



## Síntese hidrotérmica de zeólitas a partir de rejeito do beneficiamento do carvão

**Manuela Gomes Cardoso<sup>1</sup>, Isabel Cristina Tessaro<sup>2</sup>, Liliana Amaral Féris<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul (manuelagc@gmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul (liliana@enq.ufrgs.br)

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul (isabel@enq.ufrgs.br)

### Resumo

O processo de extração e beneficiamento do carvão mineral na região sul do Brasil gera um rejeito com altos teores de Al e Si e baixo teor de matéria orgânica, características que possibilitam a aplicação do mesmo na síntese de zeólitas. De forma a propor uma alternativa para o destino deste rejeito, o objetivo do presente trabalho foi verificar a possibilidade da obtenção de um material zeolítico através da aplicação deste material como fonte de Si e Al na síntese hidrotérmica, com ou sem agitação do meio durante a etapa de cristalização. A caracterização do rejeito e dos materiais sintetizados foi feita através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por energia dispersa (MEV-EDS), porosimetria de N<sub>2</sub> (BET) e potencial zeta (ZP). As técnicas de DRX e FTIR indicaram a formação da zeólita sodalita (SOD) com ou sem agitação do meio. Verificou-se através da MEV-EDS, que o emprego da agitação do meio durante a cristalização alterou a morfologia do produto obtido, no sentido do aumento do diâmetro das partículas, o que pode ser observado também pela análise por porosimetria de N<sub>2</sub>, que indicou redução na área superficial específica com o uso da agitação.

**Palavras-chave:** Rejeito do beneficiamento do carvão. Síntese de zeólita. Agitação.

**Área Temática:** Resíduos sólidos.

## Hidrotermal synthesis of zeolites from coal beneficiation tailing

### Abstract

*The coal mining and beneficiation in southern Brazil generates waste with high contents of Al and Si and low organic matter, features that allow its implementation in zeolite synthesis. In order to propose an alternative to management of this waste, the objective of this study was to investigate the possibility of obtaining a zeolitic material through the application of this material as a source of Si and Al in the hydrothermal synthesis, with or without agitation of the solution during crystallization step. The characterization of the waste and synthesized materials was made through the techniques of X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy by Fourier Transform (FTIR), scanning electron microscopy with dispersed spectroscopy energy (SEM-EDS), N<sub>2</sub> porosimetry (BET) and zeta potential (ZP). XRD and FTIR techniques indicated the formation of the zeolite sodalite type (SOD) with or without agitation of the solution. It was found by SEM-EDS technique, that the agitation during crystallization step changed the morphology of the product obtained, in order of increasing particle diameter, which could also be observed by N<sub>2</sub> porosimetry analysis, that indicated a reduction in specific surface area with agitation.*

**Key words:** Coal beneficiation tailing. Zeolite synthesis. Agitation.



## 1 Introdução

Inicialmente, as zeólitas eram definidas como aluminosilicatos cristalinos de estrutura microporosa e uniforme. Mais recentemente, a definição do termo zeólita foi expandida para incluir uma vasta classe de materiais que possuem estrutura composta de tetraedros do tipo  $\text{TO}_4$  (onde T = Si, Al, Ga, Fe, Be, P, Ti...). Segundo a Structure Commission of the International Zeolite Association (2001), qualquer estrutura de rede tridimensional composta de átomos “T” tetraédricamente coordenados, unidos entre si por átomos de oxigênio e com densidade estrutural menor que 21 átomos, pode ser considerada uma zeólita.

As zeólitas naturais têm origem vulcânica, resultantes da reação das cinzas expelida por vulcões com a água alcalina de lagos. Já as zeólitas sintéticas são obtidas em laboratórios ou indústrias, através da cristalização de meios reacionais que contenham os elementos necessários à edificação da estrutura desejada.

No Brasil, e em especial no Rio Grande do Sul (RS), as zeólitas oriundas de depósitos naturais são utilizadas somente para fins de estudos geológicos e exposições em museus, uma vez que não existem em quantidades nem qualidades apropriadas para fins mais úteis (FERRET, 2004). A maior parte das zeólitas naturais utilizadas em todo país é importada de Cuba e México. Por outro lado, as zeólitas sintéticas vêm cada vez mais apresentando sucesso comercial superior aos das zeólitas naturais, uma vez que as sintéticas têm a preferência por serem monominerálicas, apresentarem capacidade de troca catiônica prevista, poucas impurezas e canais com dimensões pré-estabelecidas (LUZ, 1995). Há atualmente apenas uma fábrica de zeólitas no Brasil, sendo seu uso destinado somente para processo de craqueamento catalítico do petróleo. As zeólitas sintéticas utilizadas nos demais fins são principalmente importadas da China. Sejam de origem natural ou sintética, as zeólitas encontram aplicação como aditivos na fabricação de papel, na separação e purificação de gases, tratamento de águas, como suporte para catalisadores, como aditivos em cimentos pozolânicos, aditivos em detergentes e condicionadores de solos.

No processo de extração e beneficiamento do carvão mineral, aproximadamente 65% do montante que é extraído é rejeitado por não apresentar o teor de carbono orgânico necessário à queima. Este rejeito, contendo altos teores de Si, Al, Fe, S e K, é então disposto em grandes áreas a céu aberto, possibilitando a formação da drenagem ácida de minas (DAM), que é o efluente formado pela oxidação de sulfetos metálicos presentes no meio. Esse efluente, se não tratado adequadamente e liberado ao meio ambiente, pode vir a contaminar águas superficiais e subterrâneas e causar sérios impactos ambientais. Devido a este fato, as mineradoras enfrentam hoje o problema do destino adequado deste rejeito e também do tratamento da DAM gerada nos depósitos (FILHO, 2014).

Em um trabalho publicado por Weiler et al (2012), o rejeito de uma mineradora localizada no estado de SC foi utilizado com êxito para a extração da pirita, gerando assim um rejeito com menores teores de Fe e S e portanto, menor potencial de geração da DAM. No entanto, a pirita extraída representa apenas 18% em massa do rejeito, ou seja, mesmo após a extração desta parte, o restante ainda continua a ocupar grandes áreas dentro das mineradoras.

Diante da situação de escassez de zeólitas naturais, necessidade de importação de zeólitas sintéticas e do alto volume de rejeito RT gerado na mineração de carvão, entende-se que o estudo da aplicação do rejeito na síntese de zeólitas é de grande contribuição ao avanço para encontrar soluções aos problemas ambientais e econômicos que se apresentam. O objetivo do presente trabalho foi a obtenção de materiais zeolíticos a partir do rejeito RT da extração e beneficiamento do carvão mineral.

## 2 Metodologia

O material utilizado para os testes de zeolitização consiste no rejeito proveniente da



## 5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

extração e beneficiamento do carvão, que posteriormente foi submetido a um processo de extração da pirita através da técnica de separação gravimétrica em meio denso de ferro-silício (Fe-Si). Com a técnica da separação gravimétrica, o rejeito é separado em três frações de diferentes densidades. O material com densidade intermediária (entre 2,2 e 2,7) foi selecionado para os estudos do presente trabalho por estar em maior quantidade, e foi então denominado de “rejeito RT”. O rejeito RT ao final do processo de extração da pirita apresentou altos teores de Si (50,3%) e Al (22,7%), estando estes na proporção 2,2:1.

Para a síntese do material zeolítico, optou-se por utilizar a rota sintética recomendada pela Synthesis Commission of the International Zeolite Association (2001), porém observando-se a alteração de alguns parâmetros, selecionados com base em dados da literatura que trata de síntese hidrotérmica a partir de cinzas de carvão, que é o tipo de rejeito que mais se assemelha ao rejeito RT (CARDOSO, 2015; XIAOYAN, 2012).

Os parâmetros adotados foram: relação solução/rejeito de  $6 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , concentração da solução NaOH de 3 M, tempo de reação/cristalização de 24 h e temperatura do meio de  $105\pm2^\circ\text{C}$ . Os experimentos seguiram então o seguinte roteiro:

1º passo. Dissolveu-se 25 g do rejeito RT em 150 mL de solução NaOH 3 M;

2º passo. A solução resultante foi agitada lentamente até obter completa homogeneização (aproximadamente 5 minutos);

3º passo. Transferiu-se a solução para um frasco de vidro (tipo Schott), o mesmo foi fechado e então se procedeu à etapa de cristalização. Para o caso onde não se fez agitação do meio reacional, o frasco foi colocado em estufa e quando foi feita a agitação do meio, o frasco foi imerso em um banho de óleo posicionado sobre uma chapa de aquecimento com agitação magnética. A agitação foi fixada em 400 rpm;

4º passo. Após completar 24 h de cristalização (em estufa ou em banho de óleo), a solução resultante foi esfriada à temperatura ambiente e depois submetida à centrifugação a 6.000 rpm, utilizando-se frascos cônicos (tipo Falcon). A solução foi centrifugada por 5 vezes com duração de 15 min cada, até que o pH do sobrenadante clarificado estivesse entre 8-10. A cada intervalo, fazia-se medição do pH do sobrenadante, o mesmo era descartado e os frascos eram novamente preenchidos com água deionizada.

5º passo. Os sólidos remanescentes da centrifugação foram colocados em estufa para secagem a  $100^\circ\text{C}$  por 24 h.

A amostra sintetizada com o uso da agitação do meio foi denominada de amostra 1 e amostra obtida sem o uso da agitação foi denominada de amostra 2.

Na caracterização dos materiais foram utilizadas as seguintes técnicas: difração de Raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria de N<sub>2</sub> e potencial zeta (PZ).

As análises de DRX foram feitas em difratômetro de raios-X marca Philips, modelo X'Pert MPD, equipado com monocromador curvado de grafite e ânodo rotativo de cobre. O equipamento foi operado a 40 kV e 40 mA. Foram utilizados intervalos de ângulos de 5 a  $75^\circ\text{theta}$ , com fendas de divergência e anti-espalhamento de  $1/2^\circ$  e máscara de 10 mm. Passo utilizado foi de  $0,05^\circ/\text{s}$  e radiação Cu K $\alpha$  (1,54060 Å).

A técnica de FTIR foi feita em equipamento Shimadzu IR Prestige 21, com intervalo de espectro de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, resolução de 4 cm. As pastilhas de KBr foram feitas utilizando-se aproximadamente 1 mg de amostra para 100 mg de KBr.

Para a análise de MEV-EDS, primeiramente depositou-se uma pequena quantidade do material em um porta-amostra de alumínio, e em seguida foi feita a metalização com ouro. Após a metalização, a amostra foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura, modelo JSM 5800 operando em 20 kV. Para fins de comparação, todas as fotomicrografias



foram feitas com 6k vezes de ampliação.

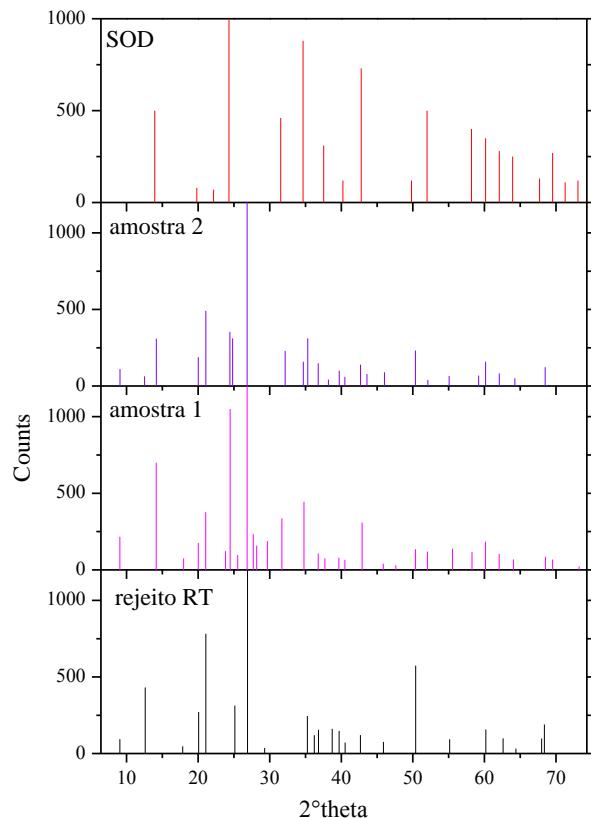
Para análise da porosimetria de nitrogênio, uma quantidade equivalente a 100 mg de cada amostra era previamente desgaseificada, submetendo-se a pressões de 10 a 2 mbar e 120°C por 12 h. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram medidas na temperatura de -196°C em um equipamento Gemini 2375 Micromeritics. As áreas específicas foram determinadas pela equação de Brunauer-Emmett-Teller na faixa de  $P/P_0 = 0,05$  a 0,35, onde P representa a pressão do N<sub>2</sub> aplicada e P<sub>0</sub> é a pressão de saturação do N<sub>2</sub> a -196°C.

Para a medida do PZ das amostras, utilizou-se o equipamento da marca Malvern-Zetasizer® modelo nanoZS com células capilares. Para o preparo das amostras, coletou-se aproximadamente 25 mg do material, adicionou-se água deionizada e em seguida colocou-se a amostra em banho de ultrassom para completa dispersão dos particulados. Depois de decorridos 10 minutos, retirou-se uma alíquota do sobrenadante e adicionou-se na célula de leitura do analisador de potencial zeta, obtendo-se os valores expressos em mV (milivolts).

### 3 Resultados

A Figura 1 mostra os picos identificados na análise de DRX do rejeito RT, da amostra 1, amostra 2 e da zeólita sodalita (SOD) utilizada para comparação. Na figura observa-se que o pico de maior intensidade do rejeito RT, entre 25-30°, mantém-se para as amostras 1 e 2. Este pico indica a presença de quartzo nas amostras e, portanto, indica um baixo rendimento na formação de aluminosilicatos. No entanto, há o surgimento de três picos ligeiramente inferiores a 15°, 25° e 35° nas amostras 1 e 2, todos inexistentes no rejeito RT e que são decorrentes da formação da estrutura zeolítica SOD nas amostras. Observa-se que as intensidades dos picos para a amostra 1 são maiores do que na amostra 2.

Figura 1 – Picos de difração de raios-X do rejeito RT, amostras 1, 2 e da zeólita sodalita (SOD).

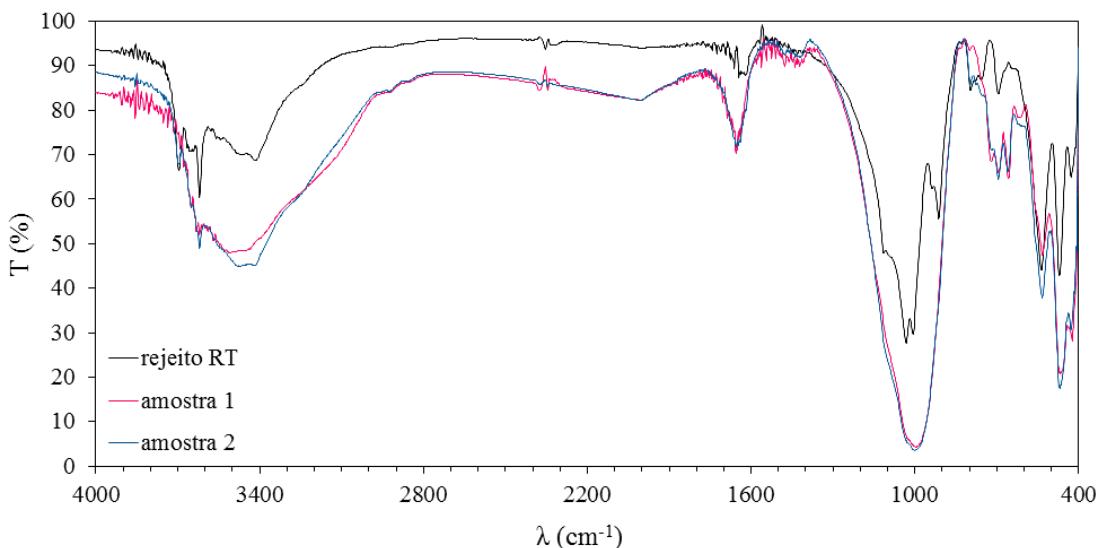




Através de uma comparação dos picos característicos de cada amostra (rejeito RT, amostra 1 e 2) com inúmeros compostos presentes em sua base de dados, o software do difratômetro de raios-X indicou quantos e quais os compostos que estão presentes em cada amostra. Estas informações estão sintetizadas na Tabela 1. Um dos principais compostos constituintes do rejeito RT é a caulinita, presente em sua forma eletricamente neutra.

A Figura 2 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho (IR) para as amostras estudadas. Há uma visível alteração no sentido da redução na transmitância ( $T$ , em %) para toda a região do IR, nas amostras 1 e 2 em comparação com o rejeito RT. Também se observa que o espectro das amostras 1 e 2 é praticamente o mesmo, ficando um muito próximo ao outro (ou até coincidindo) em toda a região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 2 – Espectros de absorção no IR das amostras 1, 2 e rejeito RT.



A interpretação (ligação que apresentou a vibração) de cada um dos seis picos mais intensos apresentados pelas amostras encontra-se relacionado na Tabela 1, assim como a transmitância observada. Destacam-se os picos observados em 694 e 660  $\text{cm}^{-1}$ , que são picos característicos da sodalita (PAZ, 2010) e estão presentes nas amostras 1 e 2 (com transmitância de 66 a 64%) ao mesmo tempo em que não aparecem no rejeito RT. O pico na faixa de 1030 - 990  $\text{cm}^{-1}$  também é característico de aluminosilicatos e é mais intenso para as amostras sintetizadas do que para o rejeito. O surgimento de picos nas amostras 1 e 2, não observados para o rejeito e que coincidem com picos característicos da sodalita, ocorreu tanto na análise de FTIR como na análise de DRX.

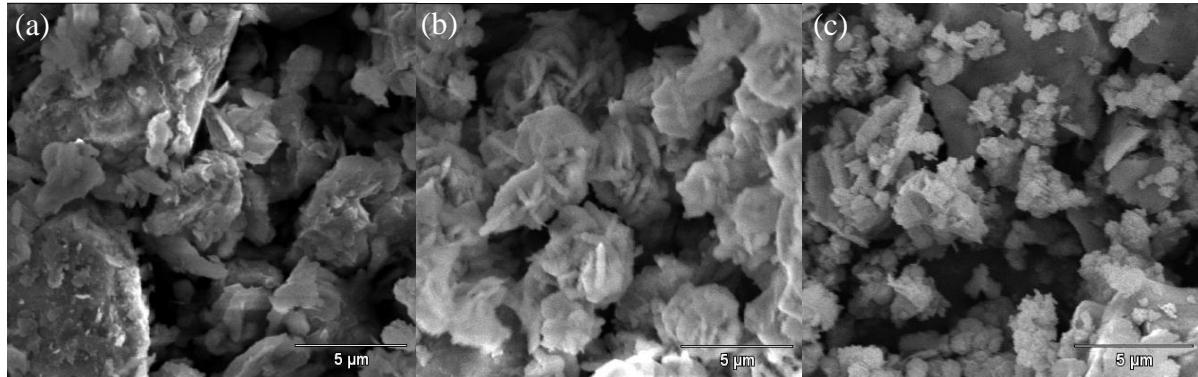
A Figura 3 mostra as fotomicrografias obtidas da microscopia eletrônica com 6k vezes de ampliação. A Figura 3(a) mostra a fotomicrografia do rejeito RT, onde não é possível perceber uniformidade no tamanho nem no formato das partículas. Na Figura 3(b), referente à amostra 1, percebe-se a formação de cristais de 2,5 – 3,5  $\mu\text{m}$ . Na Figura 3(c), da amostra 2, há formação de partículas de tamanhos menores em relação às da amostra 1, apontando uma alteração na morfologia do produto final obtido em função da agitação do meio na etapa de cristalização. Observou-se então que o emprego da agitação do meio na etapa de cristalização da zeólita produziu partículas de diâmetro (3,5 vezes) maior do que sem agitação. A técnica da MEV-EDS, que permite a estimativa da composição elementar dos cristais, indicou uma relação Al:Si equivalente a 1, que está em acordo com a composição da sodalita.



## 5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

Figura 3 – Fotomicrografias do rejeito RT (a), da amostra 1 (b) e amostra 2 (c).



A Tabela 1 apresenta uma síntese de todas as informações coletadas nas análises, algumas já citadas no texto. Foi identificada a formação da sodalita tanto na amostra 1 como na amostra 2. A formação da sodalita também foi verificada através da análise de FTIR, onde as intensidades dos picos nas amostras 1 e 2 foram muito próximas, sugerindo que as frações de cada composto e consequentemente a composição das amostras seja muito semelhante.

As amostras sintetizadas apresentaram um PZ, em mV, 8 vezes maior do que o do rejeito RT, indicando a obtenção de um produto com elevada carga superficial negativa. A área superficial ( $S_{BET}$ , em  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) também aumentou nas amostras 1 e 2 em relação ao rejeito.

Tabela 1 – Principais características do rejeito RT e das amostras 1 e 2, obtidas através de cada análise de caracterização.

Tipo de Análise	Rejeito RT	Amostra 1	Amostra 2
<b>DRX</b>			
Compostos presentes	$\text{SiO}_2(q)$	$\text{SiO}_2(q)$	$\text{SiO}_2(q)$
	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(c)$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{KMn}_4\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$	$(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3[(\text{SO}_4)_2(\text{O}-\text{H})_6]$	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	-	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6(\text{HCOO})_2](zeo)$	$\text{Na}_{2,6}[(\text{SiO}_2)_{9,9}(\text{AlO}_2)_{2,1}(\text{OH})_{0,5}][\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2]_{1,68}(zeo)$
	-	$\text{Zn}_2[\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-
Tipos de zeólitas	-	SOD	SOD
<b>FTIR</b>			
$\lambda$ de 3620 - 3420 $\text{cm}^{-1}$ (T-OH)	60,3	47,9	45,0
$\lambda$ de 1030 - 990 $\text{cm}^{-1}$ (T-O-T em silicatos)	27,5	4,3	3,5
$\lambda$ de 694 $\text{cm}^{-1}$ (T-O-T na sodalita)	-	66,0	64,6
$\lambda$ de 660 $\text{cm}^{-1}$ (T-O-T na sodalita)	-	64,6	66,2
$\lambda$ de 472 - 467 $\text{cm}^{-1}$ (T-O-T em silicatos)	42,9	20,8	17,5
$\lambda$ de 428 - 424 $\text{cm}^{-1}$ (T-O-T na sodalita)	68,0	28,2	30,6



Tipo de Análise	Rejeito RT	Amostra 1	Amostra 2
<b>MEV</b>			
Diâmetro da partícula ( $\mu\text{m}$ )	-	2,5 - 3,5	0,7 - 1,0
<b>Porosimetria de N<sub>2</sub></b>			
S <sub>BET</sub> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	6,2	12,8	16,6
D <sub>p</sub> ( $\text{\AA}$ )	93,6	93,7	114,1
V <sub>p</sub> ( $10^{-2}\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	1,6	3,7	5,8
<b>Potencial Zeta</b>			
Potencial zeta (mV)	-4,3	-37,0	-34,6
Desvio padrão	0,43	1,27	1,13

*q* = quartzo; *c* = caulinita; *zeo* = zeólita

Um ponto importante a respeito das zeólitas obtidas nas amostras 1 e 2 é que a sodalita da amostra 1 apresenta mais cátions Na<sup>+</sup> em sua fórmula molecular, o sugere que a capacidade de troca catiônica desta amostra é maior. Isto pode resultar em um melhor desempenho tanto na área da catálise como na área de tratamento de efluentes. Para verificar este fato, testes devem ser realizados para determinar qual das amostras apresentará o melhor desempenho. Outra observação importante é quanto à presença de radicais orgânicos nas zeólitas obtidas. Isto é explicado devido a presença de material orgânico no rejeito RT utilizado como fonte de Si e Al. Segundo Sieger (1995) e Sato (1997) esses radicais encontram-se encapsulados na estrutura interna da sodalita.

#### 4 Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho permitiram concluir que é possível a obtenção de um produto zeolítico a partir de rejeito do beneficiamento do carvão mineral, através de um processo simples, sem necessidade de qualquer tratamento térmico do rejeito. Nos dois testes realizados obteve-se a zeólita do tipo sodalita (SOD), o que pode ser visualizado e confirmado através do conjunto das análises empregadas. Ainda, o fato de ter sido utilizado um rejeito com matéria orgânica presente, resultou em uma sodalita com radicais orgânicos encapsulados em sua cavidade interna.

A partir do estudo do efeito da agitação do meio durante a etapa de cristalização do processo de síntese verificou-se que a agitação interfere no tamanho dos cristais e na área superficial específica do material, sendo que, com agitação os cristais obtidos ficaram na ordem de 2,5 a 3,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro e sem agitação os cristais obtidos foram 3,5 vezes menores, e consequentemente com maior área superficial. No entanto, a agitação do meio permitiu a obtenção de uma zeólita com maior número de íons Na<sup>+</sup> intercambiáveis, o que deve contribuir para um aumento na CTC do material.

#### Referências

BIESEKI, L. et al. *Síntese de zeólitas utilizando resíduo sílico-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio*. **Cerâmica**, v. 59, 2013, pg. 466-472.



## 5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

CARDOSO, A. M. et al. *Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment.* **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, 2015, pg. 69-77.

FERRET, L. S. **Zeólitas de Cinzas de Carvão: Síntese e Uso**, Tese de Doutorado em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004, 154p.

FILHO, J. R. A. **Aproveitamento de Rejeitos de Carvão em Santa Catarina, Brasil**, Tese de Doutorado em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014, 161p.

LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais: **Série Tecnologia Mineral, 68**. Rio de Janeiro: CETEM-CNPq, 1995.

PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. *Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulin termicamente ativado.* **Química Nova**, v. 33, 2010, pg. 579-583.

SATO, M. et al. *Si,Al solid solution in sodalite: synthesis, Si NMR and X-ray structure.* **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 105, 1997, pg. 509-516.

SIEGER, P. et al. *Synthesis and structural characterization of sodalities with acetate and formate guest anions and their intracage oxidation product.* **Chemistry of Materials**, v. 7, 1995, pg. 163-170.

STRUCTURE COMMISSION OF THE INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Atlas of Zeolite Framework Types**. Amsterdam: Elsevier, 2001. 405 p.

SYNTHESIS COMMISSION OF THE INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Amsterdam: Elsevier, 2001. 177 p.

WEILER, J.; FILHO, J. R. A.; SCHNEIDER, I. A. H. Prevenção da Drenagem Ácida de Minas Através do Beneficiamento de Rejeitos de Carvão. In: VIII SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 2012, Porto Alegre. **Anais do Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**.

XIAOYAN, C. et al. *Synthesis of nano-zeolite from coal fly ash and its potential for nutrient sequestration from anaerobically digested swine wastewater.* **Bioresource Technology**, v. 110, 2012, pg. 79-85.