



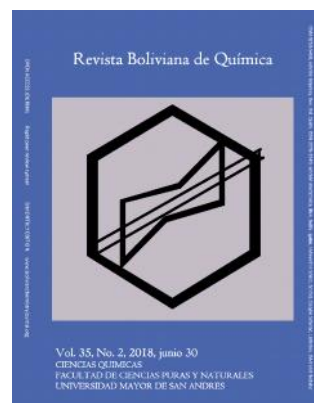
## OBTAINING OF SYNTHETIC ZEOLITE TYPE NaP1 IN ALKALINE MEDIUM FROM NATURAL ZEOLITE UNDER LABORATORY CONDITIONS

## OBTENCIÓN DE ZEOLITA SINTÉTICA TIPO NaP1 EN MEDIO ALCALINO A PARTIR DE ZEOLITA NATURAL EN CONDICIONES DE LABORATORIO

Received 03 16 2018  
Accepted 06 11 2018  
Published 06 30 2018

Vol. 35, No.2, pp. 46-53, May./Jun. 2018  
Revista Boliviana de Química

35(2), 46-53, May./Jun. 2018  
Bolivian Journal of Chemistry



Full original article

Peer-reviewed

Paul K. Huanca Z.<sup>1</sup>, Cesar A. Andrade T.<sup>2</sup>, Pedro L. Mamani C.<sup>3</sup>, Diego J. Paredes L.<sup>4</sup>, Betty Paredes<sup>5,\*</sup>

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

<sup>2</sup>Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNA, 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/>

<sup>3</sup>Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNA, Av. Independencia s/n-Pab. Ing. Metalúrgica, phone +5154282813, Arequipa, Perú, metalurgia@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/ingmetalurgica/>

<sup>4</sup>Escuela de Posgrado de la Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNA, Calle San Agustín 108-Cercado Arequipa phone +5154229864, Arequipa, Perú, posgrado\_imformes@unsa.edu.pe, <http://posgrado.unsa.edu.pe/ingmetalurgica/>

<sup>5</sup>Escuela Profesional de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Formales FCNF, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa UNA, Av. Independencia s/n, phone +5154398454, Arequipa, Perú, quimica@unsa.edu.pe, <http://fip.unsa.edu.pe/quimica/>

Keywords: Synthetic zeolite, Natural zeolite, NaP1.

### ABSTRACT

This research conducted to the establishment of a methodology for the morphological characterization of natural zeolite. The material was collected at the area of Lampa, Peru. The samples were analyzed by electron microscopy scanning (SEM). Synthetic zeolite type NaP1 was obtained by activation in a NaOH alkaline medium out of natural



zeolite. Morphology of the ore was determined before and after the activation process. Also, the ability of cationic exchange of the zeolite material by the method 9081 (capacity of cationic exchange of waste) was determined by atomic absorption spectroscopy. The characterization of the material studied in terms of morphology before and after the activation process, and determination of the cationic exchange of the resulting material were achieved. It is concluded that natural zeolite was heulandite, from which synthetic zeolite type NaP1 was obtained. On the other hand, high capacity of cationic exchange was manifested defining thus an important alternative for the region in remediation and mitigation of pollution by heavy metals in industrial effluents through ion exchange processes.

\*Corresponding author: [paredes.betty@gmail.com](mailto:paredes.betty@gmail.com)

## RESÚMEN

Esta investigación condujo al establecimiento de una metodología para la caracterización morfológica de la zeolita natural. El material fue recolectado en el área de Lampa, Perú. Las muestras se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM). La zeolita sintética tipo NaP1 se obtuvo por activación en un medio alcalino de NaOH a partir de zeolita natural. La morfología del mineral se determinó antes y después del proceso de activación. Además, la capacidad de intercambio catiónico del material de zeolita por el método 9081 (capacidad de intercambio catiónico de residuos) se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica. Se logró la caracterización del material estudiado en términos de morfología antes y después del proceso de activación, y la determinación del intercambio catiónico del material resultante. Se concluye que la zeolita natural era heulandita, a partir de la cual 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 de naturaleza volcánica son materiales microporosos 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. Las zeolitas sintéticas presentan diversas características en función de sus aplicaciones industriales. Numerosos trabajos de investigación se han enfocado en la capacidad de intercambio iónico (CIC); ésta, está en función del contenido de aluminio de la red mineral y así como de su composición [1,2]. En general, la CIC está en relación inversa con el contenido de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [3-5]. Zeolitas con  $\text{CIC} > 120$  meq/100g manifiesta buen intercambio iónico, otras arcillas que no superan 30 a 50 meq/100g carecen de un intercambio iónico notable [6,7].

Los materiales zeolíticos son usados 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:  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+3}$  [8-10]. Cuando el empleo contempla zeolitas sódicas el orden de selectividad es:  $\text{Pb}^{+2} > \text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ba}^{+2} > \text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Co}^{+2}$ . [11,12]. La zeolitas sintéticas son agregadas a productos tales como detergentes, adsorbentes y catalizadores otorgándoles una plusvalía [13,14].

La síntesis de zeolitas se logra 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 ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ). Los cationes  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  o  $\text{NR}_4^+$  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 da 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. [15].

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 [16]. 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 [17]. La determinación de estructura de zeolitas tipo heulandita y clinoptilolita demuestra que se trata de tetraedros de  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$  unidos en capas de 0.9 nm de espesor mediante átomos de oxígeno [18].



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. [19]. 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 se alcanza 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. [20,21].

Las zeolitas son variedades de rocas de origen volcánico conteniendo mezclas de minerales [22]. Zeolitas naturales de diversos orígenes geográficos han sido sujeto de estudio en cuanto a sus propiedades físicas, mecánicas y químicas. Se ha establecido así, el comportamiento físico, mecánico y químico de algunas variedades extraídas en diferentes yacimientos del planeta, habiéndose comparado las diferencias de impacto en aplicaciones prácticas. Los estudios realizados han demostrado la gran variedad de zeolitas naturales debida a su composición química, teniendo cada tipo de zeolita sus propias aplicaciones [23]. También se ha investigado el uso de zeolitas naturales y sintéticas para diferentes objetivos, resultando el comportamiento de ambos tipos de materiales prácticamente similar [24].

En esta investigación se reporta el proceso de síntesis de una zeolita tipo NaP1, utilizando como material precursor un mineral zeolítico natural, el cual fue sometido a caracterización morfológica antes y después del proceso de activación. Luego del proceso de síntesis, se determinó la capacidad de intercambio catiónico (CIC) del mineral activado, resultando en un aumento de la misma para todos los ensayos realizados.

## EXPERIMENTAL

Los ensayos se realizaron en 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 Philips XL-20, equipado con microanalizador EDAX-DX4i (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 Philips XL-20 tiene las siguientes características: amplificación de la imagen de 400 000X, resolución de 6 nm a 30 kV, obtención de imágenes en video printer, archivo de imagen, fotografía de 35 mm y 120 mm., detección analítica de 84 elementos de Boro a Uranio. Los procedimientos previos al análisis en el microscopio son los siguientes:

### *Preparación de muestras*

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 que todas las partículas estén fuertemente pegadas a la cinta, ya que de no serlo contaminaría 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 herméticamente el metalizador para el vacío. Se enciende y se crea un vacío hasta 50 psi, tomando un tiempo de 15 a 20 minutos aproximadamente. 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 una solución activante 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 Analyti (NH<sub>4</sub>OAc) 1.0N, alcohol isopropílico MERCK 99%.

#### *Procedimiento*

- a) Pesar 4 g del 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 mecánico 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 mecánico 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 NH<sub>4</sub>OAc, tapar el tubo, agitarlo en el agitador mecánico por 5 min, y centrifugar hasta que el líquido supernadante este claro. Decantar la solución dentro de un frasco volumétrico de 100 mL.



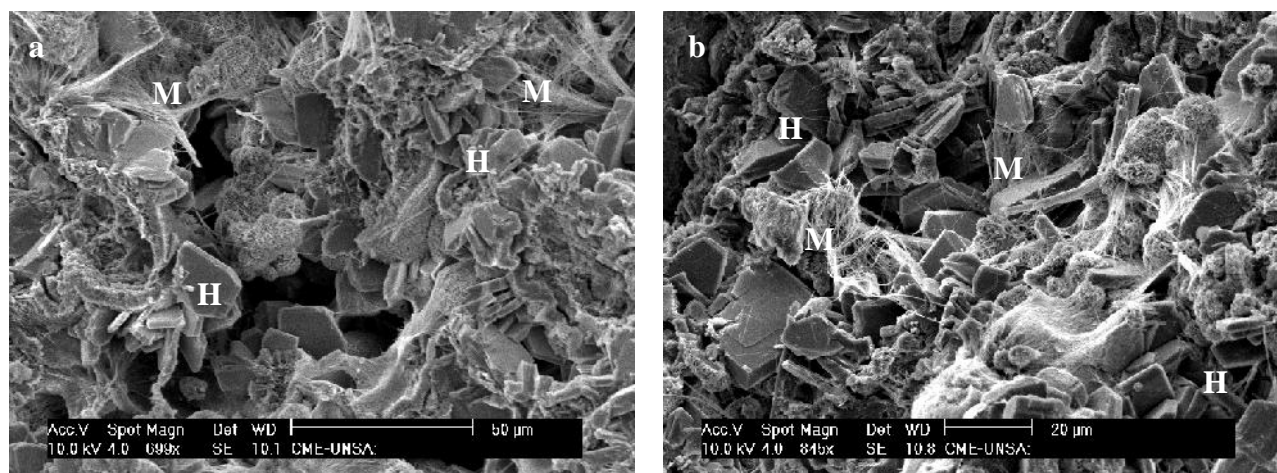
- g) Repetir el procedimiento descrito en el párrafo (f), 2 veces.
- h) Diluir la solución combinada con solución de acetato de amonio hasta marcar 100mL y determinar la concentración de Sodio (Na) por absorción atómica.

Los equipos utilizados fueron: centrífuga marca JANETZKY modelo T32A, espectrómetro de Absorción Atómica marca PERKIN ELMER modelo 3100.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización morfológica inicial

En la figura 1a y 1b se puede observar las micrografías del mineral zeolítico estudiado obtenidas con detector de electrones secundarios (SE) a diferentes aumentos antes del proceso de activación en medio alcalino, la morfología corresponde a cristales romboidales aplanados que se asemejan a formas tabulares o laminares típicas de heulandita y cristales laminares de mordenita fibrosa con su forma típica de mallas entrelazadas, la cual es muy similar a la literatura revisada [25, 26, 27].



a) Heulandita (H) y Mordenita (M). Aumento 699X

b) Heulandita (H) y Mordenita (M). Aumento 845X

**Figura No 1:** Heulandita (H) y Mordenita (M) con aumento de 699X y 845x respectivamente.

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

Se utilizó una solución 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 100, 125 y 150°C con tiempos de 6, 7 y 8 horas respectivamente. Realizados los procedimientos se determinó la concentración de sodio en el material tratado con el método 9081 que incluye espectroscopía 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 25.43 meq/100g hasta 93.04 meq/100g para el mejor resultado obtenido. 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 [28].



**Tabla No. 1:** Activación de la zeolita natural

Ensayo	Temperatura (°C)	Concentración de NaOH (M)	Tiempo (h)	Relación l/s (mL/g)	Sodio (mg/L)
1	100	2	6	12.5	594
2	150	2	6	12.5	856
3	100	2.5	6	12.5	624
4	150	2.5	6	12.5	696
5	100	2	8	12.5	477
6	150	2	8	12.5	776
7	100	2.5	8	12.5	578
8	150	2.5	8	12.5	828
9	125	2.25	7	12.5	734
10	125	2.25	7	12.5	722
11	125	2.25	7	12.5	752
12	mineral sin tratar	-----	-----	-----	234

**Tabla No.2:** CIC para la zeolita activada

Ensayo	Na (mg/L)	PM (g/mol)	CIC (meq/L)	CIC (meq)	CIC (meq/g)	CIC (meq/100g)
1	594	23	25.83	2.58	0.65	64.57
2	856	23	37.22	3.72	0.93	93.04
3	624	23	27.13	2.71	0.68	67.83
4	696	23	30.26	3.03	0.76	75.65
5	477	23	20.74	2.07	0.52	51.85
6	776	23	33.74	3.37	0.84	84.35
7	578	23	25.13	2.51	0.63	62.83
8	828	23	36.00	3.60	0.90	90.00
9	734	23	31.91	3.19	0.80	79.78
10	722	23	31.39	3.14	0.78	78.48
11	752	23	32.70	3.27	0.82	81.74
Mineral sin tratar	234	23	10.17	1.02	0.25	25.43

#### Caracterización morfológica posterior al proceso de activación

En la figura 2a y 2b 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 NaP<sub>1</sub>, 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 zeolítica sintética tipo NaP<sub>1</sub> a partir de precursores naturales de similar composición, pero diferentes a la heulandita [29-32].

#### RECONOCIMIENTO



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

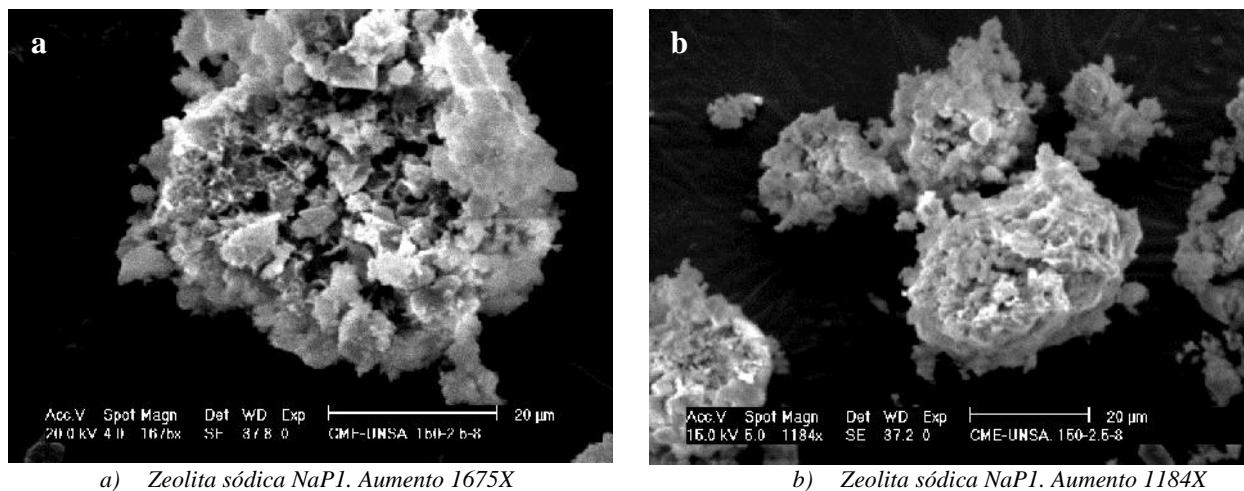


Figura No 2: Zeolita sódica NaP1 con aumento de 1675x y 1184x respectivamente.

## CONCLUSIONES

Se obtuvo una zeolita sintética (NaP1) usando como material precursor una zeolita natural, la cual fue sometida 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 150 °C, 6 horas de tiempo de contacto y una concentración 2M de solución activante de NaOH.

La caracterización morfológica inicial puso en evidencia que la zeolita natural utilizada como material precursor es una heulandita, cuya morfología son cristales romboidales aplanados que se asemejan a formas tabulares o laminares. Posteriormente al tratamiento de activación, el análisis morfológico reveló estructuras típicas de una zeolita sódica del tipo NaP<sub>1</sub>, cuya característica principal es su forma pseudoesférica.

Los cálculos de la CIC en las condiciones estudiadas para todos los ensayos, aumentaron significativamente de 25.43 meq/100g en el mineral precursor sin tratamiento, llegando a 94.03 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).

La zeolita natural estudiada fue una heulandita, a partir de la cual, en las condiciones experimentales previamente descritas, se puede sintetizar una zeolita artificial tipo NaP<sub>1</sub> 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. Breck, D.W. Estructura de Tamiz molecular de la Zeolita. Chemistry and Use. John Wiley & sons, New York, U.S., **1974**, pp. 771.
2. Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S., Filipan, T. **1997**, Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Wat. Res.* 31 (6), 1379-1382.
3. Hanson, A. **1995**, Natural Zeolites Many Merits, Meagre Market, *Industrial Minerals.*, 339, 40-53.
4. Hansen, S., Hakansson, U., Landa-Canovas A.R., Falth L. **1993**, On the crystal chemistry of NaP zeolites, *Zeolites*, 13 (4), 276-280.
5. 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 1: Mechanism of the crystallization, *Zeolites*, 9, 45-53.
6. Del Campo, N. Aplicaciones de zeolitas en la descontaminación del medio ambiente, Minera Formas Ed., **2004**, Vallenar, Chile, pp. 5.
7. Vaca Mier, M., Lopez Callejas, R., Gehr, R., Blanca E. Jimenez Cusneros B.E., Alvarez. P.J.J. **2001**, Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. *Wat. Res.*, 35 (2), 373-378.



8. Chung Y.C., Dae-Hee, Son D.H., You, M.J.. Treatment of ammonium rich wastewater using natural zeolite as a medium in biofilter, Water and Environmental Research Center, University of Alaska, **2001**.
9. 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.
10. Montalvo, S.J. Aplicación de las zeolitas naturales al tratamiento biológico de residuos, Congreso latinoamericano de prevención de riesgos y medio ambiente, Conference paper, **2013**.
11. 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.
12. Ojha, K., Pradhan, N.C., Amar, N.S. **2004**, Bull.Zeolite from fly ash: synthesis and characterization, *Mater Sci.*, 27 (6), 555-564.
13. Giannetto, G., Montes, A., Rodríguez, G., Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Editorial Innovación Tecnológica, **2000**, Caracas, Venezuela, pp. 28-131.
14. Roskill, *The Economic of Zeolites*, Firts edition 1995, <http://bnb.data.bl.uk/doc/organization/RoskillInformationServices>, access date: 02/05/2018.
15. Corma, A. **2011**, Catálisis con zeolitas: desde el laboratorio a su aplicación industrial, *ARBOR Ciencia pensamiento y cultura*, 83-102.
16. 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.
17. Klein, C., Hurlbut, C., Manual de Mineralogía de Dana, Reverté S.A., 2ª ed., **1974**, Barcelona, España.
18. Jiménez, M. Tesis de Grado, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, **2004**, México, pp 15.
19. Jiménez, M. Tesis de Grado, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, **2004**, México, pp 16.
20. Jiménez, M. Tesis de Grado, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, **2004**, México, pp 18.
21. 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.
22. Jiménez, M. Tesis de Grado, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, **2004**, México, pp 19.
23. 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.
24. [http://oa.upm.es/5730/1/Trabajo\\_ampliado1\\_Jorge\\_Costafreda\\_Congreso\\_Cuba\\_2011.pdf](http://oa.upm.es/5730/1/Trabajo_ampliado1_Jorge_Costafreda_Congreso_Cuba_2011.pdf), access date: 02/05/2018.
25. <https://www.ucm.es/data/cont/media/www/pag-15563/Tecto%206.pdf> access date: 01/27/2018.
26. [http://www.granadanatural.com/ficha\\_minerales.php?cod=240](http://www.granadanatural.com/ficha_minerales.php?cod=240) access date: 01/27/2018.
27. Costafreda, J. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, **2008**, España, pp 207.
28. <http://www.mineraformas.cl/Pdfs/010904%20Identificaci%C3%B3n%20de%20Zeolitas%20MF.pdf> access date: 03/14/2018.
29. 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.
30. De la Gala, A., Flores, P. Tesis, Facultad de Ingeniería de Procesos, Universidad Nacional de San Agustín, **2012**, Arequipa, Perú.
31. Morales, W., Torres, M. Tesis, Facultad de Ingeniería de Procesos, Universidad Nacional de San Agustín, **2010**, Arequipa, Perú.
32. Ulloa, E., Ventura, J. Tesis, Facultad de Ingeniería de Procesos, Universidad Nacional de San Agustín, **2010**, Arequipa, Perú.