

Utilização de xisto retornado como matéria-prima em síntese de zeólitas

Denise Maria Malachini Miotto e Nádia Regina Camargo Fernandes Machado*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. e-mail: nadia@deq.uem.br

RESUMO. O xisto retornado, subproduto do processo Petrosix, foi utilizado como matéria-prima para síntese de materiais zeolíticos. O procedimento de síntese adotado foi a fusão alcalina seguida de refluxo, utilizando-se três composições de mistura reagente. Dois produtos foram selecionados e analisados química, estrutural e morfologicamente. O composto (1) foi obtido a partir da composição $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,7\text{Na}_2\text{O} \cdot 228\text{H}_2\text{O}$ após 2h30min de refluxo, apresentando a maior cristalinidade quanto à zeólita X, enquanto o composto (2), produzido com a composição $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 325\text{H}_2\text{O}$ após 30min de refluxo, obteve o maior teor de zeólita A. Os produtos foram caracterizados por difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, fluorescência de raios X, ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que todo Si e Al presentes nos materiais zeolíticos estão sob a forma cristalina, e as micrografias indicaram a presença dos cristais cúbicos das estruturas das zeólitas A e X.

Palavras-chave: xisto retornado, zeólitas, síntese, refluxo, cristalinidade.

ABSTRACT. Use of oil shale ash as raw material to synthesize zeolites. The oil shale ash, by-product of the Petrosix process, was used as raw material to synthesize zeolite-type materials. The synthesis procedure was the alkaline fusion followed by refluxing, with three different starting material compositions. Two products were selected and chemically, structurally and morphologically analyzed. The compound (1) was obtained from the composition $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,7\text{Na}_2\text{O} \cdot 228\text{H}_2\text{O}$ after 2h30min of refluxing, presented the largest Na-X zeolite crystallinity, while the compound (2), produced with the composition $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 325\text{H}_2\text{O}$ after 30min of refluxing, obtained the largest Na-A zeolite content. The products were characterized by X-ray diffraction, physical adsorption of nitrogen, X-ray fluorescence, ^{29}Si nuclear magnetic resonance and scanning electron microscopy. The results showed that all Si and Al present in the zeolite-type compounds were in the crystalline form, and the SEM micrographies indicated the presence of cubic crystals of Na-A and -X zeolites structures.

Key words: oil shale ash, zeolites, synthesis, refluxing, crystallinity.

Introdução

Os xistos oleígenos são normalmente utilizados como fonte alternativa de energia associada à produção de óleo por pirólise. No Brasil, o termo xisto é também utilizado para caracterizar rochas do tipo folhelhos betuminosos ou pirobetuminosos que contêm, disseminado em sua matriz mineral, um complexo orgânico denominado querogênio, que se decompõe sob o efeito do calor produzindo óleo e gás (Santos, 1975).

Atualmente, no complexo industrial de beneficiamento de xisto em São Mateus do Sul, Estado do Paraná, Brasil (Petrobras-SIX), são processadas diariamente 7900 toneladas de xisto, disponibilizando 6600 toneladas para etapa de

retortagem, ou pirólise, com a formação de 1300 toneladas de finos de xisto, inaplicáveis a retortagem. Na saída da retorta, cerca de 90% do material alimentado – 6000 toneladas – representa subproduto do processo, o chamado xisto retornado, que retorna à mina onde fica exposto ao ar por alguns dias, sendo então recoberto com as camadas estéreis (Fonseca *et al.*, 1985).

A existência desse resíduo sólido representa um ônus ponderável à economia do Processo Petrosix. Desta forma, melhor do que considerá-lo um resíduo, seria vê-lo como matéria-prima, abundante e de custo muito baixo, em processos alternativos da indústria química. Grande parte dos esforços em pesquisa e desenvolvimento realizados com xistos oleígenos brasileiros está voltada para o estudo de

sua fração orgânica, principalmente sua utilização como combustível. Por outro lado, pouco se tem estudado sobre a natureza dos seus constituintes inorgânicos que representam de 80% a 90% em peso do material (Fonseca *et al.*, 1984).

A composição mineralógica e a estrutura lamelar do xisto retornado são semelhantes às das argilas, materiais comumente usados como matéria-prima em síntese de zeólitas. Este fato motivou a presente investigação de síntese de zeólitas a partir de xisto retornado (Miotto e Fernandes Machado, 2004).

Zeólitas são estruturas microporosas cristalinas formadas por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , que contêm cátions trocáveis para balancear a carga negativa resultante dos tetraedros de alumínio na estrutura (Kneller *et al.*, 2003). Elas podem ser encontradas em depósitos naturais ou podem ser sintetizadas a partir de uma grande variedade de materiais de partida com elevado teor de Si e Al. Como consequência das suas propriedades estruturais peculiares, as zeólitas são aplicadas em reações catalíticas, troca iônica e processos de adsorção (Querol *et al.*, 2002).

Os procedimentos de síntese hidrotérmica através de transformações de zeólitas e outros silicatos naturais têm sido utilizados fundamentalmente devido à busca de fontes baratas de silício e alumínio, e em especial para o segundo elemento, como alternativa para as grandes produções industriais de zeólita A, destinada à formulação de detergentes. As matérias-primas mais utilizadas são cinzas residuais da combustão do carvão mineral, vidro vulcânico, cinzas vulcânicas, perlita, caulim e zeólitas naturais (Gianetto *et al.*, 2000).

O objetivo deste estudo consistiu em sintetizar zeólitas A e X a partir de xisto retornado pré-tratado, utilizando três composições da mistura reagente distintas. Os produtos de síntese foram caracterizados por difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, fluorescência de raios X, ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e microscopia eletrônica de varredura.

Materiais e métodos

O material de partida foi o xisto retornado do Processo Petrosix. O pré-tratamento do xisto retornado consistiu nos tratamentos mecânico, térmico e ácido. No tratamento mecânico, o xisto retornado foi triturado e peneirado em partículas menores do que 0,044 mm (325 mesh). Em seguida, no tratamento térmico, o material foi calcinado a 800°C, na presença de ar, por 4h, para remover a matéria orgânica incorporada. Finalmente, o xisto retornado calcinado foi lixiviado com HCl (5 mol/L)

em refluxo por 4h, para remover o ferro que compete com o alumínio na formação dos tetraedros da estrutura zeolítica durante a síntese. A composição química do xisto retornado antes e após o pré-tratamento foi determinada por espectrometria de emissão por plasma em Espectrômetro Varian.

Baseado no trabalho de Farzaneh *et al.* (1989), o procedimento de síntese adotado foi a fusão alcalina seguida de refluxo, utilizando-se três composições distintas:

- (a) $3\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 4,2\text{Na}_2\text{O}, 256\text{H}_2\text{O}$
- (b) $3\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 5,7\text{Na}_2\text{O}, 228\text{H}_2\text{O}$
- (c) $3\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 10,5\text{Na}_2\text{O}, 325\text{H}_2\text{O}$

A mistura inicial (xisto retornado calcinado e lixiviado + Al_2O_3 (Catapal B, Sasol) + NaOH (Laborclin)) foi aquecida a 350°C em ar por 2h. O material fundido resultante foi resfriado e misturado completamente em água ultrapura Milli-Q por 1h. O gel de aluminossilicato amorfo obtido foi submetido à cristalização em refluxo a 100°C em diferentes períodos de tempo: 30min, 1h30min, 2h30min, 3h30min e 6h. Os produtos sólidos foram filtrados, lavados e secos a 100°C por 24h.

Os produtos de síntese foram identificados por difração de raios X, utilizando-se um Difratorômetro Rigaku Miniflex com radiação Cu-K α filtrada com Ni. As propriedades texturais tanto dos produtos quanto do xisto retornado foram avaliadas por fisissorção de nitrogênio em Equipamento NOVA-1200 Quantachrome.

A composição química dos materiais zeolíticos com maior cristalinidade foi determinada por fluorescência de raios X em Equipamento MagiX PRO Philips e a razão Si/Al estrutural foi calculada por ressonância magnética nuclear de ^{29}Si com rotação do ângulo mágico em Espectrômetro Mercury Plus BB 300MHz Varian. A morfologia dos cristais foi observada por microscopia eletrônica de varredura em Microscópio Stereoscan 440 Leica.

Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta a composição química do xisto retornado após os tratamentos térmico e ácido. O tratamento térmico removeu 83,6% do resíduo carbonoso presente no xisto após a retortagem, resultando em um material com níveis muito baixos (2,3%) de matéria orgânica remanescente. Quanto ao tratamento ácido, verificou-se uma redução elevada de Fe_2O_3 (91%), apesar de também ter ocorrido uma redução indesejável de Al_2O_3 .

Tabela 1. Composição química do xisto retornado antes e após o pré-tratamento.

Constituintes	Xisto retornado cru (%)	Xisto retornado calcinado (%)	Xisto retornado calcinado e lixiviado (%)	Redução na Calcinação (%)	Redução na Lixívia (%)
SiO ₂	56,1	64,1	79,7	**	**
Al ₂ O ₃	13,9	14,6	11,0	**	24,7
Fe ₂ O ₃	6,4	9,2	0,83	**	91,0
CaO	2,6	2,4	0,62	7,7	74,2
MgO	2,1	2,2	0,95	**	56,8
Na ₂ O	1,6	1,8	1,7	**	5,6
K ₂ O	2,9	2,9	2,2	**	24,1
Perda ao fogo	14,0	2,3	2,3	83,6	**

**Não houve redução do teor do constituinte.

As isotermas de adsorção-desorção obtidas por fissorção de nitrogênio no xisto retornado antes e após o pré-tratamento estão indicadas na Figura 1. Os parâmetros texturais mais relevantes, calculados a partir das isotermas, estão mostrados na Tabela 2.

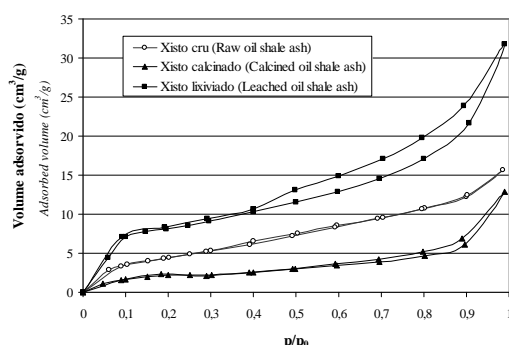


Figura 1. Isotermas de adsorção-desorção do xisto retornado antes e após o pré-tratamento.

Tabela 2. Parâmetros texturais do xisto retornado.

Parâmetros avaliados	Xisto retornado cru	Xisto retornado calcinado	Xisto retornado calcinado e lixiviado
Área BET (m ² /g) ^a	12	6,8	29
Área de microporos (m ² /g) ^b	1,7	0	4,5
Área superficial externa (m ² /g) ^b	10	6,8	24
Volume de microporos (cm ³ /g) ^b	1,6x10 ⁻³ (8%)	0	1,5x10 ⁻³ (4%)
Volume de mesoporos (cm ³ /g) ^c	1,9x.10 ⁻² (92%)	1,2x10 ⁻²	3,3x10 ⁻² (96%)
Diâmetro médio de poros (Å) ^c	22,7	17,5	36,2

^aMétodo BET; ^bMétodo t-plot; ^cMétodo BJH de desorção.

O xisto retornado cru apresenta grande predominância de mesoporos (92%), com área superficial externa muito superior a área microporosa. O processo de calcinação levou à redução dos mesoporos e extinção dos microporos devido a sinterizações provocadas pela alta temperatura. O tratamento ácido, por sua vez, solubilizou grande quantidade de óxidos, gerando vacâncias e resultando em um material com maior

área e maior volume de poros que o xisto retornado cru, e predominantemente mesoporoso. O processo de calcinação reduziu o diâmetro médio de poros do xisto retornado cru de 22,7Å para 17,5Å. Por outro lado, no tratamento ácido, esse parâmetro foi duplicado (17,5Å para 36,2Å).

As isotermas do tipo II apresentadas na Figura 1 são características de adsorção em multicamadas de materiais mesoporosos, comprovando a natureza mesoporosa do xisto retornado.

Os produtos de síntese foram identificados por difração de raios X, as cristalinidades relativas desses materiais foram calculadas pela Equação 1 e estão apresentadas na Tabela 3. Amostras de zeólita A (Condea) e zeólita X (Nucat/Coppe/UFRJ) foram utilizadas como padrões, sendo consideradas 100% cristalinas.

$$\% \text{Cristalinidade} = \frac{\sum \text{Intensidade dos picos DRS da amostra}}{\sum \text{Intensidade dos picos DRS do padrão}} \times 100 \quad (1)$$

No cálculo da cristalinidade, foram selecionados alguns picos característicos das zeólitas padrão. Para a zeólita A, os ângulos de difração 2θ utilizados foram 7,2°; 12,5°; 16,1°; 21,7°; 30°; 34,2°. E para a zeólita X, foram tomados os picos em 6,1°; 11,8°; 15,4°; 23,3°; 30,9°; 32°; 33,6°.

Tabela 3. Cristalinidade relativa dos produtos.

Produtos de síntese	% Cristalinidade	
	Zeólita A	Zeólita X
Composição (a)	30min	0,0
	1h30min	0,0
	2h30min	12,7
	3h30min	19,0
	6h	19,3
Composição (b)	30min	18,2
	1h30min	32,2
	2h30min	31,4
	3h30min	31,1
	6h	30,9
Composição (c)	30min*	40,4
	1h30min*	35,4
	2h30min*	32,8
	3h30min*	22,1
	6h*	20,0

* Presença da fase hidroxissodalita.

Os produtos obtidos a partir da composição (a), Figura 2, apresentaram baixa cristalinidade e grande quantidade de quartzo (SiO₂) proveniente do xisto retornado, não havendo formação das fases zeolíticas desejadas antes de 2h30min de refluxo. Esses resultados se devem, provavelmente, ao baixo teor de Na₂O aliado à elevada quantidade de H₂O, tornando a mistura reagente muito diluída e pouco reativa.

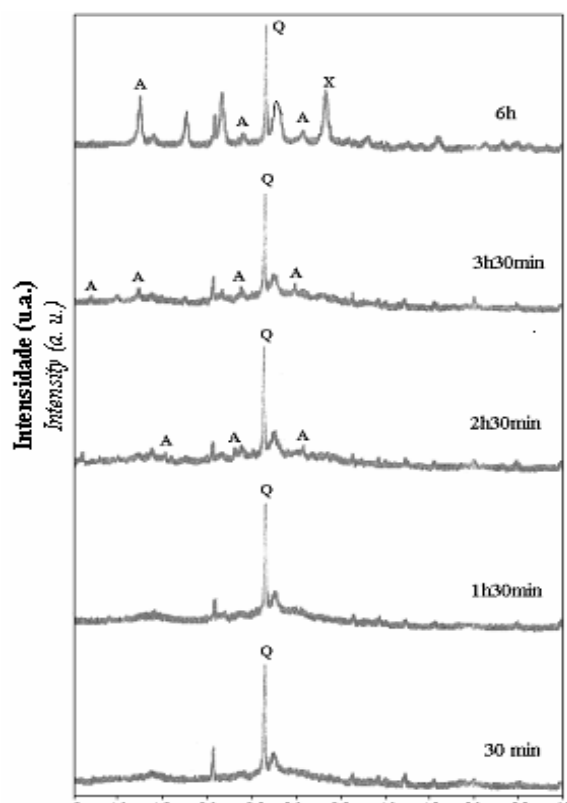


Figura 2. DRX dos produtos a partir da composição (a). Q: quartzo; A: zeólita A; X: zeólita X.

Na composição (b), a maior concentração de Na_2O aumentou o teor de hidroxilas em solução, que exerceram a função de agentes mineralizadores, produzindo materiais mais cristalinos e predominantemente faujasíticos. A formação da zeólita X foi influenciada pelo tempo de contato entre as fases amorfa e cristalina sob refluxo, enquanto a zeólita A, quando formada, manteve-se estável independente do tempo de cristalização, como verificado na Figura 3. O material zeolítico mais cristalino foi obtido após 2h30min de refluxo, com cristalinidade de 31,4% de zeólita A e 60,8% de zeólita X.

A partir da composição (c), com a mais alta concentração de Na_2O , verificou-se uma redução na formação da estrutura faujasita, sendo favorecida a produção da zeólita A em períodos de refluxo mais curtos e da hidroxissodalita, uma fase mais estável e indesejada, após períodos de cristalização mais longos, como indicado na Figura 4. A elevada reatividade da mistura reagente favoreceu a formação das fases desejadas, zeólitas A e X, em apenas 30min de refluxo, com cristalinidade total de 40,4% de zeólita A e 27,8% de zeólita X.

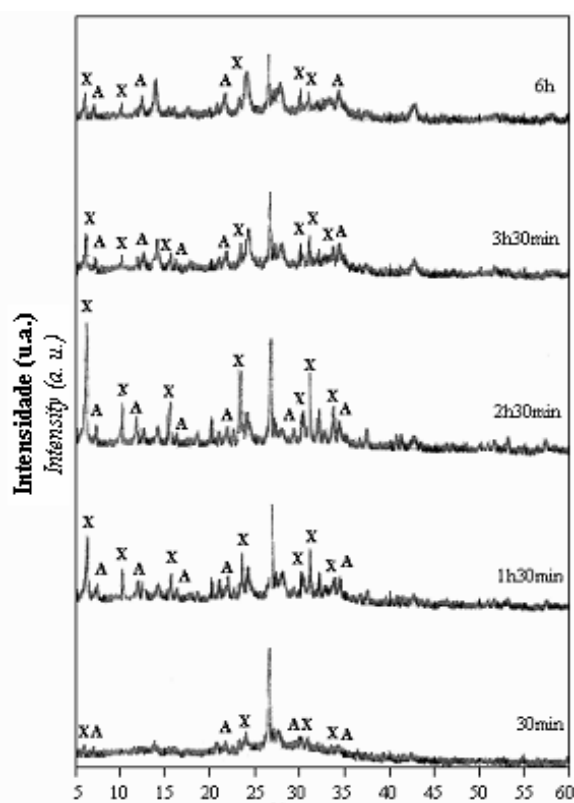


Figura 3. DRX dos produtos a partir da composição (b). A: zeólita A; X: zeólita X.

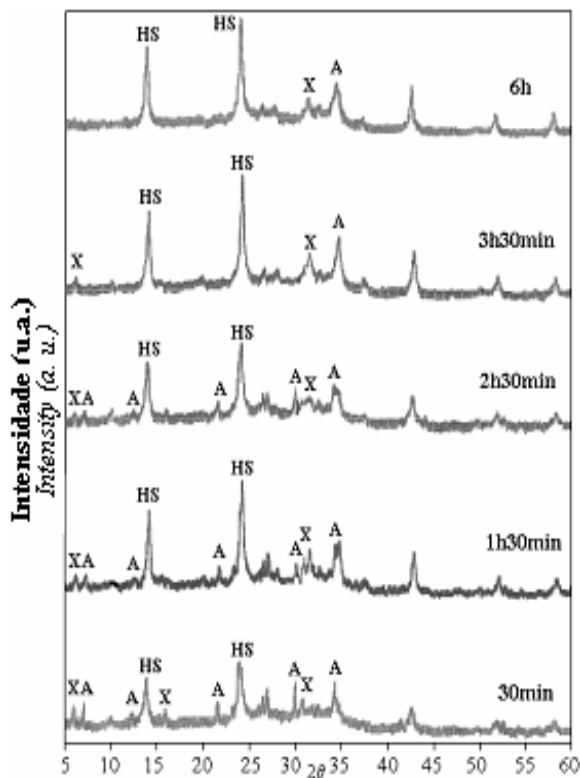


Figura 4. DRX dos produtos a partir da composição (c). A: zeólita A; X: zeólita X; HS: zeólita hidroxissodalita.

Os parâmetros texturais dos materiais zeolíticos estão mostrados na Tabela 4, e foram determinados a partir das isotermas de adsorção-dessorção indicados nas Figuras 5, 6 e 7, para as composições (a), (b) e (c), respectivamente.

Tabela 4. Parâmetros texturais dos produtos de síntese.

Materiais zeolíticos	Área BET (m ² /g) ^a	Área de Microporos (m ² /g) ^{ab}	Área Externa (m ² /g) ^{ab}	Volume Microporos (cm ³ /g) ^b	Volume Mesoporos (cm ³ /g) ^c	
Composição (a)	30min	15	1,7	13	6,1x10 ⁻⁴	1,6x10 ⁻²
	1h30min	16	2,9	13	1,2x10 ⁻³	1,3x10 ⁻²
	2h30min	14	3,4	10	1,5x10 ⁻³	1,2x10 ⁻²
	3h30min	19	4,1	15	1,7x10 ⁻³	1,4x10 ⁻²
	6h	29	18	10	8,7x10 ⁻³	1,0x10 ⁻²
Composição (b)	30min	16	4,5	11	2,0x10 ⁻³	9,5x10 ⁻¹
	1h30min	127	109	18	5,4x10 ⁻²	3,5x10 ⁻³
	2h30min	243	217	26	1,1x10 ⁻¹	8,3x10 ⁻⁴
	3h30min	98	71	26	3,4x10 ⁻²	5,9x10 ⁻³
	6h	59	40	19	1,9x10 ⁻²	2,0x10 ⁻³
Composição (c)	30min	69	39	30	1,9x10 ⁻²	2,4x10 ⁻²
	1h30min	57	35	22	1,7x10 ⁻²	2,1x10 ⁻²
	2h30min	58	26	32	1,3x10 ⁻²	2,7x10 ⁻²
	3h30min	56	30	26	1,4x10 ⁻²	1,8x10 ⁻²
	6h	56	17	39	7,6x10 ⁻³	2,4x10 ⁻²

^aMétodo BET; ^bMétodo t-plot; ^cMétodo BJH de dessorção.

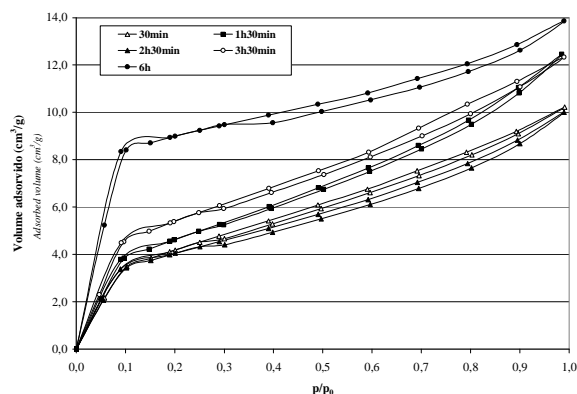


Figura 5. Isotermas de adsorção-dessorção dos produtos a partir da composição (a).

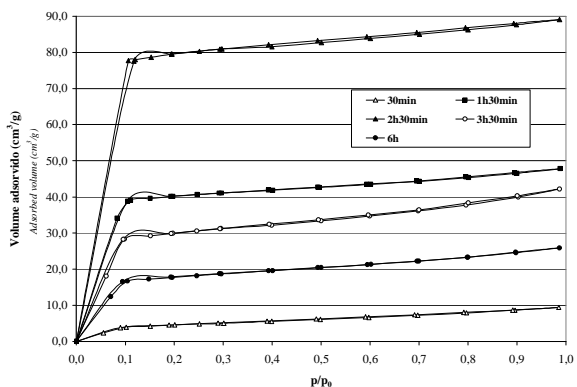


Figura 6. Isotermas de adsorção-dessorção dos produtos a partir da composição (b).

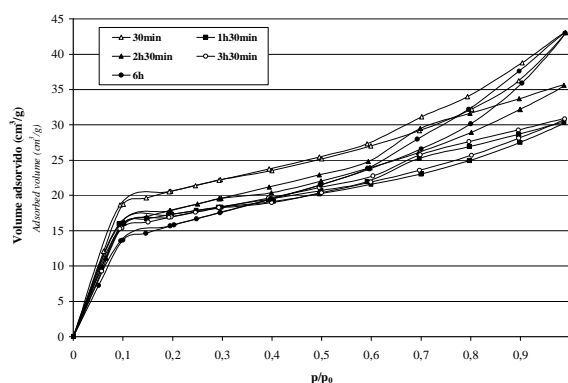


Figura 7. Isotermas de adsorção-dessorção dos produtos a partir da composição (c).

Os produtos obtidos a partir da composição (a) apresentaram isotermas do tipo II, características de materiais mesoporosos e adsorção em multicamadas. O comportamento das isotermas foi muito semelhante ao do xisto retornado pré-tratado, principalmente devido ao baixo teor de zeólitas e alto teor de argilominerais não convertidos nesses produtos, apresentando histereses devido à alta concentração de mesoporos, e com baixíssima área de microporos em relação à área superficial externa.

As isotermas dos materiais zeolíticos produzidos a partir da composição (b) apresentaram um caráter microporoso, do tipo I, com uma discreta inclinação ascendente em pressões altas, indicando presença de mesoporos. Os produtos com maior teor de zeólita X apresentaram maior área e volume de microporos, visto que a estrutura faujasita apresenta poros de maior abertura do que a zeólita A. De um modo geral, a composição (b) produziu materiais essencialmente microporosos devido ao elevado teor de estruturas zeolíticas, enquanto os compostos produzidos a partir da composição (a) apresentaram grande volume de mesoporos provenientes de material não zeolítico.

Os produtos obtidos a partir da composição (c) obtiveram isotermas do tipo II, com comportamento similar ao xisto retornado pré-tratado, apresentando histerese e adsorção em camadas. A redução das fases desejadas, zeólitas A e X, e o aumento da fase indesejada, hidroxissodalita, causaram diminuição da área e volume de microporos nos materiais zeolíticos, uma vez que a zeólita hidroxissodalita apresenta menor abertura de poros em relação às fases desejadas.

O material zeolítico obtido a partir da composição (b) após 2h30min de refluxo, denominado composto (1), e aquele obtido utilizando-se a composição (c) após 30min de refluxo, denominado composto (2), foram analisados química, estrutural, e morfológicamente.

As razões Si/Al globais dos compostos (1) e (2)

foram calculadas a partir das composições químicas determinadas por fluorescência de raios X (Tabela 5), enquanto as razões Si/Al estruturais foram calculadas utilizando-se a Equação 2, a partir do espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si . Na Equação 2, I_n refere-se à intensidade do pico do sinal Si(nAl) (Bekkum *et al.*, 1991).

$$\text{Si/Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_n}{\sum_{n=0}^4 0,25 \times n \times I_n} \quad (2)$$

Tabela 5. Composição química dos compostos (1) e (2).

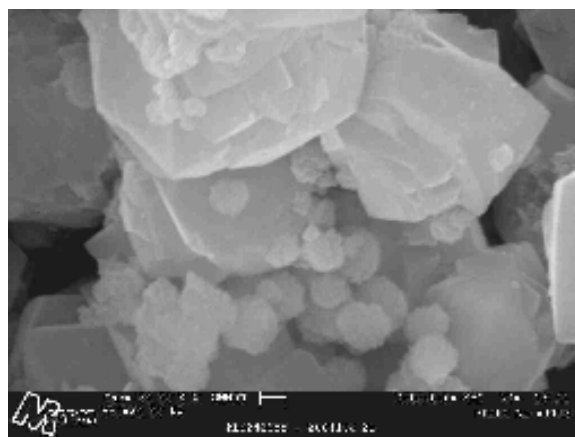
	Composto (1)	Composto (2)
Al_2O_3	46,2	41,9
Fe_2O_3	29,5	30,7
CaO	0,48	0,47
CaO	0,46	0,58
MgO	0,32	0,41
Na_2O	13,4	14,8
K_2O	0,52	0,19
Perda ao fogo	8,6	10,3

As razões Si/Al global e estrutural dos materiais zeolíticos estão apresentadas na Tabela 6. Os resultados mostram que os dois parâmetros são praticamente iguais, indicando que todo Si e Al presentes nos materiais zeolíticos constituem os tetraedros da estrutura cristalina das zeólitas formadas. Os valores obtidos estão de acordo com o esperado, uma vez que os compostos (1) e (2) consistem basicamente em misturas de zeólitas A e X, e sua razão Si/Al deveria constar entre 1,0 e 1,5.

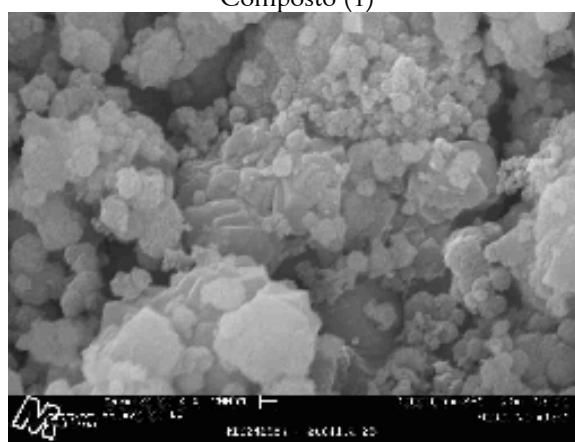
Tabela 6. Razão Si/Al global e estrutural dos compostos (1) e (2).

Produtos de síntese	Razão Si/Al	
	Global (FRX)	Estrutural (MAS-RMN ^{29}Si)
Composto (1)	1,33	1,32
Composto (2)	1,19	1,16

As micrografias dos compostos (1) e (2) estão mostradas na Figura 8. Em ambos os casos, a nucleação e o crescimento dos cristais ocorreram simultaneamente, visto que na fusão alcalina seguida de refluxo não há envelhecimento, período em que os núcleos dos cristais são formados, para então crescerem durante a cristalização. Observou-se que o composto (1), submetido por maior tempo sob refluxo, apresentou partículas maiores do que o composto (2), evidenciando o crescimento dos cristais durante o tratamento térmico. Verificou-se nos dois compostos a presença dos cristais cúbicos das zeólitas A e X. Pequenas rugosidades na superfície dos cristais podem ser atribuídas à porosidade dos mesmos.



Composto (1)



Composto (2)

Figura 8. MEV dos compostos (1) e (2) com ampliação de 50.000 vezes.

Conclusão

Materiais zeolíticos compostos por zeólitas A e X foram obtidos a partir de xisto retornado pré-tratado pelo procedimento de fusão alcalina seguida de refluxo, utilizando-se três composições de mistura reagente. Com a composição (a), menos reativa, houve apenas a formação de baixos teores das fases cristalinas desejadas. A partir da composição (b), com maior concentração de hidroxilas, a fase predominantemente formada foi a zeólita X, seguida pela zeólita A, cujo teor manteve-se praticamente constante independente do tempo de refluxo. A composição (c), com a maior concentração de Na_2O , produziu preferencialmente zeólita A, apresentando menores teores de zeólita X. Entretanto, em períodos mais longos de refluxo, essas fases foram transformadas em hidroxissodalita, uma fase mais estável e indesejada. A análise textural desses materiais indicou a presença de mesoporos associados a microporos, indicando a coexistência de material zeolítico em contato com o xisto não convertido de natureza mesoporosa.

Dentre os produtos de síntese, dois materiais foram selecionados para posterior análise química, estrutural e morfológica. O composto (1), obtido a partir da composição (b) após 2h30min de refluxo, e o composto (2), produzido com a composição (c) após 30min de refluxo. A partir dos resultados de fluorescência de raios X e ressonância magnética nuclear de ^{29}Si verificou-se que todo Si e Al presentes no material sintetizado estão sob a forma cristalina, constituindo os tetraedros das estruturas zeolíticas, e a razão Si/Al estrutural calculada encontra-se dentro da faixa esperada. Finalmente, as micrografias comprovaram a presença das estruturas cúbicas das zeólitas A e X sintetizadas.

Os resultados apresentados mostram um potencial aproveitamento do resíduo do Processo Petrosix, produzindo materiais zeolíticos com possível utilização como trocadores iônicos e adsorventes de baixo custo e fácil preparação.

Agradecimentos

As autoras agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo apoio financeiro, ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos pelas análises de difração de raios X, ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá pelas análises de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e à Petrobras-SIX pela matéria-prima.

Referências

BEKKUM, H.V. *et al.* *Introduction to zeolite science and practice*. New York: Elsevier, 1991.

FARZANEH, F. *et al.* The synthesis of zeolites A, X and HS from natural iranian kaolinite and the study of the transformation of zeolites X to HS and zeolites Y to P by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. *J. Sci. Islamic Rep. Iran*, Tehran, v. 1, n. 1, p. 23-29, 1989.

FONSECA, M.C. *et al.* Estudos comparativos preliminares de caracterização química e mineralógica de amostras de xisto original e pirolisado do Processo Petrosix. *Cerâmica*, São Paulo, v. 30, n. 174, p. 145-160, 1984.

FONSECA, M.V.A. *et al.* Estudos sobre a liberação de elementos maiores do xisto retornado do Processo Petrosix em meio ácido. *Cerâmica*, São Paulo, v. 31, n. 191, p. 227-240, 1985.

GIANETTO, G. *et al.* *Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas: Innovación Tecnológica, 2000.

KNELLER, J.M. *et al.* Synthesis of dealuminated zeolites NaY and MOR and characterization by diverse methodologies: ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR, XRD and temperature dependent ^{129}Xe NMR. *Microporous and Mesoporous Materials*, Blindern, n. 62, p. 121-131, 2003.

MIOTTO, D.M.M.; FERNANDES MACHADO, N.R.C. Transformação hidrotérmica de xisto retornado em zeólitas. In: SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, 19., Mérida. *Anais...* Mérida. 2004. p. 110.

QUEROL, X. *et al.* Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *Int. J. Coal Geol.*, Lexington, n. 50, p. 413-423, 2002.

SANTOS, P.S. *Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

Received on February 23, 2005.

Accepted on April 11, 2006.