

Síntese de zeólitas utilizando resíduo sílico-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio

(Synthesis of zeolites using silico-aluminous residue from the lithium extraction process)

L. Bieseki¹, D. B. Ribeiro¹, E. V. Sobrinho², D. M. A. Melo², S. B. C. Pergher²

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

²Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Campus Universitário Lagoa Nova, 59072-970, Natal, RN
lindiane.bieseki@gmail.com, danilobrasilr@hotmail.com, eledir.ufrn@gmail.com, daraujomelo@gmail.com, sibelegergher@gmail.com

Resumo

Utilizou-se um resíduo sílico-aluminoso como fonte de SiO₂ e Al₂O₃ para síntese de zeólitas. O resíduo é um subproduto do processo de extração de lítio do β-espodumênio. Os produtos sintetizados caracterizaram-se por uma mistura de fases zeolíticas e compostos presentes no resíduo, que não foram solubilizados. Quando a relação Si/Al foi ajustada para 1, foi formada uma mistura de fases zeólita A + sodalita e zeólita NaP + sodalita. A mistura de fases zeólita A + sodalita foi obtida deixando o resíduo sílico-aluminoso em agitação por 2 h a 80 °C, antes da adição de aluminato de sódio e posterior cristalização por 4 h. Quando a mistura resíduo e NaOH ficou em estático a 100 °C por 4 h, nesta mesma etapa, o produto formado foi uma mistura de sodalita + zeólita NaP. O aumento da razão Si/Al para 3,2, uma etapa de envelhecimento e maiores tempos de cristalização, levou a formação de uma mistura de fases NaP1 e quartzo pertencente ao resíduo.

Palavras-chave: resíduo sílico-aluminoso, zeólita A, sodalita, zeólita NaP, NaP1.

Abstract

In this study we used a silico-aluminous residue as a source of SiO₂ and Al₂O₃ for the synthesis of zeolites. The residue used is a byproduct of the extraction process of lithium from β-spodumene. The synthesized products were characterized by a mixture of zeolitic phases and compounds present in the residue, which was not solubilized. When the Si/Al ratio is one a phase mixture of zeolite A + sodalite and NaP zeolite + sodalite was formed. Products were obtained as a mixture of zeolite A + sodalite, sodalite + NaP and NaP1 + Quartz. The mixture of phases A and sodalite was obtained leaving the silico-aluminous residue stirred for 2 h at 80°C, before addition of sodium aluminate and subsequent crystallization for 4 h. When the mixture residue and NaOH was in static at 100 °C for 4 h, at this same step, the product formed was a mixture of zeolite NaP and sodalite. The increase in Si/Al ratio to 3.2, a step of aging and longer times of crystallization resulted in the formation of a mixture of quartz and NaP1 phases belonging to the residue.

Keywords: silico-aluminous residue, zeolite A, sodalite, zeolite NaP, NaP1.

INTRODUÇÃO

Em termos de composição estrutural, zeólitas são definidas como aluminossilicatos organizados em uma rede tridimensional formada a partir de unidades TO₄ (4 oxigênios nos vértices e Si⁴⁺ ou Al³⁺, átomos T, no interstício tetraédrico). A presença do Al³⁺ provoca um desequilíbrio de cargas sendo necessária a presença de cátions de compensação [1]. Na síntese de zeólitas, são utilizados geralmente soluções de silicatos e aluminatos alcalinos. Estas soluções são preparadas a partir de óxidos de silício (por exemplo: sílica aerosil e metassilicato de sódio) e alumínio (por exemplo: aluminato de sódio, hidróxido

de alumínio) com o uso de uma base alcalina, geralmente NaOH. Na procura de fontes alternativas destes elementos estruturais, muitos trabalhos vêm desenvolvendo a síntese de zeólitas a partir de matérias primas naturais ou resíduos como uma forma de agregar valor a estes materiais.

As argilas, principalmente o caulim, são utilizadas em diferentes estudos envolvendo a síntese de zeólitas, tais como: zeólita A [2-8], zeólitas do tipo faujasita X [9, 10] e Y [11]. Outras zeólitas como a ZSM-5 já foram sintetizadas a partir de cinzas de casca de arroz [12-16] e de argilas [17]. A escolha do tipo de zeólita a ser sintetizada a partir de um resíduo, está relacionada diretamente com a sua composição. Quanto mais próxima a razão Si/Al do resíduo

estiver do material que se busca sintetizar, menos etapas de pré-tratamento (remoção de compostos indesejáveis) ou adição de reagentes será necessária.

Alguns procedimentos de síntese são adaptados para a síntese de zeólitas a partir de resíduos sílico-aluminosos. Um exemplo são as sínteses utilizando cinzas leves do carvão como fonte de Si e Al. Dependendo do tratamento realizado no material de partida, durante o procedimento de síntese, uma mistura de fases pode ser obtida. Alguns compostos mais estáveis, presentes na fonte de Si e Al escolhida podem permanecer no produto final. Uma primeira etapa de síntese utilizando fusão alcalina é eficiente para que fases mais estáveis presentes, como quartzo possam ser solubilizadas. Desta forma todo o silício presente no material fica disponível para a formação da estrutura no tratamento hidrotérmico posterior [18 -21].

Wang e cols. [22] realizaram um pré-tratamento com HCl no material de partida (cinzas volantes), antes do processo de síntese. Depois misturaram as cinzas tratadas com uma solução de NaOH. A mistura foi deixada em agitação por 2 h a 80 °C e o sobrenadante foi separado e utilizado para a síntese da zeólita A. A variação da concentração de NaOH e tempo de cristalização promoveram a produção de cristais de zeólita A muito pequenos na faixa de 0,5 – 2 µm.

Os materiais sintetizados a partir de fontes alternativas de silício e alumínio podem ser aplicados como adsorventes de metais pesados, por exemplo: Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ba²⁺ e Co²⁺ [21, 23, 24]. Foi mostrado que zeólitas sintetizadas a partir das cinzas leves do carvão podem ser submetida a tratamento organofílico, com surfactante catiônico [25]. Isto possibilitaria a utilização deste material como adsorvente para compostos orgânicos.

A extração de lítio do mineral espodumênio gera uma quantidade elevada de resíduo sílico-aluminoso. Devido a sua composição e a não existência de uma aplicação específica, a síntese de zeólitas é uma alternativa viável para agregar valor a este material, produzindo adsorventes.

O objetivo deste estudo é sintetizar diferentes materiais zeolíticos utilizando um resíduo sílico-aluminoso variando parâmetros relacionados ao tratamento hidrotérmico como: tempo de reação e envelhecimento, temperatura de reação e adição de reagentes.

EXPERIMENTAL

Síntese dos materiais zeolíticos

Como fonte de silício e alumínio foi utilizado um resíduo sílico-aluminoso (Companhia Brasileira de Lítio - CBL). Este resíduo é gerado no processo de extração de lítio do mineral β-espodumênio, e não recebeu qualquer tratamento prévio para a síntese dos materiais descritos neste trabalho. Foram realizados procedimentos de síntese variando a razão Si/Al. A amostra ZA foi sintetizada utilizando procedimento descrito síntese da zeólita A [26]. As amostras ZA1 e ZA2 foram sintetizadas com modificações neste procedimento. Ambas rotas de síntese utilizando razão Si/Al = 1 são

descritas na Fig. 1.

Para a síntese com a relação Si/Al = 3,2 não foi adicionada

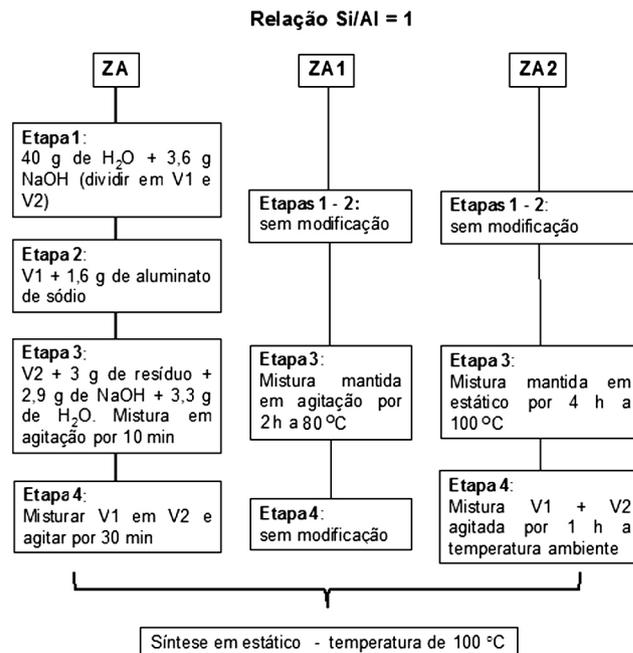


Figura 1: Procedimento de síntese para obtenção das amostras ZA, ZA1 e ZA2, com relação Si/Al = 1.

[Figure 1: Synthesis procedure for obtaining ZA, ZA1 and ZA2 samples, using Si/Al = 1.]

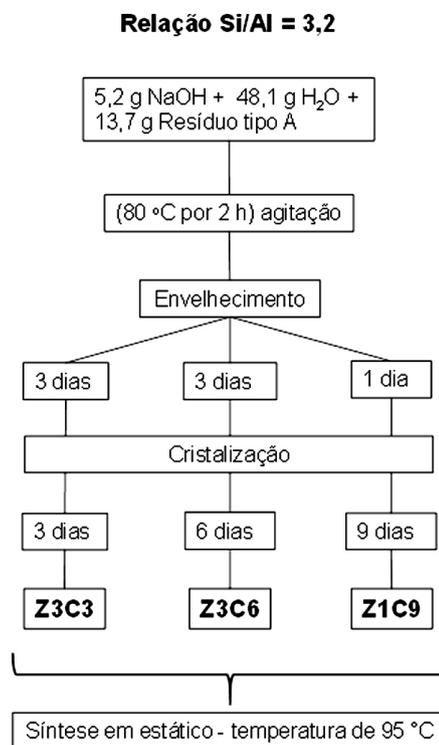


Figura 2: Procedimento de síntese para obtenção das amostras Z3C3, Z3C6 e Z1C9, com Si/Al = 3,2.

[Figure 2: Synthesis procedure for obtaining Z3C3, Z3C6 and Z1C9 samples, using Si/Al = 3.2.]

nenhuma fonte de alumínio. Os reagentes NaOH, H₂O e resíduo foram misturados e deixados em agitação por 2 h a 80 °C, Fig. 2. Variando o tempo de envelhecimento e cristalização foram obtidas três amostras: Z3C3, Z3C6 e Z1C9.

Caracterização

Os materiais preparados foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise termogravimétrica foi feita em equipamento Shimadzu TGA-50 em cadinho de alumina, taxa de aquecimento 10 °C/min até 900 °C sob fluxo de N₂ a 50 mL/min. As análises de DRX foram feitas para a amostra de partida e os produtos formados em difratômetro Shimadzu XRD-7000, com fonte de radiação CuK α , varredura de 2 θ de 3 a 65°, com passo 0,02°. Para análise da morfologia e hábito cristalino da fonte de silício e alumínio e dos produtos formados, foram feitas imagens em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 ESEM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do resíduo

A partir dos dados de análise química fornecidos pela CBL e apresentados na Tabela I, o resíduo é um material sílico-aluminoso com uma razão Si/Al = 3,2, próxima da requerida para síntese da zeólita A e Y, as quais possuem razão Si/Al 1 e 2,5, respectivamente.

No difratograma de raios X apresentado na Fig. 3 as espécies cristalinas identificadas foram: β -espodumênio (ICSD 26817), α -espodumênio (ICSD 30521), quartzo (ICSD 83849), virgilita (ICSD 69221), petalita (ICSD 100348), sulfato de cálcio hidratado (ICSD 69060) e brushita (ICSD 16132). Também é apresentada uma micrografia do resíduo. A morfologia do material é irregular

e fragmentada, pois é o resíduo gerado da transformação de α -espodumênio (triclínico) em β -espodumênio (tetragonal) por calcinação. Este polimorfo é mais suscetível ao ataque químico por ácido para retirada de Li. A elevada presença de cálcio na amostra é devido à formação do sulfato de cálcio, pois após ataque com H₂SO₄ e lixiviação dos compostos de Li a amostra é neutralizada com CaCO₃ [27].

Pela análise das curvas termogravimétricas (Fig. 4), observou-se que no resíduo ocorrem dois eventos de perdas de massa, um na faixa de temperatura de 22 a 56 °C e outro entre 56 e 140 °C. Estes eventos podem ser relacionados à perda de água presente como umidade e também à desidratação do sulfato de cálcio, uma das fases na amostra [28].

Na curva termogravimétrica há uma pequena perda de massa na faixa de 140 a 671 °C, relacionada a desidroxilação da fase brushita [29].

Tabela I - Percentual dos compostos presentes nas amostras de resíduo.
[Table 1 - Percentage of compounds present in the sample residue.]

Compostos	Resíduo sílico-aluminoso (%)
Li ₂ O	1,570
Na ₂ O	1,038
K ₂ O	0,352
P ₂ O ₅	0,494
CaO	3,018
Al ₂ O ₃	19,271
Fe ₂ O ₃	0,882
Mn ₂ O ₃	0,084
MgO	0,186
SiO ₂	73,105

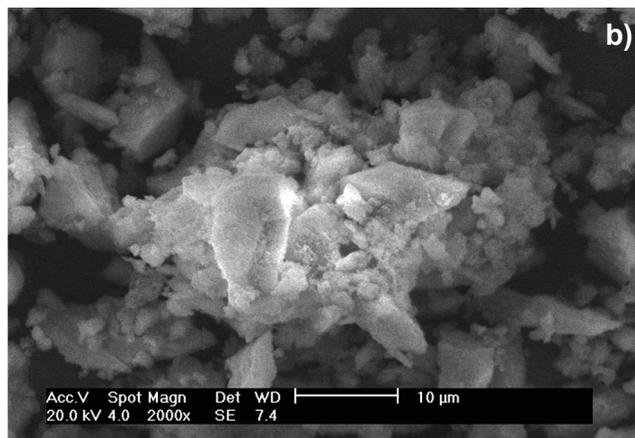
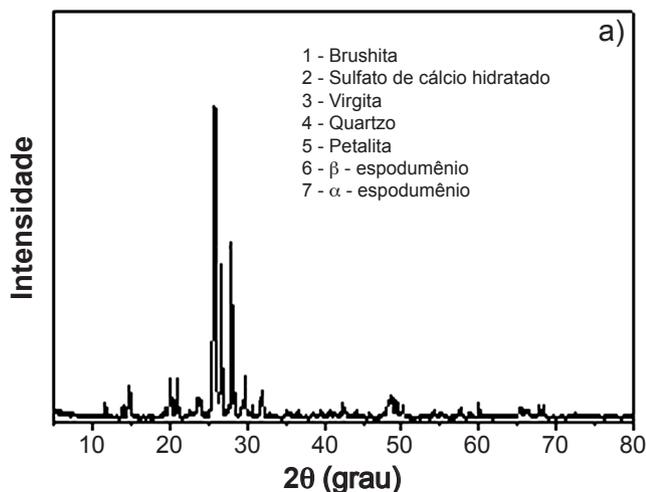


Figura 3: Difratograma de raios X e micrografia do resíduo sílico-aluminoso.
[Figure 3: X-ray diffraction pattern and micrograph the residue silico-aluminous.]

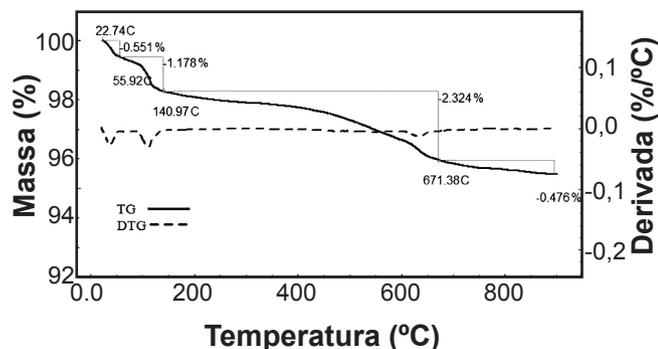
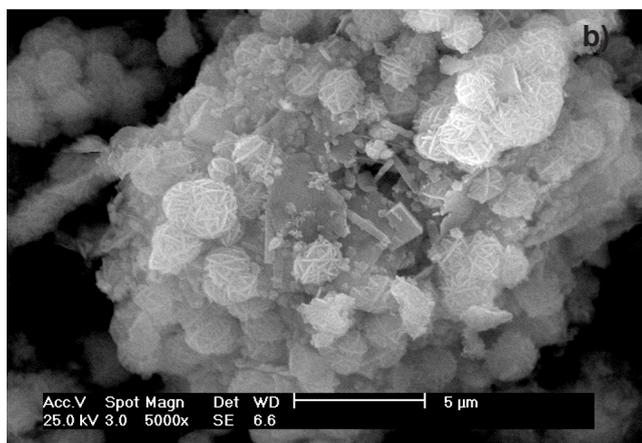
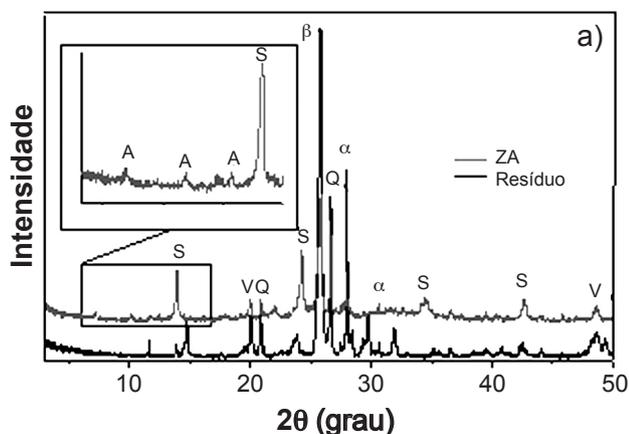


Figura 4: Curvas de termogravimetria (linha contínua) e derivada da termogravimetria (linha tracejada) do resíduo sílico-aluminoso. [Figure 4: TG (continuous line) and DTG (dashed line) curves of the silico-aluminous residue.]

Síntese de zeólitas

Na Fig. 5 é apresentado o difratograma de raios X e a micrografia do produto obtido no primeiro procedimento de síntese, amostra ZA. Observam-se reflexões em



$2\theta = 13,96^\circ, 24,26^\circ, 34,47^\circ$ e $42,62^\circ$ que se referem à fase sodalita (S). Podem ser observadas reflexões referentes às fases α e β - espodumênio, quartzo e virgilita. Essas fases são um indicativo de que as condições de síntese não proporcionaram a necessária dissolução do material. A fase quartzo já era esperada nos produtos, pois para que seja dissolvido é necessário um tratamento por fusão alcalina, devido sua alta estabilidade. O crescimento dos cristais de

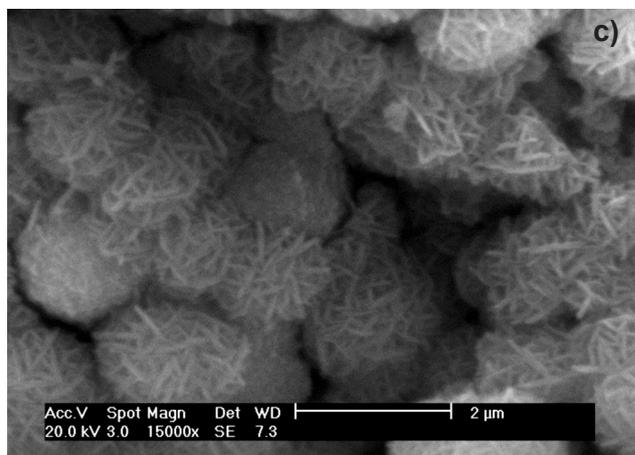
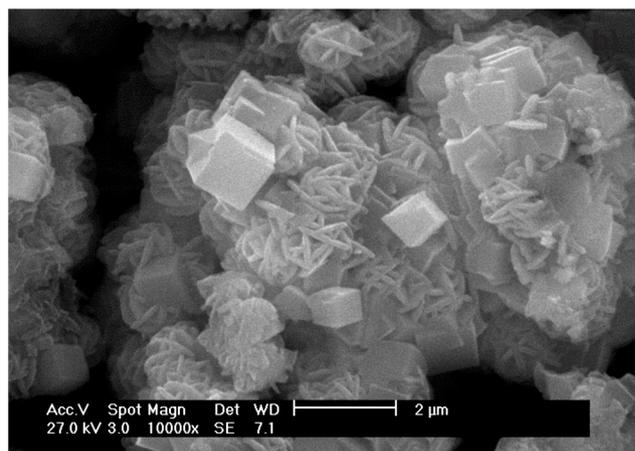
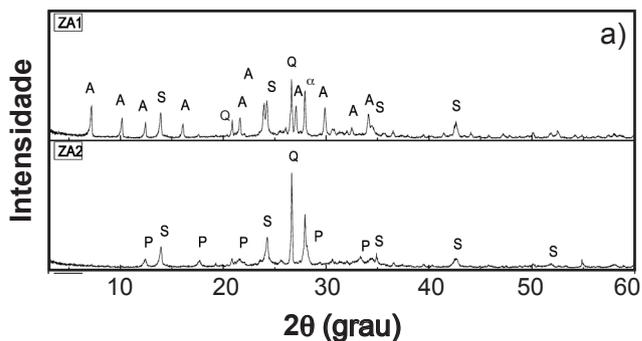


Figura 5: Difratogramas de raios X da amostra ZA, resíduo e micrografia da amostra ZA. As fases na síntese ZA são indicadas pelas letras (S) sodalita, (A) zeólita A, (V) virgilita, (β) β -espodumênio, (α) α -espodumênio e (Q) quartzo.

[Figure 5: X-ray diffraction patterns of sample ZA, residue and SEM micrograph of the ZA sample ZA. The phases are indicated by letters (S) sodalite, (A) Zeolite A, (V) virgilita, (β) β -spodumene, (α) α -spodumene e (Q) quartz.]

Figura 6: Difratogramas de raios X e micrografias das amostras sintetizadas utilizando resíduo sílico-aluminoso. As fases são identificadas como: (P) zeólita NaP, (S) sodalita, (Q) quartzo e (α) α -espodumênio.

[Figure 6: X-ray diffraction patterns and SEM micrographs samples synthesized using silico-aluminous residue. The phases are identified as: (P) zeolite NaP, (S) sodalite, (Q) quartz and (α) α -spodumene.]

sodalita ocorre na superfície das partículas do resíduo, como pode ser observado na micrografia. Nesta imagem (indicado por setas) foi possível observar o início da formação de cristais de zeólita A. Quando se utilizam fontes alternativas de SiO_2 e Al_2O_3 , dependendo do tratamento hidrotérmico e da estrutura do material uma dissolução apenas parcial do material de partida já é esperada. Em alguns trabalhos,

parte do resíduo é dissolvido em uma etapa prévia, na qual a solução alcalina é recolhida e utilizada para síntese [30, 31]. Este sobrenadante é rico em Si^{4+} e Al^{3+} . A adição de reagentes para acertar a relação Si/Al até o valor desejado permite a síntese de materiais puros e com alta cristalinidade. As desvantagens deste procedimento são o gasto energético, a geração de um subproduto, e também a reprodutibilidade.

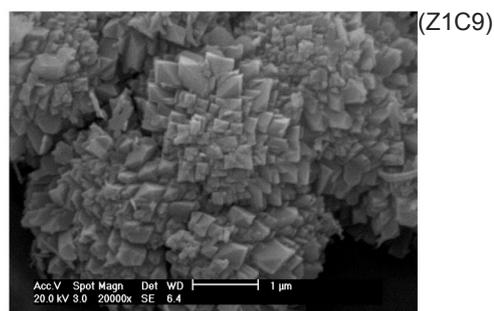
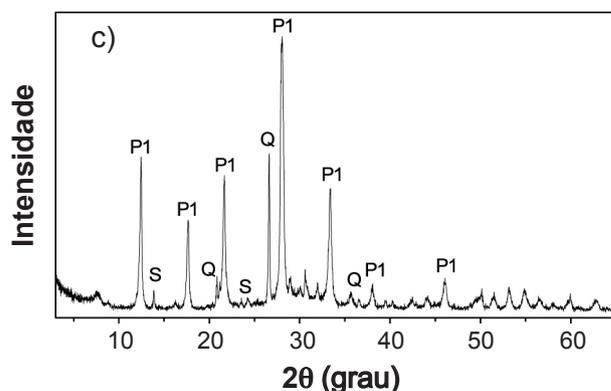
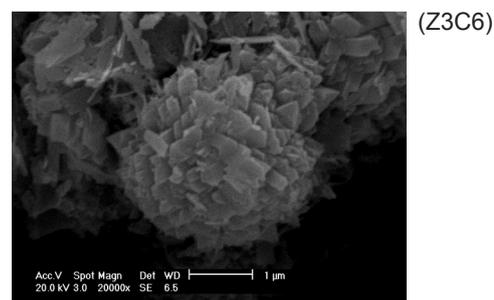
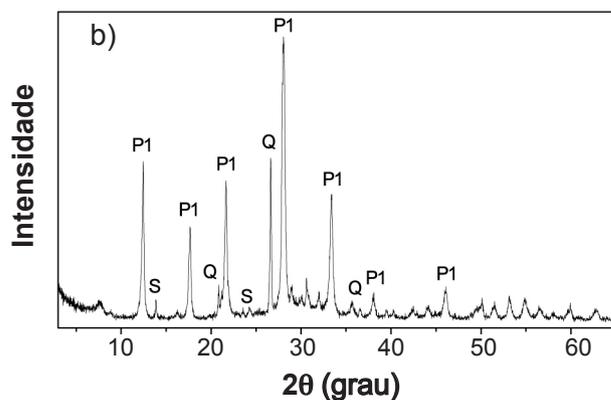
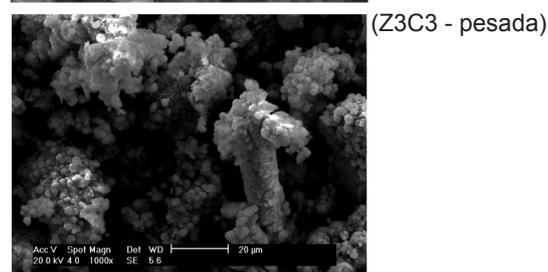
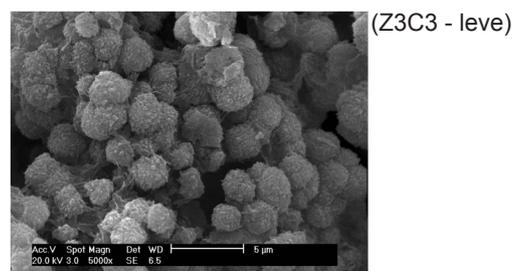
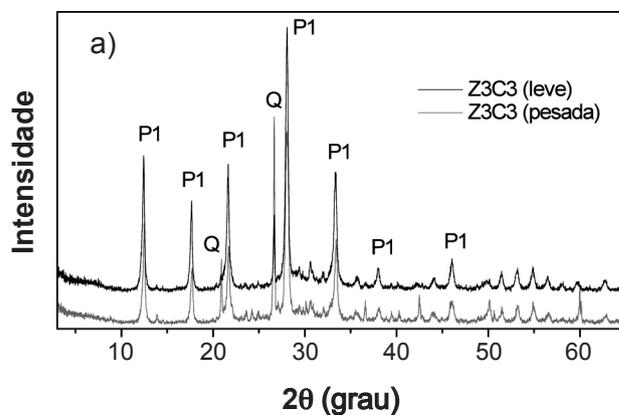


Figura 7: Difratomogramas de raios X e micrografias da zeólita NaP1 obtida no procedimento 2. a) Z3C3; b) Z3C6 e c) Z1C9. As fases são identificadas pelas letras: (P1) zeólita NaP1, (S) sodalita e (Q) quartzo.

[Figure 7: X-ray diffraction patterns and SEM micrographs of zeolite NaP1 obtained in procedures 2. a) Z3C3; b) Z3C6 e c) Z1C9. The phases present are indicated by letters (P1) zeolite NaP1, (S) sodalite and (Q) quartz.]

Os resultados obtidos com esta síntese (ZA) indicam que uma maior dissolução do material pode promover a formação da zeólita A em maior quantidade. No difratograma de raios X na região ampliada há reflexões em $2\theta = 7,19^\circ$, $10,15^\circ$ e $12,46^\circ$, que indicam o início da formação da zeólita A.

Na Fig. 6 são apresentados os difratogramas de raios X e micrografias das amostras sintetizadas ZA1 e ZA2. Na síntese destes materiais variou-se o tempo de síntese, temperatura e o uso de agitação na etapa de dissolução.

A amostra ZA1 apresenta reflexões características da fase zeólita A. Na etapa três de síntese o uso de temperatura (80°C) com agitação por 2 h, promoveu uma maior dissolução do resíduo. Neste caso, a relação Si/Al no gel de síntese pode ter ficado mais próxima de 1, fazendo com que ocorresse uma maior formação de cristais da fase zeólita A. As reflexões $2\theta = 20,8^\circ$ e $26,6^\circ$ são referentes à presença de quartzo não dissolvido. Observou-se também a presença de sodalita. A maior temperatura e tempo de agitação na etapa três de síntese promoveram a maior dissolução do Si e Al, como observado em outros trabalhos utilizando cinzas do carvão mineral como precursor na síntese da zeólita A [22]. No produto ZA2 estão presentes duas fases zeolíticas: sodalita e zeólita NaP. O tempo total de síntese foi maior, o que pode ser um dos motivos para síntese de um material mais estável. Maiores tempos de cristalização levam à síntese de estruturas mais estáveis [32], com menores tamanhos de poros. Nas duas micrografias apresentadas na Fig. 6 observou-se a presença da fase sodalita. Na amostra ZA1 o crescimento dos cristais ocorre a partir das partículas de resíduo e para o produto ZA2, somente foram identificados cristais da fase sodalita.

Os difratogramas e micrografias das amostras Z3C3, Z3C6 e Z1C9 são apresentados na Fig. 7. Estas amostras foram obtidas utilizando uma razão Si/Al = 3,2. A zeólita NaP1 foi formada em todos os três produtos obtidos independente do tempo de envelhecimento e de cristalização.

A estrutura formada (NaP1) é mais estável que as zeólitas A ou Y, então os maiores tempos de síntese foram favoráveis para que o resíduo fosse transformado nesta fase. No processo de lavagem e filtração da síntese realizada em três dias, obtiveram-se dois produtos. Um produto mais leve e outro mais pesado separados por decantação. O produto mais leve foi nomeado como Z3C3 (leve) e a fase que decantou rapidamente como Z3C3 (pesada). A análise das duas frações mostrou a formação de apenas uma fase zeolítica, zeólita NaP1, tendo quartzo (Q) como impureza. Isto é interessante, pois a separação do quartzo pode ser feita após o procedimento de síntese por processos decantação ou flotação obtendo uma amostra com menor quantidade desta fase cristalina. A partir das micrografias apresentadas para estas duas amostras observou-se que a amostra Z3C3 (pesada) apresenta a formação de aglomerados de cristais de zeólita NaP1 em partículas de resíduo não dissolvido. Na maior ampliação obtida para as amostras Z3C3 (leve) observamos com mais clareza os aglomerados de zeólita NaP1. Neste estudo foram obtidas duas zeólitas com estrutura do tipo GIS: zeólitas NaP1 e NaP. Esta duas zeólitas

apresentam diferentes grupos espaciais, I-4 [33] e C2/C [34], respectivamente, assim como parâmetros de célula unitária. A zeólita NaP pertence ao sistema monoclinico e a zeólita NaP1 é definida como uma estrutura altamente pseudosimétrica.

A H_2O da síntese foi recolhida para as amostras Z3C6 e Z3C9, e analisada por absorção atômica. A concentração de lítio na H_2O de síntese para as amostras Z3C6 e Z3C9 foi de 23,42 e 20,60 mg/L. A quantidade recuperada de Li foi de aproximadamente 2,21% em relação as amostras de partida (resíduo utilizado). A maior parte do Li presente no resíduo pode estar na estrutura do material zeolítico como cátion trocável, participando da formação da estrutura. Pois cátions como Li^+ , Na^+ e F^- são classificados como estruturantes do tipo I, pois as moléculas encontram-se fortemente coordenadas ao redor de um íon central, desta forma a estruturação da água em soluções aquosas é um dos fatores responsáveis pela formação da estrutura [35].

CONCLUSÕES

O resíduo da extração de lítio pode ser utilizado para a síntese de zeólitas. Variando-se as condições de síntese, tais como razão Si/Al, temperatura de agitação e tempo de síntese, foi possível obter a zeólita A, NaP e sodalita. Nas rotas de síntese adotadas não é possível dissolver o quartzo, mas o procedimento pode ser ajustado utilizando temperaturas mais elevadas e maiores tempos de agitação, para promover a dissolução das outras fases presentes. O ajuste das condições de síntese para uma relação Si/Al = 1 favoreceu a formação da zeólita A. Somente foi possível sintetizar uma única fase zeolítica (NaP1) misturada com a fase quartzo utilizando uma relação Si/Al = 3,2. Maiores tempo de cristalização promoveram a formação de uma segunda fase, sodalita.

AGRADECIMENTOS

À CBL - Companhia Brasileira de Lítio, pelas amostras cedidas. Ao Laboratório de Difração de raios X/LABTAM/LCR/LABCIM e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (projetos CTPETRO-INFRA I e FINEP/LIEM) pelas análises.

REFERÊNCIAS

- [1] R. Szostak, "Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification", Van Nostrand Reinhold, New York, EUA (1989) 3.
- [2] E. Costa, A. de Lucas, M. A. Uguina, J. C. Ruíz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**, 7 (1988) 1291.
- [3] M. Alkan, Ç. Hopa, Z. Yilmaz, H. Güler, *Microporous Mesoporous Mater.* **86** (2005) 176.
- [4] K. Shams, S. J. Mirmohammadi, *Microporous Mesoporous Mater.* **106** (2007) 268.
- [5] C. Rios, C. Williams, M. Fullen, *Appl. Clay Sci.* **42** (2009) 446.

- [6] A. R. Loiola, J. C. R. A. Andrade, J. M. Sasaki, L. R. D. J. Silva, *Colloid Interface Sci.* **367**, 1 (2012) 34.
- [7] C. R. Melo, H. G. Riella, N. C. Kuhn, E. Angioletto, A. R. Meloc, A. M. Bernardin, M. R. da Rocha, L. da Silva. *Mater. Sci. Eng. B.* **177**, 4 (2012) 345.
- [8] D. L. Santana, A. C. F. Saraiva, R. F. Neves, D. L. Silva. *Cerâmica* **58** (2012) 238.
- [9] I. Caballero, F. G. Colina, J. Costa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (2007) 1029.
- [10] F. G. Colina, J. Llorens, *Microporous Mesoporous Mater.* **100** (2007) 302.
- [11] S. Chandrasekhar, P. Pramada, *Appl. Clay Sci.* **27** (2004) 187.
- [12] M. Chareonpanich, *Fuel Process. Technol.* **85**, 15 (2004) 1623.
- [13] H. Katsuki, S. Furuta, T. Watari, S. Komarneni, *Microporous Mesoporous Mater.* **86** (2005) 145.
- [14] M. M. Mohamed, I. F. Zidan, M. Thabet. *Microporous Mesoporous Mater.* **108** (2008) 193.
- [15] W. Panpa, S. Jinawath, *Appl. Catal. B-Environ.* **90** (2009) 389.
- [16] I. Ali Othman, A. M. Hassan, S. M. Shaaban, K. S. Soliman, *Sep. Purif. Technol.* **83** (2011) 38.
- [17] M. L. Mignoni, C. Detoni, S. B. C. Pergher, *Química Nova* **30**, 1 (2007) 21.
- [18] H-L. Chang, W-H Shih, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 11 (2000) 4185.
- [19] H. Kazemian, Z. Naghdali, T. Ghaffari kashani, F. Farhadi, *Adv. Powder Technol.* **21**, 3 (2010) 279.
- [20] S. Rayalu, S. U. Meshram; M. Z. Hasan, *J. Hazard. Mater.* **77** (2000) 123.
- [21] V. K. Jha, M. Nagae, M. Matsuda, M. Miyake. *J. Environ. Manage.* **90**, 8 (2009) 2507.
- [22] C-F. Wang, J-S. Li, L-J Wang, X-Y Sun, *J. Hazard. Mater.* **155** (2008) 58.
- [23] C. Wang, J. Li, Xia Sun, L. Wang, Xiuyun Sun, *J. Environ. Sci.* **21**, 1 (2009) 127.
- [24] J. C. Izidoro, D. A. Fungaro, J. E. Abbott, S. Wang. *Fuel* **103** (2013) 827.
- [25] D. A. Fungaro, S. I. Borrelly. *Cerâmica* **58**, **345** (2012) 77.
- [26] R. T. Rigo, S. B. C. Pergher, D. I. Petkowicz, J. H. Z. dos Santos, *Química Nova*, **32**, 1 (2009) 21.
- [27] A. B. de Luz, F. F. Lins. "Rochas e Minerais Industriais. Usos e especificações", CETEM/MCT, Rio de Janeiro, RJ (2005).
- [28] E. M. V. D. Merwe, C. A. Strydom, J. H. Potgieter, *Thermochim. Acta* **341** (1999) 431.
- [29] P. B. Onac, J. J. Fornós, À Ginés, J. Ginés, *ENDINS* **27** (2005) 131.
- [30] H. Tanaka, Y. Sakai, R. Hino, *Mater. Res. Bull.* **37**, 11 (2002) 1873.
- [31] J. D. C. Izidoro, D. A. Fungaro, F. S. dos Santos, S. Wang, *Fuel Process. Technol.* **97** (2012) 38.
- [32] R. Anuwattana, P. Khummongkol *J. Hazard. Mater.* **166**, 1 (2009) 227.
- [33] Ch. Baerlocher, W. M. Meier, Z. W. M. Z. Kristallogr. **135** (1972) 339.
- [34] B. R. Albert, A. K. Cheetham, J. A. Stuart, C. J. Adams. *Microporous Mesoporous Mater.* **21**, (1998) 133.
- [35] G. G. Pace, A. M. Rendón, G. R. Fuentes, "Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales", EdiT, Caracas, Venezuela (2000), 96-97.
(*Rec. 14/08/2012, Rev. 20/04/2013, Ac. 24/04/2013*)