

Caracterización del mineral zeolítico para el desarrollo de materiales nanoestructurados

G. Rodríguez-Fuentes[†] e I. Rodríguez-Iznaga

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, Cuba;
gerardo@fisica.uh.cu[†], inocente@fisica.uh.cu

[†]autor para la correspondencia

Recibido el 3/03/2009. Aprobado en versión final el 20/06/2009,

Sumario. El estudio de muestras representativas de dos yacimientos de clinoptilolita natural ha demostrado que la morfología de los cristales, produce una influencia significativa en el proceso de intercambio iónico de la zeolita. Los parámetros cinéticos determinados para el intercambio del amonio a temperatura ambiente y 100°C son diferentes. La energía de activación del proceso de intercambio es 14.1 KJ.mol⁻¹ cuando el amonio fue intercambiado en la muestra representativa del mineral de un pozo de perforación (0 – 30 m), mientras que la energía del mismo proceso es alrededor de 3 KJ.mol⁻¹ para una muestra representativa de la zona de intemperismo (0 – 7 m). Los parámetros cinéticos del intercambio de Ni²⁺ y Co²⁺ varían entre las muestras de dos yacimientos aún cuando ellas hayan sido extraídas de similares perfiles, debido a la morfología de los cristales.

Abstract. The study of representative samples from two natural clinoptilolite deposits has shown that the morphology of the crystal, produces a significant influence on the ion exchange process of the zeolite. The determined kinetic parameters of the ammonium exchange at room temperature and 100° C are different. The activation energy of the exchange process is 14.1 KJ.mol⁻¹ when the ammonium was exchanged in the sample representative of the mineral from a drill hole (0 - 30 meters), while the energy of the same process is about 3 KJ.mol⁻¹ for a sample representative of the weathered horizon (0 - 7 meters). The kinetic parameters of the exchange of Ni²⁺ and Co²⁺ are different for the samples from both deposits even when the samples were extracted from similar section, as a consequence of the crystal morphology.

Palabras clave. Reactions in zeolites 82.33, Absorption spectroscopy in chemical analysis 82.80.Dx, x-ray diffraction and scattering methods 61.05.C-, x-ray powder diffraction 61.05 cp

1 Introducción

La obtención de un nuevo material zeolítico nanoestructurado demanda de una materia prima zeolítica homogénea y que pueda disponerse de ella en cada momento que se necesite elaborar el producto. Quizás la principal dificultad de las zeolitas naturales es obtener una muestra representativa de todo el yacimiento. Los especialistas en zeolitas naturales conocen este *handicap* y han buscado soluciones. Disponer de tal muestra permitiría realizar un

estudio minucioso de caracterización de las propiedades físicas y químicas, que permita el diseño y desarrollo de materiales y productos empleando una materia prima única, con resultados altamente reproducibles y utilidades confiables.

Las zeolitas poseen cavidades que se utilizan como “nanoreactores” para la producción y soporte de nanomateriales pues poseen dimensiones del orden de nanómetros. Estas cavidades están bien definidas, bien ordenadas y conectadas formando canales. El acceso a esas

cavidades se tiene a través de ventanas que permiten el transporte de los reactantes necesarios para obtener las nanopartículas. Las dimensiones de las cavidades zeolíticas limitan el crecimiento de las nanopartículas¹.

Empleando la clinoptilolita natural del yacimiento Tasajeras B. Concepción et al.² han obtenido nanopartículas de plata con propiedades microbicidas para su empleo en el desarrollo de medicamentos. Los autores tuvieron que estudiar detenidamente el informe geológico del yacimiento para encontrar una muestra que reuniera no solo las características de materia prima con la homogeneidad requerida en cuanto a propiedades físico-químicas y composición de fases minerales, sino que también fuera apta para la industria farmacéutica.

En términos geológicos se habla de extraer de la manifestación una muestra tecnológica representativa, con un volumen que puede oscilar entre algunas toneladas y cientos de toneladas, para realizar los estudios de caracterización y posibles usos. En términos mineros se habla de extraer el mineral con una ley o contenido de la fase mineral o metal representativo. Todos los especialistas y en especial los ingenieros metalúrgicos saben que para conformar tal muestra se requiere de una extracción del mineral que represente el yacimiento. Esa masa del mineral se homogeniza de forma exhaustiva previo al procesamiento metalúrgico.

La tarea de obtener una muestra representativa de un yacimiento de zeolita natural es difícil debido a la variabilidad en la composición de fases minerales zeolíticas y no zeolíticas, y la composición elemental en particular de los cationes intercambiables. Las variaciones más pequeñas determinan significativamente las propiedades de la zeolita. Un estudio como el presente con fines de aplicación industrial requiere de reservas del mineral que posibiliten producir una muestra lo más homogénea posible en sus propiedades físicas y químicas.

El reporte del estudio geológico detallado del yacimiento, permite determinar el sector de donde conformar la muestra tecnológica y la forma de hacerlo. Una de las formas es utilizar las muestras del mineral extraídas de un único pozo geológico a diferentes profundidades. La otra manera emplea las muestras de varios pozos próximos tomadas hasta una misma profundidad. Ambas formas deben asegurar una reserva importante del mineral.

E.M. González et al.³ evaluaron los reportes de los estudios geológicos de los yacimientos de zeolitas naturales Castilla, Tasajeras, Las Pulgas y Caimanes de Cuba. Los autores observaron una regularidad: “no existen marcadas diferencias entre las rocas intemperizadas y las mejor conservadas” ... “la mayoría de los yacimientos del país tienen mayor contenido de cationes de calcio con relación al sodio en la zona de intemperismo, pero esto ocurre hasta unos 4 metros de profundidad aproximadamente, a partir de aquí se observa un aumento brusco del contenido de sodio y por consiguiente igual disminución de los contenidos de calcio intercambiable”.

La primera variante es la menos empleada porque limita la vida útil del yacimiento, sin embargo, su empleo garantiza una calidad óptima del mineral pues su extrac-

ción es prácticamente puntual. Usualmente la muestra tecnológica de un yacimiento de zeolitas se conforma utilizando la segunda opción, para dar lugar a un proyecto de explotación minera para extraer el mineral en un sector del yacimiento, de algunas decenas de metros de largo y ancho, y profundidad manteniendo la calidad del mineral.

La calidad o ley de un mineral que contenga zeolitas se expresa por el contenido total de fases zeolíticas o el contenido de una fase. Sin embargo, la presencia de otras fases minerales no zeolíticas, la composición química, los elementos tóxicos, la capacidad de intercambio iónico, las propiedades físico-mecánicas, etc., son también consideradas pero en un segundo lugar. Otras características como la morfología de los cristales no se consideran, aun cuando está bien establecida la relación directa entre la forma y dimensiones de los cristales de una zeolita y sus propiedades de intercambio iónico².

Tabla I
Composición química y de fases minerales de las cuatro muestras extraídas del pozo No.6

Fases minerales [%]	MUESTRA			
	64	65	66	67
CLI	77.4	68.5	76.7	82.0
MOR	11.2	17.1	14.3	18.0
Total zeolita	88.6	85.6	91.0	100.0
Otras fases	C	C, Q	C, Q	C, Q, F
Análisis químico [% en peso]				
SiO ₂	66.19	65.55	64.66	64.026
Al ₂ O ₃	11.70	11.34	11.61	12.14
Fe ₂ O ₃	2.26	1.79	2.11	2.24
FeO	0.25	0.39	0.25	0.57
MgO	0.64	0.49	0.51	0.67
CaO	4.48	3.68	3.14	3.67
Na ₂ O	1.52	3.37	1.98	3.77
K ₂ O	1.31	1.39	1.71	1.30
H ₂ O	11.65	12.00	14.03	11.38

CLI = clinoptilolita MOR = mordenita C = calcita
Q = cuarzo F = feldespato

G. Rodríguez-Fuentes et al.⁴ estudiaron la relación entre la morfología de los cristales de clinoptilolita CLI y heulandita HEU, de al menos 6 yacimientos de zeolitas naturales cubanas, con su composición de cationes naturales. Los autores emplearon la microscopía electrónica de barrido SEM y el microanálisis de energías dispersadas EDS de Rayos X. La presencia natural de un contenido mayor de calcio quedó relacionada con el hábito tabular de estas dos zeolitas, mientras que el hábito de listones aparecía relacionado con un contenido de sodio relativo mayor, quedando el hábito lamelar para un mayor contenido de potasio. Esta relación se había establecido para las zeolitas sintéticas.

Esta relación directa entre morfología de la CLI-HEU y su composición natural de cationes de compensación, debe también manifestarse en su comportamiento durante el intercambio iónico, y determinar la utilidad del mineral en procesos basados en esta propiedad. Durante la

nano-estructuración de la zeolita es necesario disponer de un mismo acceso a las ventanas de los canales por los iones a incorporar, y de ahí a los sitios de intercambio en las cavidades dispuestas en cada celda unitaria, lugar donde se verifica el intercambio y la inserción del nuevo ión catión de compensación de la estructura.

El presente trabajo expone los resultados de la caracterización de dos muestras tecnológicas del yacimiento Tasajeras, región central de Cuba, preparadas de diferente manera atendiendo a la extracción del mineral. La primera muestra fue preparada con el mineral extraído de un solo pozo de perforación, aquel donde el mineral tenía el mayor contenido en fases zeolíticas. La segunda con el mineral extraído de un perfil horizontal del yacimiento. Además, es incluida una muestra tecnológica del yacimiento de Caimanes, localizado en la provincia Holguín de la región oriental cubana. Se han estudiado las composiciones químicas y de fases minerales, las propiedades de intercambio iónico y la morfología de los cristallitos de clinoptilolita-heulandita. El objetivo final es disponer de una materia prima zeolítica homogénea en todas sus propiedades y que permita su uso en el desarrollo de materiales zeolíticos nano-estructurados.

2 Experimental

La muestra tecnológica CMT-C fue preparada con un contenido en peso de cada una de las muestras 64, 65, 66 y 67 de roca zeolítica, de acuerdo al grado de representatividad de la misma en metros de profundidad del pozo No.6 del estudio geológico detallado del Yacimiento Tasajeras, provincia de Villa Clara, región central de Cuba.

NZ I y NZ II son dos muestras del mineral beneficiado según el procedimiento desarrollado por G. Rodríguez-Fuentes *et al.*⁵, obtenidas de las muestras tecnológicas RM I y RM II respectivamente extraídas en el perfil hasta 7 metros una vez eliminada la cubierta de rocas intemperizadas de los yacimientos Tasajeras y Caimanes respectivamente. Las formas homoiónicas de amonio de CMT-C y NZ se obtuvieron mediante tratamiento hidrotermal con solución de NH_4Cl 1 M, a la temperatura de 100°C renovando la solución cada 24 horas durante 7 días.

Se determinó la composición química y de fases minerales de las muestras mediante Espectrometría de Absorción Atómica y Difracción de Rayos X respectivamente. Las propiedades de intercambio iónico de las muestras se establecieron en estudios cinéticos de intercambio de iones amonio empleando disoluciones de sales solubles de amonio, níquel y cobalto a concentraciones de 0.15 y 3.0 mol/L, a temperatura ambiente (22°C) y ebullición (100°C).

Cortes frescos de rocas del mineral se utilizaron para el estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las muestras fueron pegadas a los portamuestras para depositarles una capa de oro previo a la observación en un microscopio electrónico JEOL 100 CX con ASID 4D

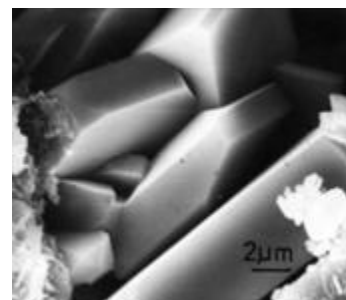
y sistema Link acoplado para estudios de microanálisis por dispersión de rayos X EDS.

3 Resultados y discusión

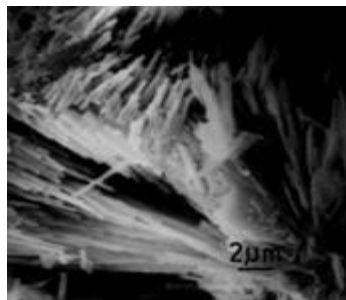
En la Tabla I se presenta la composición química y de fases minerales de las muestras del mineral zeolítico extraídas a diferentes profundidades. De muestra a muestra hay una diferencia significativa en el contenido total de fases zeolíticas. De la misma manera puede observarse la variabilidad en el contenido de hierro, calcio y sodio de una muestra a otra. Tanto el calcio como el sodio son los elementos de mayor grado de intercambio en esta zeolita. Esta inhomogeneidad determina una de las principales dificultades para la utilización del mineral.

El estudio por SEM y EDS por MEDRX demostró que los cristales de CLI presente en las muestras tenían una morfología diferente tabular, listones y lamelar, que se relacionó con la composición catiónica natural.

Figuras 1 y 2. Cristales de clinoptilolita con morfología a) (arr.) tabular que corresponde con alto contenido de calcio y b) (ab.) de listones y alto contenido de sodio. ►

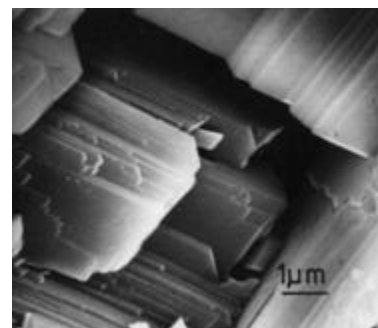


Los cristales con morfología tabular tenían un contenido en calcio elevado (Figura 1), mientras que los cristales con la morfología de listones poseían un contenido relativo de sodio mayor (Figura 2). Por otro lado,



pudo observarse que los cristales con morfología lamelar tenían un contenido relativo de potasio mayor (Figura 3)⁴. Esto también ha sido corroborado por los autores que han logrado obtener por síntesis esta zeolita.

Figura 3. Cristales de clinoptilolita con morfología lamelar y alto contenido de potasio. ►



En la Tabla II se presenta la composición química y de fases minerales de dos muestras de la materia prima

zeolítica extraídas por encima de los 7 metros de profundidad, antes y después del beneficio.

Nótese como el beneficio enriquece el contenido en clinoptilolita fundamentalmente eliminando una parte importante de las fases minerales no zeolíticas: calcita, feldespatos, montmorillonita y cuarzo.

El proceso de intercambio ión amonio (NH_4^+) con los cationes naturales presentes en las muestras CMT-C y NZ transcurre de manera muy diferente. Como se puede apreciar a la temperatura de 100°C la velocidad de reacción para la difusión externa se diferencia en dos órdenes de magnitud, siendo superior la muestra CMT-C. Es obvio que la principal causa es la concentración del amonio en las disoluciones de intercambio que era de 3 mol/L para la muestra CMT-C y 0.15 mol/L para la NZ II.

Sin embargo, este efecto no establece ninguna influencia durante el proceso de difusión interna cuando el intercambio está regido por la zeolita, tal y como es el caso de la CLI. Los datos presentados en las Tablas III y IV expresan una diferencia significativa para esta etapa del proceso de intercambio, en los coeficientes de difusión interna efectivo y constante de velocidad para ambas muestras para las dos temperaturas de reacción, y entre ellas mismas. La diferencia está determinada por la interdifusión de los iones en los canales de la clinoptilolita, como expresión última de la sustitución en las posiciones catiónicas de los cationes de compensación por el amonio.

Como hemos discutido anteriormente la población de cationes de compensación es la misma pero su contenido es muy diferente. Mientras que CMT-C está compuesta por muestras de clinoptilolita de diferente contenido en calcio, potasio y sodio, y cristales de morfología variada tabular, listones y lamelar; NZ es una CLI cálcica, con cristales de morfología tabular.

La diferencia en las energías de activación del proceso determinadas de 14.1 KJ/mol para la muestra CMT-C y de 3 KJ/mol para la muestra NZ confirman que el proceso de intercambio iónico del amonio en la CLI transcurre con mayor rapidez en la muestra NZ. La presencia mayoritaria del ión calcio como catión de compensación y la morfología tabular de los cristales han favorecido el proceso. En la CLI presente en la muestra CMT-C la presencia natural de más cationes sodio y potasio además de determinar una morfología de los cristales totalmente diferente, modifican la interdifusión de los cationes. Esto sugiere la necesidad de una homogenización química del mineral antes de cualquier modificación y utilización, ya que la homogenización de la morfología de los cristales solo es posible mediante una extracción selectiva del mineral.

Intercambio iónico de amonio, níquel y cobalto.

La industria cubana del níquel es una de las más grandes del mundo. Dos de las tres plantas en operación utilizan el proceso Caron para el procesamiento del mineral laterítico. Este proceso está basado en la lixiviación del Ni y Co del mineral empleando licores carbonatoamoniales concentrados. Las aguas residuales de estas plantas son

licores carbonatoamoniales diluidos que contienen amonio, níquel y cobalto en cantidades importantes. Desde 1980 ha sido objeto de nuestros estudios el potencial uso de la clinoptilolita natural de varios yacimientos cubanos^{6,7}. Los resultados nos han permitido alcanzar interesantes conclusiones sobre el intercambio de estos iones en materiales desarrollados a partir de esos minerales^{8,9}.

Tabla II

Composición química y de fases minerales de las materias primas zeolíticas I y II, y las correspondientes muestras de mineral beneficiado I y II

Fases minerales [%]	MUESTRA			
	RM I	RM II	NZ I	NZ II
CLI	53.0	52.0	77.0	85.0
MOR	17.0	15.0	5.0	-
Total	70.0	67.0	82.0	85.0
Otras fases	C,F,M,Q	C,F,M,Q	C,F,M,Q	C,F,M,Q
Análisis químico [% en peso]				
SiO ₂	64.27	63.00	66.00	63.20
Al ₂ O ₃	13.72	11.57	10.96	10.13
Fe ₂ O ₃	2.74	1.87	1.80	3.05
FeO	0.81	0.81	0.50	-
MgO	1.22	0.29	0.9	1.13
CaO	4.96	5.78	4.51	3.92
Na ₂ O	2.21	2.39	0.97	0.93
K ₂ O	1.19	1.49	1.00	1.42
H ₂ O	8.88	12.80	13.36	16.22

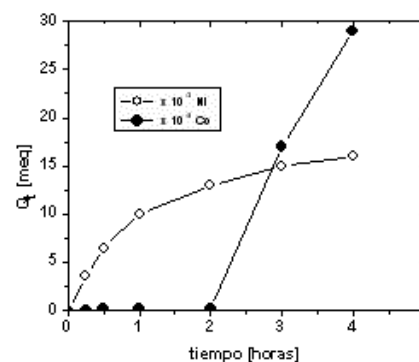


Figura 4. Curvas cinéticas de intercambio de Ni^{2+} y Co^{2+} en CMT-C. ▶

Tabla III

Parámetros cinéticos del proceso de difusión externa del amonio en la CLI

Muestra	Conc. NH_4^+ disolución [mol/L]	Temp. reacción [$^\circ\text{C}$]	Velocidad reacción dQ/dt [meq/seg]	Constante reacción R [seg^{-1}]
CMT-C	3.0	25	-	-
CMT-C	3.0	100	2.14×10^{-2}	2.06×10^{-2}
NZ II	0.15	25	-	-
NZ II	0.15	100	2.95×10^{-4}	3.5×10^{-4}

Los parámetros cinéticos determinados para el intercambio de amonio y níquel en la clinoptilolita contenida en la muestra CMT-C del yacimiento Tasajeras muestras

una diferencia significativa determinados para la muestra beneficiada del yacimiento Caimanes (NZ-C) que es similar a la observada para la muestra NZ del yacimiento Tasajeras. En la Tabla V son presentados los parámetros determinados para ambas muestras luego de su homogenización química con amonio. La reacción de intercambio de los iones níquel es más rápida en NZ que en CMT-C. La razón es la diversidad de cationes a intercambiar en CMT-C y a la morfología de los cristales de ambas muestras.

La velocidad de reacción para la difusión externa del cobalto también aumenta solo en un orden de magnitud. Este aumento de la velocidad de reacción no solo se observa para el proceso de difusión externa, se observa también para la difusión interna, si bien la constante de velocidad de reacción aumenta de las muestras CMT-C y NH₄-CMT-C a NH₄-NZ-C, el coeficiente de difusión interna de los cationes se mantiene prácticamente constante. Por otra parte, entre ambos cationes se observa una diferencia significativa en las velocidades de reacción para la difusión externa.

La extracción de los iones níquel y cobalto de los licores carbonatoamoniales resultó efectiva, pero una extracción selectiva de ellos también fue observada en las tres muestras. En la Figura 4 se presentan las curvas cinéticas en las que se observa una mayor selectividad para el cobalto que para el níquel. Esta selectividad permite la separación cromatográfica de ambos cationes.

Nuevamente la morfología de los cristales establece una influencia marcada en el proceso de difusión externa entre las muestras CMT-C y las NZ. Barrer¹⁰ demostró teóricamente esa marcada influencia al evaluar las ecuaciones de Fick para diferentes modelos de cristales, obteniendo los mejores resultados de ajuste para cristales con morfología esférica. Si observamos detenidamente las morfologías de los cristales de clinoptilolita, la morfología lamelar responde más a un modelo bidimensional de cristales lo que establece una preferencia en un plano para el intercambio de los cationes, mientras que la morfología de listones se acerca más a una geometría lineal. Ambas establecen direcciones preferenciales al intercambio. Sin embargo, la morfología tabular es una geometría tridimensional y se acerca más a una esfera, lo que no establece preferencia a la aproximación de los iones a las ventanas de los canales de la zeolita. Estos resultados confirman experimentalmente lo propuesto por Barrer¹⁰ en su modelo teórico, y que fuera discutido por Chelishchev¹¹ al trabajar con muestras de zeolitas naturales con variada morfología y no encontrar una correlación.

De manera que para obtener un material zeolítico nano-estructurado empleando una heulandita-clinoptilolita natural debe seleccionarse el mineral que contiene solo una morfología de la zeolita, preferiblemente tabular.

4 Conclusiones

Una muestra conformada con el mineral extraído a dife-

rentes profundidades posee variabilidad en la composición química, la morfología de los cristales y las características de la toba. La homogenización solo puede realizarse químicamente para estabilizar la composición de los cationes intercambiables.

La muestra conformada con el mineral extraído hasta una profundidad determinada, solo presenta variabilidad en la composición de fases minerales que puede compensarse con una separación en lecho fluidizado. La composición química es poco variable y la morfología de los cristales es la misma. Esta muestra resulta la más cercana a la óptima para el diseño y desarrollo de un material zeolítico nano-estructurado.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al IMRE y la Universidad de La Habana por el apoyo recibido en la realización de estos estudios.

Tabla IV
Parámetros cinéticos de los procesos de difusión interna del amonio en la CLI

Muestra	Conc. NH ₄ ⁺ disol. [mol/L]	Temp [°C]	Coef. Difusión Interna Efectivo D [cm ² /seg]	Constante Velocidad Reacc. B [seg ⁻¹]	Energ. Act. [KJ/mol]
CMT-C	3.0	25	7.17x10 ⁻¹²	1.76x10 ⁻⁷	14.1
CMT-C	3.0	100	1.15x10 ⁻¹⁰	7.10x10 ⁻⁷	
NZ II	0.15	25	1.91x10 ⁻⁸	1.7x10 ⁻⁴	3.0
NZ II	0.15	100	2.42x10 ⁻⁸	2.13x10 ⁻⁴	

Tabla V
Parámetros cinéticos determinados para el intercambio de Ni²⁺ y Co²⁺ de licores carbonatoamoniales

Muestra	Difusión Externa		Difusión Interna	
	Vel. reacc dQ/dt [meq/s]	Constante Reacción R [seg ⁻¹]	Coef. Difusión Interna D [cm ² /seg]	Constante Reacción B [seg ⁻¹]
CMT-C				
Co ²⁺	2.83x10 ⁻⁶	0.0266	4.94x10 ⁻¹²	1.22x10 ⁻⁷
Ni ²⁺	3.53x10 ⁻⁸	1.77x10 ⁻³	2.50x10 ⁻¹²	6.17x10 ⁻⁸
NH₄- CMT-C				
Co ²⁺	1.13x10 ⁻⁵	0.0849	4.55x10 ⁻¹²	1.12x10 ⁻⁷
Ni ²⁺	4.13x10 ⁻⁸	1.85x10 ⁻³	2.09x10 ⁻¹²	5.17x10 ⁻⁸
NH₄- NZ-C				
Co ²⁺	0.59x10 ⁻⁴	0.07x10 ⁻⁴	2.4x10 ⁻¹²	0.24x10 ⁻⁵
Ni ²⁺	0.40x10 ⁻⁵	0.26x10 ⁻⁴	17.9x10 ⁻¹²	1.68x10 ⁻⁵

Referencias

1. R.W. Kelsall, I.W. Hamley and M. Geoghegan, Nano-scale Science and Technology, John Wiley & Sons, Ltd. 49-50, (2005)
2. B. Concepción-Rosabal, G. Rodríguez-Fuentes, N. Bog-

danchikova, P. Bosch, M. Avalos, V.H. Lara. *Microporous and Mesoporous Materials* 86 249–255, (2005)

3. E.M. González. L.A. Reyes, F. Cruz, R. Pupo, D. Méndez, *Memorias 3ra Conf. Int. Zeolitas Naturales Parte 1,*, G. Rodríguez-Fuentes y J.A. González editores, Publicaciones Palacio de Convenciones, Cuba, 49-52, (1991).

4. G. Rodríguez-Fuentes, C. Lariot, R. Roque. *Cuban Natural Zeolites: Morphological Studies by Electron Microscopy*, *Zeolites, Stu. Surf. Sci. Cat. Vol 24*, Ed. H. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik, Elsevier Sci. Pub., B.V. Amsterdam, 375, (1985)

5. G. Rodríguez-Fuentes, M.A. Barrios, A. Iraizoz, I. Perdomo, B. Cedré. *Zeolites*, Vol.19, 441-448, (1997)

6. G. Rodríguez-Fuentes, tesis doctor en Ciencias Físicas,

CNIC, (1987)

7. I. Rodríguez-Iznaga, tesis doctor en Ciencias Químicas, IMRE, (2002)

8. I. Rodríguez-Iznaga, G. Rodríguez-Fuentes and A. Benítez-Aguilar, *Microporous and Mesoporous Materials* 41 129-136, (2000)

9. G. Rodríguez-Fuentes, A. Rivera Denis, M. A. Barrios, A. Alvarez, A. Iraizoz Colarte, *Microporous and Mesoporous Materials* 94 200–207, (2006)

10. R.M. Barrer. Zeolite RHO. Cation Exchange equilibria and kinetics, *J. Chem. Soc. Faraday I*, 76, 1038 (1980)

11. C. Chelishchev. Intercambio iónico de zeolitas naturales con alto contenido de silicio, *Nauka*, (1988)