

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE CENIZA VOLCÁNICA DEL NEVADO DEL RUÍZ: IDENTIFICACIÓN FASE ZEOLITA

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF VOLCANIC ASH OF THE NEVADO DEL RUIZ: ZEOLITE PHASE IDENTIFICATION

Heiddy P. Quiroz¹, Anderson Dussan¹, Sandra M. López¹, Jorge A. Calderón¹, Jesús H. Otálora², Ricardo Chica²

¹ Departamento de Física, Grupo de Materiales Nanoestructurados, Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

² Grupo de investigación en Materiales aplicados a desarrollos tecnológicos para la región y la enseñanza de la física, Universidad de la Amazonia, Florencia – Cqta.

(Recibido: Mayo/2014. Aceptado: Junio/2014)

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades estructurales de ceniza volcánica obtenida del Nevado del Ruiz ubicado en la Cordillera Central de los Andes-Colombia. Las muestras de ceniza volcánica fueron sometidas a procesos de hidratación y tratamientos térmicos sucesivos e insitu durante las etapas de caracterización del material. Durante el proceso de hidratación, que consistió en introducir 2.4875 ± 0.0002 g de ceniza volcánica en 20ml de agua de durante 48 horas, la fracción orgánica presente fue retirada a partir de la suspensión particulada en el medio acuoso realizado. A partir de las medidas de difracción de rayos X (DRX), se pudo determinar que las variaciones de temperatura realizadas entre 323 y 673 K influyen en la formación de fases de zeolita con estructuras Heulandita-Ca, Stellerita y Gmelinita. Las medidas de XRD se realizaron en condiciones de vacío y presión atmosférica. Haciendo uso del programa X'pert Highscore Plus se realizó refinamiento Rietveld y la simulación de las estructuras de cada una de las fases encontradas. Se encontró, usando la ecuación

de Scherrer, que los tamaños de cristalitas ($\Delta(2\theta)$) son influenciados por los cambios cristaloquímicos producidos por la hidratación y los tratamientos térmicos, así como de las condiciones de presión sometidas durante la caracterización. Se encontró una variación de $\Delta(2\theta)$ entre 37 y 106.9 nm obtenido a partir de medidas de XRD. Se determinó que a partir de 423K en la muestra de ceniza volcánica sin hidratar, se presenta la formación de zeolita tipo Stellerita con fase estable hasta 673 K.

Palabras Clave: Ceniza volcánica, Zeolita, Heulandita-Ca, Stellerita, Gmelinita.

Abstract

This paper presents a study of the structural properties obtained from volcanic ash from Nevado del Ruiz located in the Central Range of Andes - Colombia. The volcanic ash samples were subjected to hydration processes and heat treatments in situ during characterization stage material. During the hydration process, which consisted of introducing 2.4875 ± 0.0002 g of volcanic ash in 20ml of water for 48 hours, the organic fraction present was removed from the particulate suspension in the aqueous medium. From measurements of X-ray diffraction (XRD), it was observed, that the temperature variations between 323 and 673 K influence the phase formation of zeolite with structures Heulandite -Ca, Stellerita and gmelinite. XRD measurements were performed in vacuum and atmospheric pressure. X'pert Highscore Plus program and simulation Rietveld refinement were used for to obtain the structures of each of the phases. It was found, using the Scherrer equation, that crystallite sizes ($\Delta(2\theta)$) are influenced by changes crystal-chemical caused by hydration, heat treatment and pressure conditions during the characterization. A variation of $\Delta(2\theta)$ between 37 and 106.9 nm from XRD measurements was found. It was determined that from 423K in the sample of un-hydrated volcanic ash, the formation of zeolite Stellerita presents with a stable phase up to 673 K.

Keywords: Volcanic ash, Zeolite, Heulandita-Ca, Stellerita, Gmelinita.

Introducción

En la actualidad, el mundo se enfrenta a nuevos retos, entre los que predomina las acciones por la conservación de los recursos naturales adecuada utilización por parte de la comunidad en general; el agua (H₂O), como uno de los más importantes recursos para la vida del hombre es, hoy por hoy, objeto de estudio frente a su conservación y tratamiento vía la obtención de su potabilidad. Con el rápido desarrollo de las diversas industrias, una gran cantidad de aguas residuales se ha producido a partir de los procesos industriales y como consecuencia descargada en los suelos y los sistemas hídricos.

Las aguas residuales por lo general contienen muchos contaminantes tales como los iones catiónicos y aniónicos, aceites y residuos orgánicos, que tienen efectos tóxicos en los ecosistemas. La eliminación de estos contaminantes requiere tecnologías sostenibles y una gran variedad de técnicas que se han desarrollado en las últimas décadas en el tratamiento de aguas residuales [1,2]. Actualmente, la adsorción se cree que es una técnica sencilla y eficaz para el tratamiento de aguas residuales y el éxito de la técnica depende en gran medida del desarrollo de un adsorbente eficiente. El carbón activado [1], minerales de arcilla [2,3], biomateriales [4], zeolitas [5,6], y algunos residuos sólidos industriales [7,8] han sido ampliamente utilizados como adsorbentes de iones y sustancias orgánicas en el tratamiento de aguas residuales. Desde el descubrimiento original de minerales zeolíticos en una roca sedimentaria vulcanogénica, tobas zeolíticas se han encontrado en muchas áreas del mundo [9]. En las últimas décadas, las zeolitas naturales se han encontrado en una gran variedad de aplicaciones en la adsorción, catálisis, la industria de la construcción, la agricultura, la recuperación del suelo y la energía [9,10].

Las zeolitas naturales son abundantes y de bajo costo, entre los que podemos destacar los aluminosilicatos hidratados cristalinos con una estructura tipo tetraedros que contienen poros ocupados por agua, alcalinos y cationes alcalinotérreos. Debido a su alta capacidad de intercambio de cationes, así como a las propiedades de tamices moleculares, las zeolitas naturales han sido ampliamente utilizadas como adsorbentes en procesos de separación y de purificación de agua y tratamiento de aguas residuales, en las últimas décadas [11]. Algunas zeolitas también muestran adsorción de aniones y compuestos orgánicos de solución acuosa [11].

Materiales y Métodos

Las muestras de ceniza volcánica del Nevado del Ruiz, fueron suministradas por la Universidad de la Amazonia y caracterizadas a partir de medidas de

difracción de rayos X (DRX); después de un proceso de hidratación y posterior tratamiento térmico, fue posible establecer su potencial uso como precursor para la obtención y fabricación de zeolita natural.

La primera parte del proceso fue la hidratación de la ceniza volcánica y el retiro la fracción orgánica que pueda tener la muestra para obtener mejores resultados en la caracterización. El proceso de hidratación consistió en introducir en 20ml de agua 2.4875 ± 0.0002 g de ceniza volcánica durante 48 horas; después de este tiempo la fracción orgánica flota sobre la superficie del agua (proceso similar al tratamiento de arcillas para retirar la parte orgánica presente) y es retirada con un gotero, al igual que el exceso de agua. Posteriormente la ceniza se dejó secar a temperatura ambiente y presión atmosférica, por un periodo de 48 horas.

El tratamiento térmico consistió en dividir la muestra de ceniza en dos partes: la primera parte es llevada al horno para realizar variaciones de temperatura de 323K y 473K, en condiciones de presión atmosférica normal; y la otra parte de la muestra es llevada al equipo de difracción de rayos X, para realizar una variación de temperatura de 298K, 323K, 373K, 423K, 473K y 673K en condiciones de medio vacío (10^{-2} mbar).

Adicionalmente se realizó el mismo procedimiento para la muestra de ceniza volcánica sin hidratar que permitiera realizar una comparación entre estos dos procesos e identificar la estabilidad de la ceniza y la presencia de zeolita natural. Las muestras de ceniza volcánica fueron caracterizadas a través de patrones de difracción de rayos X utilizando el difractor de Rayos X Policristal X'Pert Pro de PANalytical, equipado con una fuente de Cu-K α : 1,540598 Å, a una diferencia de potencial de 40 kV, una corriente de 40 mA y un detector X'Celerator. El software empleado para el cotejo de las muestras fue el X'Pert HighScore Plus por medio de refinamiento Rietveld. Los patrones de difracción fueron obtenidos en la configuración Bragg-Brentano en el rango de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ con pasos angulares de $0,026^\circ$.

Los tamaños de cristalito fueron obtenidos a partir de los espectros de DRX y usando la ecuación de Scherrer.

Resultados y Discusión

Para este análisis, las muestras fueron divididas en dos grupos: En el primero se encuentran las muestras de ceniza hidratada y denominada Muestra 01, donde 01a y 01b corresponde a las muestras que fueron calentadas a una presión de 10^{-2} mbar y a presión atmosférica, respectivamente. La muestra denominada Muestra 02 corresponde a la muestra sin hidratar, que igualmente fue sometido a tratamiento térmico en condiciones de medio vacío.

En la figura 1 se presenta el patrón de difracción de la Muestra 01 a una presión atmosférica y temperatura ambiente (T_{amb}) junto con el patrón de la muestra adquirida sin ningún tipo de tratamiento.

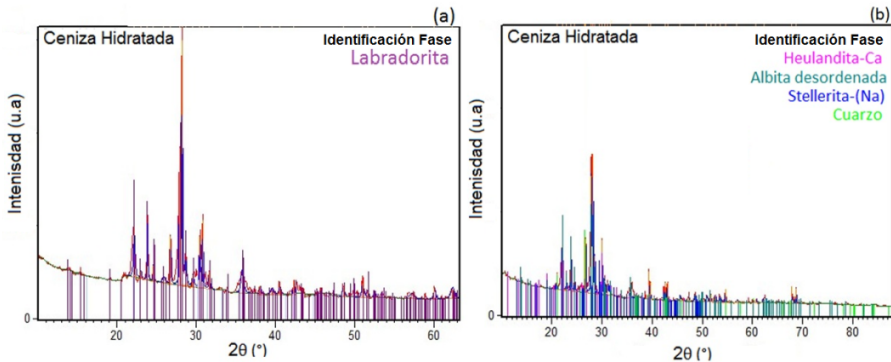


FIGURA 1. Patrón de difracción de rayos X de la ceniza volcánica en (a) Muestra sin tratamiento y en (b) Muestra 01 (hidratada a T_{amb}).

A partir de la figura 1 (a) se puede observar que la muestra de ceniza volcánica, tal como fue suministrada, presenta una característica única de fase tipo Labradorita ($Al_{1.66}Ca_{0.68}Na_{0.3}O_8Si_{2.34}$ con PDF 01-083-1372) con un pico de mayor intensidad en $2\theta \sim 28^\circ$; la Labradorita pertenece al grupo de los feldespatos con una estructura cristalina triclinica con parámetros cristalográficos $a = 8.152\text{\AA}$, $b = 12.834\text{\AA}$, $c = 7.079\text{\AA}$, $\alpha = 93.49^\circ$, $\beta = 116.13^\circ$ y $\gamma = 90.40^\circ$.

Por otra parte, en la figura 1 (b) se observa la mezcla de dos zeolitas naturales, posterior a la hidratación: La Heulandita-Ca ($Al_2CaH_{12}O_{24}Si_7$ con PDF 00-041-1357) y la Stellerita-(Na) ($Al_2H_{14}Na_2O_{25}Si_7$ con PDF 00-026-1382). La Heulandita es un grupo de cinco minerales distintos con el mismo nombre (formando una familia de minerales por sustituciones parciales de los cinco iones metálicos: Ca, Na, Ba, K, Sr), que pertenecen todos ellos a la clase de los tectosilicatos y al grupo de las zeolitas [13]. Se denominan tectosilicatos, silicatos tridimensionales o silicatos de estructura en armazón a los minerales del grupo de los silicatos que se caracterizan por su estructura basada en un entramado tridimensional de tetraedros (ZO_4) con los cuatro vértices ocupados por el ion O_2^- compartidos, lo que implica relaciones $Z:O=1:2$. La Z es silicio (Si) (la fórmula resultante es SiO_2 , sílice), pero parte del Si^{4+} puede ser reemplazado por Al^{3+} . Varios autores han evidenciado la presencia de Heulandita en rocas sedimentarias y piroclásticas [14]. La Heulandita-Ca tiene una estructura cristalina monoclinica del grupo C2/m y parámetros cristalográficos $a = b = 17.8850\text{\AA}$, $c = 7.430\text{\AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ y $\beta = 116.45^\circ$. En la figura 2 (a) se muestra la representación de la estructura cristalina tipo

Heulandita-Ca, con el posicionamiento de los Ca en los vértices de la estructura.

La Stellerita es un aluminosilicato hidratado de calcio; el grupo de las zeolitas al que pertenece son todos aluminosilicatos con tetraedros unidos por los vértices. Frecuentemente aparece ocupando cavidades y recubriendo superficies de fractura en rocas volcánicas tipo diabasa, alteradas por soluciones hidrotermales [15]. La Stellerita-(Na) tiene una estructura cristalina

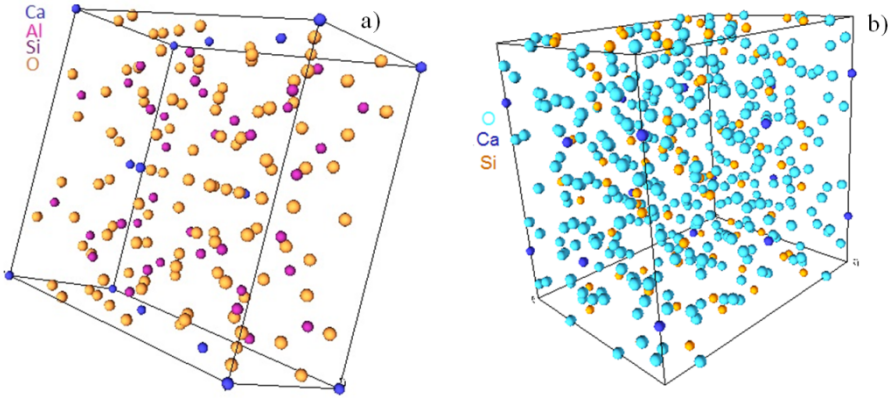


FIGURA 2. a) Estructura cristalina de la Heulandita-Ca; b) Estructura cristalina de la Stellerita-(Na), simulación obtenida usando el X'pert HighScore Plus.

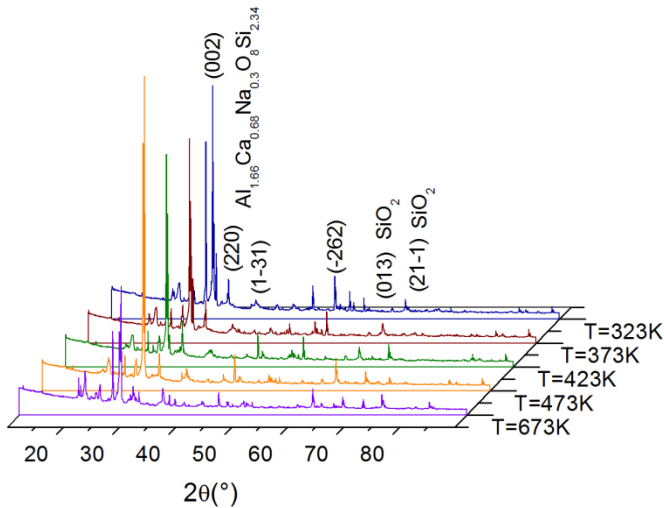


FIGURA 3. Difractogramas de la ceniza volcánica hidratada sometida a diferentes proceso térmicos obtenidos en condiciones de vacío medio (10^{-2} mbar).

ortorrómbica perteneciente al grupo espacial *Amma* y parámetros cristalográficos $a = 13.6430\text{\AA}$, $b = 18.20\text{\AA}$, $c = 17.8420\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Para conocer el comportamiento de las fases de zeolita encontradas en la Muestra 01 y su estabilidad, se realizó un tratamiento térmico en vacío y la caracterización a través de medidas de difracción de rayos X *in situ*. Los patrones de difracción se muestran en la figura 3.

A partir de la figura 3 y mediante refinamiento Rietveld a los patrones de difracción obtenidos, se identificó una fase estable de cuarzo presente en todas las variaciones de temperatura; las fases zeolitas de *Stellerita*-(Na) y *Heulandita*-Ca encontradas en la muestra hidratada a temperatura ambiente, desaparecen al aumentar la temperatura después de los 323K. Para una $T = 473\text{K}$, se observa claramente la presencia de tres fases: *Labradorita* ($\text{Al}_{1.66}\text{Ca}_{0.68}\text{Na}_{0.3}\text{O}_8\text{Si}_{2.34}$) que es un aluminosilicato, hidrato de peróxido de hidrógeno (H_6O_4) y *Gmelinita* ($\text{AlH}_6\text{NaO}_9\text{Si}_2$) que es una zeolita de la variedad de la *Chabasita* que cristaliza en pirámides dobles hexagonales con calcita (CaCO_3) y *analcima* ($\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$). En la tabla 1 se reportan las fases encontradas a partir de las muestras de ceniza volcánica hidratada y sometida a procesos térmicos, tanto en condiciones atmosféricas como a medio vacío.

La estructura encontrada del tipo *Gmelinita*, aparece en rocas tipo basalto y pegmatitas, por alteración secundaria debida a la acción de fluidos que circulan enriquecidos en sodio; suele disponerse en drusa o en geoda relleno de cavidades de estas rocas ígneas, y es asociada a otras zeolitas, calcita, aragonito y cuarzo [16]. Lo anterior, explica la presencia de esta zeolita en el patrón de difracción de la ceniza hidratada con $T = 473\text{K}$; la *labradorita* que contiene calcio y el cuarzo combinados con agua, al alcanzar una temperatura de 473K generan la formación de la fase *Gmelinita*, debido a que esta zeolita es un aluminosilicato hidratado.

La zeolita tipo *Gmelinita* tiene una estructura cristalina hexagonal perteneciente al grupo espacial *P63/mmc* y parámetros cristalográficos $a = b = 13.6210\text{\AA}$, $c = 10.2540\text{\AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$, que se muestra en la figura 4. En la figura 4 se muestra la estructura cristalina correspondiente a la fa *Gmelinita*.

Por otra parte, al analizar el conjunto de muestras de ceniza hidratada en las que la variación de temperatura se realizó en el horno a presión atmosférica (Muestra 01b), se encontró la presencia de una nueva fase de zeolita conocida como *Analcita*. En la figura 5 se presentan los patrones de difracción encontrados para la Muestra 01b y una $T = 323\text{K}$ y 373K .

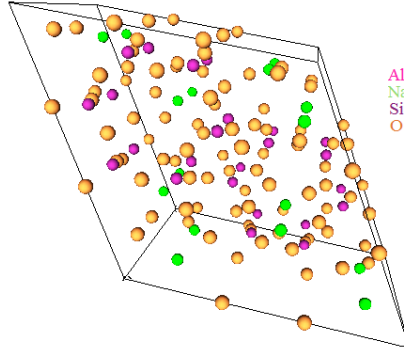


FIGURA 4. Estructura cristalina simulada de la zeolita tipo Gmelinita.

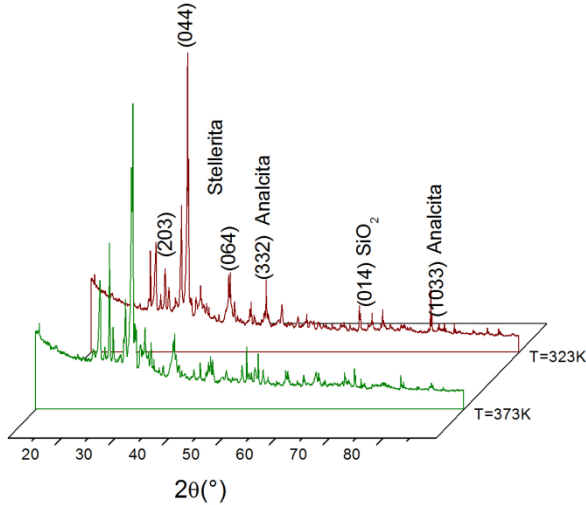


FIGURA 5. Difractograma de la ceniza volcánica hidratada después del tratamiento térmico en horno (Muestra 01b).

En el refinamiento Rietveld de la Muestra 01b se observó la presencia de fases zeolitas en $T = 323K$, asociadas a Analcita ($AlH_2NaO_7Si_2$ con PDF 00-003-0391) y Stellerita ($Ca_{7.323}H_{96.394}O_{199.52}Si_{172}$ con PDF 01-070-1884). La Analcita o analcita es un tectosilicato que consta de silicato de aluminio hidratado de sodio en forma cristalina cúbica, del grupo espacial $Ia3d$, con $a = b = c = 13.70\text{\AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Para explicar el origen de zeolitas en rocas sedimentarias se han propuesto tres tipos de procesos: hidrotermales, sedimentarios y diagenéticos submetamórficos o metamórficos [14]. Las zeolitas sedimentarias están prácticamente siempre asociadas con ceniza volcánica, aceptándose que el

vidrio sería el material original del cual se formarían zeolitas en un medio acuoso muy alcalino [14], en este caso vemos la fuerte presencia de cuarzo en todas las muestras a diferentes variaciones de temperatura (ver tabla 1).

Un estudio realizado de la transformación de materiales volcánicos a zeolitas, encontró que el proceso físico más importante para este proceso es el incremento de temperatura. La transformación cristaloquímica de las zeolitas puede ser indicada por la sustitución de los cationes K^+ , Ca^{2+} , Na^+ ; por lo tanto el cambio de los componentes químicos en presencia de agua es además junto con la temperatura, de gran importancia para la transformación y formación de las zeolitas Heulandita-Ca y Analcita [17].

TABLA 1. Rangos en la que se varió la temperatura y las fases encontradas para cada una de las muestras de ceniza hidratada.

Muestra 01a		Ceniza Volcánica Hidratada en medio Vacío		
T (K)		Elementos		
298	Cuarzo bajo	Albita, rica en Ca, ordenada	Tridimita	
323	Labradorita	Cuarzo	Cuarzo a Oxido de Silicio	Tridimita
373	Labradorita	Cuarzo, syn	Cuarzo, syn	
423	Labradorita	Cuarzo, syn Hidrato de	Gmelinita	
473	Labradorita	Peróxido Hidrogenado	Oxido de aluminio	
673	Cuarzo	Albita, rica en Ca, ordenada		
Muestra 01b		Ceniza Volcánica Hidratada a Presión Atmosférica		
323	Analcita	Cuarzo	Oxido de Silicio	Stellerita
373	Albita	Cuarzo		
Muestra 01		Ceniza Volcánica Hidratada T ambiente		
298	Albita, desordenada	Heulandita-Ca	Cuarzo	Stellerita- (Na)

Para observar si la zeolita se encontraba de forma natural en la ceniza volcánica sin tener la necesidad de hidratar, se realizó, posteriormente un estudio variando la temperatura en condiciones de vacío (10^{-2} mbar). En la figura 6 se presentan los patrones de difracción obtenidos para la muestra de ceniza sin hidratar a diferentes temperaturas (Muestra 02).

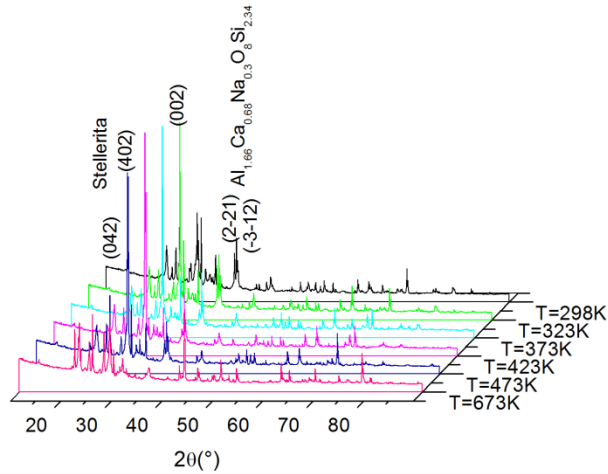


FIGURA 6. Patrón de difracción de rayos X de la ceniza volcánica sin hidratada después del tratamiento térmico en vacío (Muestra 02).

A partir del refinamiento Rietveld realizado de los patrones de difracción en la figura 6, se encontró que para $T = 298\text{K}$ y $T = 323\text{K}^\circ\text{C}$, no hay presencia de zeolita natural sino que por el contrario predominan fases del tipo Labradorita $\text{Al}_{1.66}\text{Ca}_{0.68}\text{Na}_{0.3}\text{O}_8\text{Si}_{2.34}$ con PDF 01-083-1372), cuarzo (SiO_2), cristobalita (SiO_2 con PDF 01-082-1408), aluminosilicatos de sodio ($\text{Na}_{1.15}\text{Al}_{1.15}\text{Si}_{0.85}\text{O}_4$ con PDF 00-049-0007) y de hidrógeno ($\text{H}(\text{AlSi}_2)\text{O}_6$ con PDF 01-079-1982), lo que permitió la formación de la zeolita Stellerita como fase estable después de una temperatura de 423K como se observa en los datos reportados en la tabla 2.

TABLA 2. Variaciones en la temperatura, en condiciones de vacío y las fases encontradas para cada una de las muestras de ceniza sin hidratar.

Muestra 02		Ceniza Volcánica Original a vacío			
T (K)	Elementos				
298	Labradorita	Cuarzo, syn	Calcita	Cristobalita	
323	Labradorita	Cuarzo, syn	Aluminosilicato de Sodio	Tridimita	Aluminosilicato de Hidrogeno
373	Labradorita	Cuarzo, syn	Oxido de Silicio	Tridimita	
423	Labradorita	Cuarzo, syn	Aluminosilicato de Sodio	Stellerita	
473	Labradorita	Tridimita	Oxido de Silicio	Stellerita	
673	Labradorita	Cuarzo, syn	Monabilite	Stellerita	
Ceniza Volcánica T ambiente					
298	Labradorita				

En general se observa a partir de la figura 6, que el pico cercano a los $\sim 28^\circ$ corresponde a la fase Labradorita y es el pico con mayor intensidad; este pico empieza a bifurcarse a una temperatura de 423K, 473K y 673K formando el pico correspondiente a la zeolita encontrada. En un difractograma, no sólo la posición e intensidad de los picos contienen información, sino que incluso la forma de los picos depende de la microestructura de la muestra: el tamaño de cristal.

Para determinar el tamaño de cristal se utilizó la ecuación de Scherrer:

$$\Delta(2\theta) = \frac{0,9\lambda}{d \cos \theta} \quad (1)$$

Donde $\Delta(2\theta)$ es el tamaño de cristal, 0,9 es el factor de forma, d es el ancho medio del pico con mayor intensidad en radianes y θ es la posición del pico [18].

A partir de la deconvolución de los patrones obtenidos para las muestras relacionadas anteriormente y usando la Ecuación 1, se determinó que el tamaño de cristal de la muestra de ceniza volcánica a temperatura ambiente es de $98.5 \pm 1.02\text{nm}$, observándose un tamaño del tipo nanoestructurado característico para todo el material. (Respecto a las muestras obtenidas). En la tabla 3 se reportan los valores obtenidos para el tamaño de cristal correspondiente a las muestras 01 y 02.

TABLA 3. Resultados del tamaño de cristal de cada una de las muestras. En la columna del medio se recuerda entre paréntesis el medio en que fue calentada la muestra.

	Muestra	Tamaño del cristal (nm)
Sin	Muestra 02 (Temperatura Ambiente)	98.5±1.02
Hidratar	Muestra 02 (En vacío)	90.73±3.34
	Muestra 01 (Temperatura Ambiente)	96.48±0.82
	Muestra 01a (En vacío)	106.92±2.85
Hidratada	Muestra 01b (Atmosfera 323K)	63.20±0.90
	Muestra 01b (Atmosfera 373K)	37.36±0.87

A partir de los valores obtenidos para el cristal (ver Tabla 3) se observa, de manera general, que las muestras de ceniza investigadas al ser calentadas a presión atmosférica a temperaturas de 323K y 373K, presentan una disminución del tamaño de cristal que afecta la estructura de cristalización sin la obtención de una fase estable del tipo Zeolita (Muestra 01b); sin embargo, es importante anotar para este trabajo, que no se cuenta con un

número significativo de muestras de ceniza volcánica que nos permita un estudio estadístico suficiente para realizar una correlación entre el tamaño de cristal y la temperatura.

También se puede observar que el tamaño más pequeño de cristal corresponde a la muestra que no fue hidratada y calentada a vacío, es decir, la muestra que nos indica un patrón de fase de zeolita desde una temperatura de 423K.

Conclusiones

En este trabajo se pudo establecer a partir de la caracterización estructural de ceniza volcánica la presencia de fases zeolitas del tipo Heulandita-Ca, Gmelinita, Analcita y Stellerita-(Na). Las muestras fueron sometidas a tratamientos de hidratación, variación de temperatura y presión.

Se determinó que a partir de 423K en la muestra de ceniza volcánica sin hidratar, se presenta la formación de zeolita tipo Stellerita con fase estable hasta 673K.

Utilizando la ecuación de Scherrer, se encontró que los tamaños de cristalitos variaron entre 37 y 106.9 nm, asociado al cambio cristaloquímico producido por la hidratación y los tratamientos térmicos, así como de presión; lo anterior está en concordancia con los cambios de fase determinados a partir del refinamiento Rietveld realizado a los patrones de difracción de la ceniza volcánica.

Se observó que en la muestra de ceniza sin hidratar, el pico de mayor intensidad ubicado en $\sim 28^\circ$ correspondiente a la fase tipo Labradorita, la cual a temperaturas mayores de 423K sufre una bifurcación que resulta en la presencia de la fase zeolita Stellerita.

Agradecimientos

Este trabajo fue soportado por la Universidad Nacional de Colombia – DIB.

Referencias

- [1] S.J.T. Pollard, G.D. Fowler, C.J. Sollars, R. Perry, *Sci. Total Environ.* **116**, 31 (1992).
- [2] M.R.M.P. de Aguiar, A.C. Novaes, A.W.S. Guarino, *Quim. Nova* **25**, 1145 (2002).
- [3] G. Crini, *Bioresour. Technol.* **97**, 1061 (2006).
- [4] G. Crini, *Prog. Polym. Sci.* **30**, 38 (2005).
- [5] S. Babel, T.A. Kurniawan, *J. Hazard. Mater.* **97**, 219 (2003).
- [6] A. Hedstrom, *J. Environ. Eng.* **127**, 673 (2001).

- [7] S.B. Wang, H.W. Wu, J. Hazard. Mater. **136**, 482 (2006).
- [8] S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadé, Chemosphere **72**, 1621–1635 (2008).
- [9] D.L. Bish, D.W. Ming, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications **45**, 519 (2001).
- [10] G.V. Tsitsishvili, T.G. Andronikashvili, G.N. Kirov, L.D. Filizova, Bull. Georg. Natl. Acad. Sci. **6**, 111 (1992).
- [11] Shaobin Wanga, Yuelian Peng, Chemical Engineering Journal **156**, 11 (2010).
- [12] UNperiodico, "<http://www.unperiodico.unal.edu.co/dper/article/zeolita-mineral-promisorio-que-el-pais-podria-explotar.html>," (2013).
- [13] K. Cornelis, S. Hurlbut Jr. Cornelius, *Manual de Mineralogía*, (Reverté S.A 2003).
- [14] Elda Cristina Di Paola, Revista de la Asociación Geológica de Argentina **20**, 229 (1965).
- [15] Miller, S. A., and Taylor, J. C., Zeolites 5, 7-10 (1985).
- [16] A. Liversidge, *The Minerals of New South Wales, Etc.*, (Cambridge University Press 2011).