

Obtención de zeolitas a partir de arcillas aluminosas españolas

Por A. J. AZNAR (*) y A. LA IGLESIA (**)

RESUMEN

Se estudia la aplicación de algunas arcillas aluminicas españolas en la obtención de zeolita A, zeolita X, filipsita e hidrosodalita. El método de síntesis consiste en un tratamiento térmico de la arcilla seguido de un ataque con hidróxido sódico. Los resultados experimentales indican: *a)* que el tratamiento térmico de caolines tiene gran influencia en la formación de zeolita A y zeolita X; *b)* que tiene poca influencia en la formación de filipsita a partir de montmorillonita.

SUMMARY

The application of some Spain aluminousclays is being studied for obtaining zeolite A, zeol. X, philipsite and hidrosodalite. The method of synthesis, consists of a thermic treatment of the clay followed by an reaction with sodium hydroxide. The results of the experiment show *a)* that the termic treatment of kaolins has a great influence in the formation of zeolite A and zeolite X, and *b)* that it has little influence on the formation of philipsite from montmorillonite.

INTRODUCCION

Las zeolitas son silicoaluminatos hidratados que engloban cationes alcalinos y alcalinotérreos intercambiables. Estructuralmente se pueden definir como esqueletos tridimensionales de tetraedros de SiO_2 con sustituciones isomórficas de parte de los silicios por aluminios, lo cual produce un defecto de carga positiva compensada con el aporte de carga de los cationes metálicos intercambiables. Las estructuras que originan son muy abiertas y con gran número de canales interconectados en los que se alojan los cationes de cambio y el agua estructural. Esto les confiere una alta actividad catalítica, gran poder de absorción y alta capacidad de cambio. Dadas estas propiedades, su interés industrial y número de aplicaciones son cada día mayores; en la tabla I se resumen algunas de sus aplicaciones, de las cuales podemos destacar por su futuro:

a) Empleo en detergentes como sustituyentes

de los polimetafosfatos (calgon). Dados los efectos contaminantes de éstos (eutrofización de las aguas) y que las zeolitas pueden reemplazarlos ventajosamente, al no ser tóxicas, presentar una capacidad de detergencia similar y poder obtenerse industrialmente a partir de materias primas abundantes y baratas (ETTLINGER, 1979; BERTH, 1978; SAVISTSKY, 1977).

b) Utilización como adición activa a los cementos con objeto de favorecer la formación de silicato cálcico hidratado, confiriendo al cemento una mayor resistencia y estabilidad frente a los agentes atmosféricos (GUO, 1980; OUCHINNIKOVA, 1979; GRBA, 1982; ONO, 1981; MCHEDLOV-PETROSYAN, 1983).

Para dar una idea de la importancia de esta industria, basta señalar el aumento espectacular de su consumo. En las figuras 1 y 2 se presenta el aumento de la demanda de zeolitas en el mundo (RICCI, 1978). Estos datos contrastan con el descenso en el consumo de fosfatos (fig. 3) y con el aumento en el mismo período de la producción de detergentes (fig. 4) (SCHNEIDER, 1984).

(*) Instituto de Físico-Química Mineral.

(**) J. E. N.

TABLA I
Aplicaciones industriales de las zeolitas

CAMBIO IONICO	ADSORCION	CATALISIS
Eliminación de NH ₄ ⁺ Separación de metales. Tratamiento de aguas residuales. Eliminación y almacenamiento de radioisótopos. Base de detergentes. Diálisis. Acuicultura. Alimentación animal. Fertilizantes.	Separación por tamizado. Separaciones selectivas. Purificación. Secado. Refrigerantes. Criosorción.	Isomerización. Hidrogenación y deshidrogenación. Conversión de hidrocarburos. Catálisis orgánica. Catálisis inorgánica.

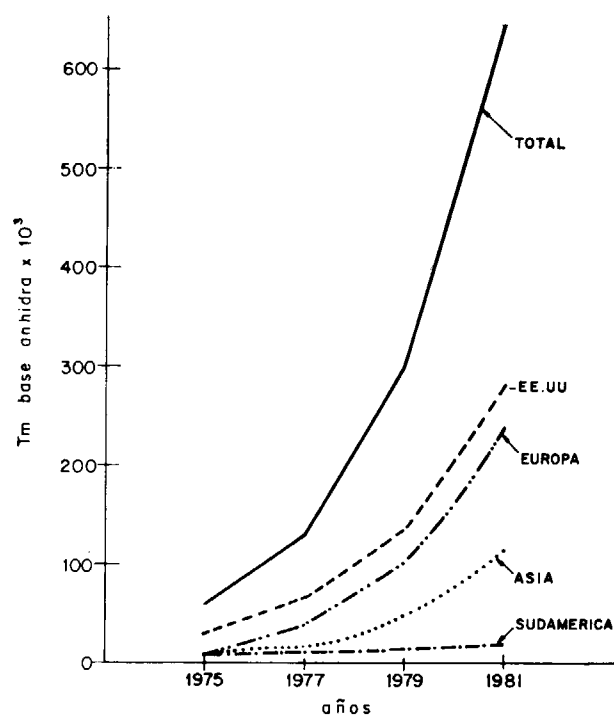


Figura 1.—Demanda mundial de zeolitas por regiones (en miles de toneladas base anhidra).

El interés económico de la sustitución del calgon por zeolitas viene motivado por el costo del primero. Según la Estadística de Producción Industrial (1976), en España se fabricaron 377.653 toneladas de detergentes en polvo para colada, necesitando para su producción 65.890 Tm. de calgon y 2.626 Tm. de fosfatos naturales. El valor de

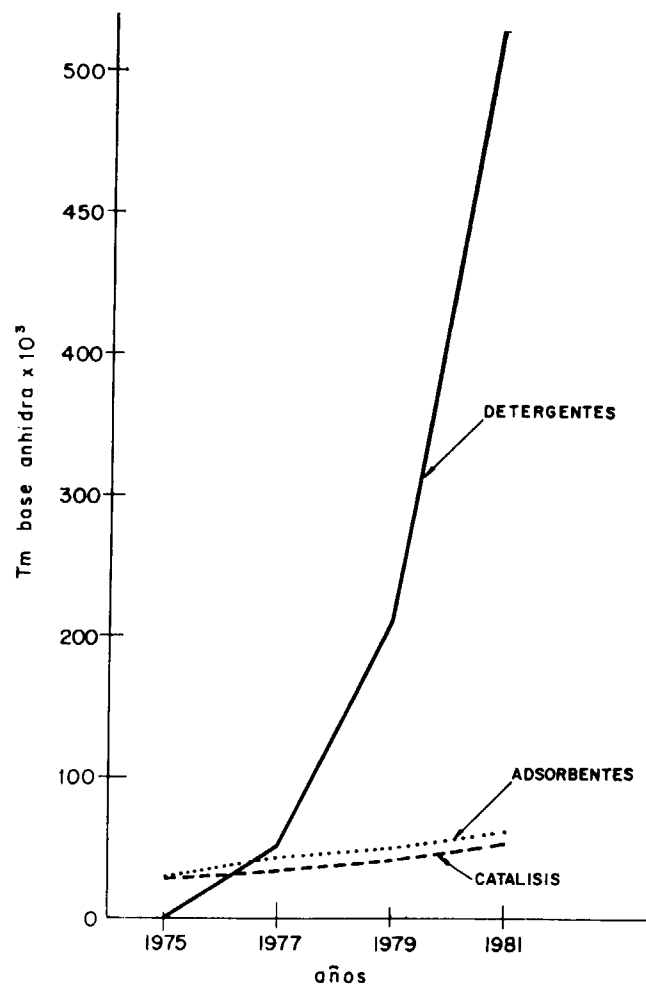


Figura 2.—Demanda mundial de zeolitas: según su utilización (en miles de toneladas base anhidra).

estos materiales fosfatados (1.844 millones de pesetas) representó el 10,8 por 100 de los gastos de materias primas para esta industria. Dado que el calgon y demás fosfatados empleados en la industria de los detergentes han de ser necesariamente importados frente a la posibilidad de fabricación de zeolitas a partir de materiales arcillosos de procedencia nacional, hacen que estos estudios sean de gran actualidad.

Los intentos de sintetizar silicatos hidrotermalmente comienzan con SCHAFHAUTLE en 1845, al obtener cuarzo por calentamiento de gel de síli-

ce con agua en autoclave, aunque el primer paso dado en el campo de las zeolitas se debe a ST. CLAIRE DEVILLE en 1862, que sintetizó levynita al calentar silicato y aluminato sódico en presencia de hidróxido sódico diluido en tubos de cristal a 170° C. Un nuevo camino en la síntesis de zeolitas fue iniciado por MILTON (1959-a, 1959-b) al efectuar la síntesis en sistemas cerrados, empleando temperaturas comprendidas entre la ambiental y la de ebullición del agua.

La hipótesis de la posible reacción entre productos arcillosos y soluciones alcalinas como origen de las zeolitas fue avanzada por ROSS (1928) al estudiar la génesis de la analcita en depósitos lacustres y suponer la formación de ésta por reacción de silicatos hidratados de aluminio (arcillas) y sales de sodio. VERNET (1961) confirmó la hipótesis de ROSS al encontrar analcita asociada a montmorillonita en estratos sedimentarios del Congo. Las primeras experiencias realizadas para estudiar estos procesos son las de McCALEB (1962), que obtiene analcita y filipsita por tratamiento de montmorillonita con hidróxido sódico o potásico en ambiente hidrotermal. BARRER (1965), tratando caolinita con hidróxidos y fosfatos de sodio y potasio, en condiciones hidrotermales, obtiene mezclas de feldespatos, micas y zeolitas. TAKAHASHI (1967) efectúa un estudio sobre la influencia de la concentración de hidróxido sódico, temperatura de tratamiento, tiempo de reacción y cristalinidad del material de partida en la formación de zeolita A. En un intento de mayor aproximación a las condiciones naturales de formación, AIELLO (1968), partiendo de haloisita y montmorillonita, obtiene a 80° C los términos sintéticos zeolita A, zeolita Na-P, zeolita K-F, hidrosodalita y chabacita-K. LA IGLESIA (1974) establece como temperatura mínima de reacción 35° C para la síntesis de faujasita y zeolita A partiendo de haloisita activada por molienda. Por otra parte, se han efectuado un gran número de experiencias en síntesis de zeolitas, intentando diversificar los materiales de partida (DE KIMPE, 1966; DRAG, 1976; SURYGALA, 1976; FUJI, 1978; ORGANESYAN, 1978; PEUCHEV, 1979), las disoluciones de ataque (BARRER, 1968; BARRER, 1972-a; BARRER, 1972-b; BARRER, 1972-c) y las fases obtenidas (FRANCO, 1968; BERGK, 1983; VEDA, 1982; HOWDEN, 1983; DWYER, 1978; BOSCH, 1983); estos estudios se han visto complementados por un intento de conocer la influencia de las diversas variables químico-físicas y su

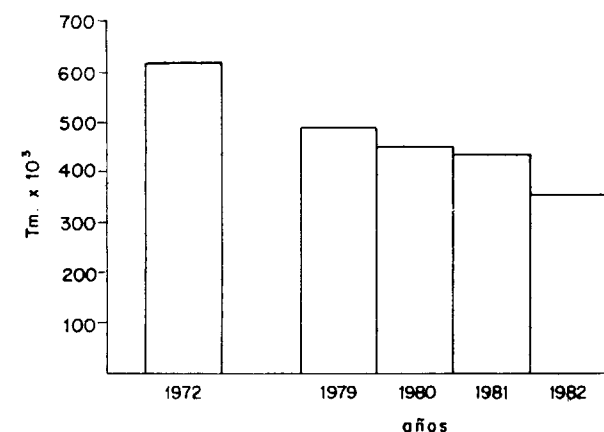


Figura 3.—Evolución del consumo de fosfatos en Estados Unidos (en miles de toneladas).

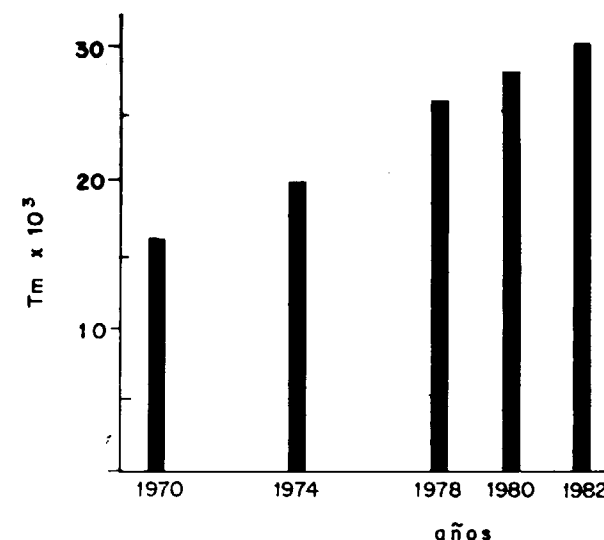


Figura 4.—Producción mundial de detergentes (en miles de toneladas).

influencia en la cinética de síntesis (BARRER, 1970-a; BARRER, 1970-b; BAKR, 1976; ERIC, 1980; BORTHA-KUR, 1979; BURRIESCI, 1984).

Las condiciones empíricas generales que se pueden deducir de los trabajos precedentes, para la síntesis de zeolitas, son:

- Reactivos de partida activados, tales como geles silico-alumínicos recientemente precipitados o arcillas aluminosas activadas, en su mayoría térmicamente.
- pH relativamente altos producidos por hidróxidos de metales alcalinos u otras bases fuertes.
- Condiciones hidrotermales de baja temperatura con bajas presiones autógenas y saturación de vapor de agua.
- Alto grado de saturación de la disolución con objeto de provocar la nucleación de un gran número de cristales.

Los materiales de partida más utilizados en la síntesis de zeolitas son los minerales del grupo de las arcillas aluminicas. Para aumentar la actividad de éstas, se las somete previamente a un tratamiento térmico a temperaturas cercanas a los 600° C. Los materiales amorfos así obtenidos, son tratados con soluciones de hidróxidos de metales alcalinos a temperaturas cercanas a los 100° C. Las zeolitas formadas dependen de la composición de la mezcla de reacción y de la temperatura.

En la actualidad hay un renovado interés por el

estudio de la síntesis de zeolitas a partir de arcillas, que nos ha motivado a estudiar la posibilidad de obtención de zeolitas a partir de sericitas y otras arcillas aluminosas.

PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales de partida se han caracterizado mediante las siguientes técnicas:

- Difracción de rayos-X: Los diagramas de rayos-X se han efectuado en un difractómetro Philips modelo PW 1710/30 (informaticizado con miniordenador DIGITAL PDP 11/24), provisto de discriminador de alturas de impulsos, usando radiación de cobre K α filtrada con Ni. Las muestras se prepararon como polvo desorientado.
- Espectroscopía de absorción infrarroja: Los espectros de absorción infrarroja se han efectuado en un espectrofotómetro infrarrojo de doble haz Perkin-Elmer modelo 580-B, las muestras se prepararon en pastilla de BrK de 200 mgr.
- Superficie específica: Se ha determinado en un sortómetro Perkin-Elmer-Sheel modelo 212 B, usando nitrógeno como absorbato y helio como gas portador.

Se han empleado las arcillas aluminosas cuyos diagramas de difracción de rayos-X y de espectroscopía infrarroja se presentan en las figuras 5 y 6, respectivamente; en la tabla II se esquematizan

TABLA II

Fases cristalinas en las muestras de arcillas aluminosas naturales y tratadas térmicamente (600° C/24 hr.) estudiadas y fases formadas después de 48 hr. de tratamiento con NaOH 1N a 70° C.

MUESTRA	FASES ORIGINARIAS								FASES FORMADAS				
	K	M	Q	Fd	Ca	P	Mo	Mu	ZA	ZX	HS	Fi	Observaciones
A1	xxx		x								xx		
A2	xx	xxx	xx								xx		
A3	xx	x		i	i	xxx							No reacciona
A4	xx	i		i		xxx							No reacciona
A5		i	xx	x			xx					xx	
A6	xx	xx	xx	xx							x		
A1T			x						xx	xx			
A2T		xxx	xx						xx	xx			
A3T		i		i		xxx			x				
A4T		i		i				xx					No reacciona
A5T		x	xx	xx								xx	
A6T		xx	xx	xx					x	x			

K: caolinita; M: mica; Q: cuarzo; Fd: feldespato; Ca: carbonato; P: pirofilita; Mo: montmorillonita; Mu: muilita; ZA: zeolita A; ZX: zeolita X; HS: hidrosodalita; Fi: filipsita; xxx: fase muy abundante; xx: fase abundante; x: fase escasa; i: trazas.

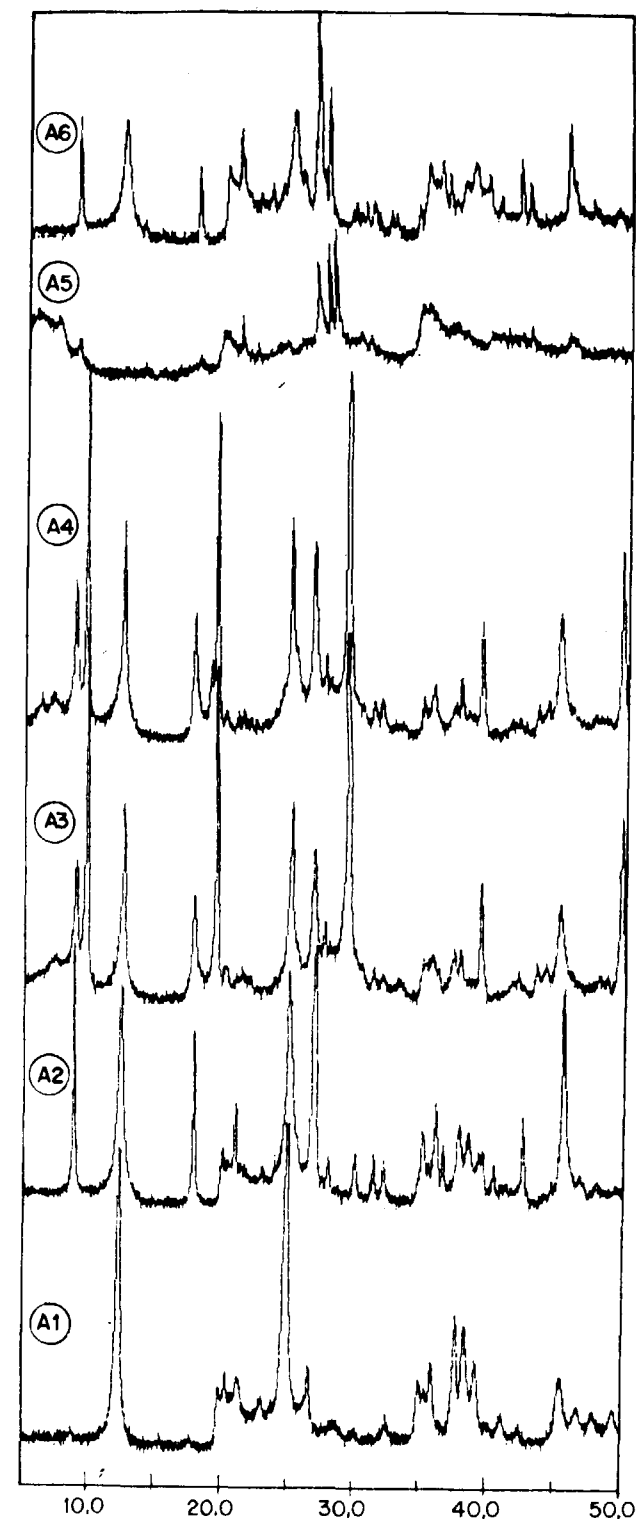


Figura 5.—Diagramas de difracción de rayos X de las arcillas aluminosas estudiadas.

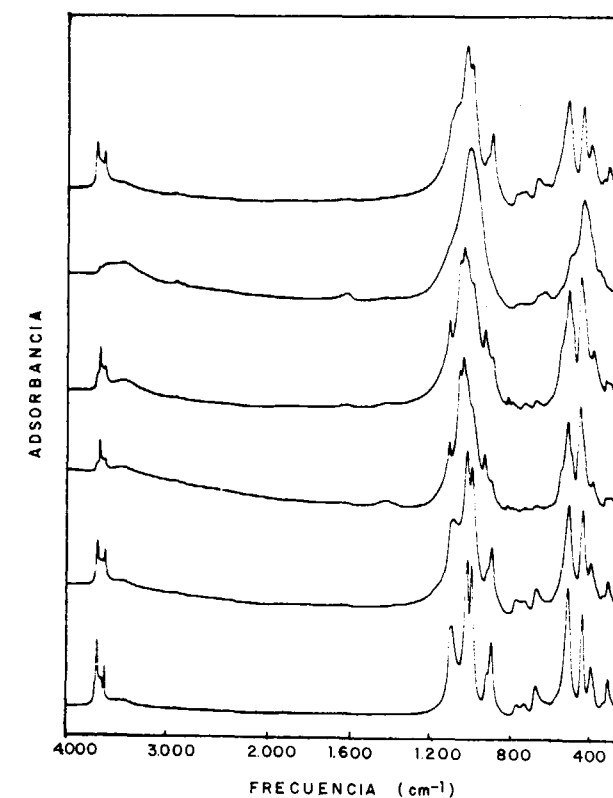


Figura 6.—Espectros infrarrojos de las arcillas aluminosas estudiadas.

las fases presentes. Las muestras utilizadas son las siguientes:

- A1: Calin Caobar, constituido fundamentalmente por caolinita con pequeños contenidos en cuarzo y cuya superficie específica es de 11,1 m²/gr.
- A2: Caolín La Guardia es una mezcla de caolinita, mica y cuarzo y cuya superficie específica es de 13,2 m²/gr.
- A3: Sericita Ibergesa es una mezcla de pirofilita, caolinita y mica con pequeños contenidos en feldespatos y carbonatos. Su superficie específica es de 4,80 m²/gr.
- A4: Sericita Zalamea, es una mezcla de pirofilita, caolinita y mica con pequeños contenidos en feldespatos. Su superficie específica es de 7,67 m²/gr.
- A5: Montmorillonita de Gata, es una montmorillonita con altos contenidos en feldespato y cuarzo y algo de mica. Su superficie específica es de 19,19 m²/gr.

— A6: Kaolinita Basazari, es una mezcla de caolinita, mica, cuarzo y feldespato con una superficie específica de 12,13 m²/gr.

Todas las muestras se activaron térmicamente a 600° C durante 24 horas, por calentamiento y enfriamiento bruscos, destruyéndose la estructura cristalina a excepción de la de la mica, pirofilita, feldespato y cuarzo, dando lugar a las muestras A1-T, A2-T, A3-T, A4-T, A5-T y A6-T.

Los métodos de síntesis empleados son:

— Reactor continuo: Las experiencias se realizaron en un reactor de teflón de 2,5 l (figura 7), con sistemas de agitación y control

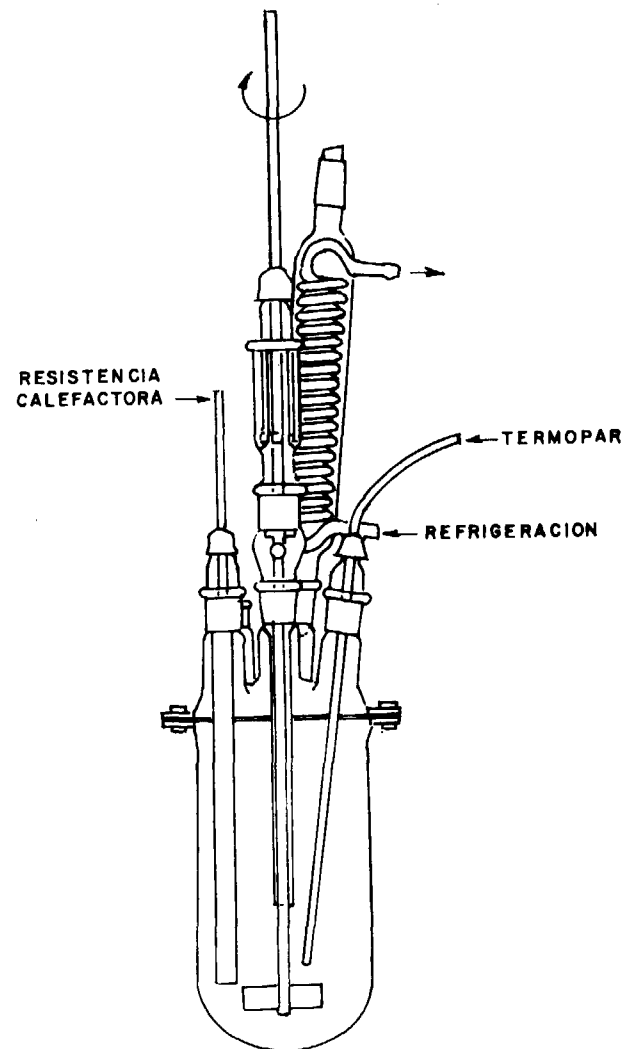


Figura 7.—Reactor continuo de 2,5 litros.

de temperatura en el intervalo $\pm 0,5^\circ$ C. El método operativo fue el siguiente: sobre la disolución de hidróxido sódico se añade el material arcilloso necesario para obtener la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ requerida. A intervalos de tiempo establecidos se extrae una porción de muestra, se filtra a vacío, lavando tres veces con agua destilada y secando a 70° C el sólido obtenido.

— Reactor discontinuo: Las experiencias se desarrollaron en frascos de polivinilo de 60 ml. agitados por volteo en una estufa con control de temperatura de $\pm 2^\circ$ C. En cada frasco se introduce el material arcilloso y la disolución de hidróxido sódico en la proporción requerida. A intervalos de tiempo prefijados se extrae el frasco de la estufa, filtrando a vacío su contenido, lavando tres veces con agua destilada y se seca a 70° C.

Las muestras pulverulentas obtenidas por ambos métodos se analizan mediante difracción de rayos-X.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se han realizado varias series de experiencias con el objeto de estudiar la influencia de diversas variables en el proceso de síntesis de zeolitas. A continuación se da cuenta de los resultados obtenidos.

Influencia del material de partida

Las fases obtenidas a partir de los materiales arcillosos naturales y activados térmicamente mediante el método del reactor discontinuo a una temperatura de 70° C, se enumeran en la tabla II. Como puede comprobarse en la citada tabla a partir de materiales caoliniticos activados térmicamente A1T, A2T, A3T y A6T) se obtienen zeolita A y zeolita X, las dos fases de mayor uso en detergentes, las muestras montmorilloníticas tanto naturales como activadas térmicamente (A5 y A5T) producen filipsita. El resto de las muestras o no reaccionan (A3, A4 y A4T) o se obtienen a partir de ellas el feldespatoide hidratado hidrosodalita (muestras A1, A2 y A6).

Influencia del tiempo

El avance de la reacción se ha determinado de

forma semicuantitativa mediante difracción de rayos-X. En la figura 8 se presenta el avance de reacción correspondiente al ataque de la muestra A2-T a 90° C con NaOH 1N y una relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 7,5, representándose la altura de la reflexión (321) de la zeolita A, a 3,29 Å y la (002) de la mica a 9,9 Å, frente al tiempo. De esta forma se puede determinar la cantidad de zeolita formada, el tipo de ésta y en el caso de sustratos impurificados con fases cristalinas (cuarzo, mica, etc.) su grado de disolución. Se ha denominado 100 por 100 de avance de reacción de la fase zeolítica formada a la cantidad obtenida a tiempo infinito. De la misma manera se denomina 100 por 100 de impurezas a la cantidad de las mismas que contienen originariamente los sustratos. Denominamos como tiempo de reacción el tiempo necesario para la síntesis del 90 por 100 de la zeolita.

Como puede observarse en la figura 8 la evolución del proceso con el tiempo consta de tres zonas: una primera donde el proceso se activa y el aumento de la fase zeolítica es lento (período de nucleación), seguida de un crecimiento casi exponencial de la velocidad de reacción (período de crecimiento), que se amortigua al cabo de poco tiempo dando lugar a una meseta, que representa la máxima cantidad de zeolita obtenible mediante este proceso. En la muestra A2-T se ha observado una redisolución de las fases cristalinas (mica y cuarzo), reacción que se estabiliza cuando ha desaparecido aproximadamente el 60 por 100 del contenido inicial. Esta estabilización se alcanza a las 30 ó 40 horas de iniciado el ataque.

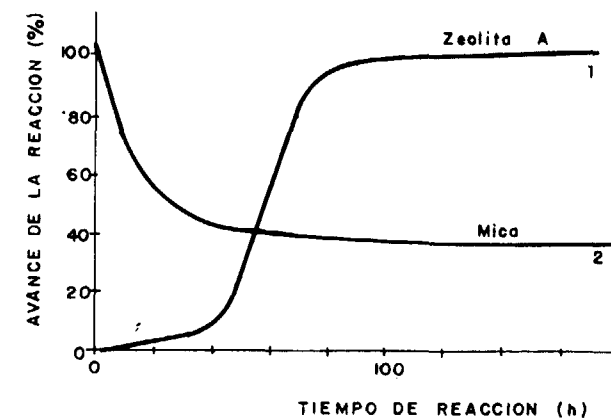


Figura 8.—Avance de la reacción de ataque de la muestra A2T con NaOH 1N en relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 7.5 a 90° C.

Influencia de la basicidad del medio

Se representa en la figura 9 el tiempo de reacción de las distintas síntesis realizadas a 70° C en función de la concentración de OH^- . Como puede observarse en la citada figura, el tiempo de reacción decrece de forma exponencial con respecto a la concentración de iones oxidrilo del medio; este hecho determina que exista un valor óptimo de concentración de OH^- para la síntesis de zeolitas A y X a partir de materiales arcillosos; la citada figura 9 indica que este valor está situado en torno a una concentración de NaOH de 1N.

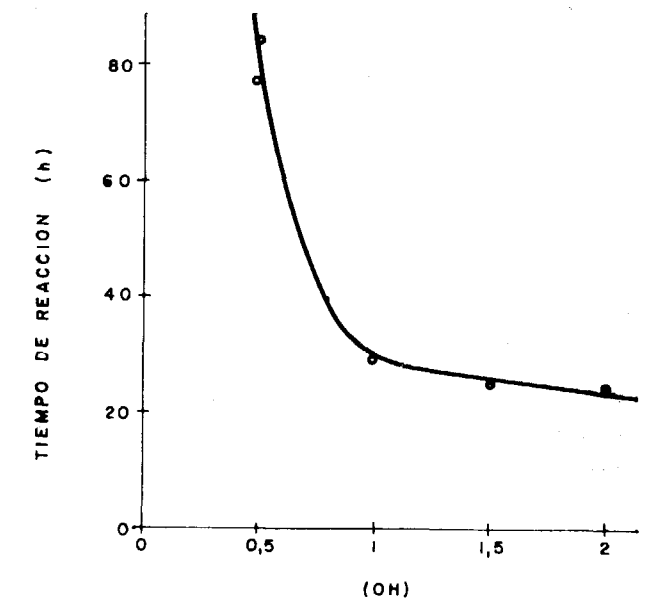


Figura 9.—Influencia de la basicidad del medio de reacción en la formación de zeolita A.

Influencia de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Al representar la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ frente a tiempo de reacción para una misma temperatura y concentración de hidróxido sódico (figura 10) se observa la existencia de un mínimo a un valor de dicha relación comprendido entre 3 y 4. Por tanto, es este intervalo el más favorable para la obtención de las zeolitas en nuestras condiciones experimentales.

Influencia de la adición de núcleos de cristalización

Se denominan núcleos de cristalización a la

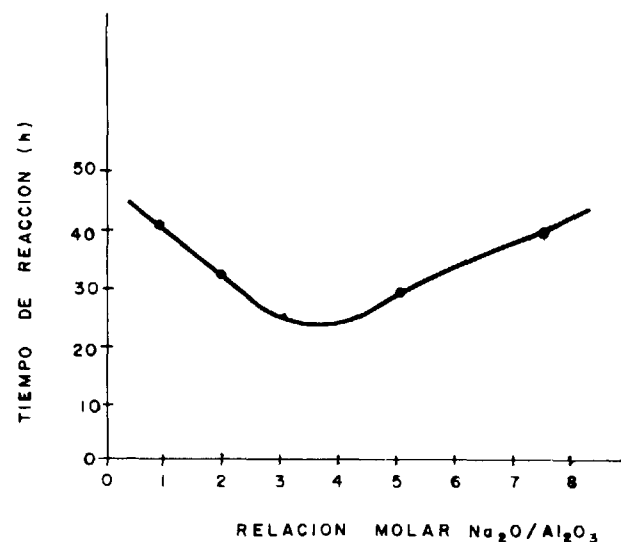


Figura 10.—Influencia de la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la síntesis de zeolita A.

porción de fase cristalina del producto a obtener añadida a los reactivos para favorecer la nucleación de la fase a formar. Se ha establecido experimentalmente que la adición de núcleos de cristalización mejora la velocidad de reacción aproximadamente un 70 por 100 a 90° C, un 60 por 100 a 70° C y un 50 por 100 a 60° C. Como puede observarse en la figura 11, la adición de núcleos

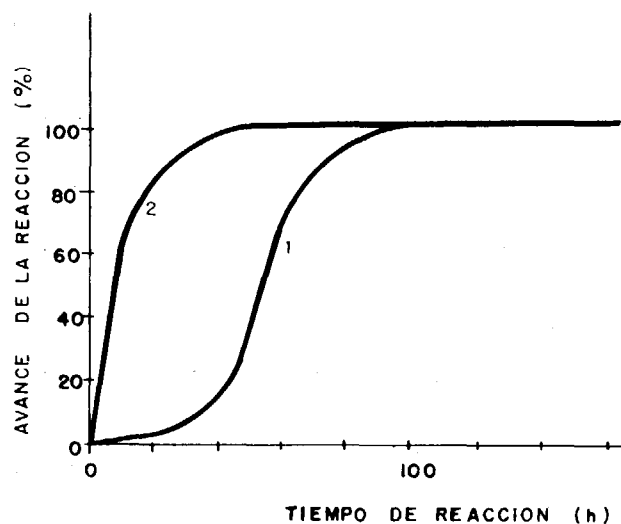


Figura 11.—Influencia de la adición de núcleos de cristalización en la síntesis de zeolita A.

1: Formación de zeolita A a partir de AIT con NaOH 1N a 90° C con relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: 7.5.
2: Idem 1 con 10 por 100 de zeolita A como núcleos.

de cristalización hace desaparecer el período de nucleación del proceso, con la consiguiente disminución del tiempo de reacción total.

Influencia de la temperatura de reacción

La influencia de la temperatura de reacción se ha estudiado a 90° C, 70° C y 60° C observándose un aumento de la velocidad de la reacción con la temperatura (figura 12). La temperatura de síntesis influye también en las fases obtenidas en el proceso, a 90° C se obtienen prioritariamente la zeolita A, disminuyendo su proporción en favor de la zeolita X según disminuye la temperatura de síntesis.

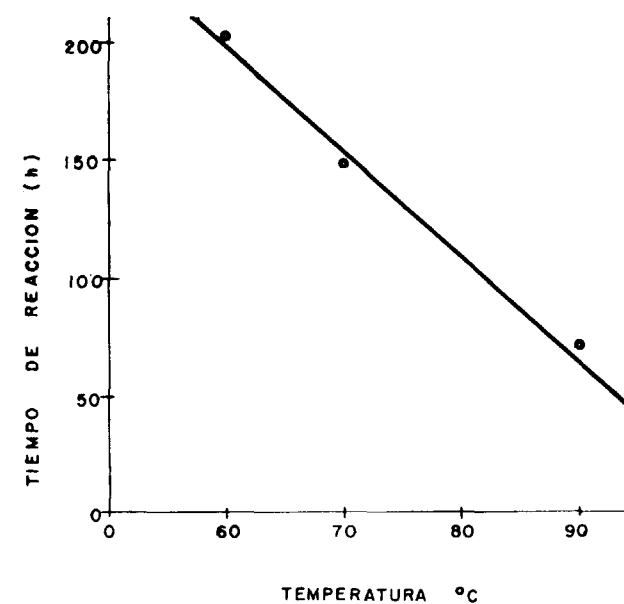


Figura 12.—Influencia de la temperatura en la formación de zeolita A.

A la vista de los resultados experimentales obtenidos se puede concluir que:

- Sólo arcillas caoliniticas activadas proporcionan materiales de partida susceptibles de producir zeolita A y zeolita X independientemente de las condiciones experimentales de síntesis estudiadas (temperatura, concentración de OH^- y relación molar ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$)).
- Se influye sobre la proporción de zeolita A o zeolita X en el producto final de la reacción, variando las condiciones experimentales

de síntesis. Así, por ejemplo, un aumento de la temperatura de síntesis o una disminución en la concentración de iones OH^- en solución determina una mayor proporción de zeolita A en el producto final.

- La adición de núcleos de cristalización no influye sobre la composición de fases del producto final, pero sí aumentando la velocidad de reacción.
- Los materiales montmorilloníticos, tanto naturales como activados, producen siempre filipsita; por tanto, no es aconsejable el proceso previo de activación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a I. PASTOR la determinación de las superficies específicas de las muestras.

BIBLIOGRAFIA

- AIELLO, R., y FRANCO, E.: *Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli. Serie 4*, vol. XXXV, 165-92 (1968).
- BAKR, M. Y.; ZATOUT, A. A., and HAMODA, A. D.: *Indian Ceramics*, 19 (2), 403-8 (1976).
- BARRER, R. M., and COLE, J. F.: *Chem. Soc. (A)*, 1516-23 (1970).
- BARRER, R. M.; COLE, J. F., and VILLIGER, M.: *J. Chem. Soc. (A)*, 1523-31 (1970).
- BARRER, R. M.; COLE, J. F., and STISCHER, M.: *J. Chem. Soc. (A)*, 2475-85 (1968).
- BARRER, R. M., and MAINWARING, D. E.: *J. Chem. Soc. Dalton*, 1254-59 (1972 a).
- BARRER, R. M., and MAINWARING, D. E.: *J. Chem. Soc. Dalton*, 1259-65 (1972 b).
- BARRER, R. M., and MAINWARING, D. E.: *J. Chem. Soc. Dalton*, 2534-46 (1972 c).
- BARRER, R. M., and MARSHALL, D. J.: *J. Chem. Soc.* 6621-28 (1965).
- BERGK, W. H.; PORSCH, M.; WOLF, F.; ARNOLD, G., and BARTH, B.: *Ger. Pat.* 001344009 W. 99, 8 pp. (1983).
- BERTH, P.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55, 52-7 (1978).
- BORTHAKUR, P. C.; NAQUI, A. A.; BHATTACHARYA, G. C.; DUTTA, S. N., and IYENGAR, M. S.: *Trans. Indian Ceram. Soc.* 38 (3), 100-7 (1979).
- BOSCH, P.; ORTIZ, L., and SCHIFTER, I.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22 (3), 401-6 (1983).
- BURRIESCI, N.; CRISAFULLI, M. L.; GIORDANO, N., and BARI, J. C. J.: *Materials Letters*. 2 (5A), 401-6 (1984).
- DE KIMPE, C.; HERBILLON, A., and FRIPIAT, J. J.: *Proc. of the Int. Clay Conf. Israel*. Vol. I, p. 109 (1966).
- DRAG, E.; MIECZNI KOWSKI, A., and RUTKOWSKI, M.: *Przem. Chem.* 55 (12), 605-8 (1976).
- DWYER, F. G., and SCHWARTZ, A. B.: *U. S. Pat.* 4.091.007, 8 pp. (1978).
- ERIC, M.: *Kem. Ind.* 29 (8), 387-94 (1980).
- ETTLINGER, M., and FERCH, H.: *Riv. Ital. delle Soct. Gras.* 56, 266-72 (1979).
- FRANCO, E., and AIELLO, R.: *Rend. Soc. Ital. Min. Petro.* 24, 3 (1968).
- FUJII, S., and HIMEJI, K.: *Jap. Pat.* 31-A, 72-5 (1978).
- GRABA, V.; BLAZEVIC, N., and SOLJIC, Z.: *Can. Hormigon.* 53, 973-86 (1982).
- GUO, J. X., and LIANG, Ch. L.: *Kuei Suan Yen Hsuch Pao.* 8 (3), 244-58 (1980).
- HOWDEN, M. G.: *Council Sci. Ind. Res. Pretoria*, 7, 369-73 (1983).
- LA IGLESIA, A.; MARTÍN VIVALDI, J. L., y POZZUOLI, A.: *Bol. Geol. Min.* 85 (4), 442-9 (1974).
- MCCALEB, S. B.: *Clays and Clay Min.* I Nat. Conf., p. 276 (1962).
- MCHEDLOW-PETROSYAN, O. P.; VOROB'eva, T. P., and LIKKACHEVA, V. A.: *Tsement.* 3, 1274 (1983).
- MILTON, R. M.: *U. S. Pat.* 2.882, 243 (1959 a).
- MILTON, R. M.: *U.S. Pat.* 2.882, 244 (1959 b).
- MINISTERIO DE INDUSTRIA DE ESPAÑA: *Estadística de Producción Industrial en España* (1976).
- OGANESYAN, M. L.; MELIKYAN, S. A., and TUMANYAN, O. S.: *Tr. Nauchno-Issled. Inst. Kamnya Silik.* 9, 137-45 (1978).
- ONO, M.; NAGASHIMA, M., and SATO, M.: *Semento Gijustu Nenpo.* 35, 170-3 (1981).
- OUCHINNIKOVA, A. I.; GRUBOVSKIL, I. G.; SHCHUKIN, E. D., and BOSSONOV, A. J.: *Kinet. Katal.* 20 (3), 811 (1979).
- PEUCHEV, V.; DIMITROV, D.; OBRETE NOV, E., and TODOROVA, A. V.: *Izv Khim.* 12 (2), 317-24 (1979).
- RICCI, L. J.: *Chem. Eng. Jan.* 2, 20D-20E (1978).
- ROSS, C. S.: *Am. Min.* 12, 195 (1928).
- SAVITSKY, A. C.: *Soap/Cosmetics/Chemical Specialities, March.* 29-31/64/66 (1977).
- SCHNEIDER, R.: *Informations Chimie.* 252/253, 113-8 (1984).
- SURYGALA, J.; RUTKOWSKI, A., and RUTKOWSKI, M.: *Chem. Stosow.* 20 (3-4), 479-492 (1976).
- TAKAHASHI, H., and NISHIMURA, Y.: *Clays and Clay Min.* 15, 185 (1967).
- VEDA, Y.; SATO, T., and SEKIGUCHI, D.: *Jap. Pat.* 28 sept. 207-21 (1982).

Recibido: Julio de 1985