mitigación de aguas de desecho o servidas. Por intercambio iónico propio de los materiales zeolíticos los iones indeseados de las aguas bajo impacto ecológico pueden ser eliminados del medio acuoso. Los iones capturados se seleccionan en el orden: Cs⁺, Rb⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Na⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Co³⁺ [1-3]. Cuando el empleo contempla zeolitas sódicas el orden de selectividad es: Pb²⁺ > NH₄⁺, Ba²⁺ > Cu²⁺, Zn²⁺ > Cd²⁺ > Co²⁺. [4,5]. Las zeolitas sintéticas son agregadas a productos tales como detergentes, adsorbentes y catalizadores otorgándoles una plusvalía [6,7].

El proceso de síntesis de zeolitas se hace posible en medio acuoso y aplicando calor. La cristalización del material zeolítico se obtiene utilizando un agente director de estructura o ADE, agua, fuente de silicio (Silicio coloidal, alcóxidos de silicio o dióxido de silicio) y un agente mineralizante de silicio (OH⁻, F⁻). Los cationes Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺ o NR₄⁺ son empleados como ADE. El rango de temperatura empleado en la síntesis es de 90 a 190°C. El interior poroso de la zeolita sintética es ocupado por el ADE orgánico y estabiliza la estructura. El material orgánico es *a posteriori* eliminado por extracción o combustión liberando el sistema microporoso. En el transcurso de la síntesis se dá un ensamble de materiales inorgánicos y orgánicos por atracciones de Van der Waals. La obtención de un producto sintético amorfo o cristalino dependerá de las condiciones y materiales apropiados. [8].

Los materiales de naturaleza volcánica como la ignimbrita, son microporosos y están compuestos de aluminosilicatos, sus estructuras son cavidades donde se ubican sustancias iónicas o moléculas de agua las mismas que pueden sufrir intercambio iónico o deshidratación. Los adsorbentes sintéticos, obtenidos a partir de estos precursores, presentan diversas características en función de sus aplicaciones. Gran número de investigaciones se han enfocado en la capacidad de intercambio iónico (CIC); ésta, está en función del contenido de aluminio de la red mineral, así como de la composición del material [9,10]. En general, la CIC está en relación inversa con el contenido de SiO₂/Al₂O₃ [11-13]. Zeolitas con CIC > 120 meq/100g manifiestan buen intercambio iónico, otras arcillas que no superan 30 a 50 meq/100g carecen de un intercambio iónico notable [14,15].

El grado de ocupación de sitios catiónicos en las zeolitas naturales varía de 70 a 98%, esto incide en la cinética del proceso de intercambio iónico. Los sitios catiónicos son primordialmente ocupados por iones en función de su radio, y pueden ocupar también los sitios de las moléculas de agua. [16]. La capacidad de intercambio (CIC) de una determinada masa de zeolita es la cantidad de equivalentes de un catión retenido por intercambio iónico, mientras



que el número de equivalentes intercambiables por masa en una celda unitaria es la capacidad teórica de intercambio iónico máximo. La capacidad teórica de intercambio no siempre es alcanzada y se halla limitada por la presencia de lugares de intercambio de difícil acceso. Las zeolitas naturales presentan una gran ventaja respecto de las sintéticas debido a su abundancia y precio; también son más convenientes debido a su mejor acondicionamiento para el intercambio además de una excelente estabilidad a los procesos químicos y térmicos, propiedades estas últimas, que permiten su reactivación termal y re-utilización en varios ciclos. Por estos motivos las zeolitas naturales son preferidas sobre las sintéticas cuando su utilización es requerida en el tratamiento de aguas contaminadas. [17,18].

La variación en la composición de las soluciones y/o la variación de las condiciones de manipulación (que contempla factores cinéticos) permiten la obtención de zeolitas de diferente estructura o la misma zeolita con diferentes composiciones [19]. Las propiedades físicas de un mineral dependen directamente de su composición química y del arreglo geométrico de los diferentes átomos que lo constituyen, así como de la naturaleza de las fuerzas eléctricas atractivas entre ellos [20]. La determinación de estructura de zeolitas tipo heulandita y clinoptilolita demuestra que se trata de tetraedros de (Si, Al) O₄ unidos en capas de 0.9 nm de espesor mediante átomos de oxígeno [21].

En esta investigación se reporta el proceso de síntesis de una zeolita sódica tipo NaP1, utilizando como material precursor un mineral de ignimbrita conocido como *sillar* en la zona de Uchumayo (Arequipa), el cual fue sometido a caracterización morfológica antes y después del proceso de síntesis hidrotermal. Luego de la obtención, se determinó la capacidad de intercambio catiónico (CIC) del material zeolítico, resultando en un aumento de la misma para todos los ensayos realizados.

EXPERIMENTAL

Los ensayos se realizaron en el Centro de Microscopía Electrónica del Laboratorio de calidad de la Universidad Católica de Santa María, los laboratorios de las facultades de Ingeniería de Procesos y Ciencias Naturales y Formales de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa-Perú.

Caracterización morfológica inicial y final

El mineral zeolítico fue caracterizado antes y después del proceso de activación, a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio Zeiss MA LS 10, equipado con microanalizador EDAX (Detector de energía dispersiva de rayos x). La obtención de imágenes fue posible utilizando el detector de electrones secundarios, y recubriendo la muestra con una capa de oro a fin de hacerla conductora.

El microscopio SEM Zeiss MA LS 10 tiene las siguientes características: en cuanto a resolución de la imagen: 1,9 nm, 2 nm, 3 nm a 30 kV SE con HD, LaB₆, W 3 nm, 3.49 nm a 30 kV SE VP modo HD, W 10 nm, 15 nm a 30 kV 1 nA con HDLaB₆, 5 nm, 10 nm a 3 kV SE con HD, W, 8 nm, 15 nm, 20 nm a 1 kV SE con HD, LaB₆, W, 6 nm a 3 kV con desaceleración. Los procedimientos previos al análisis en el microscopio son los siguientes:

Preparación de muestras para microscopía

Se introduce la muestra en un secador a aproximadamente 40°C para eliminar la humedad y algunos componentes volátiles. En un porta-muestras de aluminio se adhiere adecuadamente una cinta de carbón adhesivo, conductor de electrones con aproximadamente 8 mm x 10 mm. Seguidamente, se adhieren a la cinta las partículas representativas de la muestra a analizar. Se debe tener cuidado de que todas las partículas estén fuertemente pegadas a la cinta, ya que de no ser así, contaminará la cámara de vacío del microscopio electrónico.

Metalizado de la muestra

En el SEM, el metalizado de la muestra es indispensable para conseguir la conductividad de la superficie, eliminar la electricidad estática y aumentar la reflectividad electrónica. Un metalizador es utilizado para proveer de una película de oro que permitirá la realización del contacto eléctrico para su observación en el SEM.

Para esto, se coloca la muestra totalmente seca en los soportes y se cierra el metalizador herméticamente, y se aplica un vacío de hasta 50 psi durante 20 minutos. Para el metalizado se abre la llave de argón en paralelo y se realiza el metalizado de oro, durante un minuto.



Finalizada la manipulación, se procede a observar la muestra mediante el SEM.

Activación del mineral

Se utilizó soluciones activantes de NaOH [2.0 M, 2.25 M y 2.5 M] y una relación solución activante/mineral precursor igual a 12.5 mL/g. Los ensayos se realizaron a 100, 125 y 150°C con tiempos de 6, 7 y 8 horas respectivamente y empleando los siguientes equipos: balanza Electrónica de Precisión marca BOECO 0.001, horno marca DAEWOO modelo DEO-900, mufla del Laboratorio de Química Orgánica FCNF

Determinación de la capacidad de intercambio catiónico

Método 9081: Capacidad de Intercambio Catiónico de Residuos

Alcance y Aplicación

El método 9081 es aplicable a la mayoría de residuos, incluyendo suelos calcáreos y mono calcáreos. El método de capacidad de intercambio catiónico fue desarrollado por Chapman, (1965), éstos deben ser empleados para distintos residuos o suelos ácidos.

Sumario del Método

La muestra es mezclada con un exceso de solución de acetato de sodio, resultando un intercambio de cationes del sodio añadido, por los cationes de la matriz. Posteriormente, la muestra debe ser lavada con alcohol isopropílico. Luego una solución de acetato de amonio es añadida, la cual reemplaza el sodio adsorbido por el amonio. La concentración de sodio desplazado es luego determinada por absorción atómica.

Reactivos:

Acetato de sodio Scharlau QP (NaOAc) 1.0 N, acetato de amonio MERK Pro Analsi (NH₄OAc) 1.0N, alcohol isopropílico MERCK 99%.

Procedimiento

- a) Pesar 4 g de residuo de tamaño mediano o fino, o 6 g de residuo ordinario, y transferir la muestra hacia el tubo de base circular, cuello estrecho, con una capacidad de 50 ml para centrifugación. Más del 50% del suelo fino debe tener un tamaño de partícula menor o igual a 0.074 mm; más del 50% del suelo mediano debe tener un tamaño de partícula mayor o igual a 0.425 mm, mientras que el suelo ordinario o grueso debe tener un tamaño de partícula igual o mayor a 2 mm.
- b) Añadir 33 mL de la solución de NaOAc 1.0 N, tapar el tubo, agitarlo en agitador magnético por 5 min, y centrifugar la solución hasta que el líquido supernadante esté limpio o claro.
- c) Decantar el líquido y repetir el párrafo (b), 3 veces.
- d) Añadir 33 mL de alcohol isopropílico (99%), tapar el tubo, agitarlo en agitador magnético por 5 min, y centrifugar hasta que el líquido supernadante este claro.
- e) Repetir el procedimiento del párrafo (d), 2 veces.
- f) Añadir 33 mL de la solución NH₄OAc, tapar el tubo, agitarlo en el agitador magnético por 5 min, y centrifugar hasta que el líquido supernadante este claro. Decantar la solución dentro de un frasco volumétrico de 100 mL.
- g) Repetir el procedimiento descrito en el párrafo (f), 2 veces.



- h) Diluir la solución combinada con solución de acetato de amonio hasta marcar 100mL y determinar la concentración de Sodio (Na) por absorción atómica.

Los equipos utilizados fueron: centrífuga marca CENTURION, espectrómetro de Absorción Atómica marca PERKIN ELMER modelo 3100.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización morfológica inicial

En la figura 1 se puede observar la micrografía del mineral ignimbrítico (*sillar*) estudiado obtenida con detector de electrones secundarios (SE) a un aumento de 6.24 kX antes del proceso de activación en medio alcalino, la morfología corresponde al mineral poroso de ignimbrita aglomerada, la cual es muy similar a la literatura revisada [22,23].

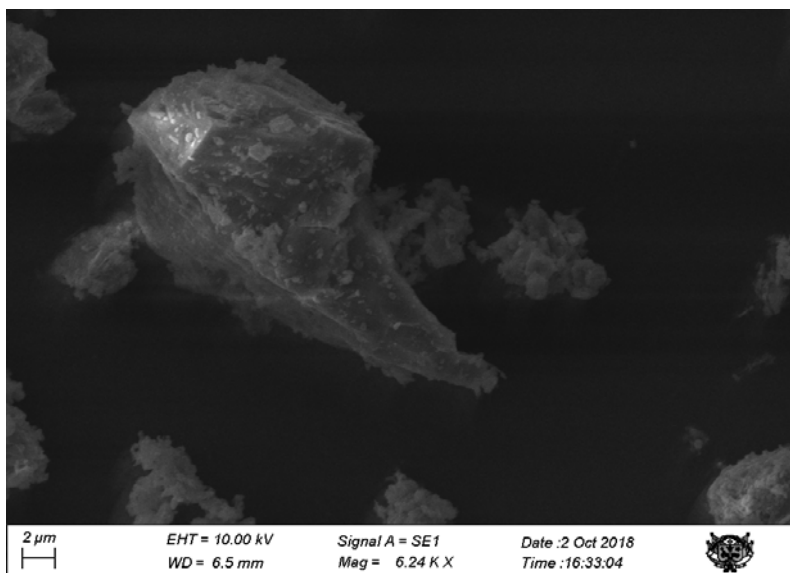


Figura 1: Ignimbrita sin tratar con aumento de 6.24 kX

Activación del mineral precursor y determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Se utilizó soluciones de hidróxido de sodio con concentraciones de 2.0 M, 2.25 M y 2.5 M, con una relación volumen/precursor igual a 12.5 mL/g. Los ensayos se realizaron a 80, 100 y 120°C con tiempos de 7,11 y 15 horas respectivamente. Realizados los procedimientos se determinó la concentración de sodio en el material tratado con el método 9081 que incluye espectroscopia de absorción atómica en su etapa final, para luego a partir de los valores de concentración de sodio determinar la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita sintética obtenida; los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

Como se aprecia en la tabla 1, se realizaron 12 ensayos en los cuales se determinó la concentración de Na, valor a partir del cual se determina la CIC. Se observa, para todos los casos, que el valor de la concentración de Na aumenta en todas las pruebas de activación realizadas. En el material zeolítico sintetizado el ADE, en este caso es el Na, que llena el interior de los poros estabilizando la estructura del mineral.

En la tabla 2, se observan los valores de la CIC del material zeolítico después del proceso de activación; dichos valores fueron calculados a partir de la concentración de sodio que se determinó vía absorción atómica. Se aprecia claramente que para todos los ensayos realizados el valor de la CIC aumentó en comparación al valor inicial del mineral sin tratamiento de activación subiendo de 33.26 meq/100g hasta 115.43 meq/100g para el mejor resultado obtenido (2.5M/120°C/15h). La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de una zeolita, es uno de los principales



parámetros mediante el cual se evalúa la calidad de un mineral zeolítico, es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita [24].

Tabla 1: Activación del mineral ignimbrítico

| Ensayo | Temperatura (°C) | Concentración de NaOH (M) | Tiempo (h) | Relación l/s (mL/g) | Sodio (mg/L) |
|--------|--------------------|---------------------------|------------|---------------------|--------------|
| 1 | 80 | 2 | 7 | 12.5 | 360 |
| 2 | 120 | 2 | 7 | 12.5 | 344 |
| 3 | 80 | 2.5 | 7 | 12.5 | 440 |
| 4 | 120 | 2.5 | 7 | 12.5 | 350 |
| 5 | 80 | 2 | 15 | 12.5 | 352 |
| 6 | 120 | 2 | 15 | 12.5 | 1032 |
| 7 | 80 | 2.5 | 15 | 12.5 | 382 |
| 8 | 120 | 2.5 | 15 | 12.5 | 1062 |
| 9 | 100 | 2.25 | 11 | 12.5 | 690 |
| 10 | 100 | 2.25 | 11 | 12.5 | 670 |
| 11 | 100 | 2.25 | 11 | 12.5 | 556 |
| 12 | mineral sin tratar | ---- | ---- | ---- | 306 |

Tabla.2: CIC para la zeolita sintética sódica obtenida

| Ensayo | Na (mg/L) | PM (g/mol) | CIC (meq/L) | CIC (meq) | CIC (meq/g) | CIC (meq/100g) |
|--------------------|-----------|------------|-------------|-----------|-------------|----------------|
| 1 | 360 | 23 | 15.65 | 1.57 | 0.39 | 39.13 |
| 2 | 344 | 23 | 14.96 | 1.50 | 0.37 | 37.39 |
| 3 | 440 | 23 | 19.13 | 1.91 | 0.48 | 47.83 |
| 4 | 350 | 23 | 15.22 | 1.52 | 0.38 | 38.04 |
| 5 | 352 | 23 | 15.30 | 1.53 | 0.38 | 38.26 |
| 6 | 1032 | 23 | 44.87 | 4.49 | 1.12 | 112.17 |
| 7 | 382 | 23 | 16.61 | 1.66 | 0.42 | 41.52 |
| 8 | 1062 | 23 | 46.17 | 4.62 | 1.15 | 115.43 |
| 9 | 690 | 23 | 30.00 | 3.00 | 0.75 | 75.00 |
| 10 | 670 | 23 | 29.13 | 2.91 | 0.73 | 72.83 |
| 11 | 556 | 23 | 24.17 | 2.42 | 0.60 | 60.43 |
| Mineral sin tratar | 306 | 23 | 13.30 | 1.33 | 0.33 | 33.26 |

Caracterización morfológica posterior al proceso de activación

En la figuras 2a, 2b, 2c y 2d se puede observar las micrografías del material estudiado después del proceso de activación, dichas imágenes fueron obtenidas en forma análoga a la morfología inicial; en este caso, la morfología corresponde a estructuras típicas de una zeolita sódica del tipo NaP₁, cuya característica principal es su forma pseudoesférica, la cual es muy similar a las micrografías obtenidas en otras investigaciones del mismo tipo, en las cuales también se obtuvo zeolita sintética tipo NaP₁ a partir de precursores naturales de similar composición, pero diferentes a la ignimbrita [28-31].

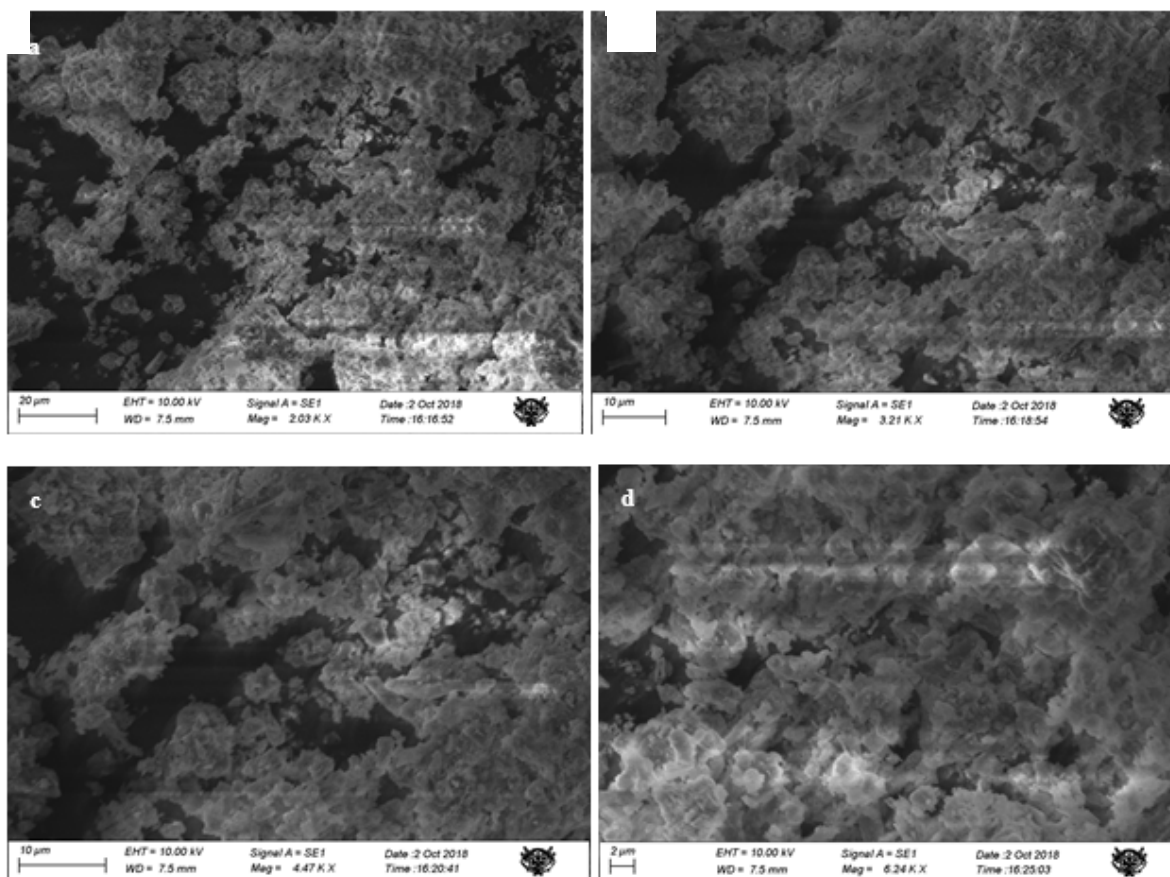


Figura 2: Zeolita sintética NaP1 con aumentos de 2.03 kX, 3.21 kX, 4.47 kX y 6.24 kX respectivamente.

RECONOCIMIENTOS

Al Departamento de Ciencias Farmacéuticas, MCPHS University, Boston, MA, United States en la persona del investigador Alejandro N. Rondón-Ortiz, Ph.D.

A la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Naturales y Formales de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

CONCLUSIONES

Se obtuvo una zeolita sintética (NaP1) usando como material precursor mineral ignimbrítico conocido como *sillar*, el cual fue sometido a diferentes condiciones de ensayo en cuanto a temperatura, tiempo de contacto y concentración de solución activamente. El mejor resultado se obtuvo a una temperatura de 120 °C, 15 horas de tiempo de contacto y una concentración 2,5M de solución activante de NaOH.

La caracterización morfológica inicial que el material precursor es ignimbrita, cuya morfología clásica son cristales de mineral poroso aglomerado. Posteriormente al tratamiento de activación, el análisis morfológico reveló estructuras típicas de una zeolita sódica del tipo NaP₁, cuya característica principal es su forma pseudoesférica.

Los cálculos de la CIC en las condiciones estudiadas para todos los ensayos, aumentaron significativamente de 33.26 meq/100g en el mineral precursor sin tratamiento, llegando a 115.43 meq/100g para el mejor resultado obtenido. Lo cual convierte a la zeolita sintética resultante en un eficaz intercambiador iónico ya que su valor de CIC está próximo a los valores ideales reportados (CIC ≥ 120 meq/100g).



El mineral estudiado fue ignimbrita, a partir del cual, en las condiciones experimentales previamente descritas, se puede sintetizar una zeolita artificial tipo NaP1 con alta capacidad de intercambio catiónico. Ello convierte a este mineral en una alternativa de importancia para la región en cuanto a remediación y mitigación de contaminación por metales pesados en efluentes industriales a través de procesos de intercambio iónico.

REFERENCIAS

1. Chung, Y.C., Dae-Hee, Son D.H., You, M.J. **2001**, Treatment of ammonium rich wastewater using natural zeolite as a medium in biofilter, Water and Environmental Research Center, University of Alaska.
2. Zorpas, A., Kapetanios, E., Zorpas, G.A., Karlis, P., Vlyssides, A., Haralambous, I. Loizidou, M. **2000**, Compost produced from organic fraction of municipal solid waste, primary stabilized sewage sludge and natural zeolit, *Journal of Hazardous Materials*, 77 (1), 149-159.
3. Montalvo, S.J. **2013**, Aplicación de las zeolitas naturales al tratamiento biológico de residuos, Congreso latinoamericano de prevención de riesgos y medio ambiente, Conference paper.
4. Leyva Ramos, R., Sánchez Castillo M.A, Hernández Sánchez, M.V., Guerrero Colorado, R.M. **2001**, Remoción de metales pesados en solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales, *Int. Cont. Ambiental*, 17 (3), 129-136.
5. Ojha, K., Pradhan, N.C., Amar, N.S. **2004**, Bull Zeolite from fly ash: synthesis and characterization, *Mater Sci.*, 27 (6), 555-564.
6. Giannetto, G., Montes, A., Rodríguez, G., **2000**, Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, Venezuela, pp. 28-131.
7. Roskill, *The Economic of Zeolites*, Firts edition **1995**, <http://bnb.data.bl.uk/doc/organization/RoskillInformationServices>, Acces date: 02/05/2018.
8. Corma, A. **2011**, Catálisis con zeolitas: desde el laboratorio a su aplicación industrial, *ARBOR Ciencia pensamiento y cultura*, 83-102.
9. Breck, D.W. Estructura de Tamiz molecular de la Zeolita. Chemistry and Use. John Wiley & sons, **1947**, New York, U.S., pp.771.
10. Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S., Filipan, T. **1997**, Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Wat. Res.* 31 (6), 1379-1382.
11. Hanson, A. **1995**, Natural Zeolites Many Merits, Meagre Market, *Industrial Minerals*, 339, 40-53.
12. Hansen, S., Hakansson, U., Landa-Canovas A.R., Falth L. **1993**, On the crystal chemistry of NaP zeolites, *Zeolites*, 13 (4), 276-280.
13. Katovic, A., Subotic, B., Smit, I., Despotovic, L.A. **1989**, Crystallization of tetragonal (B8) and cubic (B1) modifications of zeolite NaP from freshly prepared gel, Part I: Mechanism of the crystallization, *Zeolites*, 9, 45-53.
14. Del Campo, N. Aplicaciones de zeolitas en la descontaminación del medio ambiente, Minera Formas Ed., **2004**, Vallendar, Chile, pp. 5.
15. Vaca Mier, M., López Callejas, R., Gehr, R., Blanca E. Jiménez Cusneros B.E., Álvarez. P.J.J. **2001**, Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. *Wat. Res.*, 35 (2), 373-378.
16. Jiménez, M. Tesis de Grado, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, **2004**, México, pp. 16.
17. Jiménez, M. Tesis de Grado, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, **2004**, México, pp. 18.
18. Alonso, A., Tejada, E., Moreno, F., Rubio, M.C., Medel, E. **2013**, A comparative study of natural zeolite and synthetic zeolite as an additive in warm asphalt mixes, *Materiales de construcción*, 63 (310), 195-217.
19. Morante, F., Ramos, V., Montalván, J. Guerrero, J. **2005**, Obtención de Zeolita Sintética Clinoptilolita en Condiciones de Laboratorio, *Revista Tecnológica ESPOL*, 18 (1), 113-118.
20. Klein, C., Hurlbut, C. Manual de Mineralogía de Dana, Reverté S.A., 2ª ed., . **1974**, Barcelona, España.
21. Jiménez, M. Tesis de Grado, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, **2004**, México, pp. 15.
22. Ortiz, R.J.R., Ríos, J.S.V., Núñez, I., Castelló, J.B.C. **2009**, Síntesis y Caracterización de a-Cristobalita, b-Espodumeno, Diópsido e Indialita Mediante una Ruta Mixta Sol-Gel, *Cerámica y Vidrio*, 48(14), 5-10.
23. De la Gala, A., Flores, P. Tesis, Facultad de Ingeniería de Procesos, Universidad Nacional de San Agustín, **2012**, Arequipa, Perú.
24. <http://www.mineraformas.cl/Pdfs/010904%20Identificaci%C3%B3n%20de%20Zeolitas%20MF.pdf> Access date: 03/14/2018.
25. Keka, O., Narayan, C.P., Amar, N.S. **2004**. Synthesis and Characterization of Zeolite NaP Using Kaolin Waste as a Source of Silicon and Aluminum, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 27(6), 555-564.
26. Morales, W., Torres, M. Tesis, Facultad de Ingeniería de Procesos, Universidad Nacional de San Agustín, **2010**, Arequipa, Perú.
27. Ulloa, E., Ventura, J. Tesis, Facultad de Ingeniería de Procesos, Universidad Nacional de San Agustín, **2010**, Arequipa, Perú.
28. Huanca, P., Paredes, B., Paredes, D. **2018**, Obtención de Zeolita Sintética Tipo NaP1 en Medio Alcalino a Partir de Zeolita Natural en Condiciones de Laboratorio, *Rev. Bol.Quim.*, 35(2), 46-53.
29. <https://www.ucm.es/data/cont/media/www/pag-15563/Tecto%206.pdf>. Access date: 01/27/2018.
30. http://www.granadanatural.com/ficha_minerales.php?cod=240. Access date: 01/27/2018.
31. Costafreda, J. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, **2008**, España, pp.207.