

## Obtención de Zeolita Sintética Clinoptilolita en Condiciones de Laboratorio

Fernando Morante<sup>1</sup>, Verónica Ramos<sup>1</sup>, Javier Montalván<sup>1</sup>, Juan Guerrero<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra

Escuela Superior Politécnica del Litoral

Km. 30.5 Vía Perimetral contiguo a la ciudadela Sta. Cecilia, 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador  
[fmorante@espol.edu.ec](mailto:fmorante@espol.edu.ec), [varamos@espol.edu.ec](mailto:varamos@espol.edu.ec), [fmontalv@espol.edu.ec](mailto:fmontalv@espol.edu.ec), [jcguerre@espol.edu.ec](mailto:jcguerre@espol.edu.ec)

### Resumen

*La primera zeolita artificial fue producida en 1950 por Linde de Unión Carbide Corporation en los Estados Unidos para ser utilizadas como intercambiadores iónicos, para luego incrementar sus usos como catalizadores, adsorbentes o detergentes. Los avances de creación, innovación y utilidades de éstas zeolitas son muchas, por lo cual, se realizó este trabajo de síntesis de Clinoptilolita. El ensayo se realizó dos veces, variando únicamente la masa implicada en la síntesis. La síntesis de clinoptilolita llevada a cabo, logró producir cierta cantidad de zeolita sintética. Las investigaciones se basaron en los siguientes objetivos: 1) Realizar en el laboratorio la síntesis de la zeolita Clinoptilolita. 2) analizar por Difracción de Rayos X (DRX) y comparar con patrones conocidos para determinar la eficacia de la metodología utilizada. 3) Multiplicar por cinco los reactivos utilizados en las pruebas anteriores para obtener una mayor cantidad de clinoptilolita sintética.*

*Los resultados demostraron que para pequeñas cantidades de reactivo utilizado, se pudo sintetizar clinoptilolita, no así en el caso en que se aumentó el contenido de reactivos debido posiblemente a factores que debieron variar como son: Velocidad de agitación, tiempo de permanencia en el autoclave, etc., lo cual da lugar para futuras investigaciones.*

**Palabras Claves:** Zeolita, clinoptilolita, difracción de Rayos X, síntesis.

### Abstract

*The first artificial zeolite was produced in 1950 by Linde of Union Carbide Corporation in the United States in order to be used as ionic interchangers, after that increase its uses as catalysts, adsorbent or detergent. The advances in creation, innovation and utilities of these zeolites are many, so this is aim of this work about synthesis of clinoptilolite. The methods of assay were made twice varying only the mass implied in the synthesis. The synthesis of clinoptilolite was carried out for producing certain amount of synthetic zeolite. The researches were based on following goals: 1) To make in the laboratory the synthesis of clinoptilolite. 2) to analyze by X Ray Diffraction (XRD) and to compare with known patterns in order to determine the effectiveness of the methodology used. 3) To increase in five times the reagents used in the previous assays to obtain a greater amount of synthetic clinoptilolite.*

*The results demonstrated that the clinoptilolita could be synthesized only for small amounts of reagent. However, It wasn't possible when the content of reagents was increased due to factors that varied: Speed of agitation, dwell time in the autoclave, etc. All of this gives us some topic for future researches.*

**Key words:** Zeolite, clinoptilolite, X Ray diffraction, synthesis

## 1. Introducción

El mercado mundial de las zeolitas sintéticas está muy bien establecido. Como producto, las zeolitas sintéticas se consideran de alto valor agregado, una vez introducidas en catalizadores, adsorbentes o detergentes, estos productos multiplican aún más su valor [1].

Los productos de zeolitas sintéticas tienen una mayor tendencia a reaccionar muy rápido al incremento potencial de la demanda de las tres principales áreas antes mencionadas [2].

Aunque las zeolitas se conocen desde 1756, cuando Cronstedt descubrió la estilbita, su aplicación

industrial sólo comienza en 1950 al ser utilizadas momento las zeolitas sintéticas tomaron un auge inusitado, hasta el punto de que hoy en día se conocen más de 10.000 patentes relacionadas con la síntesis de estos materiales [1].

Las zeolitas sintéticas son sólidos obtenidos a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiada, en un dominio de temperaturas comprendido entre 25° y 300°C. La naturaleza de la zeolita viene determinada básicamente por factores cinéticos. Haciendo variar la composición de las soluciones y las condiciones operatorias, es posible sintetizar zeolitas de diferentes estructuras o la misma zeolita con diferentes composiciones químicas.

Así, para un mismo gel de síntesis, la mezcla puede dejarse madurar a temperatura ambiente durante un cierto tiempo antes de llevarla a la temperatura de cristalización (zeolitas X y Y) o someterla directamente a la temperatura final (zeolita P) y puede ser agitada durante la cristalización (zeolita A) o dejarse estática (zeolitas X y Y). Además, el tiempo de cristalización es de horas, días, semanas o meses dependiendo de la temperatura y de la naturaleza de los reactivos. Por lo dicho anteriormente, puede concluirse que la síntesis de zeolitas es un área de trabajo bastante compleja.

Los hechos más relevantes en la síntesis de zeolitas son los siguientes [3-5]:

a) Introducción de un nuevo método de síntesis que involucró geles de aluminosilicatos alcalinos muy reactivos y una cristalización metaestable en condiciones de presión y temperatura moderadas (Barrer [6,7] y Milton [8]). Esta nueva forma de síntesis permitió tener en un tiempo relativamente corto (menos de diez años), una veintena de nuevas zeolitas, siendo las más importantes las zeolitas A, X, Y, mordenita y ofretita. El catión utilizado, sodio o potasio, o una mezcla de ambos, determinó la estructura porosa de la zeolita sintetizada. Por otra parte, el incremento en la relación Si/Al de la mezcla reaccionante condujo a la obtención de nuevos sólidos como las zeolitas L y T.

b) El agregado de cationes alquilamonio a los geles de síntesis, realizado por primera vez por Barrer y Denny [9], permitió inicialmente, la síntesis de zeolitas ya conocidas pero con relaciones Si/Al más elevadas y, posteriormente la síntesis de nuevas zeolitas como la  $\Omega$ , la ZK-5 y la  $\beta$ . El agregado de estos cationes alquilamonio o de otras moléculas orgánicas nitrogenadas y oxigenadas a geles de síntesis altamente silíceos permitió obtener una nueva clase de zeolitas, muy ricas en silicio, las zeolitas ZSM, las cuales presentan diferentes tipos de estructura, siendo las más conocidas las zeolitas ZSM-5 y ZSM-11 [10-12].

c) La obtención de zeolitas con relaciones Si/Al infinitamente grandes (las silicatadas) [13]. Estos sólidos silíceos, con estructura cristalina similares a las ZSM, debido a la ausencia de cargas asociadas al

como intercambiadores iónicos. A partir de este esqueleto tetraédrico, y por ende de la ausencia de cationes de compensación, presentan propiedades hidrofóbicas y organofílicas muy relevantes.

d) La sustitución de Si y Al por otros elementos tetravalentes y trivalentes respectivamente. Tal es el caso de la sustitución de Si por Ge y/o la de Al por Ga, B, que conduce a zeolitas con estructuras ya conocidas pero con propiedades totalmente diferentes [14-17].

e) La síntesis de nuevos materiales con estructuras zeolíticas pero asociando un elemento trivalente, el aluminio, con un elemento pentavalente, el fósforo, en una estructura de tetraedros  $TO_4$  [18]. Estos aluminofosfatos cristalinos con propiedades de sólidos microporosos, conocidos como AlPO, presentan todos relaciones Al/P iguales a 1. Esto conduce a una carga neta nula en la estructura zeolítica, por lo cual no hay cationes ni aniones de compensación. Más recientemente se ha reportado la síntesis de silicoaluminofosfatos cristalinos, porosos, llamados SAPO [19]. La combinación de tetraedros de Si, Al y P es tal que la relación Al/P es mayor que la unidad y por lo tanto, la estructura presenta cargas negativas, las cuales son balanceadas por cationes de compensación.

f) La síntesis de sólidos derivados de las estructuras  $AlPO_4$  y SAPO, por introducción de otros metales tales como Co, Fe, Ga, Mn, Zn, B. Estos sólidos conocidos como MeAPO, MeAPSO, ElAPO y ElAPSO, poseen una estructura cargada negativamente y presentan propiedades catalíticas muy interesantes [20-22].

g) La síntesis de zeolitas en medio fluoruro, a valores de pH inferiores a los empleados en medio básico (pH < 10) [23,24].

En los últimos años se han publicado una gran cantidad de patentes y publicaciones en las cuales el aluminio en los silicoaluminatos es sustituido por elementos como Fe, Cr, V, Ti, Zr, Co [25-27]. Sin embargo, en la mayoría de los casos la caracterización es todavía incompleta. Todas estas zeolitas se han obtenido por una simple modificación del método propuesto por Barrer [6,7] y Milton [8] y no por el desarrollo de vías químicas específicas para la obtención de una estructura dada. Es así como la variación de solo dos parámetros: el catión y la relación Si/Al del gel de síntesis, ha permitido obtener todas las zeolitas silicoaluminicas conocidas hasta el momento [4].

Dos observaciones muy generales pueden indicarse [4,26]:

- Mientras mayor es la relación Si/Al de la zeolita a sintetizar, mayor es la temperatura de reacción. Las zeolitas ricas en aluminio se sintetizan entre 25° y 125 °C; las zeolitas con relaciones Si/Al intermedias se obtienen entre 100° y 150° y las zeolitas silíceas cristalizan entre 125° y 200 °C [1].

- Mientras mayor es la temperatura de cristalización, menor es el volumen de poros de la zeolita. Las zeolitas A, X y Y que presentan volúmenes porosos elevados ( $0.4 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ) son sintetizadas a temperaturas inferiores a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  mientras que, zeolitas con volúmenes porosos medianos y bajos ( $0.15\text{-}0.20 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ), como la ZSM-5, la mordenita y la omega son sintetizadas a temperaturas superiores a los  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  [1].

## 2. Metodología

### 2.1 Primer ensayo de síntesis de Clinoptilolita

Para realizar el ensayo de síntesis de clinoptilolita, se realizaron ensayos en laboratorio, procediendo de la siguiente manera [28]:

- A una disolución de 0,59 g de NaOH 6 N y 2,8 g de KOH 6 N en agitación, se le añaden 0,78 g de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .
- Se mantiene la agitación durante media hora.
- Se añade a la disolución con fuerte agitación, 10 g de sílice coloidal Ludox (30 %  $\text{SiO}_2$ ) durante una hora.
- Se añade al gel en agitación 1,415 g de una muestra de zeolita conocida y acondicionada con Na (10 % en masa) y finamente molida, la cual actúa como semilla para la síntesis.
- La mezcla resultante se introduce en una autoclave estática y se calienta en una estufa durante 60 horas a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , con agitación a 300 rpm.
- Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se recupera el sólido mediante filtración con un embudo Buchner.
- Se lava con agua destilada hasta pH neutro y se seca en una estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  durante toda la noche.
- El sólido obtenido por filtración (fracción de color blanco) se somete a difracción de rayos X para determinar su cristalinidad. En el fondo de la autoclave queda un residuo sólido (fracción de color blanco grisáceo), que se trata de igual forma y se analiza también por difracción de rayos X, para los fines antes mencionados.
- Se realizan los cálculos correspondientes para obtener la fracción de zeolita sintética.

### 2.2 Segundo ensayo de síntesis de Clinoptilolita

Para realizar el ensayo de síntesis de clinoptilolita se multiplicaron por cinco las cantidades de reactivos del ensayo anterior, procediendo de la siguiente forma [28]:

- A una disolución de 2,95 g de NaOH 6 N y 14 g de KOH 6 N, en agitación, se le añaden 3,9 g de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

- Se mantiene la agitación durante media hora.
- Se añade a la disolución, con fuerte agitación, 50 g de sílice coloidal Ludox (30 %  $\text{SiO}_2$ ) durante una hora.
- Se añade al gel en agitación 7,085 g de una muestra de zeolita conocida (10 % en masa) finamente molida, la cual actúa como semilla para la síntesis.
- La mezcla resultante se introduce en una autoclave estática y se calienta en una estufa durante 60 horas a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , con agitación a 300 rpm.
- Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se recupera el sólido mediante filtración con un embudo Buchner.
- Se lava con agua destilada hasta pH neutro y se seca en la estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- El sólido obtenido por filtración se analiza por difracción de rayos X.

## 3. Resultados

### 3.1 Difracción de rayos X para primer ensayo de síntesis de Clinoptilolita

peak list	sample: BLANCA	30-nov-					
PHILIPS Analytical PC-APD, Diffraction Software							
data file name: BLANCA.RD 30-nov-:3 8:14							
diffractometer: PW1710							
x-ray tube: Cu BF 40kV 50mA							
wavelength(al.a2): 1.54060 1.54436							
monochromator: YES							
divergence slit: AUT							
irradiated length: 12 mm							
receiving slit: 0.1							
range 2theta: 4.000 - 60.000							
step width, time: 0.020 0.50							
peaks file name: BLANCA.DI 30-nov-:3 8:14							
range d-value: 1.5406 - 22.0720							
range tip width: 0.00 - 2.00							
minimum significance: 1.75							
conversion to: FIXED							
peak no.	d-value (Ang)	angle (deg)	width (deg)	peak (cts)	backg (cts)	I/Imax (%)	significance
1	13.8752	6.365	0.560	42	1	2.59	1.98
2	9.0875	9.725	0.120	86	2	5.41	2.09
3	6.6048	13.395	0.320	53	3	3.26	1.97
4	4.5313	19.575	0.120	49	6	3.00	2.33
5	4.2712	20.780	0.100	286	9	17.50	2.25
6	4.0056	22.175	0.140	108	10	6.63	3.40
7	3.7898	23.465	0.140	74	10	4.53	2.09
8	3.4722	25.635	0.140	182	13	11.17	4.43
9	3.3534	26.560	0.180	1632	13	100.00	25.62
10	3.2889	27.090	0.140	96	13	5.88	1.80
11	3.2207	27.675	0.320	172	13	10.51	9.96
12	2.9947	29.810	0.200	53	13	3.26	3.56
13	2.8925	30.880	0.320	46	12	2.92	4.96
14	2.7977	32.320	0.240	17	12	1.03	1.69
15	2.5824	34.710	0.240	26	11	1.59	2.04
16	2.5209	35.585	0.240	21	12	1.30	1.89
17	2.4646	36.425	0.240	98	12	6.00	6.43
18	2.2879	39.350	0.180	90	12	5.53	5.21
19	2.2449	40.135	0.240	31	12	1.92	2.70
20	2.1695	41.595	0.240	17	12	1.03	2.35
21	2.1359	42.280	0.140	61	12	3.73	2.38
22	1.9643	45.685	0.200	40	14	2.43	2.52
23	1.8768	48.465	0.240	10	14	0.63	1.78
24	1.8230	49.990	0.200	135	14	8.24	8.94
25	1.7928	50.900	0.320	24	13	1.47	3.97
26	1.6775	54.670	0.200	34	12	2.06	1.90
27	1.5954	57.740	0.400	6	11	0.38	1.75
28	1.5468	59.735	0.120	74	11	4.53	1.79

Tabla 1. Datos de difracción. Fracción blanca

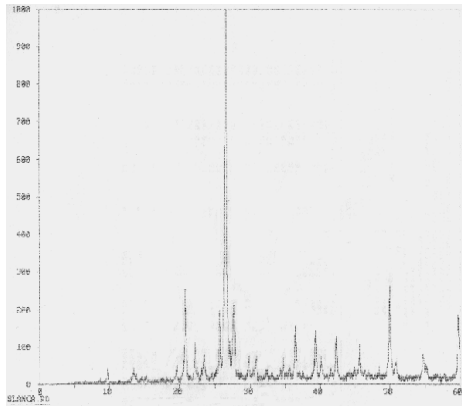


Figura 1. Diffractograma de la fracción blanca

```

peak list          sample: BLANCA GRIS          30-nov-
-----
PHILIPS Analytical      PC-APP, Diffraction Software

data file name: BLGRIS.RD  30-nov-:3  7:46
diffractometer: PW1710
x-ray tube: Cu EF 40kV 50mA
wavelength(Å): 1.54060 1.54438
monochromator: YES
divergence slit: AUT
irradiated length: 12 mm
receiving slit: 0.1
range 2theta: 4.000 - 60.000
step width, time: 0.020 0.50
peaks file name: BLGRIS.D1  30-nov-:3  7:47
range d-value: 1.5406 - 22.0720
range step width: 0.00 - 2.00
minimum significance: 1.7b
conversion to: FIXED

peak d-value  angle  width  peak  backsc  I/IMAX  significance
no.  (Å)    (deg)  (deg)  (cts)  (cts)   (%)
1  13.8534  6.375  0.240  66     1  10.25  1.90
2  9.1344   9.875  0.140  169    2  26.40  4.17
3  8.6097  13.385  0.100  135    3  21.02  1.60
4  8.1809  14.365  0.140  121    4  18.90  2.12
5  5.8300  15.185  0.240  37     4  5.51  2.22
6  4.5440  19.520  0.120  96     7  15.00  2.43
7  4.2855  20.710  0.150  94     10  14.70  1.86
8  4.0208  22.090  0.180  174    11  27.22  6.55
9  3.7868  23.475  0.320  45     12  7.91  3.51
10 3.4802  25.575  0.160  317   14  49.50  7.35
11 3.4088  26.120  0.140  185   14  26.90  2.70
12 3.3571  26.530  0.180  640   14  100.00 13.25
13 3.2299  27.595  0.160  256   17  39.99  2.03
14 3.0011  29.745  0.240  25    17  3.91  2.14
15 2.8993  30.815  0.140  81    18  12.65  2.08
16 2.5229  35.555  0.160  44    18  6.81  2.05
17 2.4682  36.370  0.180  42    18  6.60  1.75
18 2.3602  38.265  0.240  41    18  6.40  3.54
19 2.2887  39.835  0.200  37    18  5.81  2.36
20 2.2457  40.120  0.280  18    18  2.89  1.80
21 2.1354  42.290  0.320  24    18  3.75  4.24
22 2.0534  44.085  0.460  15    14  2.36  2.20
23 1.9850  45.180  1.250  14    15  2.14  3.44
24 1.8566  48.020  0.480  22    16  3.45  2.28
25 1.8235  49.975  0.200  46    16  7.22  2.45
26 1.7937  50.865  0.240  21    17  3.31  1.77
27 1.6654  55.190  0.160  21    17  3.31  2.15
28 1.5466  59.745  0.160  29    16  4.56  1.77

```

Tabla 2. Datos de difracción. Fracción blanca grisácea

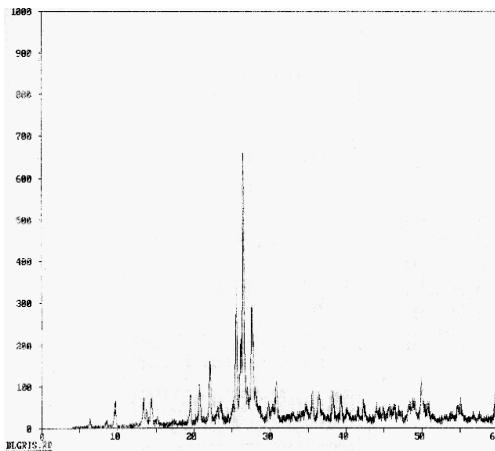


Figura 2. Diffractograma de la fracción blanca grisácea

La intensidad de los picos del difractograma es proporcional a la cantidad de zeolita de la muestra considerada. Para determinar esta cantidad es necesario comparar los picos de la muestra con los picos de un patrón de referencia cristalino. Así, para una muestra que contiene zeolita, la masa de zeolita se calcula:

$$m_z = m_m \cdot \frac{C_m}{C_p}$$

Donde:

$m_z$ : masa de zeolita

$m_m$ : masa de la muestra

$C_m$ : cuentas del pico de referencia de la zeolita en la muestra

$C_p$ : cuentas del pico de referencia del patrón de zeolita.

Sin disponer de un patrón de referencia no es posible determinar la cantidad de zeolita del sólido resultante del ensayo de síntesis. Sin embargo, si se puede conocer si se ha formado nueva zeolita a partir de la zeolita semilla, hallando la relación entre la masa de clinoptilolita de la muestra y la masa de clinoptilolita de la zeolita natural semilla:

$$\frac{m_{zm}}{m_{za}} = \frac{m_m \cdot C_m}{m_a \cdot C_a}$$

Donde:

$m_{zm}$ : masa de clinoptilolita de la muestra de síntesis

$m_{za}$ : masa de clinoptilolita de la zeolita natural semilla

$m_m$ : masa de la muestra de síntesis

$m_a$ : masa de zeolita natural semilla

$C_m$ : cuentas del pico de referencia de la zeolita en la muestra

$C_a$ : cuentas del pico de referencia de la zeolita natural semilla

La masa y las cuentas del pico de referencia ( $d=8,98 \text{ \AA}$ ) de las dos fracciones recogidas del sólido de síntesis y de la zeolita natural semilla se indican en la tabla 3.

Fracción	Masa (g)	Cuentas ( $d=8,98 \text{ \AA}$ )
Blanca	0,53	88
Blanca grisácea	3,66	169
Semilla	1,42	174

Tabla 3. Masa y cuentas de los sólidos de síntesis

Por tanto:

$$\frac{m_{zm}}{m_{za}} = \frac{0,53 \cdot 88 + 3,66 \cdot 169}{1,42 \cdot 174} = 2,7$$

La zeolita de la muestra de síntesis es la suma de la zeolita semilla y de la nueva zeolita sintetizada:

$$m_{zm} = m_{za} + m_s$$

Donde:

$m_{zm}$ : masa de clinoptilolita de la muestra de síntesis

$m_{za}$ : masa de clinoptilolita de la zeolita natural semilla

$m_s$ : masa de clinoptilolita sintetizada

La relación entre la masa de zeolita sintetizada y la masa de zeolita semilla es:

$$\frac{m_s + m_s}{m_{za}} = 2,7 ; 1 + \frac{m_s}{m_{za}} = 2,7 ; \frac{m_s}{m_{za}} = 1,7$$

Luego sí se ha inducido la síntesis de una cierta cantidad de zeolita.

### 3.2 Difracción de rayos X para segundo ensayo de síntesis de Clinoptilolita

peak no.	d-value (Ang)	angle (deg)	width (deg)	peak (cts)	backg (%)	I/Imax (%)	significance
1	6.5966	13.535	0.480	32	4	2.34	2.72
2	6.1164	14.470	0.240	34	4	2.42	2.46
3	4.2530	20.870	0.200	279	8	20.05	9.06
4	3.9441	22.525	0.180	28	9	2.02	1.88
5	3.7731	23.560	0.160	135	11	9.67	6.54
6	3.4491	25.810	0.120	83	14	5.95	3.11
7	3.3429	26.645	0.160	1391	14	100.00	20.88
8	3.2794	27.170	0.120	114	14	8.23	2.22
9	3.2128	27.745	0.080	159	16	11.41	1.93
10	2.9889	29.870	0.120	100	16	7.19	2.63
11	2.8961	30.850	0.320	46	15	5.32	2.91
12	2.7590	32.425	0.160	34	15	2.42	2.18
13	2.6079	34.360	0.200	35	14	2.50	2.47
14	2.5761	34.770	0.200	55	14	3.94	3.32
15	2.4564	36.520	0.120	74	14	5.32	1.95
16	2.3432	38.385	0.240	18	14	1.27	2.38
17	2.2823	39.450	0.160	67	14	4.83	2.75
18	2.2389	40.285	0.240	29	13	2.10	2.65
19	2.1852	41.680	0.240	31	13	2.25	2.67
20	2.1299	42.405	0.140	61	13	4.37	1.98
21	2.0146	44.960	0.240	13	12	0.93	2.07
22	1.9816	45.750	0.160	30	13	2.17	2.07
23	1.8201	50.075	0.120	96	13	6.90	1.98
24	1.7909	50.950	0.240	25	13	1.60	2.59
25	1.6733	54.820	0.240	24	13	1.73	2.30

Tabla 4. Datos de difracción. 2º ensayo de síntesis

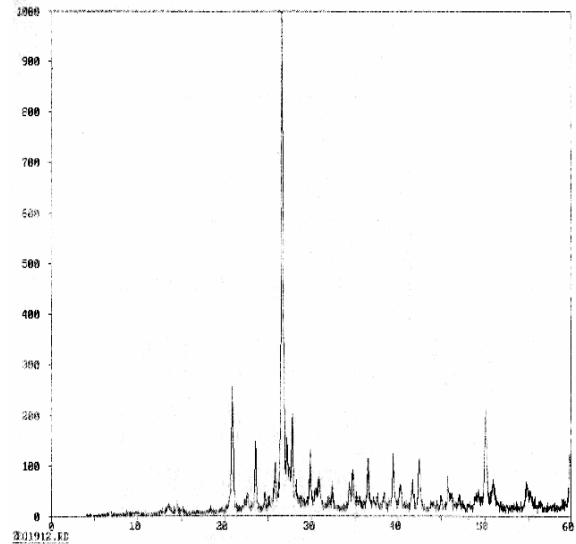


Figura 3. Difractograma del sólido del 2º ensayo de síntesis

## 4. Discusión de los resultados

En el primer ensayo la síntesis que se llevo a cabo, se logró producir cierta cantidad de zeolita sintética, resultados que los dio el Difractograma de Rayos X (DRX), comparados a ( $d=8,98 \text{ \AA}$ ). Al multiplicar por cinco las cantidades de reactivos del primer ensayo no se ha conseguido sintetizar clinoptilolita lo que indica que la única fase mineral cristalina que aparece en el difractograma es cuarzo. Entonces se recomienda que para el segundo ensayo se consideren algunos parámetros entre los cuales cabe mencionar la velocidad y el tiempo de agitación, entre otros.

## 5. Conclusiones

La intensidad de los picos del difractograma es proporcional a la cantidad de zeolita de la muestra tratada.

Sí no se dispone de un patrón de referencia, no es posible determinar la cantidad de zeolita del sólido resultante del ensayo de síntesis, pero sí se puede saber si se ha formado una nueva zeolita.

En el primer tratamiento, se consiguió producir zeolita sintética del tipo clinoptilolita, al analizar el difractograma y comprobar que se obtuvo un tipo típico de la clinoptilolita ( $d=8,98 \text{ \AA}$ ).

## 6. Agradecimientos

Al Dr. Alfonso Maldonado, Director de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas (ETSIM) de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM), por su inestimable ayuda y gestión en el desarrollo de esta investigación.

Al Dr. Benjamín Calvo, Subdirector de Relaciones Internacionales de la ETSIM-UPM, por su valorable gestión, apoyo y asesoría técnica.

Al Dr. Laureano Canoira, Jefe del Laboratorio de Química y Combustibles de la ETSIM-UPM, por su valioso aporte científico-técnico.

A los becarios de la ETSIM-UPM: José Martínez y Carlos Vinagre por sus valiosas ayudas en varias pruebas de laboratorio.

A Emilio García, Asistente del Laboratorio de Química y Combustibles de la ETSIM-UPM por su atenta colaboración en los análisis de esta investigación.

A Juan De la Paz, Técnico del Laboratorio Centralizado de la ETSIM-UPM, por realizar los análisis de DRX.

## 6. Referencias

- [1] Giannetto, G., Montes, A., y Rodríguez, G., *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, Universidad Central de Venezuela, Editorial Innovación Tecnológica, 2000, pp.28-131
- [2] Roskill, *The Economic of Zeolites*, First edition 1995.
- [3] Meier, W., y Olson, D., *Atlas of Zeolite Structure Type*, Pittsburg, Polyer Book Service, 1978.
- [4] Gottardi, G., y Galli, E., *Natural Zeolitas*, Heiderberg, Springer-Verlag, 1985.
- [5] Gottardi, G., *Minerlogy and Crystal Chemistry of Zeolites*, Oxford, Pergamon, 1978.
- [6] Meier, W., y Olson, D., *Atlas of Zeolite Structure Type*, 3<sup>th</sup> Edition, Boston, Butterworths-Heinemann, 1992.
- [7] Meier, W., y Olson, D., y Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Type*, 4<sup>th</sup> Revise Edition, Amsterdam, Elsevier, 1992.
- [8] Breck, D., *Zeolite Molecular Sieves*, New York, J. Wiley and Sons Eds., 1974.
- [9] Smith, J., *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Washington, J.A. Rabo Ed., 1976, pp. 171.
- [10] Kokotailo, G., *Zeolite: Science and Technology*, The Hague, F.R. Ribeiro et al. Eds., Martinus Nijhoff Pub. Vol. E80, 1984, pp.83.
- [11] Matjushin, M., *Tesis de Grado*, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 1993.
- [12] Reed, T., Breck, D., y J. Am. Chem. Soc., 1956, pp. 78.
- [13] Olson, D., Kokotailo, G., y Channel, J., *J. Colloid. Interface Sci.*, 1968, pp. 28.
- [14] Breck, D., *J. Chem. Educ.*, 1964, pp. 41.
- [15] Broussard, L., y Shoemaker D., *Acta Crystallogr.*, 1960, pp. 82.
- [16] Sciamanna, R., Guianet, M., y Giannetto, G., *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*, 1987.
- [17] Urbina C., *Tesis Doctoral*, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 1983.
- [18] Smith, J., *Adv. Chem. Ser.*, 1971.
- [19] Haynes, H., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1978.
- [20] Meier, W., *Z. Krystall*, 1961.
- [21] Montes, A., *Tesis Doctoral*, Francia, Universidad de Poitiers, 1989.
- [22] Giannetto, G., Alvarez, F., Montes, A., y Guisnet, M., *Proc. Int. Symp. on Heterogeneous Catalysis*, Sofia, Part 2, 1987.
- [23] Kokotailo, G., y Meier, W., *Properteis and Applicattions of Zeolites*, London, R. P. Townsend Ed., 1980.
- [24] Kokotailo, G., Lawton, S., Olson, D., y Meier, M., *Nature*, 1978.
- [25] Kokotailo, G., Chu, P., Lawton, S., y Meier, M., *Ibid*, 1978.
- [26] Bibby, D., Milestone, N., y Aldridge, *Ibid*, 1979.
- [27] Dejaifve, P., Vedrine, J., Bolis, V., y Derouane, E., *J. Catal.*, 1980.
- [28] Morante, F., *Las Zeolitas de la Costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, Caracterización y Aplicaciones*, Tesis Doctoral, Madrid, Universidad Politécnica de Madrid, 2004, pp.355-363.