



Caracterização de cinzas de carvão e sua respectiva zeólita gerada por tratamento hidrotérmico

Juliana de Carvalho Izidoro¹, Denise Alves Fungaro²

¹ Centro de Química e Meio Ambiente/Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Cid. Universitária, São Paulo, SP (julianaizidoro@yahoo.com.br)

² Centro de Química e Meio Ambiente/Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Cid. Universitária, São Paulo, SP (dfungaro@ipen.br)

Resumo

A Usina Termelétrica de Figueira (UTF), localizada no Paraná, após a combustão do carvão mineral, gera grande quantidade de cinzas de carvão, um resíduo sólido que é disposto de maneira inadequada. Conhecer as características físicas e químicas das cinzas é o primeiro passo para sua aplicação em novos produtos e a consequente minimização dos impactos ambientais por elas causados. A cinza volante do filtro de mangas da UTF (CM1) foi caracterizada usando várias técnicas tais como picnometria de Hélio, método BET, fluorescência de raios X, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A CM1 foi convertida em zeólita por tratamento hidrotérmico e as características da ZM1 foram também determinadas e comparadas com o material de origem. A CM1 apresentou massa e área específicas nos valores de $2,38 \text{ gcm}^{-3}$ e $12,47 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e para a ZM1, os valores encontrados foram de $2,55 \text{ gcm}^{-3}$ e $66,12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente. O aumento da área da ZM1 tem relação com o maior número de fases cristalinas encontradas na caracterização mineralógica e de acordo com a morfologia observada. As características da ZM1 indicam sua provável superioridade sobre a CM1 nos processos de adsorção de íons metálicos.

Palavras-chave: Cinzas de Carvão. Zeólitas. Caracterização.

Área Temática: Tecnologias Limpas

Abstract

The Figueira Power Plant (UTF), located in Paraná, after the burning of coal, generates large amounts of coal ash, a solid waste that is improperly prepared. Knowing the physical and chemical characteristics of ashes is the first step towards their application in new products and the consequent minimization of environmental impacts caused by them. The UTF fly ash from bag filter (CM1) was characterized using various techniques such as helium pycnometer, BET method, X-ray fluorescence, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The CM1 has been converted into zeolite by hydrothermal treatment and the characteristics of ZM1 were also determined and compared with the source material. The CM1 presented mass and surface area values of 2.38 gcm^{-3} and $12.47 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, and for ZM1, the values were 2.55 gcm^{-3} and $66.12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectively. The increase in the area of ZM1 is related to the greater number of crystalline phases found in the mineralogical characterization and according to the morphology observed. The characteristics of ZM1 indicate their likely superiority over the CM1 in the adsorption of metal ions.

Key words: Fly Ashes. Zeolites. Characterization.

Theme Area: Clean Technologies



1 Introdução

A produção de energia elétrica no país usando carvão mineral como recurso energético é de extrema importância uma vez que complementa as outras fontes de energia e tem reservas para aproximadamente os próximos 200 anos.

Os atuais processos de utilização do carvão mineral com fins energéticos necessitam de melhorias, desde a sua extração até a sua utilização. A melhoria da eficiência de sua conversão (o carvão mineral brasileiro possui alto índice de cinzas e enxofre, o que dificulta seu aproveitamento) e a redução de impactos ambientais são essenciais. O principal problema ligado à utilização de carvão mineral na geração de energia elétrica é a geração de resíduos sólidos, as cinzas de carvão, geradas após sua queima.

A geração de cinzas de carvão em usinas termelétricas têm crescido em todo o mundo. No sul do Brasil, onde as usinas que se utilizam de carvão mineral para geração de energia elétrica estão localizadas, a situação é semelhante. Conhecer as características físicas e químicas das cinzas é o primeiro passo para sua aplicação em novos produtos e a conseqüente minimização dos impactos ambientais por elas causados. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar físico-quimicamente por meio da massa específica, área específica, composição química, composição mineralógica e morfologia um tipo de cinza de carvão gerada na Usina Termelétrica de Figueira (PR), convertê-la em material zeolítico por meio de síntese hidrotérmica e caracterizar o material resultante pelas mesmas técnicas, comparando ambos os materiais.

2 Revisão teórica

Cinzas de carvão são resíduos sólidos inorgânicos gerados após a combustão do carvão mineral. Suas características físicas e químicas variam de acordo com as características do mineral natural que as originou (carvão mineral), com o tipo de queima do carvão, projeto e operação da caldeira, entre outros (ARIANO ET AL., 1980). Portanto, é difícil ter uma previsão precisa de suas características. De modo geral, cinzas de carvão são minerais aluminossilicatos constituídos pelas fases amorfa e cristalina. Constituem-se de um pó de grãos finos com propriedades pozolânicas, composto principalmente por partículas vítreas e esféricas (QUEROL ET AL., 2002).

As cinzas volantes são fontes de alumínio e silício, os quais são os principais elementos na composição das zeólitas, devido à isso, ao alto conteúdo de fases reativas das cinzas e a granulometria fina das mesmas, são consideradas matéria-prima excelente para a síntese de zeólitas (QUEROL ET AL., 2002). Assim sendo, é possível sintetizar zeólitas a partir de cinzas de carvão por tratamento hidrotérmico, ou seja, em solução aquosa, sob temperatura ou sob pressão e temperatura (FERRET, 2004). Zeólitas são constituídas por unidades de tetraedros de sílica e alumina principalmente, ligados tridimensionalmente através de átomos de oxigênio (KERR, 1989). O que dá a variedade de zeólitas existentes é a maneira como os tetraedros se unem, associado à possível substituição de silício por vários outros elementos, e ao tipo de íon presente nos poros.

A estrutura da zeólita apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares onde se encontram os eventuais cátions de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos ou sais. Esses eventuais cátions de compensação, que geralmente são metais alcalinos ou alcalino-terrosos, têm a possibilidade de locomoção dentro das cavidades da zeólita. Esse tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação à sua superfície externa (GIANNETTO, 1990).

As principais técnicas utilizadas para a caracterização de cinzas de carvão e zeólitas de cinzas de carvão são: picnometria de Hélio para determinação de massa específica, BET para determinação de área específica, fluorescência de raios X para a determinação da composição



química, difração de raios X para a determinação da composição mineralógica e microscopia eletrônica de varredura para a verificação da morfologia (FERRET, 2004; HEMMINGS & BERRY, 1985; LIN & HSI, 1995; OJHA ET AL., 2004; QUEROL ET AL., 2002; SARBAK, ET AL., 2004; SCOTT ET AL., 2001; SHIGUEMOTO ET AL., 1993; UMAÑA, 2002).

3 Metodologia

3.1 Amostra de cinzas de carvão

Um tipo de cinza volante retida no filtro de mangas após a combustão do carvão mineral na Usina Termelétrica de Figueira (UTF), localizada no Município de Figueira, Paraná, foi escolhida para a realização do presente estudo. Cerca de 1 kg da cinza volante (CM1) foi coletada no ano de 2005 e gerou sua respectiva zeólita (ZM1).

3.2 Síntese de zeólitas

A zeólita de cinza de carvão (ZM1) foi sintetizada seguindo a metodologia do tratamento hidrotérmico: 30 g de cinzas de carvão secas foram colocadas com 240 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹ (relação cinzas/solução 0,125 g mL⁻¹) e a suspensão foi aquecida em estufa, à 100 °C, por 24 h em sistema aberto. Filtração em papel de filtro quantitativo (diâmetro = 150 mm), lavagem com água deionizada até pH ~ 9 e secagem do material a 40°C foram as etapas posteriores (HENMI, 1987).

3.3 Caracterização físico-química

A cinza volante retida no filtro de mangas (CM1) e sua respectiva zeólita (ZM1) foram caracterizadas físico-quimicamente por meio de sua massa específica, área específica, composição química, composição mineralógica e morfologia.

A massa específica ou densidade real da CM1 e da ZM1 foi determinada em picnômetro de hélio. Foi utilizado cilindro de gás hélio 4.5 (99,995% de pureza). O equipamento utilizado era da marca Micromeritics Instrument Corporation, modelo Accupyc 1330, de acordo com as seguintes condições de análise: número de purgas: 30; pressão de purga: 19,5 psig; número de repetições (corridas): 30; pressão de preenchimento: 19,5 psig; taxa de equilíbrio: 0,005 psig/min; porcentagem de variação: 0,05%; temperatura de análise: 19,0 °C.

A área específica BET foi determinada pelo equipamento BET Surface Area Analyser, versão 3.11, Quanta-Chrome Corporation, Nova 1200. Primeiramente, as amostras foram degaseificadas por 12 horas no banho de areia a 150°C para retirada de voláteis e gases interferentes, em seguida, houve adsorção de nitrogênio para garantir a atmosfera inerte, finalmente, a determinação foi feita por meio da adsorção e dessorção de nitrogênio nas amostras em condições de vácuo de 0,1mmHg.

A composição química foi determinada por fluorescência de raios X (FRX). O procedimento de preparação de amostras utilizado para determinação dos elementos inorgânicos foi o de pastilha prensada de dupla camada, utilizando-se como aglutinante 8 gotas de uma solução de álcool polivinílico (PVA) 5 % m/v. As amostras foram submetidas em espectrômetro de fluorescência de raios X modelo RIX 3000, da marca Rigaku Company com sistema de dispersão de comprimento de onda (WDXRF). O método utilizado para determinação quantitativa foi de parâmetros fundamentais (FP) (LANCHANCE & CLAISSE, 1995; SCAPIN, 2003).

As amostras compactadas em pó colocadas em um porta amostra de aço inoxidável foram analisadas em difratômetro de raios X Rigaku modelo Multiflex com monocromador e com radiação Cu K- α , gerada a 40 kV e 20mA. A velocidade de varredura era de 0,5°/min e variou de 5 a 80° 2 θ . A identificação das fases cristalinas (composição mineralógica) se fez



com auxílio do programa de computador Crystallographica Search-Match e do banco de dados de padrões de difração JCPDS ano de 2003.

Para verificação da morfologia, a CM1 e a ZM1 foram colocadas em suporte metálico e pulverizadas com uma fina camada de Au para torná-las condutoras e gerar uma imagem de melhor resolução. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo XL30, marca Philips, com aumentos de 500, 1000, 2000 e 5000x a 15 kV.

4 Resultados

4.1 Massa específica

A determinação da massa específica de cinzas e zeólitas tem relação direta com a presença de determinados compostos presentes na amostra.

O valor encontrado de massa específica para a CM1 foi de $2,38 \text{ g cm}^{-3}$ e para sua respectiva zeólita, ZM1, o valor encontrado foi de $2,55 \text{ g cm}^{-3}$. Esses valores estão concordantes com a literatura, que estabelece que a presença de determinadas fases cristalinas como mulita e quartzo por exemplo, apresentam massa específica na faixa de $2,0$ a $2,6 \text{ g cm}^{-3}$ (HEMMINGS & BERRY, 1985). A presença dessas fases será confirmada posteriormente nos itens seguintes que tratam da composição química e mineralógica da CM1 e da ZM1.

Umaña (2002) caracterizou cinzas de carvão espanholas por meio da massa específica, o valor médio encontrado foi de $2,40 \text{ g cm}^{-3}$, concordante com o valor encontrado no presente trabalho para a cinza de carvão de Figueira.

4.2 Área específica

O valor encontrado para área superficial da CM1 foi de $12,47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e para sua respectiva zeólita, a ZM1, o valor encontrado foi de $66,12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esses valores concordam com os valores de área específica encontrados por outros autores tanto para as cinzas de carvão, cuja variação estava entre $0,98$ e $12,40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (UMAÑA, 2002; SCOTT ET AL., 2001), como para as zeólitas de cinzas de carvão, cujos valores em literatura variaram entre $40,29$ e $94,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (LIN & HSI, 1995; SCOTT ET AL., 2001).

O aumento da área específica da zeólita comparada com a sua cinza precursora se deve à formação de fases zeolíticas, que serão confirmadas mediante análise de difração de raios X. A formação de zeólitas após a síntese hidrotérmica favorece o aumento da área específica uma vez que as zeólitas possuem alta porosidade, apresentando canais e cavidades, que contribuem para seus altos valores.

4.3 Composição química

As composições químicas obtidas por fluorescência de raios X (% em massa) da CM1 e da ZM1 são apresentadas nas TAB. 1.

De acordo com a TAB. 1 (a), a CM1 apresentou alto conteúdo de sílica, óxido de ferro III e alumina, correspondendo $40,9\%$, $27,2\%$ e $13,5\%$, respectivamente. Esta cinza é classificada como classe F (ASTM C 618-99) por apresentar conteúdo dos óxidos de Si, Fe e Al maiores que 70% . Encontraram-se óxidos de potássio, titânio, cálcio, zinco, enxofre, e outros compostos em quantidades inferiores ou iguais a 5% . O conteúdo total de SiO_2 e Al_2O_3 , ligados á disponibilidade desses compostos para a formação de zeólitas, foi de $54,4\%$ em massa. A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a CM1 apresentou o valor de $3,03$.

A ZM1 apresentou conteúdo de sílica e alumina total de $69,2\%$, conteúdos relativamente altos de óxido férrico e óxido de sódio, nos valores de $14,6\%$ e $6,4\%$, respectivamente. O conteúdo de sódio pode estar relacionado com a sua incorporação no material zeolítico pela síntese hidrotérmica, onde utilizou-se NaOH como agente de ativação.



TABELA 1 – Composição química da CM1(a) e da ZM1 (b)

(a)		(b)	
Óxidos	% em massa	Óxidos	% em massa
SiO ₂	40,9	SiO ₂	38,7
Fe ₂ O ₃	27,2	Al ₂ O ₃	30,5
Al ₂ O ₃	13,5	Fe ₂ O ₃	14,6
K ₂ O	5,00	Na ₂ O	6,40
TiO ₂	2,60	CaO	2,00
CaO	2,60	TiO ₂	1,70
ZnO	2,20	MgO	1,60
SO ₃	1,40	SO ₃	1,40
P ₂ O ₅	1,40	P ₂ O ₅	1,10
As ₂ O ₃	1,20	K ₂ O	0,680
U ₃ O ₈	0,460	ZnO	0,650
PbO	0,350	U ₃ O ₈	0,170
Outros	< 0,30	PbO	0,140

Encontraram-se os óxidos de cálcio, titânio, magnésio, enxofre, potássio, e outros compostos em quantidades menores que 5%. O baixo conteúdo de impurezas como Ca e S potencializa o uso de zeólitas de cinzas de carvão.

A razão SiO₂/Al₂O₃, relacionada com a capacidade de troca catiônica da zeólita foi determinada para a ZM1. Quanto menor a razão SiO₂/Al₂O₃, maior a capacidade de troca catiônica. O valor encontrado foi de 1,27, esse valor é concordante com os valores encontrados em um estudo realizado no Japão, onde o material zeolítico obtido a partir da síntese hidrotérmica de cinzas de carvão apresentou SiO₂/Al₂O₃ entre 1,25 a 1,70 (SHIGUEMOTO ET AL., 1993). Comparando-se os valores da relação SiO₂/Al₂O₃ da cinza e sua respectiva zeólita, observa-se que o valor decresceu de 3,03 para 1,27, indicando a provável superioridade da ZM1 na remoção de íons metálicos em água.

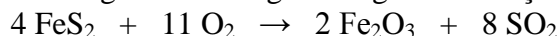
4.4 Composição mineralógica

A análise da composição mineralógica pela técnica de difração de raios X permitiu a identificação das fases cristalinas da CM1 e da ZM1.

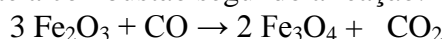
A FIG. 1 mostra os difratogramas das amostras de CM1 e de ZM1, respectivamente.

O difratograma da CM1 apresentado na FIG. 1 (a) indica a presença de quartzo, mulita, hematita e magnetita. As cinzas de carvão, em geral, apresentam como forma cristalina principal o quartzo. Essa tendência foi seguida pela CM1 cujo difratograma está apresentado abaixo. A formação de mulita está relacionada com a combustão do carvão mineral a temperaturas acima de 1050°C. A combustão do carvão mineral na UTF é realizada a 1400°C, fato que explica a formação da mulita (FERRET, 2004).

O carvão mineral que é extraído da mina de carvão que alimenta a UTF é rico em pirita (FeS₂), e muito embora a etapa de beneficiamento do carvão tente removê-lo, o carvão queimado continua com quantidades significativas desse mineral. Durante a combustão na usina, a pirita presente no carvão reage com o oxigênio segundo a reação:



A presença de hematita (Fe₂O₃), portanto, se deve á reação da pirita com oxigênio mostrada na reação acima. A formação de magnetita (Fe₃O₄) se deve á reação da hematita com monóxido de carbono durante a combustão segundo a reação:



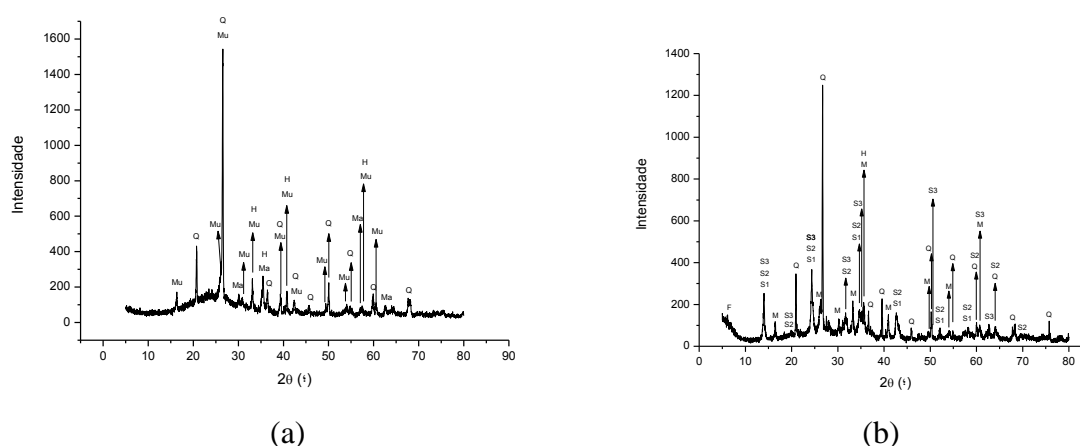


FIGURA 1 – (a) Difratoograma da cinza CM1 (Q = quartzo, Mu = mulita, H = Hematita e Ma = magnetita); (b) Difratoograma da zeólita ZM1 usando agente de ativação NaOH 3,5 mol L⁻¹ e tempo de síntese de 24 horas. (Q = quartzo, M = mulita, H = Hematita, S1, S2 e S3 = sodalita, e F = Faujasita).

Conforme mostra o difratograma apresentado na FIG. 1. (b), a zeólita ZM1 apresentou conteúdos de quartzo, mulita, hematita e das zeólitas sodalita e faujasita. Comparando-se o difratograma da cinza de carvão, CM1 e sua respectiva zeólita, ZM1, observa-se que a ZM1 apresenta maior formação de fases cristalinas, que indicam a formação de zeólitas após o tratamento hidrotérmico das cinzas precursoras.

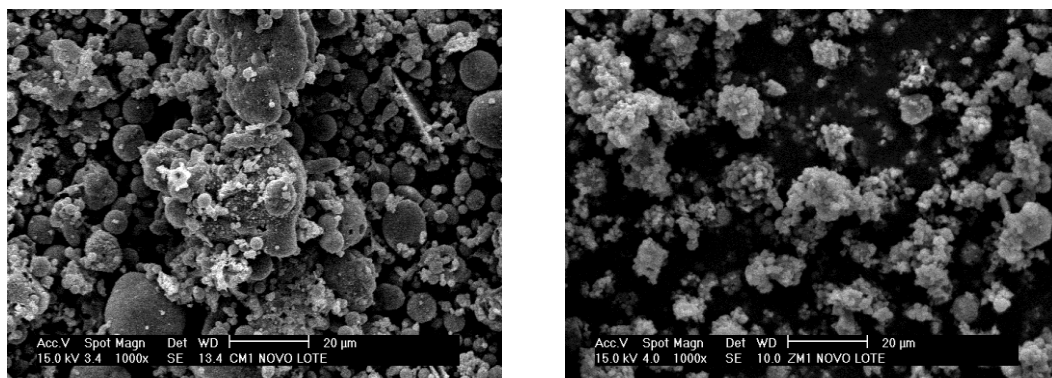
Quartzo e mulita são consideradas fases resistentes de aluminossilicato e sua identificação no material zeolítico se deve à baixa degradabilidade das fases sustentadas por Al-Si nas cinzas. A mulita é um composto considerado como de grande dificuldade de dissolução na síntese hidrotérmica (FERRET, 2004). A hematita por sua vez, é considerada uma fase não reativa das cinzas e permanece inalterada antes e depois da síntese hidrotérmica.

Comparando-se o difratograma da ZM1 com o banco de dados JCPDS ano de 2003, constatou-se que o difratograma da ZM1 coincide com os padrões das zeólitas sodalita e faujasita. A diferença entre as zeólitas sodalita encontradas são a fórmula química e a distância entre os átomos que compõem a célula unitária. As zeólitas obtidas por síntese hidrotérmica no presente trabalho não diferem daquelas que já foram obtidas sob as mesmas condições experimentais por outros autores (QUEROL ET AL., 2002; FERRET, 2004; UMAÑA, 2002; SCOTT ET AL., 2001).

A relação SiO₂/Al₂O₃ baseada na análise de fluorescência de raios X apresentada para a ZM1 no valor de 1,27 é uma estimativa, pois de acordo com a análise mineralógica por difração de raios X, nem toda a sílica e a alumina presentes fazem parte da rede cristalina das zeólitas, estando presentes também nas formas livres de quartzo e mulita, podendo também estar aderidas à superfície da amostra.

4.5 Morfologia

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada no presente trabalho para complementar as outras técnicas de caracterização e para avaliação dos tipos de partículas presentes nas amostras de CM1 e ZM1. As microfotografias da CM1 e da ZM1 com aumento de 1000 X podem ser observadas na FIG. 2.



(a)

(b)

FIGURA 2 - Morfologia da CM1 (a) e da ZM1 (b) obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

A análise morfológica da CM1 mostra que a mesma é formada por esferas de diferentes diâmetros e partículas com formatos irregulares, caracterizando-se um material bastante heterogêneo. Essas características foram observadas por diversos autores (FERRET, 2004; OJHA ET AL., 2004; SARBAK, ET AL., 2004).

A ZM1, de acordo com a FIG. 2 (b), é formada principalmente por conjuntos de microesferas de diâmetro similar aglomeradas. Estas esferas são compostas principalmente por aluminossilicatos amorfos, similar ao observado por Umanã (2002). A presença de partículas irregulares de tamanhos variados está relacionada com a presença de quartzo, mulita, hematita e zeólitas sodalita e faujasita, confirmado mediante análise de difração de raios X. Além disso, a morfologia irregular está diretamente relacionada com o alto valor de área superficial obtido para a ZM1. O aspecto da ZM1 observado está relacionado também com o fato de que as zeólitas precipitam sobre a superfície das cinzas após a síntese hidrotérmica. Aspectos observados na ZM1 como alta área superficial e a formação de zeólitas indicam que esta poderá ser usada na remoção de íons metálicos em água.

5 Conclusão

A cinza de carvão do filtro de mangas da Usina Termelétrica de Figueira mostrou-se adequada para a obtenção de zeólitas por tratamento hidrotérmico.

Por meio da caracterização físico-química da cinza do filtro de mangas (CM1) e sua respectiva zeólita (ZM1) foi possível concluir que a ZM1 apresenta maior área específica quando comparada ao seu material precursor CM1 devido à formação de zeólitas durante o tratamento hidrotérmico. As zeólitas sodalita e faujasita obtidas foram comprovadas por difração de raios X. O valor da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da cinza e sua respectiva zeólita determinados por fluorescência de raios X decresceu de 3,03 para 1,27, indicando a superioridade da ZM1 na remoção de íons metálicos em água.

De acordo com as características morfológicas observadas, as cinzas de carvão são, de modo geral, materiais heterogêneos formados predominantemente por quartzo, mulita, hematita e magnetita. A zeólita de cinza de carvão, por sua vez, é formada pela mistura de fases cristalinas das cinzas que não foram convertidas (como quartzo, mulita e hematita) e zeólitas formadas após tratamento hidrotérmico.



Referências

- ADRIANO, D.C.; PAGE, A.L.; ELSEEWI, A.A.; CHANG, A.C.; STRAUGHAN, I. Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: a review. **J. Environm. Qual.**, v. 9, n. 3, p. 333 – 334, 1980.
- FERRET, L.S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. 2004. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- GIANNETTO, G. **Zeolitas - características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: EDIT Editorial Innovación Tecnológica, 1990.
- HEMMINGS, R. T., BERRY, E. E. Speciation in size and density fractioned fly ash. Fly ash and conversion by-products: characterization, utilization and Disposal. Materials Research Society. Symposia Proceedings. 113, p. 3-38, 1985.
- HENMI, T. Synthesis of hydroxi-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash. **Soil Science Plant Nutrition.**, v.33, p. 517 – 521, 1987a.
- KERR, G.T. Synthetic Zeolites. **Scientific American**, p. 82 – 87, july, 1989.
- LANCHANCE, G. R., CLAISSE, F. **Quantitative X-ray fluorescence analysis – Theory and Application**. London: Wiley, 1995.
- LIN, C.F., HSI, H.C. Resource recovery of waste fly ash:synthesis of zeolite-like materials. **Environ. Sci. Technol.**, v.29, p. 1109-1117, 1995.
- OJHA, K., PRADHAN, N. C., SAMANTA, A. M. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bull. Mater. Sci.**, v. 27, p. 555-564, 2004.
- QUEROL, X., MORENO, N., UMANÃ, J. C., ALASTUEY, A., HERNANDÉZ, E., LÓPEZ-SOLER, A., PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **Int. Journal Coal Geol.** v.50, p. 413 - 423, 2002.
- SARBAK, Z., STANCZYK, A., KRAMER-WACHOWIACK, M. Characterization of surface properties of various fly ashes. **Powder technology.**, v. 145, p. 82-87, 2004.
- SCAPIN, M. A. **Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais**. 2003. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- SCOTT, J., GUANG, D., NAERAMITMARN SUK, K., THABUOT, M., AMAL, R. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 77, p. 63-69, 2001.
- SHIGEMOTO, N., HAYASHI, H., MIYUARA, K. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with hydroxide prior to hydrothermal reaction. **J. Mater. Sci.**, v. 28, p. 4781-4786, 1993.
- UMANÃ-PENÃ, J. C. **Síntesis de zeolitas a partir de cinzas volantes de centrales termoeléctricas de carbón**. 2002. Tese (Doutorado) – Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha.