

Evaluación del comportamiento de la tobas zeolitizadas del yacimiento San Andrés en el tratamiento del residual WL de la Empresa Comandante “Pedro Sotto Alba”

Evaluation of behavior of the zeolitized tuffs of the San Andrés in the treatment of the WL residual of the Commander “Pedro Sotto Alba Company”

MSc. Aymé Reyes-Dalmau^I, Dr.C. Gerardo A. Orozco-Melgar^{II}, Ing. Ariel Mosqueda-Martínez^{III}, Ing. Eidier Góngora-Blet^{III}

^IFacultad de Ingeniería Química y Agronomía, Universidad de Oriente, Cuba; ^{II}Universidad de Moa, Cuba; ^{III}Empresa Comandante Pedro Sotto Alba, Moa Nickel S.A., Cuba

aymee@uo.edu.cu

Resumen

En el trabajo se exponen los resultados del comportamiento de las tobas zeolitizadas del yacimiento San Andrés compuestas mayormente por clinoptilolita-heulandita, de granulometría (-1,4 +0,85 mm), en el tratamiento del residual WL de la Empresa Cmdt. Pedro Sotto Alba. Se realizó una prueba en batch a una temperatura entre 50-60oC donde la selectividad de las tobas zeolitizadas estuvo en el orden: Fe²⁺>Mn²⁺>Co²⁺> Mg²⁺>Fe³⁺ y se logró reducir la acidez del WL de 1,58 hasta pH=2,6. Se observó que las tobas sufren una dealuminación de 1,4 %, producto al medio ácido en que se desarrolló el experimento. Se analizaron los difractogramas de la toba zeolitizada luego del tratamiento, donde no se observaron diferencias en su composición fásica. Se demostró la influencia del material zeolítico en la reducción del color y olor desagradable del WL como aspecto significativo respecto a los indicadores ambientales.

Palabras clave: toba zeolitizada, intercambio iónico, licor de desecho WL, pH.

Abstract

In the work, the results of the behavior of the zeolitized tuffs of the San Andrés deposit, composed mostly of clinoptilolite-heulandite, of granulometry (-1,4 +0,85 mm), in the treatment of the residual WL of the Company Cmdt Pedro Sotto Alba are exposed. A batch test was carried out at a temperature between 50-60oC where the selectivity of the zeolitized tuffs was in the order: Fe²⁺ + >Mn²⁺ + >Co²⁺ + > Mg²⁺ + >Fe³⁺ + and the acidity of the WL was reduced from 1,58 to pH = 2 6. It was observed that the tuffs suffer a 1, 4 % de alumination, product to the acid medium in which the experiment was carried out. The diffractograms of the zeolitized tuff were analyzed after treatment, where no differences in their phasic composition were observed. The influence of the zeolitic material in the reduction of the color and unpleasant smell of the WL was demonstrated as a significant aspect with respect to the environmental indicators.

Keywords: zeolitized tuff, ion exchange, waste liquor WL, pH.

Introducción

La contaminación de las fuentes hídricas, plantea actualmente un problema global, debido al incremento intensivo de la actividad tecnológica, [1,2] que provoca que una gran cantidad de agua residual de procesos industriales se descargue a ríos y demás sistemas hídricos.

Estas aguas residuales suelen tener una gran variedad de contaminantes, muchos en forma de iones catiónicos y aniónicos. Los metales pesados son de los contaminantes que más afectan al medio ambiente y están considerados como uno de los grupos más peligrosos debido a su no biodegradabilidad y alta toxicidad a bajas concentraciones [3].

La Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba” (ECPA) ubicada en el municipio Moa de la provincia Holguín procesa minerales lateríticos mediante la tecnología de lixiviación ácida a alta presión (HPLA) para obtener sulfuros de níquel y cobalto.

El WL por sus siglas en inglés (waste liquor) es un residual líquido que genera esta planta durante el proceso metalúrgico. Es de coloración azulosa y olor desagradable por su contenido de H₂S. Posee una temperatura de 90-95°C, contiene partículas en suspensión de sulfuros de Ni y Co, gran acidez y varios metales disueltos.

Este residual se descarga al río Cabaña con una concentración de metales, acidez y temperatura que superan las normas ambientales de vertimiento [4], dando lugar a la pérdida de elementos metálicos que pudieran ser recuperados [5].

Disímiles han sido las investigaciones enfocadas a dar solución al problema de contaminación generado por este efluente, [4,6 ,7] sin embargo las variantes propuestas, no han sido puestas en práctica por diferentes motivos, entre los que sobre sale que incrementan los costos de producción [8].

En este sentido muchos investigadores han estudiado diversos aspectos de la eliminación de metales pesados mediante el empleo de zeolitas, teniendo en cuenta su viabilidad técnica para estos fines debido su bajo costo [9].

Erdem *et al.* [10] estudiaron el comportamiento de la adsorción de la zeolita clinoptilolita frente a diferentes iones. Se constató que la adsorción depende de la densidad de carga y del diámetro del ion hidratado. El orden de selectividad de la zeolita con relación a los iones analizados fue: $\text{Co}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$.

Cabrera *et al.* [11] investigaron las características de adsorción de zeolita cubana compuesta por clinoptilolita y mordenita, frente a efluentes metalúrgicos. Se demostró que la zeolita tiene un alto potencial para la retención de metales pesados con un orden de selectividad: $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Zn}^{+2}$ y que la habilidad de retención es muy dependiente del pH y en menor extensión de la relación metal/zeolita.

En este contexto el empleo de tobas zeolitizadas pudiera ser relevante en el tratamiento del WL, si se tiene en cuenta su estructura porosa, su capacidad inherente de intercambio iónico y material adsorbente, la forma y el tamaño de sus poros, así como su disponibilidad, ya que Cuba cuenta con las características geológicas favorables para el desarrollo de yacimientos de este tipo [12].

Sin embargo, el mayor número de los trabajos reportados en cuanto a la posibilidad de empleo de las tobas zeolitizadas en la industria del níquel, corresponden a la lixiviación carbonato amoniacal, siendo insignificantes los trabajos realizados en la lixiviación ácida [13].

Rodríguez [14] comprobó la efectividad de la zeolita natural clinoptilolita (CLI) cálcica del yacimiento Tasajeras (Cuba) para remover y recuperar por intercambio iónico, Ni, Co y NH_4 de residuales líquidos de carácter carbonato-amoniacal de la Industria Cubana del Níquel.

Posterior a esta investigación Rodríguez *et al.* [15] estudiaron a escala de laboratorio la remoción de metales pesados, presentes en los mismos residuales líquidos, combinando procesos de precipitación de sulfuros con intercambio iónico a 25°C usando CLI del yacimiento Caimanes (Moa-Cuba) modificada a forma amónica. Demostraron que la zeolita tuvo mayor selectividad por el Cu^{2+} , Co^{2+} y Mn^{2+} , que por el Ni^{2+} y Fe^{3+} ; y que con excepción del Cu, el intercambio de estos cationes metálicos es de carácter reversible.

Sin embargo, más tarde estos autores, [16] con estos residuales carbonato-amoniacaes y zeolita del mismo yacimiento, a nivel piloto y temperaturas de 85°C demostraron un incremento significativo en la remoción de Ni por intercambio iónico.

También [13] evaluaron el comportamiento de la zeolita del yacimiento de Farallones frente al residual de la planta de Neutralización de la Fábrica Pedro Sotto Alba conocido como licor crudo y a disoluciones de sulfato de níquel (II) y sulfato de cobalto (II). De los resultados se desprendió que la zeolita adsorbió Ni y Co. La presencia de estos metales en la zeolita se demostró por análisis semicuantitativo, debido a un incremento en la intensidad de las líneas espectrales del Ni y el Co con respecto a la zeolita inicial.

De ahí, que el objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento de las tobas zeolitizadas del yacimiento San Andrés en el tratamiento del licor residual ácido WL de la Empresa Cmdt. Pedro Sotto Alba.

Materiales y métodos

Para el experimento se emplearon tobas zeolitizadas (TZ) del yacimiento San Andrés, las muestras fueron obtenidas de la Planta de Procesamiento de Zeolitas de la UEB Geominera Holguín en sacos de polipropileno de 25 kg.

Se realizó el análisis granulométrico, seleccionando la fracción (-1,4+0,85) mm, dado que la efectividad de las TZ como intercambiador iónico frente a licores ácidos aumenta al disminuir la clase de tamaño [13]. Por lo que para aprovechar el mayor % en peso de la muestra obtenida, las fracciones de mayor tamaño fueron trituradas en un molino de disco ubicado en el Centro de Investigaciones del Níquel (CEDINIQ), donde además se realizaron los análisis químicos y mineralógicos.

La composición química en óxido de las TZ se muestra en la tabla 1, determinada a partir del método de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).

Tabla 1
Composición química de las TZ expresada en % en base a óxido
 Composición (%)

Código	Fe ₂ O ₃	MnO	CuO	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃
TZ	1,514	0,035	0,001	0,005	1,603	1,266	1,828	9,909	1,182	59,365	0,813

En la figura 1 se muestra el difractograma obtenido por Difracción de Rayos X (DRX), que evidencia que la TZ natural refleja un predominio de la fase zeolítica, con una composición mineralógica del tipo clinoptilolita-heulandita, más mordenita.

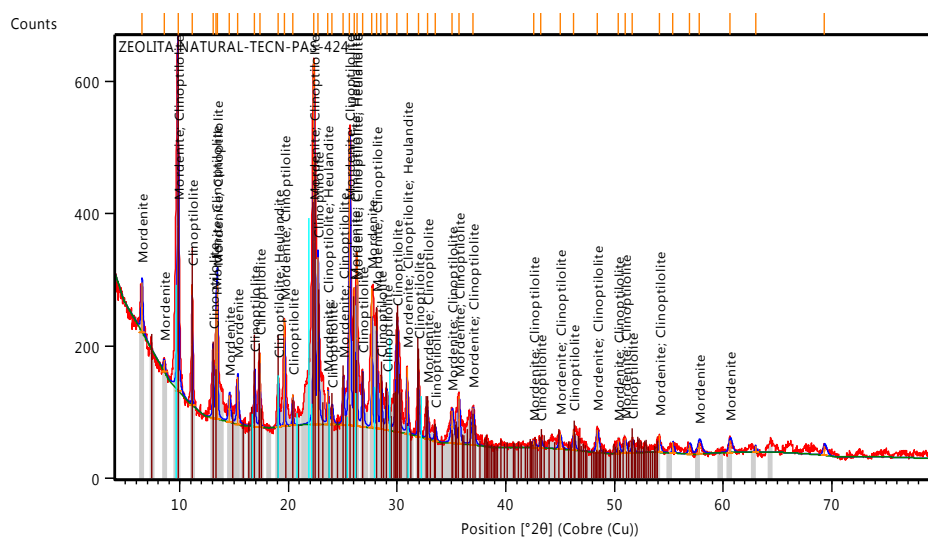


Fig. 1. Difractograma con las fases detectadas en la muestra de tobas zeolitizadas

El WL empleado en el experimento fue recolectado de la línea de descarga del tanque de licor de desperdicio (194-TK-1) de la Planta de Precipitación de Sulfuros de la ECP SA.

El pH y la composición química del mismo previo a su vertimiento se muestran en la tabla 2, la cual se determinó por EAA para los elementos Ni, Co, Cu, Mn, Mg y Zn. El método de análisis empleado para la determinación del Fe y el Cr fue el método colorimétrico y se empleó el método gravimétrico para la determinación de los sulfatos y los sólidos suspendidos.

Tabla 2
Composición química y pH del licor residual WL empleado

Composición química del WL (pH=1.58)						
(g/l)						(mg/l)
Ni	Co	Fe ⁺²	Fe ⁺³	Mn	Mg	Sulfuro
0,021	0,006	1,515	1,725	2,57	12	86,02
Ca	Si	Al	Cr ⁺³	Zn	SO ₄ ⁻²	S. Susp
0,533	0,362	2,29	0,076	0,016	68,56	164

Para el ensayo de intercambio iónico se diseñó una columna de acrílico de 10 cm de diámetro, una altura total de 61 cm y una altura del lecho de 52 cm, provista con una válvula de bola en la descarga y como soporte del relleno una malla de acero inoxidable de abertura 20 Mesh para impedir el arrastre de material zeolítico.

El experimento de intercambio iónico se realizó en batch. La metodología experimental consistió en adicionar 2 L de WL a una temperatura entre 55-60°C, a la columna cargada con 3,44 kg de TZ y dejar en contacto durante 30 min, descargar todo el licor y repetir el proceso hasta las 3 h de contacto, para evaluar el comportamiento de la capacidad de la TZ en la adsorción de los iones metálicos presentes en el WL en los distintos tiempos, así como el por ciento de remoción.

Al finalizar el experimento se procedió a determinar la capacidad de adsorción de la toba zeolitizada por ion metálico en solución, para conocer la cantidad de cada metal que fue capaz de adsorber. Esto se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{mg(metal)}{g(TZ)} = \frac{[(C_i - C_1) * V] + \dots [(C_i - C_f) * V]}{M_{TZ} * \%Zeo} \dots\dots\dots(1)$$

donde

mg (metal)/g (TZ): son los miligramos de metal adsorbidos por gramos de TZ utilizada en la remoción.

C_i: concentración inicial de la solución cabeza (mg/L).

C₁: es la concentración final del licor de salida de la 1ra muestra tomada (mg/l).

V: volumen de solución pasado por la columna (L).

C_f: concentración final del licor de salida de la última muestra tomada (mg/l).

M_{TZ} : masa de tobas zeolitizadas empleada en la remoción (g).

% Zeo: porciento de zeolitización del yacimiento San Andrés.

El porcentaje de remoción se calculó según la ecuación:

$$\% \text{ Remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \dots\dots\dots (2)$$

Resultados y discusión

En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos de la concentración de equilibrio de los diferentes metales analizados presentes en el licor residual WL durante el proceso de adsorción con las TZ puestas en contacto durante 3 h a una temperatura de 50-60°C.

El gráfico muestra un incremento en la composición del Ni^{2+} en la solución eluída como señal de que la TZ cedió iones de este metal, a pesar, de que en los análisis químicos hechos en esta investigación por EAA no fueron detectadas concentraciones de Ni en la muestra inicial. Sin embargo Chaves-Martín [12] reporta mediante las pruebas a elementos minoritarios por ICP-AES que existe un contenido de 6,79 mg/L de níquel en las TZ del yacimiento San Andrés, y que el metal se incrementa ligeramente en la solución como resultado de la liberación de Ni^{2+} por parte de la TZ. Este catión es sustituido como catión compensante de la carga negativa de la estructura zeolítica por protones hidratados, dado que el pH de las disoluciones es entre 1 y 2, por lo que este caso este comportamiento pudiera estar explicado por el mismo fenómeno.

Para el Co^{2+} se observa que en la primera hora disminuye su contenido en 1 mg/L y luego aumentó a su valor inicial manteniéndose constante durante el resto del ensayo, como evidencia de la saturación de la TZ. En ambos casos el intercambio resultó bajo, dado que los contenidos de Ni^{2+} y Co^{2+} en el WL son muy bajos. Es apreciable que en el caso del Mn^{2+} y el Mg^{2+} ocurre una disminución en su contenido en el licor eluído, lo que evidencia que son adsorbidos por la TZ. Se aprecia un comportamiento similar en ambos metales,

donde la mayor remoción ocurre durante los primeros 30 min del experimento y luego sus contenidos en el licor efluente se incrementan gradualmente hasta alcanzar los valores iniciales.

Por otra parte la remoción del Fe^{3+} es menor en comparación con los metales ya analizados. Se observa que incrementa su concentración a valores superiores que en el licor cabeza a partir de los 150 min de contacto del licor con las TZ, este comportamiento indica que a partir de este momento la TZ comienza a ceder iones de este metal que forman parte también de su composición. Sin embargo los mejores resultados en la remoción se obtuvieron para el Fe^{2+} , donde al finalizar el experimento aún no se observa la saturación de la TZ.

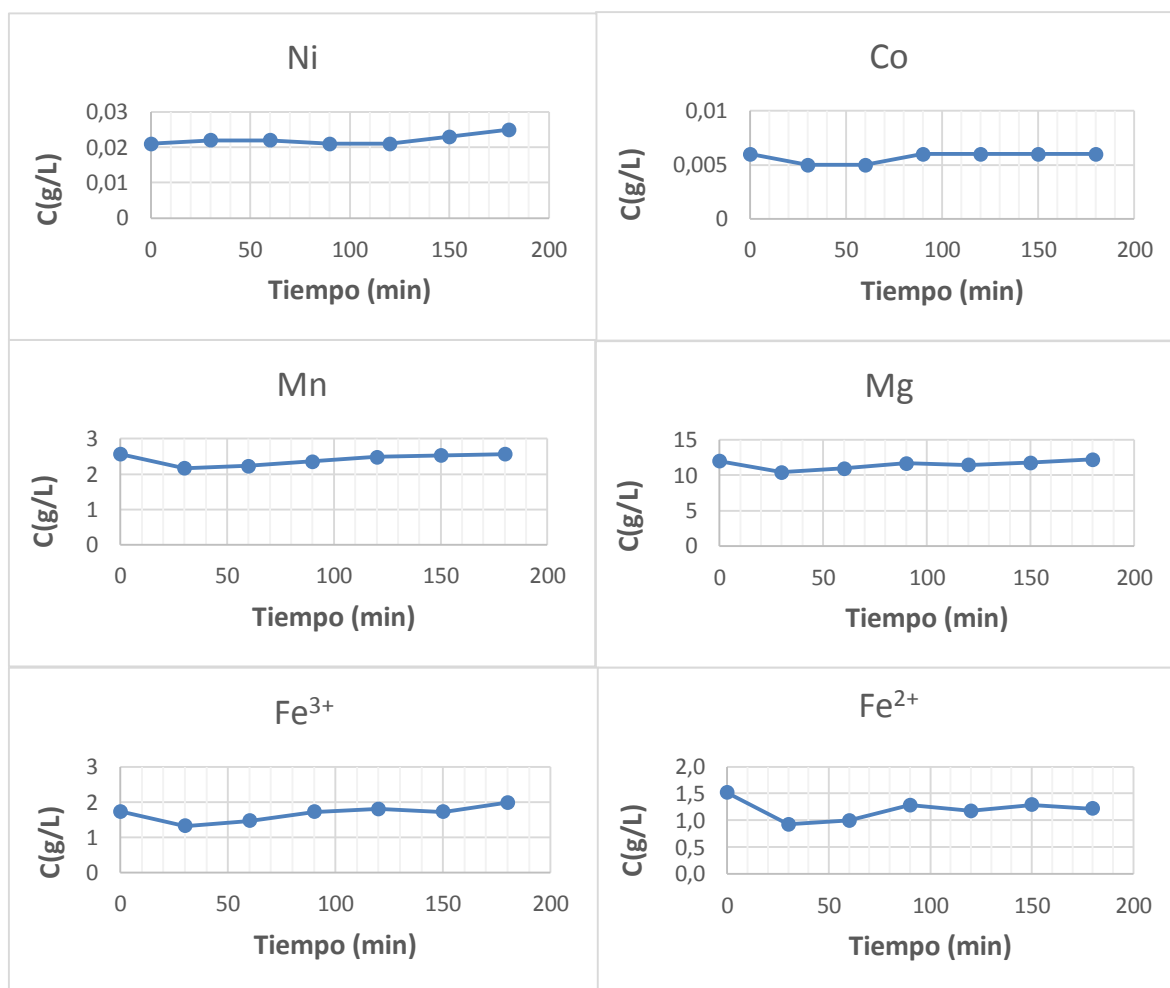


Fig. 2. Concentración de los iones metálicos presentes en el WL a diferentes tiempos de contacto con las TZ

Para todos los casos los mayores por cientos de remoción se obtuvieron durante los primeros 30 min lo que se muestra en la tabla 3.

Tabla 3
Remoción de los metales analizados durante los primeros 30 min de contacto

Metales	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺
% de remoción	39,2	23,6	16,7	15,6	13,3

Según los resultados obtenidos en cuanto a los por cientos de remoción por metal analizado presente en el WL al finalizar el experimento, se encontró que la TZ mostró selectividad en el siguiente orden: Fe²⁺ > Mn²⁺ > Co²⁺ > Mg²⁺ > Fe³⁺, como se muestran en la tabla 4. La disminución de la capacidad de adsorción del Fe³⁺ en el tiempo es atribuible a la desorción que puede acontecer por fenómenos de mayor selectividad por unos u otros iones en solución presentes en el líquido [5].

Tabla 4
Remoción de los metales analizados al cabo de las 3 h de contacto

Metales	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺
% de remoción	21,2	6,9	5,6	4,8	3,1

Los resultados de la capacidad de adsorción por ion metálico que presentó la TZ al finalizar las 3 h de contacto se muestran en la tabla 5.

Tabla 5
Capacidad de adsorción de la TZ por ion metálico al cabo de las 3 h de contacto

Metales	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺
mg(metal)/g(TZ)	1,24	0,65	0,001	2,17	0,31

En el caso del Mg²⁺ aunque no presentó el mayor el por ciento de remoción, muestra la mayor capacidad de adsorción, como consecuencia de una mayor concentración de estos iones metálicos en el licor WL.

En la figura 3 se observa un aumento del contenido de Al³⁺ con respecto a la concentración inicial, lo que demuestra su paso desde la toba hacia el licor. Este comportamiento está dado por el ambiente ácido en el que se desarrolló el experimento que hizo que la TZ se dealuminizará, lo que provoca una disminución en su capacidad de intercambiar iones, ya que se reducen las cargas negativas que deben ser compensadas por los iones intercambiables de la TZ, lo que explica que no se hayan obtenidos mejores resultados en la prueba de intercambio iónico [17].

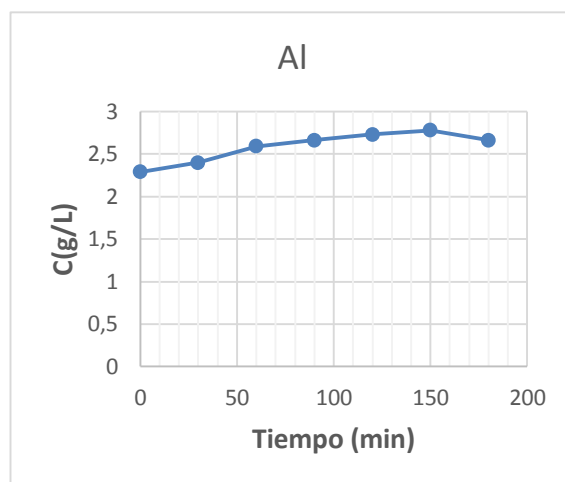


Fig. 3. Concentración del Al³⁺ en el WL a diferentes tiempos de contacto con las TZ

Al realizar el análisis químico a la muestra de tobas zeolitizadas tratadas con WL (TZ-WL) se observa que se produce una disminución en el contenido del Al₂O₃ de 1,4 %, con respecto a la TZ natural, como se aprecia en la tabla 6, lo que corrobora su paso desde la estructura zeolítica al licor.

Así mismo se observa que para el Na₂O y el CaO existió también una disminución, esto comprueba que el proceso de intercambio estuvo dado por los iones Al³⁺, Na⁺ y Ca²⁺ de la toba zeolitizada que intercambiaron con los iones metálicos presentes en el WL. A diferencia para el MnO y el MgO, se incrementaron sus por cientos en la composición de la toba zeolitizada, debido a que el Mn²⁺ y el Mg²⁺ quedaron retenidos en sus poros.

Tabla 6
Composición química de las TZ-WL expresada en % en base a óxido

Código	Composición (%)										
	Fe ₂ O ₃	MnO	CuO	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃
TZ-WL	1,484	0,146	0,001	0,005	1,175	1,315	1,504	8,525	1,585	59,378	0,740

Análisis del comportamiento del pH

Al analizar la figura 4 se observa que existe un incremento del pH en el WL durante su contacto con la TZ, que es más intenso en la primera hora, llegando a incrementarse su valor de 1,58 hasta 2,62. Esto puede ser explicado porque disminuye la concentración de los iones hidronios (H⁺) del licor. A medida que transcurre el tiempo, estos iones se van incorporando al material zeolítico. Las

causas que provocan este cambio están dadas por el intercambio con iones presentes en la TZ, como por ejemplo el Na^+ debido a sus propiedades similares, entre las que sobre sale que tienen igual carga. Logrando establecer una correlación directa de la dependencia temporal del consumo de H^+ por el material zeolítico, con la dependencia temporal de la liberación de Na^+ .

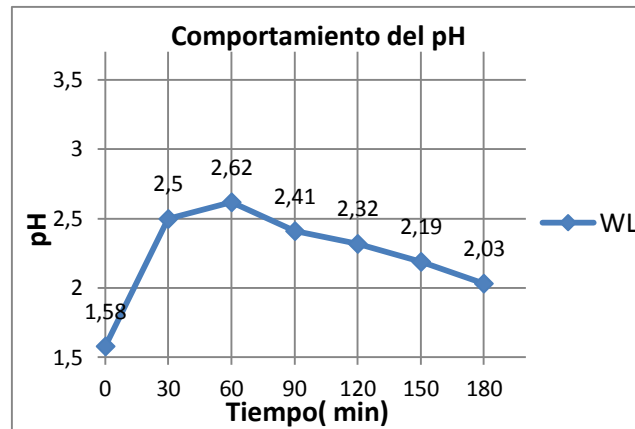


Fig. 4. Comportamiento del pH en el WL durante las 3 h de contacto con la TZ

Eliminar parte de la acidez con el empleo de TZ en el tratamiento del residual líquido WL, logrando solo con ello elevar el pH hasta valores superiores a 2 como se evidencia en este caso, constituye un variante favorable en relación con los indicadores ambientales, debido a que, a este pH se logra alcanzar niveles mínimos de ácido sulfhídrico, y disminuir además la concentración de ácido libre.

Se observó al final del experimento que el tratamiento del residual WL con las TZ tuvo efecto en el color y en el olor, donde se obtuvo como resultado un licor clarificado con respecto al alimentado, y libre del olor desagradable que produce el H_2S . Esto demuestra que las TZ actúan como filtro con carácter desodorizante, lo que comprueba su efectividad en la disminución de la contaminación ambiental, al ser estos, dos de los parámetros que más impactan al medio ambiente. Además se observó un cambio en la coloración de las tobas correspondiente al tope del filtro que se tornaron más oscuras, lo que evidencia que es ahí donde quedan retenidos la mayor parte de los contaminantes.

En cuanto a la composición mineralógica las muestras de TZ-WL muestran difractogramas idénticos a las muestras de TZ naturales, en los cuales se

obtienen los mismos reflejos difractométricos con intensidades iguales, por lo que el tratamiento con el WL no modificó su composición fásica.

Conclusiones

- 1. Se evidenció la capacidad de las tobas zeolitizadas de adsorber metales pesados por intercambio iónico en contacto con el WL en batch, donde la selectividad estuvo en el orden: $Fe^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Mg^{2+} > Fe^{3+}$.**
- 2. Los análisis demostraron que las tobas zeolitizadas sufren una dealuminación, con una pérdida de Al_2O_3 de 1,4 %, debido a la acidez del WL.**
- 3. Se comprobó la propiedad de las tobas zeolitizadas de actuar como filtro en la reducción del color y el olor desagradable del residual tratado, además de su carácter neutralizante que permitió elevar el pH del WL de 1,58 a 2,62.**

Referencias bibliográficas

- JACAS, A. *et al.* Síntesis de zeolita LTA sobre soportes de corindón: Evaluación preliminar para la eliminación de metales pesados de efluentes acuosos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2012, septiembre-octubre, 51(5), pp. 249-254. ISSN 0366-3175. DOI: 10.3989/cyv.352012
- MULLIGAN, C.N., YONG, R.N. y GIBBS, B.F. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials*. 2001, 85, pp. 145-163.
- CARPIO, H. *et al.* Remoción de metales pesados en soluciones sintéticas empleando zeolita natural cubana. En: *Memorias de la VI Convención Cubana de Ciencias de la Tierra (Geociencias 2015)* CD-ROM. Sociedad Cubana de Geología. La Habana, 2015, pp. 1-13. ISSN 2307-499X.

4. CUETO, F., RONDÓN E. y FUENTES, R. Efluente líquido (WL) de la tecnología de lixiviación ácida: alternativas de tratamiento. *Minería & Geología*. 2003, **19**(3-4), p. 79-84. ISSN 0258 5979.
5. MANALS, E., VENDRELL F. y PENEDO M. Aplicación de carbón activado de cascarón de coco en adsorción de especies metálicas contenidas en el licor de desecho (WL) de la lixiviación ácida de mineral laterítico. *Tecnología Química*. 2015, enero-abril, **36**(1), pp. 93-103. ISSN 2224-6185.
6. GRANDA, O. y ASTORGA, J. Aprovechamiento de la serpentina niquelífera en la neutralización de los licores de desecho de la "Empresa Cmdt. Pedro Sotto Alba". Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1986.
7. SOSA, M. y BASSAS P. Recuperación de metales del licor de desecho WL en forma de compuestos químicos. *Minería & Geología*, 2001. **18**(3-4): pp. 107-112. ISSN 0258 5979.
8. GUERRERO, J.R., Falcón Hernández J. y Martínez Pérez R. Estudio preliminar del tratamiento del residual líquido (WL) de la Empresa "Comandante Pedro Sotto Alba" Moa Nickel SA mediante el proceso de separación por membranas. *Tecnología Química*. 2006, mayo-agosto, **26**(2), pp. 83-93. ISSN 0041-8420.
9. MALIK, D.S., JAIN C.K. y YADA A.K. Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*. 2017, septiembre, **7**(5), pp. 2113–2136. DOI: 10.1007/s13201-016-0401-8.
10. ERDEM, E., KARAPINAR N. y DONAT R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004, **280**(2), pp. 309-314. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.028
11. CABRERA, C., GABALDÓN C. y MARZAL P. Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2005, **80**(4), pp. 477-481. DOI: 10.1002/jctb.1189.

12. CHAVES, S. *Ensayo de intercambio catiónico de zeolitas naturales con elementos de tierras raras* [en línea]. Universidad Politécnica de Madrid, 2017. [Consultado: 13 septiembre 2018]. Disponible en: https://scholar.google.com/cu/scholar?hl=es&as_sdt=0%2C5&q=Ensayo+de+intercambio+cati%C3%B3nico+de+zeolitas+naturales+con+elementos+de+tierras+raras&btnG=
13. RODRÍGUEZ, I., BENÍTEZ-AGUILAR A. y BRUGUERA AMARÁN N. Comportamiento de la zeolita ante licores ácidos. *Minería & Geología*. 1995, **12**(1), pp. 29-33.
14. RODRÍGUEZ, G. Propiedades físico-químicas y aplicaciones industriales de la clinoptilolita natural. PhD Tesis. Universidad de La Habana, Cuba, 1987.
15. RODRÍGUEZ, I. *et al.*, Tratamiento del licor carbonato-amoniaco de la empresa Comandante "Ernesto Che Guevara" con el residual agua del cooler de la emp. Moa Nickel S.A. "Pedro Sotto Alba". *Minería & Geología*. 1997, **14**(2), pp. 65-68. ISSN 0258 5979.
16. RODRÍGUEZ, I. *et al.*, Influencia de la temperatura en el intercambio $Ni^{2+}=NH_4^+$ en Clinoptilolita. En: *Actas de PROTAMBI'97*. Moa, 1997.
17. COSTA, Y., HERNÁNDEZ M. y FARÍAS M. Mordenite Interaction of Quaternary Ammonium Salts. *Revista Cubana de Física*. 2014, **31**(1E), pp. 26-27.