



SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO: EFEITOS DE CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA¹

Marisa Nascimento²
Reiner Neumann³
Emerson Reikdal da Cunha⁴

Resumo

Esse trabalho teve como objetivo investigar a síntese de fases zeolíticas a partir da mullita, principal componente das cinzas volantes geradas pela queima de carvão mineral. Foi realizada uma análise termodinâmica para analisar as condições de temperatura e concentração necessárias para a síntese e determinar as espécies termodinamicamente mais estáveis. Resultados de difração de raios-X (DRX) mostraram a formação de diferentes fases zeolíticas como produto da transformação hidrotérmica. Os valores termodinâmicos calculados neste trabalho apresentaram similaridade quando comparados a resultados experimentais e de outros autores, possibilitando a definição de regiões de estabilidade das espécies em diagramas de fase. Os resultados experimentais e a análise dos diagramas mostram que a estabilidade das espécies que serão formadas durante o tratamento hidrotérmico da cinza de carvão dependem fortemente da temperatura e da concentração de NaOH, e que a elevação de ambos os fatores favorece a formação de produtos menos nobres, particularmente hidroxicantrinita.

Palavras-chave: Cinza de carvão; Zeólitas; Síntese hidrotérmica; Análise termodinâmica

ZEOLITES SYNTHESIS FROM FLY ASH: INVESTIGATION OF TEMPERATURE AND CONCENTRATION EFFECT

Abstract

The synthesis of zeolitic phases from mullite, the main component of fly ash generated during burning coal, has been investigated. Thermodynamic analysis was performed in order to assess required temperatures and concentrations for the synthesis, as well as to determine the thermodynamically more stable species. X-Ray Diffraction (XRD) analyses showed different zeolitic phases to be crystallized as product of the hydrothermal processing. The thermodynamic values calculated in this study proved similar to the experimental results and of other authors, and enabled the definition of the regions of stability for the species in the reactional environment. The experimental results, combined with analysis of these diagrams, show that the stability of species to be formed during the hydrothermal treatment of coal ash are strongly dependent on temperature and NaOH concentration. The increase of both factors, however, drive the reaction towards less noble products, particularly hydroxycancrinite.

Key words: Fly ash; Zeolites; Hydrothermal synthesis; Thermodynamic analysis.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² D.Sc.; Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT

³ D.Sc.; Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT

⁴ M.Sc.; Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ



1 INTRODUÇÃO

As zeólitas englobam um grande número de minerais e produtos sintéticos, cuja estrutura é formada basicamente por tetraedros de silício e alumínio unidos nos vértices por átomos de oxigênio, contendo canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares. Essa estrutura apresenta um desequilíbrio elétrico, pois possui uma carga negativa em excesso para cada átomo de alumínio presente. Portanto, átomos dos grupos dos metais alcalinos e dos alcalinos terrosos fazem o balanceamento dessa carga. Esses cátions (normalmente K^+ , Na^+ ou Ca^{2+}) são chamados cátions de compensação e conseguem se mover nos canais da rede cristalina da zeólita, podendo ser facilmente trocados por outros íons. Essa transferência de matéria entre os espaços intracristalinos é limitada pelo diâmetro dos poros, que varia de uma zeólita para outra.⁽¹⁾

A síntese de zeólitas a partir de algumas fases minerais tem sido investigada por diversos pesquisadores. Já é bem estabelecido que as cinzas de carvão compostas principalmente de fases como quartzo (SiO_2), mulita ($Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$), hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) podem produzir zeólitas a partir de tratamento hidrotérmico alcalino. Fazendo-se os devidos ajustes na relação Al/Si, as cinzas podem ser utilizadas para a síntese de zeólitas como a Zeólita Na-A, faujazita, zeólita Na-P e phillipsita.^(2,3) Querol et al.⁽⁴⁾ relatam a síntese de zeólita do tipo Na a partir de cinzas de carvão.

Fases zeolíticas como zeólita P e analcima apresentam tamanho de poro compreendidos entre 2,5 e 5 Å,⁽⁵⁾ mesma ordem de grandeza, por exemplo, de moléculas gasosas tais como Cl_2 , CO, CH_4 ou mesmo isobutano. Resultados de capacidade de troca iônica (CTC) utilizando a metodologia do ISRIC⁽⁶⁾ mostram que fases como zeólita P e analcima podem apresentar CTC em torno de 2,7 e 0,6 (meq/g) enquanto que a cinza apresenta valores menores que 0,05 meq/g. No caso de hidroxicantrinita, esta pode apresentar tamanhos de poro menores, o que limita a sua aplicação em sistemas de peneiras moleculares, ou mesmo em processos baseados na troca iônica, uma vez que sua CTC também é reduzida, até 0,3 meq/g.

Querol et al.⁽⁴⁾ citam que a metodologia de síntese é focada na chamada “ativação” da cinza, ou como ficou mais popularmente conhecida “síntese hidrotérmica” em sistemas fechados, por soluções de NaOH e KOH. Zeólitas do tipo analcima e Na-P foram obtidas com altas eficiências de conversão para as concentrações mais altas utilizadas. Ainda de acordo com os autores, um estudo mineralógico mostrou que as fases de aluminossilicatos amorfos e quartzo presentes nas cinzas são mais reativas em pequenos períodos de ativação e baixas temperaturas (8-24 hs e 150°C). No entanto, em temperaturas mais altas a mulita também pode ser atacada. De acordo com Murayama et al.⁽⁷⁾ a síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser dividida em três passos reacionais: dissolução, condensação e cristalização. A dissolução da cinza ocorre dentro do intervalo de temperatura entre 25°C e 120°C, sendo também os íons OH^- , provenientes da solução alcalina, parcialmente responsáveis pelo processo. Então a condensação dos íons aluminato e silicato ocorre e cobre a superfície do grão de cinza com um gel de aluminossilicato. As concentrações de alumínio e silício dissolvidos são reduzidas na solução com o avanço do processo reacional de condensação. A cristalização da fase zeolítica começa a ocorrer a 120°C, sendo controlada principalmente pela concentração de Na^+ na solução. Ainda de acordo com os autores, quando Na^+ e K^+ coexistem na solução alcalina da reação hidrotérmica, a velocidade de cristalização diminui com o aumento da concentração de K^+ .

Neste estudo, o efeito da temperatura reacional foi investigado para a formação de fases zeolíticas a partir de ataque alcalino de cinzas de carvão. Para tal, ensaios experimentais foram realizados juntamente com uma investigação termodinâmica, onde os parâmetros entalpia e entropia de formação das fases zeolíticas foram estimados a partir de modelos matemáticos com base nas entalpias e entropias de formação de hidróxidos. Esses dados termodinâmicos de zeólitas não são numerosos. Medidas experimentais de energias livres de formação e entalpias de formação são raras. Assim métodos de estimativa desses valores vêm sendo desenvolvidos por muitos pesquisadores ao longo dos anos.

Um método para a estimativa de energias livres foi desenvolvido por Sposito⁽⁸⁾ a partir de trabalhos preliminares de Nriagu.⁽⁹⁾ O método, denominado Polymer model, foi desenvolvido para o cálculo de energias livres padrão de silicatos, propondo que estes podem ser formados a partir de reações de polimerização dos hidróxidos dos cátions envolvidos.⁽⁸⁾ Mais tarde, Mattigod e McGrail⁽¹⁰⁾ utilizaram os fundamentos do Polymer model para desenvolver um método de estimativa de valores de energias livre de formação de zeólitas. A partir da comparação dos valores estimados pelo modelo com os valores medidos experimentalmente (que foram encontrados na literatura), bem como a comparação com os resultados de estimativa de outros modelos, os autores puderam concluir que o modelo polimérico teria uma melhor acurácia na estimativa de energias livres de formação das zeólitas.

Outros métodos vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos para as estimativas dos parâmetros termodinâmicos de silicatos, como o desenvolvido por Weber,⁽¹¹⁾ que estimou a variação da entropia de formação e a variação da energia livre a 298,15 K para a cancrinita. Esses parâmetros termodinâmicos foram calculados pela soma dessas mesmas grandezas dos óxidos dos cátions constituintes na fórmula molecular da substância.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As cinzas de carvão empregadas neste trabalho foram produzidas por uma termoelétrica localizada no Estado de Santa Catarina. A amostra utilizada foi caracterizada para determinação de sua composição química (análise por absorção atômica, Varian Spectra 50B) e mineralógica, por difração de raios-X (DRX) (Bruker-AXS D4 com detector linear sensível à posição LynxEye, radiação CoK α 40 kV e 40 mA).

Amostras de 30 g de cinza tal qual recebidas foram misturadas com 150 mL de solução de NaOH 3 mol/L. Essa mistura foi reagida em uma autoclave PARR – 4562, confeccionada em liga de Níquel 200 (Figura 1), equipada com impelidor tipo turbina, por 2 horas e 350 rpm de agitação nas temperaturas de 50°C, 100°C, 150°C, 200°C e 250°C. O produto formado após resfriamento foi filtrado, lavado com 2 litros de água destilada, e seco em estufa a 60°C por 24 horas.



Figura 1. Reator Parr utilizado nos experimentos.

3 RESULTADOS

De acordo com o os resultados de difração de raios X, a amostra de cinza é principalmente formada pelas fases mulita ($Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$) e quartzo (SiO_2) com alguns traços de hematita ($\alpha-Fe_2O_3$), maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$), microclínio ($KAlSi_3O_8$) e calcita ($CaCO_3$) (Figura 2). A análise química realizada apresentou teores de 56,8% SiO_2 , 24,5% Al_2O_3 , e razão SiO_2/Al_2O_3 de 2,32.

Na Figura 2 também são apresentados os difratogramas das amostras resultantes dos ensaios a 50°C e 100°C. Pode-se observar que nenhuma transformação de fase ocorre até essa temperatura. De acordo com a literatura, a cinética reacional é altamente dependente da temperatura,^(7,12,13) e acredita-se que, neste caso, um tempo reacional maior seria requerido.

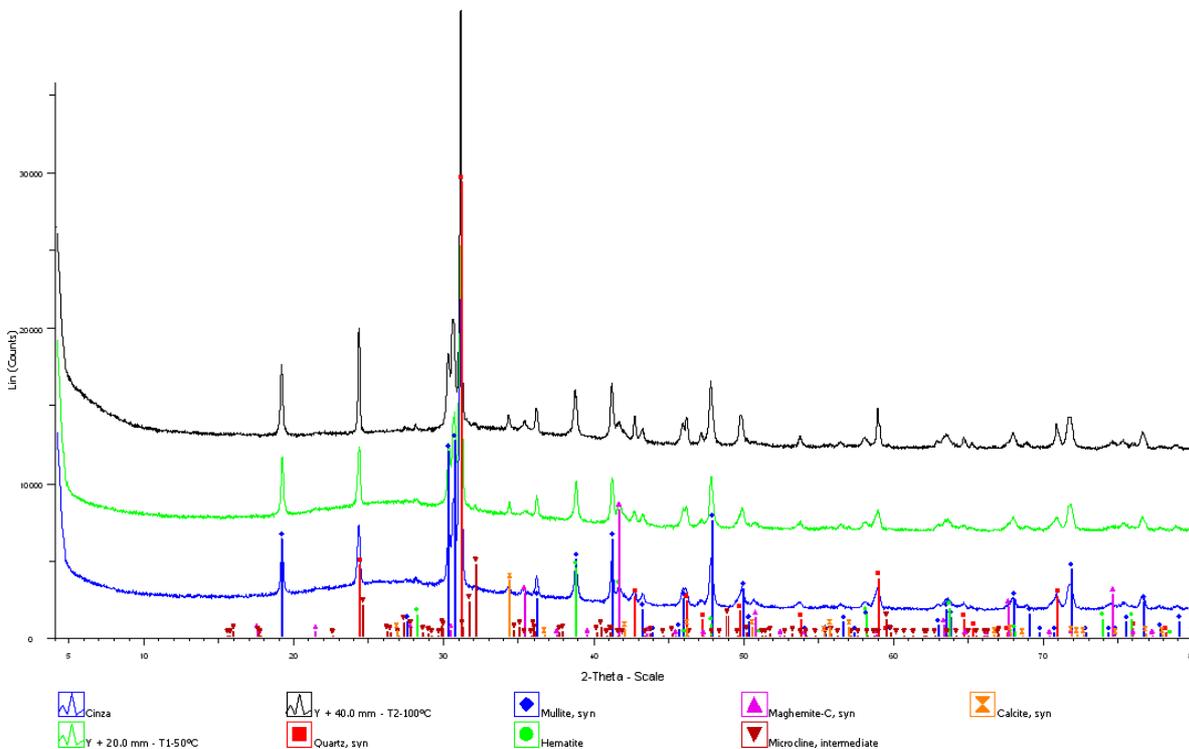


Figura 2. Análise por DRX das amostras de cinza volante (azul) e dos produtos dos testes a 50 e 100°C (verde e preto, respectivamente).



A partir de uma temperatura de 150°C, a zeólita P é identificada no difratograma (Figura 3), sendo substituída por analcima já a 200°C (Figura 4) e que posteriormente é substituída pela fase hidroxicancrinita a 250°C (Figura 5).

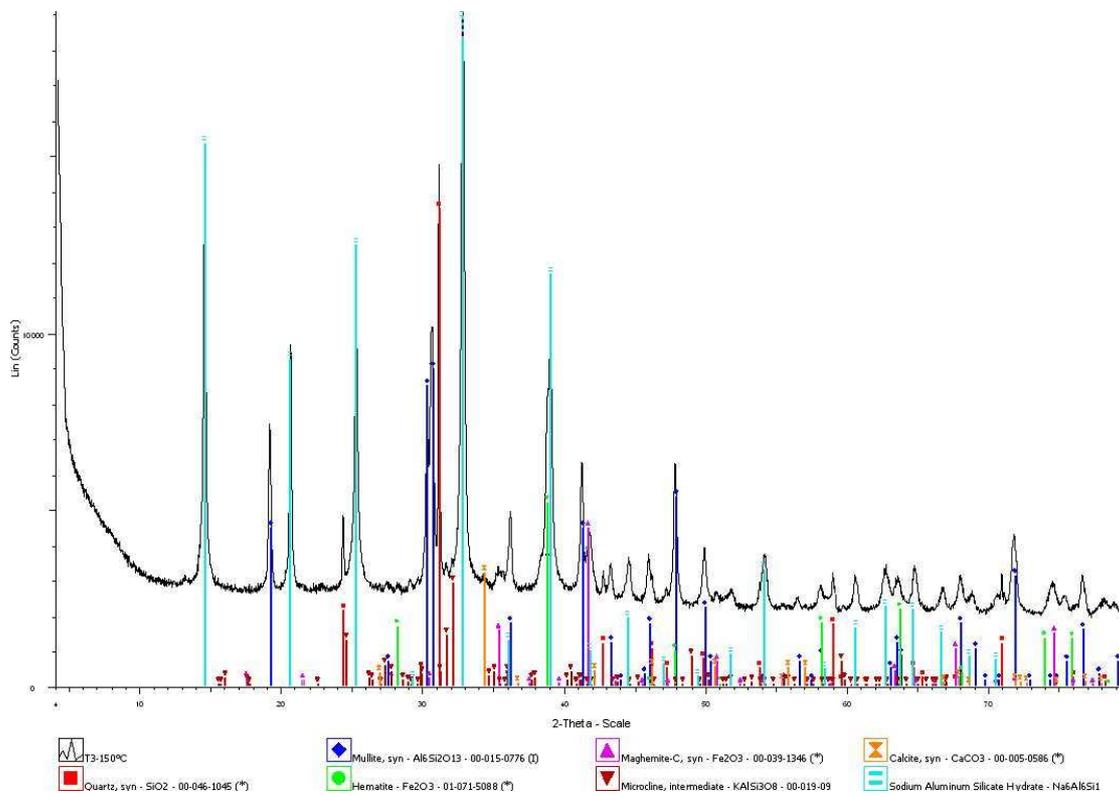


Figura 3. Análise por DRX do produto do teste a 150°C.

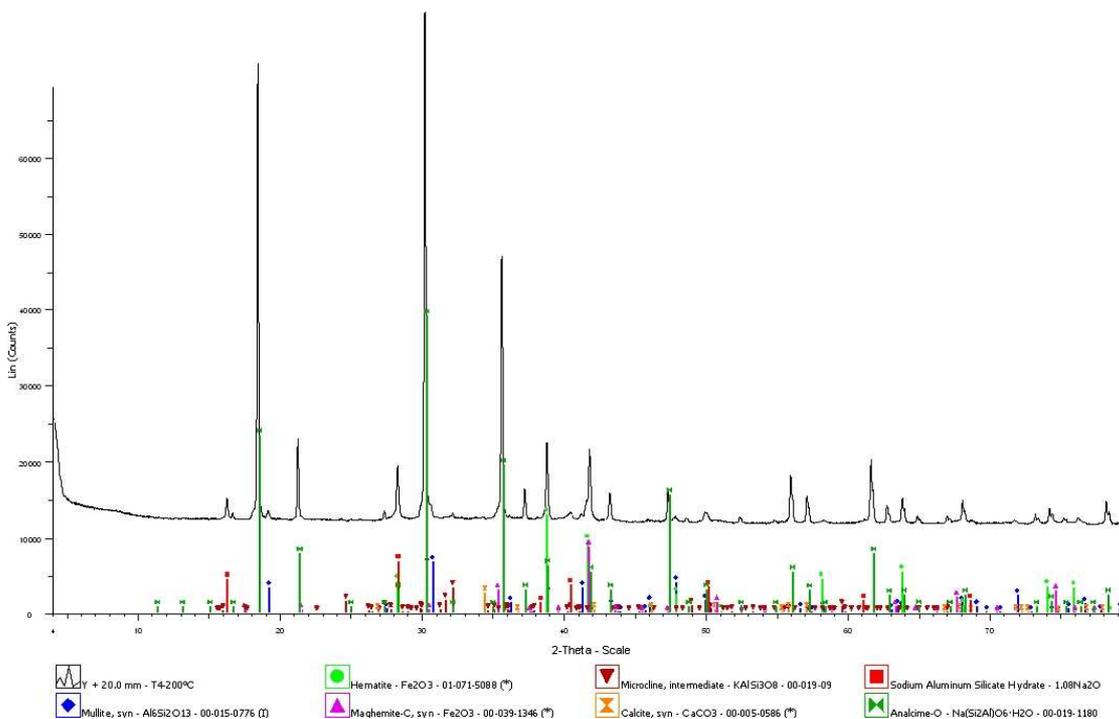


Figura 4. Análise por DRX do produto do teste a 200°C.

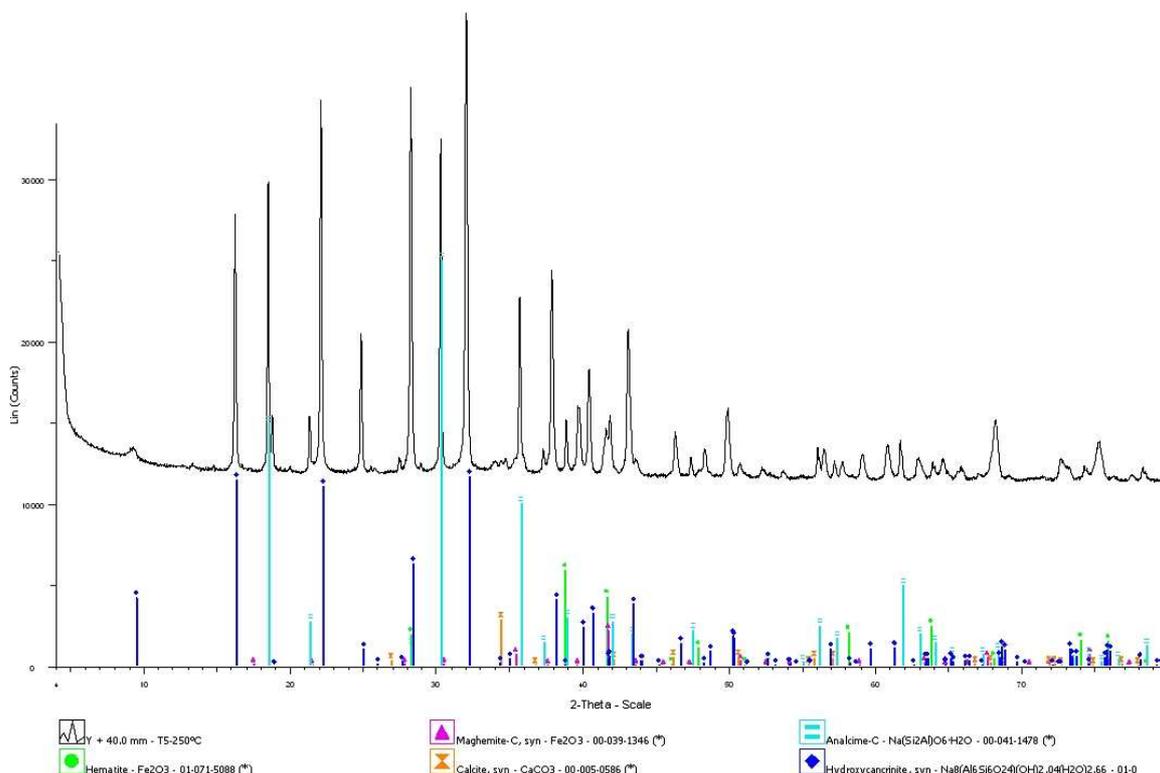


Figura 5. Análise por DRX do produto do teste a 250°C.

4 DISCUSSÃO

4.1 Análise Termodinâmica dos Resultados

A partir dos resultados experimentais, foi realizado um estudo termodinâmico, para a verificação do efeito da temperatura na síntese dessas fases zeolíticas. Para as espécies zeolíticas tratadas nesse trabalho, cujas grandezas termodinâmicas não eram conhecidas, foram propostas estimativas. Utilizou-se para esse estudo uma variação da equação desenvolvida por Mattigod & McGrail⁽¹⁰⁾ para as estimativas de entalpias de formação para as espécies tratadas neste trabalho, a fim de possibilitar os cálculos das energias livres em diversas temperaturas.

A equação proposta para o cálculo das entalpias de formação das espécies (em kJ/mol) é apresentada na equação 1, em que β_1 é o parâmetro calculado por uma regressão não-linear feita a partir de dados de entalpias de espécies conhecidas.

$$\Delta H_f^\circ = n_{\text{Na}} \Delta H_f^\circ[\text{NaOH}] + n_{\text{Al}} \Delta H_f^\circ[\text{Al}(\text{OH})_3] + n_{\text{Si}} \Delta H_f^\circ[\text{Si}(\text{OH})_4] - (y-x) \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}] - \beta_1 n_{\text{Na}} R_{\text{Na}} \quad (1)$$



Tabela 1. Valores de entalpias e entropias de formação de espécies⁽¹⁴⁾

Espécie	Coeficientes estequiométricos					ΔH_f° (298,15K) (kJ/mol)	S_f° (J/molK)
	Na	Al	Si	O	H ₂ O		
Cianita	0	2	1	5	0	-2581,097	83,680
Caulinita	0	2	2	7	2	-4119,599	205,016
Pirofilita	0	2	4	11	1	-5637,900	239,171
Paragonita	1	3	3	11	1	-5944,209	276,833
Analcima1	0,96	0,96	2,04	6	1	-3282,348	226,776
Jadeita	1	1	2	6	0	-3032,760	133,499
Albita	1	1	3	8	0	-3927,659	226,400
Analcima2	1	1	2	6	1	-3309,841	223,802
Metasilicato de sódio	2	0	1	3	0	-1561,511	113,763
Andalusita	0	2	1	5	0	-2686,965	104,600

As grandezas n_{Na} , n_{Al} , n_{Si} , são os coeficientes estequiométricos dos respectivos íons Na, Al e Si presentes na fórmula molecular de cada espécie. A grandeza y é o coeficiente estequiométrico do oxigênio, x o coeficiente estequiométrico de água incorporada e R_{Na} o raio do íon sódio (0,102 nm). Os valores das entalpias de formação (ΔH_f°) e das entropias padrões molares (S_f°) das espécies utilizadas nos cálculos encontram-se nas Tabela 1 e 2 e foram retiradas do banco de dados do programa HSC Chemistry 7.0.⁽¹⁴⁾

Tabela 2. Valores das entalpias de formação (ΔH_f°) e das entropias padrões molares (S_f°) usados neste estudo⁽¹⁴⁾

Espécie	ΔH_f° (kJ/mol)	S_f° (J/molK)
H ₂ O	-285,830	69,948
Al(OH) ₃	-1276,120	71,128
H ₄ O ₄ Si	-1481,098	192,000
NaOH	-425,931	64,434

O cálculo da regressão não-linear permitiu estimar β_1 igual a 613,231, com um coeficiente de correlação de 0,999. Na Tabela 3 têm-se os valores estimados pelo modelo e os resíduos em relação aos valores retirados do banco de dados. Pode-se observar que o resíduo máximo foi de 3,08% para a espécie andalusita.

Tabela 3. Resultados da primeira estimação para o modelo de entalpia de formação

Espécie	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔH_f° (modelo) (kJ/mol)	Resíduos %	Resíduos
Cianita	-2581,097	-2604,19	0,894	23,091
Caulinita	-4119,599	-4085,29	0,832	-34,313
Pirofilita	-5637,900	-5618,33	0,347	-19,568
Paragonita	-5944,209	-5901,83	0,712	-42,374
Analcima1	-3282,348	-3286,31	0,120	3,958
Jadeita	-3032,760	-3011,82	0,690	-20,943
Albita	-3927,659	-3921,25	0,163	-6,404
Analcima2	-3309,841	-3297,65	0,368	-12,194
Metasilicato de sódio	-1561,511	-1600,57	2,501	39,058
Andalusita	-2686,965	-2604,19	3,080	-82,777

A estimativa dos valores de entropia padrão molar (S_f°) foi realizada através de uma regressão simples, levando em consideração somente os coeficientes



estequiométricos de cada espécie (Equação 2). Foram os melhores resultados alcançados, com um coeficiente de correlação para o modelo de 0,97:

$$S^{\circ}_f = 27,148 + 46,608 n_{Na} - 11,321n_{Al} + 5,111n_{Si} + 16,147 n_O + 43,487 n_{H_2O} \quad (2)$$

Os dados termodinâmicos utilizados para o cálculo, bem como os valores de S°_f estimados pelo modelo e seus resíduos, encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 . Resultados da estimativa de S° pelo modelo de regressão linear

Espécie	Na	Al	Si	O	H ₂ O	S° (J/molK)	S° (modelo) (J/molK)	Resíduos	Resíduos %
Cianita	0	2	1	5	0	86,680	90,353	-7,667	8,845
Caulinita	0	2	2	7	2	205,016	214,744	-6,993	3,411
Pirofilita	0	2	4	11	1	239,171	246,059	-8,905	3,723
Paragonita	1	3	3	11	1	276,833	276,235	0,379	0,137
Analcima1	0,96	0,96	2,04	6	1	226,776	211,822	11,577	5,105
Jadeita	1	1	2	6	0	133,499	169,542	-19,060	14,277
Albita	1	1	3	8	0	226,400	206,948	11,397	5,034
Analcima2	1	1	2	6	1	223,802	213,029	10,129	4,526
Andalusita	0	2	1	5	0	104,600	90,354	-24,169	23,106
Sillimannita	0	2	1	5	0	95,790	90,354	10,778	11,251
Nefelina	1	1	1	4	0	123,000	132,136	2,572	2,091

Para verificar a validade dos modelos levantados, foram comparados os valores de energias padrão de formação (ΔG°_f) de algumas espécies zeolíticas de sódio, cujos valores de ΔG°_f já eram conhecidos.⁽¹⁰⁾ Utilizando os valores de ΔH°_f estimado pelo modelo desenvolvido e o valor S°_{298} calculado pela regressão linear, calculam-se os valores de ΔG°_f de cada espécie a ser comparada (Tabela 5).

Tabela 5. Comparação entre os valores de ΔG°_f a 298K (em kJ/mol) calculados a partir dos modelos

Espécie	ΔG°_f ⁽¹⁰⁾	ΔG°_f (calculado)	Resíduo (%)
Analcima 1	-6144,3	-6138,166	0,100
Analcima 2	-6172,2	-6116,414	0,904
Analcima DH1	-5648,3	-5679,663	0,555
Analcima DH2	-5625,2	-5662,739	0,667
Na-clinoptilolita	-10270,1	-10218,262	0,505
Natrolita	-5330,7	-5384,351	1,006
Na-phillipsita	-7444,2	-7693,379	3,347
Zeólita 4A	-5214,3	-5174,898	0,756
Zeólita 13X	-5767,7	-5711,523	0,974

Esses valores de ΔG°_f foram estimados com auxílio do programa HSC 7.0 Chemistry⁽¹⁴⁾, utilizando-se os valores de entalpia de formação e entropia padrão molar da espécie requerida inseridos no banco de dados do programa, e utilizando-se a equação química balanceada conforme o modelo reacional representado pela Equação 3:



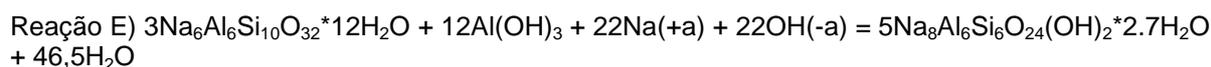
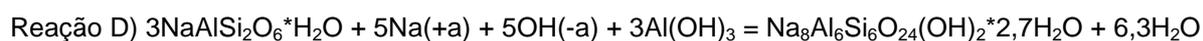
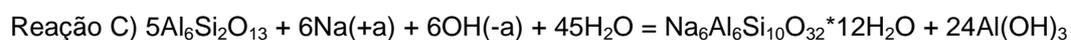
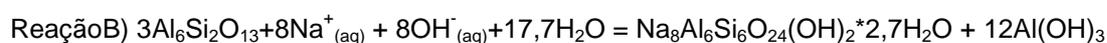
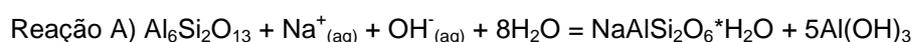
Onde a, b, c, d e e são os respectivos coeficientes estequiométricos. As espécies reagentes do modelo (formas mais estáveis de cada elemento) já se encontravam



no banco de dados do programa HSC Chemistry 7.0⁽¹⁴⁾. O erro máximo obtido foi um pouco maior que 3%, mostrando que a estimativa utilizada parece ser adequada.

4.2 Cálculo dos Equilíbrios

Utilizando-se os valores estimados de entalpias de formação e de entropia padrão molar das espécies analcima e hidroxicantrinita, foram calculados os valores das energias livres em função da temperatura reacional para as reações de formação de analcima (reação A), hidroxicantrinita (reação B) e zeólita P (reação C) a partir da reação da mulita com hidróxido de sódio. Além disso, também foi prevista a transformação de analcima em hidroxicantrinita (reação D), zeólita P em hidroxicantrinita (reação E) e zeólita P em analcima (reação F). Para cada uma dessas reações estudadas foram calculados os valores de ΔG de reação e constante de equilíbrio em cada temperatura estudada.



Considerando as atividades das fases sólidas iguais a 1, que as atividades dos íons Na^+ e OH^- são iguais e que as constantes de equilíbrio das reações estudadas são dadas por:

$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{produtos}}}{a_{\text{reagentes}}}, \quad (4)$$

foi possível realizar levantamento de um diagrama de temperatura versus pH como mostrado na Figura 6. É possível verificar, a 25°C, uma grande região de estabilidade da espécie zeólita P, ou seja, da reação da mulita formando zeólita P, em valores de pH entre 8 e 15. Esta região diminui à medida que a temperatura aumenta. A partir de pH 15, a reação forma hidroxicantrinita, ao invés de zeólita P. A região de estabilidade da fase analcima (pH entre 6 e 8 a 25°C) mantém uma largura contante em torno de duas unidades de pH, mas com aumento da temperatura é deslocada a valores de pH também mais elevados. Valores mais altos de pH, portanto maiores concentrações de NaOH, favorecem a transformação das fases formadas em hidroxicantrinita. Os demais equilíbrios para as reações D, E e F estão presentes em altos valores de pH, e em todos os casos a estabilidade da fase hidroxicantrinita prevalece.

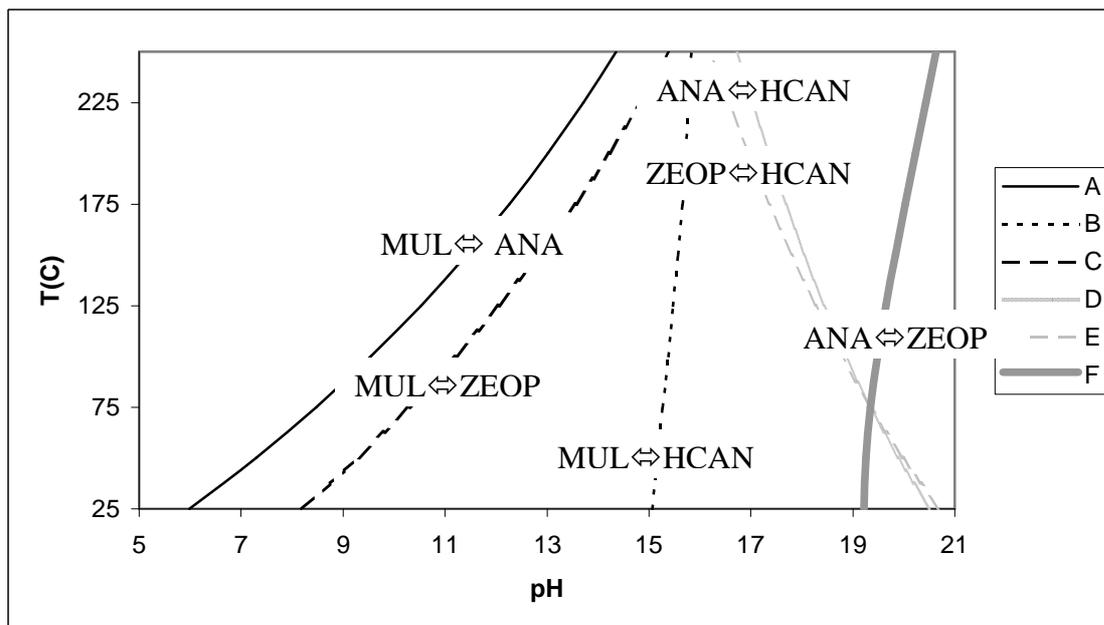


Figura 6. Diagrama de estabilidade das fases zeolíticas formadas a partir da cinza de carvão

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e discutidos, foi possível concluir que a formação de fases zeolíticas a partir de cinzas de carvão é termodinamicamente possível. Os valores termodinâmicos estimados pelos modelos encontrados na literatura e pelos propostos neste trabalho apresentaram similaridade, e possibilitaram a elaboração de diagramas de equilíbrio que definem regiões de estabilidade termodinâmica das espécies presentes no meio reacional. A análise desses diagramas mostra que a temperatura e a concentração de agente alcalino presente no meio são os fatores que mais afetam a estabilidade das espécies que serão formadas durante o tratamento hidrotérmico da cinza de carvão com solução alcalina de NaO. Dentre os equilíbrios reacionais estudados, foi possível verificar que a fase hidroxicantrinita tende a ser a fase zeolítica mais estável com o aumento da temperatura reacional e com a concentração de NaOH, em detrimento da formação das fases zeólita P e analcima. Portanto, para se obter fases zeolíticas como a zeólita P e analcima, são necessárias baixas temperaturas reacionais e concentrações alcalinas.

REFERÊNCIAS

- 1 LUZ, A., 1995, Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais, 1^a Ed, Rio de Janeiro, CETEM/MCT.
- 2 NASCIMENTO, M., SOARES, P.S. SOUZA, V.P., 2009, Adsorption of heavy metals cations using coal fly ash modified, Fuel, v. 88, pp. 1714-1719.
- 3 SOUZA, V.P., NASCIMENTO, M., COELHO, C.F., 2005, *Adsorção de metais pesados em zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão*, XXI Encontro nacional de tratamento de minérios e metalurgia extrativa, 2005, Natal –RN.
- 4 QUEROL, X., PLANA, F., ALASTUEY, A., LÓPEZ-SOLER, A., 1997, *Synthesis of Na-zeolite from fly ash*, Fuel, V. 76, N. 8, pp. 793-799.

- 5 BRECK, D.W., 1984. Ion Exchange Reactions in Zeolite. Chapter 7 of Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use Robert E. Krieger Publishing, Malabar, FL TIC: 245213.
- 6 ISRIC, procedures for soil analysis 1995, Technical Paper 9, International Soil Reference and Information Centre, FAO-UN, pp. 9.1-9.13.
- 7 MURAYAMA, N., YAMAMOTO, H., SHIBATA, J., 2001, *Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction*, International Journal of Mineral Processing, v. 64, pp. 1-17.
- 8 SPOSITO, G., 1986, *The polymer model of thermochemical clay mineral stability*, Clay and Clays Minerals, V. 34, pp. 198-203.
- 9 NRIAGU, J., O., 1975, *Thermochemical approximations for clays minerals*, American Mineralogist, v. 60, pp. 834-839.
- 10 MATTIGOD, S. V., MCGRAIL, B. P., 1999, *Estimating the standard free energy of formations of zeolite using polymer model*, Microporous and Mesoporous Materials, v. 27, pp. 41-47.
- 11 WEBER, C.F., 2001, Phase equilibrium studies of savannah river tanks and feed streams for the salt waste processing facility, Oak Ridge Nacional laboratory. In> <http://www.ornl.gov/~webworks/cppr/y2001/rtp/111071.pdf>, acesso em: 20/08/2003.
- 12 GROSS, M., Soulard, M., Caultet, P., et al., 2007, *Synthesis of faujasite from coal fly ashes under smooth temperature and pressure conditions: A cost saving process*, Microporous and Mesoporous Materials, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.01.006.
- 13 QUEROL, X., MORENO, N., UMANÁ, J.C., ALASTUEY A., HERNÁNDEZ E., LÓPEZ-SOLER, A., PLANA, F., 2002, *Syntesis of zeolite from coal ash: an overview*, International Journal of Coal Geology, 50, pp. 413-423.
- 14 ROINE, A., 2009. Outokumpu HSC Chemistry for Windows Version 7.0, Outokumpu Research, Finland.