



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ALEX GABRIEL OLIVEIRA RUIVO

**TRATAMENTO TÉRMICO DE ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE
REJEITO DE CAULIM COM APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE**

BELÉM
2025

ALEX GABRIEL OLIVEIRA RUIVO

**TRATAMENTO TÉRMICO DE ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE
REJEITO DE CAULIM COM APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia Química, do Instituto de Tecnologia, da Universidade Federal do Pará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Dr. Emerson Cardoso Rodrigues.
Coorientador(a): Ma. Ana Paula Souza de Sousa.

BELÉM
2025

ALEX GABRIEL OLIVEIRA RUIVO

**TRATAMENTO TÉRMICO DE ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE
REJEITO INDUSTRIAL DE CAULIM COM APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DE
ÍONS COBRE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia Química, do Instituto de Tecnologia, da Universidade Federal do Pará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Data da aprovação: ____/____/____

Conceito: _____

BANCA EXAMINADORA

Dr. Emerson Cardoso Rodrigues
(FEQ/ITEC/UFPA – Orientador)

Ma. Ana Paula Souza de Sousa
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Coorientadora)

Dr. Diego Cardoso Estumano
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Membro Externo)

Dr. Deibson Silva da Costa
(FEMAT/CAPANANIN/UFPA – Membro Externo)

Ma. Haianny Beatriz Saraiva Lima
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Membro Externa)

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Lilian, seu amor, carinho e paciência foram meu porto seguro. Você me ensinou a persistir mesmo quando tudo parecia difícil, e seu colo acolhedor renovou minhas energias nos momentos mais desafiadores.

Ao meu pai, Adil, meu eterno obrigado por ser meu alicerce e inspiração. Sua força e apoio incondicional me guiaram em cada desafio, mostrando que a dedicação sempre leva à conquista.

Às minhas irmãs, Livia e Licia, duas parceiras de vida que tornaram tudo mais leve. Seu incentivo, sorrisos e até as "provocações" familiares me mantiveram motivado. Saber que posso contar com vocês em qualquer momento é um presente que levo para sempre.

À coorientadora Ana Paula, meu profundo agradecimento por sua dedicação e orientação e paciência. Sua disponibilidade para compartilhar conhecimentos, conselhos valiosos e olhar crítico foram fundamentais.

Ao orientador Emerson, agradeço o rumo, paciência e orientação que guiaram cada etapa deste projeto e da graduação. Obrigado por acreditar no meu potencial, mesmo nos momentos de incerteza, e por desafiar-me a buscar sempre a excelência.

Aos demais familiares, aos tios, primos, avós e todos que compõem nossa família, meu sincero obrigado. Seu apoio, torcida constante e presença nos momentos de dúvida ou comemoração foram peças essenciais nesta conquista.

Aos meus amigos, minha gratidão por serem mais que companheiros: foram pilares de alegria, descontração e apoio incondicional. Nos momentos de cansaço, suas risadas e palavras de incentivo renovaram minhas forças.

À minha namorada, Raphaela, seu amor, paciência e compreensão foram minha âncora nos dias mais intensos. Obrigado por me ouvir, me inspirar e transformar desafios em motivação, e principalmente, por estar junto comigo.

RESUMO

O rejeito de caulim é um minério composto essencialmente pelo mineral caulinita, a qual possui uma razão Si:Al igual a 1, o que o torna um material de partida bastante eficiente na síntese de zeólitas 4A. A zeólita é um aluminossilicato muito utilizado em aplicações nas áreas de catálise e adsorção, por conta de sua estrutura que permite ela obter várias propriedades, tornando-a ideal para a aplicação, em especial a zeólita A, em adsorção de cobre por exemplo. Com base nessa propriedade das zeólitas, estudos são realizados para a determinação de sua capacidade térmica máxima. O objetivo do trabalho apresentado foi analisar de que forma a zeólita A sintetizada a partir de rejeito de caulim se altera com a elevação da temperatura, por meio de caracterizações e aplicação em ensaios de cinética de adsorção. A pesquisa iniciou-se com a preparação do resíduo caulínico, que foi secado e desagregado, seguido de uma calcinação a 700 °C para a formação do metacaulim. Esse metacaulim foi então submetido a um processo de síntese hidrotermal, utilizando hidróxido de sódio, resultando na obtenção da zeólita A. A caracterização do material foi realizada por meio de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TG/DTG/DSC), que confirmam a eficiência da síntese e a morfologia dos cristais. O estudo também investigou como a temperatura influenciou a estrutura da zeólita durante o tratamento térmico. As análises mostraram que até 800 °C, a zeólita manteve sua estrutura cúbica caracterizada. Entretanto, ao atingir 900 °C, ocorreu uma modificação estrutural, com a formação da fase carnegeita e, a partir de 1000 °C, a nefelina se tornou a fase predominante. A eficiência da zeólita calcinada a 400 °C na remoção de íons Cu^{2+} , superou 95%, já os adsorventes tratados a temperaturas mais elevadas (600 °C e 700 °C) também mostraram um desempenho significativo, com remoções superiores a 90%. Os dados experimentais indicaram que o modelo de Elovich se ajustou com maior precisão aos resultados de adsorção, além dele o modelo de Weber e Morris também apresentou boa aproximação. Em conclusão, o estudo demonstrou que a zeólita sintetizada a partir de rejeito de caulim manteve suas propriedades estruturais sob tratamento térmico até uma certa temperatura, mantendo a eficácia na adsorção de íons cobre, posicionando-a como uma opção promissora em processos de remediação ambiental.

Palavras-Chave: Material Zeolítico; Resíduo Caulínico; Processo Adsorativo; Temperatura.

ABSTRACT

Kaolin residue is an ore primarily composed of the mineral kaolinite, which has a Si:Al ratio of 1, making it a highly efficient starting material for the synthesis of zeolite 4A. Zeolites are aluminosilicates widely used in catalysis and adsorption applications due to their versatile structural properties, particularly zeolite A, which is effective in copper ion adsorption. Based on these properties, studies have been conducted to determine their maximum thermal capacity. This work aimed to analyze how zeolite A synthesized from kaolin residue changes with increasing temperature through characterizations and adsorption kinetics tests. The research began with the preparation of the kaolin residue, which was dried, disaggregated, and calcined at 700 °C to form metakaolin. This metakaolin was then subjected to hydrothermal synthesis using sodium hydroxide, resulting in zeolite A. The material was characterized via X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Thermogravimetric Analysis (TGA/DTG/DSC), confirming the synthesis efficiency and crystal morphology. The study also investigated how temperature influenced the zeolite's structure during thermal treatment. The analyses revealed that the zeolite retained its cubic structure up to 800 °C. However, at 900 °C, structural changes occurred, forming the carnegieite phase, while nepheline became the predominant phase at 1000 °C. The calcined zeolite at 400 °C demonstrated over 95% efficiency in removing Cu²⁺ ions, while those treated at higher temperatures (600 °C and 700 °C) also showed significant performance, with removal rates exceeding 90%. Experimental data indicated that the Elovich model provided the most accurate fit for the adsorption results, followed by the Weber and Morris model. In conclusion, the study demonstrated that zeolite synthesized from kaolin residue retained its structural properties under thermal treatment up to a certain temperature, maintaining efficacy in copper ion adsorption and positioning it as a promising option for environmental remediation processes.

Keywords: Zeolitic Material; Kaolin Residue; Adsorptive Process; Temperature.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diferentes grupos de caulins nos principais depósitos do Brasil.....	14
Figura 2 - Estruturas das folhas octaédrica de alumínio (a) e de silício (b) presentes na caulinita.	15
Figura 3 - Esquemática da estrutura de uma caulinita.	16
Figura 4 - Processo de beneficiamento do caulim via seco e a úmido.	17
Figura 5 - Curva de Análise Termogravimétrica da caulinita.	18
Figura 6 - Processo de transformação de caulim em metacaulim.	19
Figura 7 - Estrutura de uma zeólita A destacando tanto quanto seus arranjos (a) quanto sua rede de canais (b).....	22
Figura 8 - Estrutura de uma zeólita tipo sodalita, evidenciando seu arranjo (a) e a rede de poros e canais (b).....	23
Figura 9 - Etapas presentes em um processo de cinética de adsorção.....	26
Figura 10 - Fluxograma geral da metodologia realizada.	31
Figura 11 – Esquemática do processo de calcinação.	32
Figura 12 - Sistema utilizado na síntese.	33
Figura 13 - Fornos utilizados no tratamento térmico de zeólita.	34
Figura 14 - Ilustração dos ensaios de cinética de adsorção utilizados no trabalho.	36
Figura 15 - Difratoograma do rejeito de caulim e metacaulim.....	38
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do rejeito de caulim (a) e metacaulim (b). ..	39
Figura 17 - Análise Termogravimétrica (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) (a) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (b) do rejeito de caulim.	40
Figura 18 - Difratoograma do material zeolítico.	41
Figura 19 - Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita sintetizada.	42
Figura 20 - Análises Termogravimétrica (TG), Termo gravimetria Derivada (DTG) (a) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (b) da zeólita sintetizada.	43
Figura 21 - Difratoogramas das zeólitas tratadas termicamente a 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800° C.	44
Figura 22 - Micrografias das zeólitas tratadas termicamente a 400 °C (a), 500 °C (b), 600 °C (c), 700 °C (d) e 800 °C (e).	45
Figura 23 - Difratoogramas das zeólitas tratadas termicamente a 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C e 1250 °C.	46

Figura 24 - Micrografias das zeólitas tratadas termicamente a 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d) e 1250 °C (e).	48
Figura 25 - Curva de calibração das soluções usadas nas corridas cinéticas.	49
Figura 26 - Gráfico de porcentagem de remoção em determinados tempos das 4 zeólitas analisadas.....	50
Figura 27 - Gráfico de quantidade removida nos determinados tempos das 4 zeólitas analisadas.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características de alguns tipos de zeólitas.	20
Tabela 2 - Tipos de moléculas adsorvidas por cada zeólita específica.	20
Tabela 3 - Tamanhos dos poros de zeólitas baseado na quantidade de membros que ela possui.	21
Tabela 4 - Valores das constantes dos modelos e dos parâmetros estatísticos calculados.	53

LISTA DE ABREVIATURAS/SIGLAS

ANM	Agência Nacional de Mineração
Caged	Cadastro Geral de Empregados e Desempregados
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DPGM	Departamento de Gestão das Políticas de Geologia, Mineração e Transformação Mineral
SGM	Secretaria de Gestão e Desempenho de Pessoal
DRX	Difração de Raios X
IPAAM	INSTITUTO DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DO AMAZONAS (IPAAM).
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
IZA	<i>International Zeolite Association</i> (Associação Internacional de Zeólita)
ME	Ministério da Economia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RAIS	Relatório Anual de Informações Sociais
SGM	Secretaria de Gestão e Desempenho de Pessoal
TG/DTG/DSC	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
PDF	<i>Porder Diffraction File</i>
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivo geral.....	13
1.2 Objetivos específicos.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Caulim	14
2.1.1 Beneficiamento do caulim.....	16
2.1.2 Aplicações do caulim	17
2.1.3 Metacaulim	18
2.2 Zeólitas.....	19
2.2.1 Estrutura das zeólitas	21
2.2.2 Zeólita tipo A.....	21
2.2.3 Zeólita tipo sodalita	22
2.2.4 Síntese de zeólita A	23
2.2.5 Estabilidade térmica de zeólita	24
2.2.6 Estabilidade térmica de zeólitas do tipo A	24
3.3 Adsorção	25
3.3.1 Cinética de adsorção.....	26
3.3.2 Modelos cinéticos.....	27
3.4 Cobre	29
3 METODOLOGIA.....	31
3.1 Fluxograma	31
3.2 Preparação do material de partida e calcinação.....	31
3.3 Síntese do material zeolítico	32
3.4 Tratamento térmico da zeólita obtida	33
3.5 Caracterização dos materiais	34
3.6 Ensaio de adsorção.....	35

3.6.1 Corridas de cinética de adsorção	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Caracterização do material de partida e calcinado	38
4.1.1 Difração de Raios X	38
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	39
4.1.3 Análises Térmicas.....	40
4.2 Caracterização do material zeolítico.....	41
4.2.1 Difração de Raios X	41
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	41
4.2.3 Análises térmicas	42
4.3 Caracterização das zeólitas tratadas termicamente até 800 °C	43
4.3.1 Difração de Raios X	43
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	45
4.4 Caracterizações da zeólita calcinada a partir de 900 °C.....	46
4.4.1 Difração de Raios X	46
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	47
4.5 Adsorção de íons cobre.....	48
4.5.1 Curva de calibração	48
4.5.2 Ensaios de cinéticas de adsorção	49
4.5.3 Teste de modelos cinéticos	51
5 CONCLUSÃO.....	55
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	56
REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

O setor de mineração é um dos pilares da economia brasileira, tendo atraído mais de R\$ 30 Bi em investimentos em 2023 e contribuído com uma produção superior a R\$ 0,26 Tri (RAIS/ME, Caged/ME, Elaboração DPGM/SGM, 2022; ANM, 2025). Entretanto, a intensificação da industrialização e o aumento da demanda produtiva impõem desafios ambientais, especialmente no manejo dos resíduos do beneficiamento mineral. Conforme o artigo 5º, § 2º do Decreto nº 9.406/2018, as empresas são responsáveis por tratar esses resíduos segundo as diretrizes da Agência Nacional de Mineração (ANM), o que torna essencial buscar alternativas para o seu manejo.

Entre os recursos minerais, o caulim é um argilomineral cuja célula unitária, $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, é composta essencialmente por caulinita. Estudos demonstram a eficácia do rejeito de caulim, utilizado como fonte de silício e alumínio, na síntese de zeólita A via hidróxido de sódio em sistemas hidrotermais (Maia *et al.*, 2007; Santana *et al.*, 2012; Farias *et al.*, 2020; Rodrigues *et al.*, 2021). As zeólitas, além de suas aplicações convencionais na indústria química, têm se destacado em processos sustentáveis, com uso em conversão de biomassa, células a combustível, armazenamento térmico de energia, captura e transformação de CO_2 , controle da poluição do ar e purificação da água (Li; Li; Yu, 2017).

A zeólita A, em particular, funciona como uma peneira molecular devido à sua porosidade específica, capturando moléculas de tamanhos determinados, como o íon cobre bivalente (Netto *et al.*, 2021). Estudos indicam que sua estrutura cristalina permanece dominante até 800 °C, quando a ultrapassagem dessa temperatura ocorre há a formação de uma fase intermediária, seguida de uma nova fase cristalina desse material (Maia.; Angélica; Neves, 2008; Król; Jelén, 2021).

O cobre é um metal não ferroso com concentração média de cerca de 50 ppm na crosta terrestre, sendo essencial para seres vivos e presente na forma nativa ou em compostos como a calcopirita (CuFeS_2) e íons (Cu^+ ou Cu^{2+}). Contudo, a presença de cobre em águas residuais pode comprometer a qualidade da água, causar bioacumulação e oferecer riscos à saúde humana por sua alta toxicidade em concentrações elevadas (Lusty; Hannis, 2009).

A adsorção, um fenômeno reversível de fixação de moléculas, átomos ou íons na superfície de adsorventes via interações físico-químicas, é um dos processos mais utilizados para tratar efluentes contendo íons de metais pesados. Esse mecanismo concentra-se em sítios de alta energia, como ocorre na fixação de vapor d'água por agentes dessecantes ou na adesão de moléculas orgânicas em suportes sólidos, como as zeólitas (Pourhkkak *et al.*, 2021).

O objetivo deste trabalho foi avaliar, por meio de caracterizações, as alterações estruturais das zeólitas submetidas a tratamentos térmicos em faixas específicas de temperatura e investigar se essas mudanças influenciam a adsorção de íons de cobre.

1.1 Objetivo geral

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi analisar a influência da temperatura na zeólita sintetizada a partir do rejeito de caulim e avaliar sua aplicação em processos de adsorção de íons cobre.

1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar por meio de DRX, MEV e TG/DTG/DSC o material de partida, o metacaulim, a zeólita antes e após o processo de calcinação;
- Analisar as mudanças estruturais ocorridas no material zeolítico em temperaturas de 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C e 1250 °C;
- Determinar a capacidade máxima de adsorção das zeólitas tratadas termicamente a 400 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C;
- Realizar o ajuste dos dados experimentais da adsorção de íons cobre pelas zeólitas tratadas nas 4 temperaturas aos modelos cinéticos Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem, Elovich e Weber e Morris.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

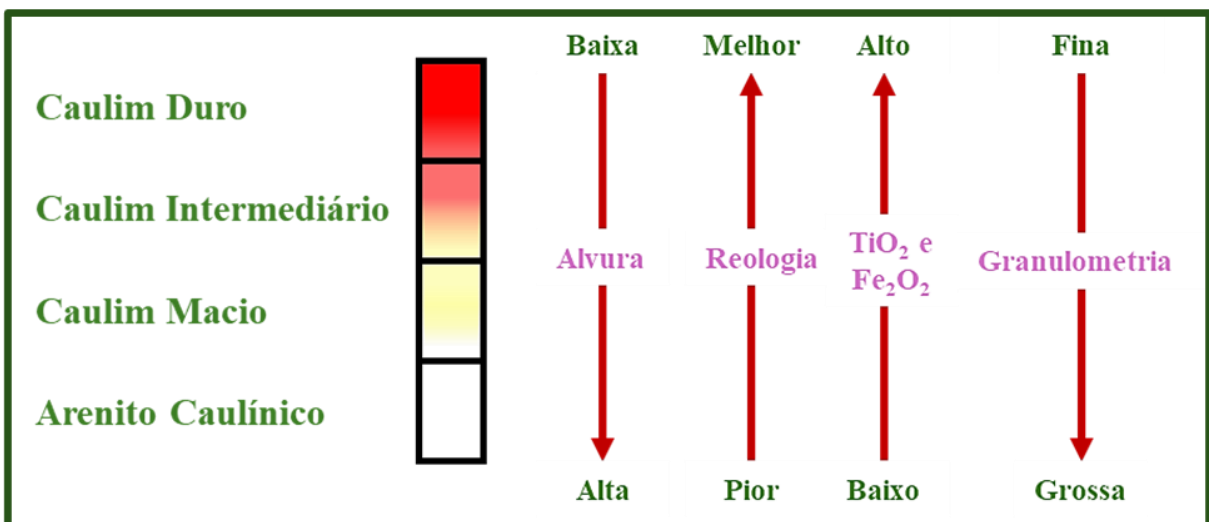
Nesse tópico será realizada uma revisão bibliográfica a respeito do caulim e suas propriedades e aplicações, além de uma revisão sobre as zeólitas (com enfoque na zeólita do tipo 4A), sobre o processo de adsorção e sobre o elemento cobre.

2.1 Caulim

O caulim trata-se de uma rocha composta essencialmente pelo mineral denominado caulinita, possuindo diversas aplicabilidades no ramo industrial, principalmente na indústria de papel, por conta da baixa granulometria além de sua elevada alvura, para mais, existem aplicações nas indústrias de cerâmica, impermeabilizantes e tintas (Campo *et al.*, 2018; ANM, 2023).

Esse minério pode ter sua qualidade afetada pela presença de outros minerais como quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, ilita, moscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita em sua composição, prejudicando alguma de suas características intrínsecas como a alvura, a viscosidade e a abrasividade (Luz *et al.*, 2008). A Figura 1 denota os tipos de caulim e suas propriedades.

Figura 1 - Diferentes grupos de caulins nos principais depósitos do Brasil.



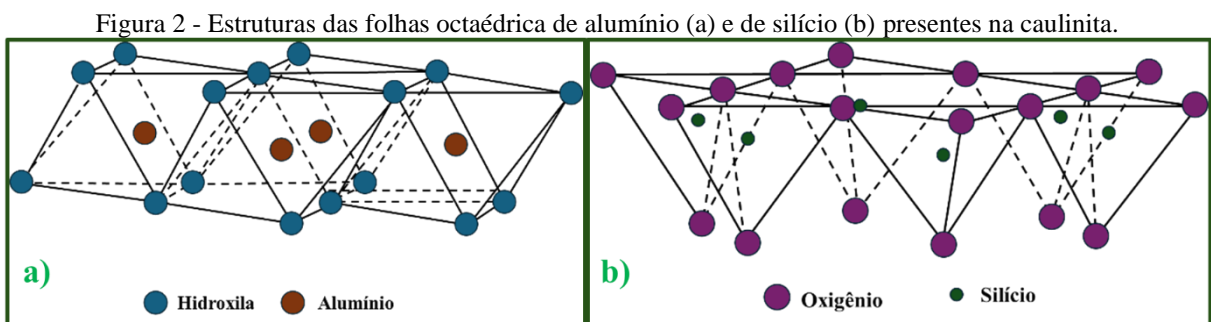
Fonte: Adaptado de Criscuolo (2008).

No caulim encontrado no Brasil, o quartzo ocorre em granulometria fina, semelhante a caulinita, tornando-se um produto abrasivo de difícil remoção, conforme descrito por Luz *et al.*

(2009). Os depósitos primários de caulim no Brasil resultam da alteração intemperística de rochas cristalinas, enquanto os depósitos secundários resultam do processo de sedimentação dos depósitos primários (Luz; Damasceno, 1993).

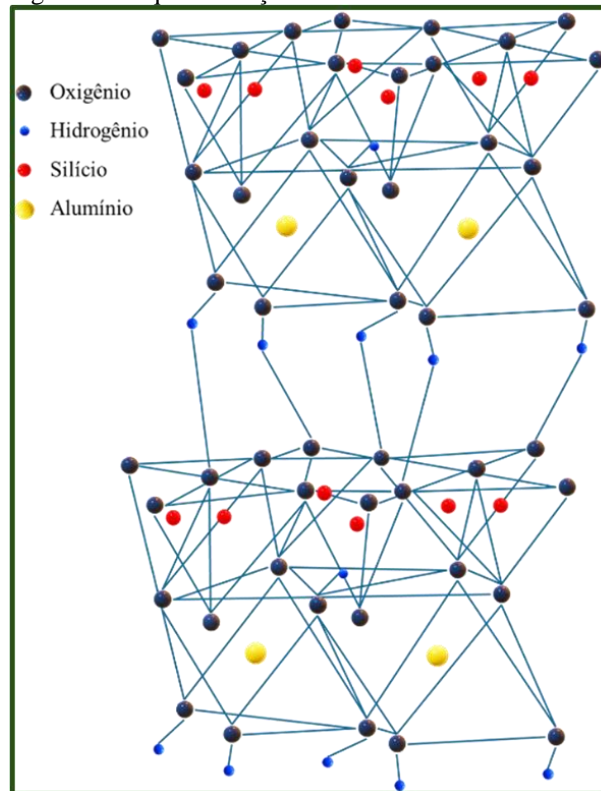
A caulinita possui uma estrutura lamelar do tipo 1:1, composta por folhas tetraédricas e octaédricas. As folhas tetraédricas são formadas por átomos de silício coordenados com oxigênio em um arranjo hexagonal ao longo dos eixos cristalográficos “a” e “b”, enquanto as folhas octaédricas são compostas por átomos de alumínio coordenados octaédricamente com oxigênio e grupos hidroxila. A conexão entre essas folhas ocorre por pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila das camadas octaédricas e os oxigênios estruturais das camadas tetraédricas (Richard; Rendtorff, 2019; Santos Filho, 2010).

A Figura 2 apresenta separadamente as folhas tetraédricas de silício e octaédricas de alumínio, destacando sua organização estrutural individual. Já a Figura 3 apresenta a estrutura da caulinita, evidenciando a disposição intercalada das camadas e a presença dos grupos hidroxila entre elas.



Fonte: Adaptado de Murray (2006).

Figura 3 - Esquemática da estrutura de uma caulinita.



Fonte: Adaptado de Cheng *et al.* (2012).

2.1.1 Beneficiamento do caulim

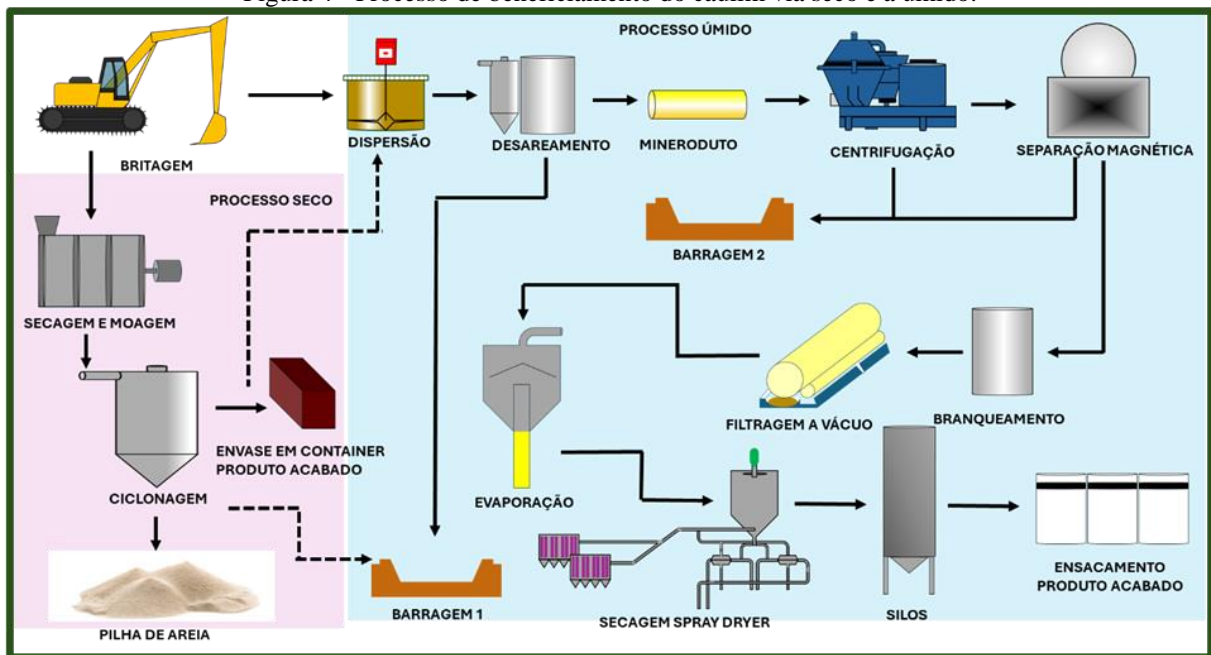
A produção total desse minério no Brasil em 2023 chegou a cerca de R\$ 0,85 bilhões, sendo a renda do produto beneficiado de R\$ 811,40 milhões. O estado do Pará se destaca como o principal produtor desse bem de consumo no período, com a marca de 602.980,43 toneladas de caulim beneficiado, em comparação com as mais de 800 mil toneladas produzidas no país, gerando uma renda total no estado de aproximadamente R\$ 480 milhões (ANM, 2025).

O processo de beneficiamento do caulim existe de dois modos, o primeiro é denominado a seco, sendo utilizado quando este já possui alvura, distribuição granulométrica adequadas e baixo teor de quartzo. No processo, o caulim bruto é fragmentado, seco em secadores rotativos e pulverizado em moinhos de rolos. Em seguida, é classificado por tamanho através da flotação com ar, onde partículas finas são separadas por uma corrente de ar quente. No entanto, é raro encontrar caulim com essas características naturalmente, sendo o beneficiamento a úmido mais comum (Luz *et al.*, 2008; IPAAM, 2018).

A outra forma de beneficiamento desse minério se dá a úmido, o qual passa por alguns processos, por conta da presença de algumas impurezas, as quais comprometem em suas características importantes para o mercado, dessa forma, o caulim passa por etapas de dispersão,

desareamento, fracionamento em hidrociclone ou centrífuga, separação magnética, floculação seletiva, alvejamento químico, filtragem e secagem (IPAAM, 2018). O processo de beneficiamento a úmido e a seco está descrito de forma simplificada no fluxograma presente na Figura 4.

Figura 4 - Processo de beneficiamento do caulim via seco e a úmido.



Fonte: Adaptado de IPAAM (2018).

Para fins de pesquisa, o rejeito de caulim utilizado nesse trabalho, e em geral nas pesquisas, é proveniente da Barragem 2, após as etapas de separação magnética e centrifugação. Esse material é separado por apresentar maior granulometria e teores mais elevados de ferro e titânio.

2.1.2 Aplicações do caulim

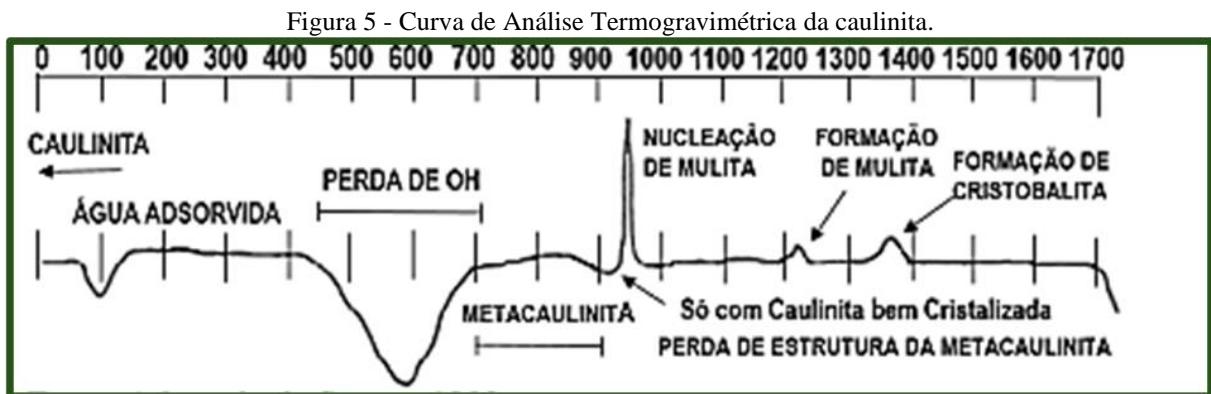
Além das utilizações industriais, essa argila possui algumas áreas de utilidades com enfoque em pesquisas, principalmente em relação a produção de materiais com potencial de descontaminação ambiental, como exemplo da degradação fotocatalítica (Guo; Zhang; Wang., 2014; Guo *et al.*, 2024), onde, ao adicionar esse material o processo de degradação tem um aumento para cerca 98% de descoloração e 66% de mineralização.

Ademais, o caulim se mostrou promissor na produção de materiais com alta capacidade de adsorção de metais pesados (Pinheiro, 2021; Rodrigues, 2019; Netto *et al.*, 2021), chegando em um percentual de remoção de mais de 90% para o íon cobre em batelada, caracterizando o

material como um ótimo adsorvente desses íons. Para mais, a adsorção de corantes orgânicos (Mulushewa; Dinbore; Ayele, 2021; Belachaw; Hinsene, 2022) e gases (Celoria *et al.*, 2024) se mostrou com níveis altos de remoção de adsorvato, com mais de 99%, nesses dois casos, com zeólitas A e X produzidas a partir de caulim, reafirmando a capacidade desse material em gerar bons adsorventes a partir dele.

2.1.3 Metacaulim

O comportamento térmico do caulim pode ser evidenciado por meio de análises térmicas que atestam as transformações deste mineral. A Figura 5 apresenta de forma explícita o comportamento da caulinita quando exposta a mudança de temperaturas.

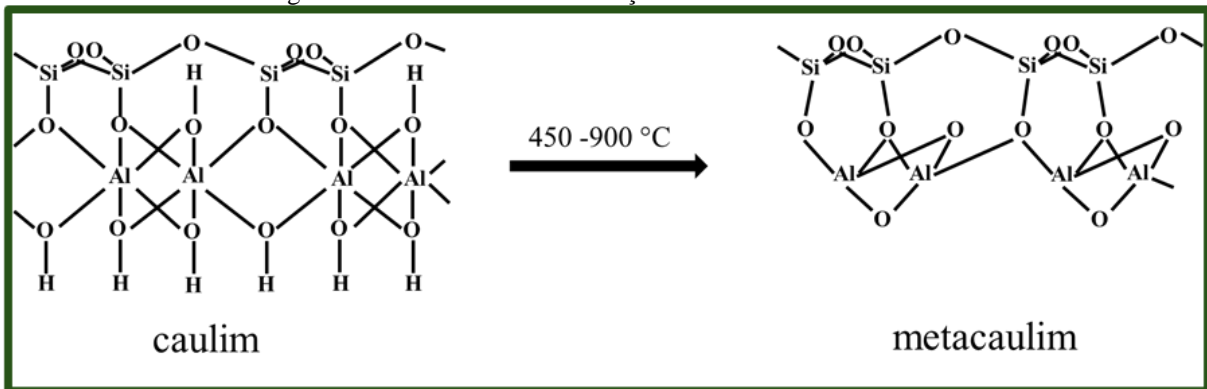


Fonte: Adaptado de Santos (1992).

O processo de calcinação de caulim ocasiona a perda de água pelos cristais de caulinita por conta da desidroxilação da estrutura do caulim, gerando um produto denominado metacaulim ou metacaulinita, as temperaturas para a obtenção desse material estão em cerca de 450 a 900 °C (Janotka *et al.*, 2010; Koneru *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2014).

A calcinação da caulinita resulta em um composto amorfo de sílica e alumina conhecido como metacaulinita, formado em razão da perda de hidroxilas entre aproximadamente 550 °C e 900 °C, de acordo com Matteo (2005). Nesse processo, são observadas transformações térmicas significativas, que envolvem a remoção de água adsorvida em faixas de temperatura mais baixas (por volta de 100 °C), seguida da liberação da água estrutural (hidroxilas) em temperaturas superiores a 500 °C. Em patamares ainda mais elevados, ocorre a fusão parcial do material e a conseqüente formação de novas fases. A Figura 6 mostra de forma molecular a transformação da estrutura do caulim em metacaulim.

Figura 6 - Processo de transformação de caulim em metacaulim.



Fonte: adaptado de Andrade (2009).

Os pesquisadores Brindley e Nakahira (1959), foram os primeiros a demonstrarem o processo de metacaulinização, com análises de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), onde a estrutura apresentou uma perda de água inicial em temperaturas de 200 °C, e o início do processo de desidroxilação em temperaturas de 450 a 600 °C. Essa perda de massa de água teórica é cerca de 13,95%.

2.2 Zeólitas

Segundo a *International Zeolite Association (IZA)*, as zeólitas são materiais cristalinos microporosos, caracterizados por estruturas tridimensionais abertas compostas por tetraedros TO_4 , onde T pode ser Al (alumínio) ou Si (silício), ligados. Cátions que neutralizam a carga da estrutura aniônica estão associados de forma fraca aos oxigênios da estrutura, enquanto o volume dos poros é ocupado por moléculas de água. Os cátions não estruturais são frequentemente trocáveis e as moléculas de água podem ser removidas. A definição clássica foi expandida para incluir átomos T além de Si e Al, assim como espécies orgânicas (catiônicas ou neutras) nos poros.

Breck (1974) define zeólitas como minerais aluminosilicatos cristalinos que possuem uma estrutura tridimensional composta por tetraedros de alumínio (AlO_4) e silício (SiO_4) interligados por átomos de oxigênio. Essa estrutura forma uma rede de cavidades e canais uniformes, que podem abrigar íons e moléculas de água. As zeólitas são caracterizadas por sua capacidade de realizar trocas iônicas reversíveis, adsorção seletiva, as quais são caracterizadas por adsorver partículas de tamanhos específicos (dos Santos *et al.*, 2022) e função catalítica (Son *et al.*, 2023). A Tabela 1 apresenta algumas estruturas de zeólitas, como o cátion de compensação, razão Si/Al e tamanho de poros.

Tabela 1 - Características de alguns tipos de zeólitas.

Zeólita	Cátion	Tamanho dos poros (Å)	Razão Si/Al
3A	K ⁺	3,0	1,0
4A	Na ⁺	3,8	1,0
5A	Ca ²⁺ /Mg ²⁺	4,3	1,0
10X	Ca ²⁺	7,8	1,2
13X	Na ⁺	8,0	1,2
Y	K ⁺	8,0	2,4
Modernita	Na ⁺	7,0	5,0
ZSM-5	Na ⁺	6,0	31,0
Silicato	-	6,0	∞

Fonte: Adaptado de Bakhtyari; Mofarahi; Lee (2020).

A depender do tamanho do poro e de cada característica do tipo de zeólita uma aplicação diferente é obtida para cada zeólita. A Tabela 2 apresenta as moléculas adsorvidas por cada tipo de zeólita.

Tabela 2 - Tipos de moléculas adsorvidas por cada zeólita específica.

Zeólita	Tipos de molécula adsorvida	Referências
3A	HF / H ₂ / Pb ²⁺	(Duan; Huang; Tao, 2022 / Yang <i>et al.</i> , 2023 / Rondón <i>et al.</i> , 2013)
4A	Fe ²⁺ ; Cu ²⁺ ; Zn ²⁺ / CO ₂	(Bensafi; Amokrane; Nibou, 2025/ Wang <i>et al.</i> , 2019b)
5A	CO ₂ ; N ₂ / As ⁵⁺ / Alcanos lineares	(Liu <i>et al.</i> , 2011 / Yang <i>et al.</i> , 2022 / Miano, 1996)
10X	CH ₄ ; C ₂ H ₆ ; C ₂ H ₄	(Salmasi <i>et al.</i> , 2011)
13X	CO ₂ / CH ₄ ; N ₂	(Lee, <i>et al.</i> , 2002 / Cavenati; Grande; Rodrigues, 2004)
Y	CO ₂ / Tolueno	(Walton; Abney; LeVan, 2006; Hessou <i>et al.</i> , 2021)
Modernita	Pb ²⁺ ; Cd ²⁺ ; Cu ²⁺ ; Zn ²⁺ ; Mn ²⁺	(Wang, <i>et al.</i> , 2019c)
ZSM-5	CO ₂	(Liu, <i>et al.</i> , 2017)

Fonte: Autor (2025).

2.2.1 Estrutura das zeólitas

As características estruturais das zeólitas estão divididas em cerca de 176 redes de estruturas, sendo inerente a este tipo de material sólido a constituição bem definida, com uma área superficial significativa, possibilitando aplicações em processos de separação, como a sorção seletiva de alguns íons de metais pesados, funcionando como peneiras moleculares e em trocas iônicas. As estruturas das zeólitas possuem estruturas geralmente esféricas, conectadas por canais, esses possuem átomos de T (Si ou Al) cercando a abertura desses canais e formando anéis de n membros, determinando o tamanho do diâmetro deles (Kianfar; Mahler, 2020). A Tabela 3 aponta o tamanho do diâmetro dos poros de algumas zeólitas características.

Tabela 3 - Tamanhos dos poros de zeólitas baseado na quantidade de membros que ela possui.

Tamanho dos poros	Quantidade de membros
$d > 7\text{Å}$	12 membros
$5\text{Å} < d < 6\text{Å}$	10 membros
$2.8\text{Å} < d < 4\text{Å}$	6 ou 8 memebros

Fonte: Adaptado de Kianfar e Mahler (2020).

2.2.2 Zeólita tipo A

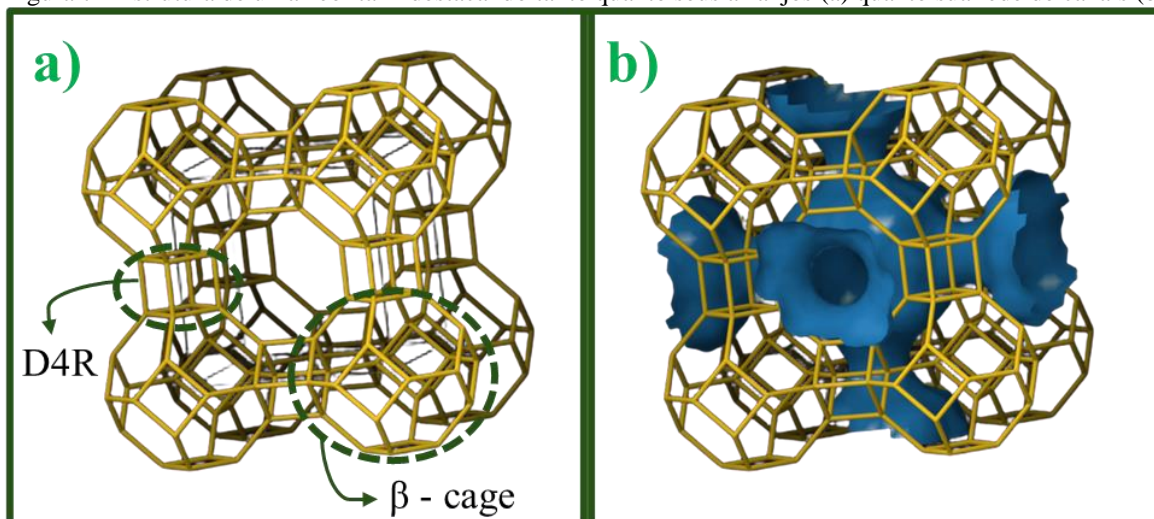
Segundo a IZA, zeólitas do tipo A são definidas como aluminossilicatos hidratados, com sua estrutura cristalina específica, possuindo uma morfologia cúbica e canais bem definidos em sua composição, com um diâmetro de cerca de 4Å (angstroms), tornando-a ideal para aplicações em diversas áreas. Estas são eficazes na remoção de metais pesados, como o níquel (Ni^{2+}), de águas residuais, com uma eficiência de remoção de até 94% (He *et al.*, 2020).

A zeólita A possui uma proporção Si/Al de 1:1, a mesma característica observada no caulim e no metacaulim. Sua fórmula química pode ser representada como $[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$. Comercialmente, é conhecida como zeólita 4A, devido ao sódio ser o cátion de compensação, resultando em um diâmetro efetivo de poro de aproximadamente $4,2\text{Å}$ (Rabo, 1974). A zeólita A passou de fato a atuar no mercado global a partir do ano de 1974, quando a empresa alemã *Henkel* utilizou esse composto sólido em materiais de limpeza, como abrandador de detergentes (Bessa, 2016).

Em geral, a estrutura de uma zeólita é representada por conjuntos de poliedros. Para a zeólita A, dois tipos de poliedros são utilizados para sua representação: arranjo cúbico simples (D4R) composto por oito tetraedros, onde cada tetraedro tem um átomo de silício ou de

alumínio no centro, representado como um vértice do cubo; octaedro truncado (cavidade β ou unidade sodalita), composto por vinte e quatro tetraedros, formando uma cavidade complexa. Esses poliedros interconectados criam a estrutura tridimensional característica das zeólitas, proporcionando suas propriedades únicas de adsorção e troca iônica (Breck, 1974). A Figura 7 apresenta a estrutura de formação da zeólita A, e suas redes de canais.

Figura 7 - Estrutura de uma zeólita A destacando tanto quanto seus arranjos (a) quanto sua rede de canais (b).

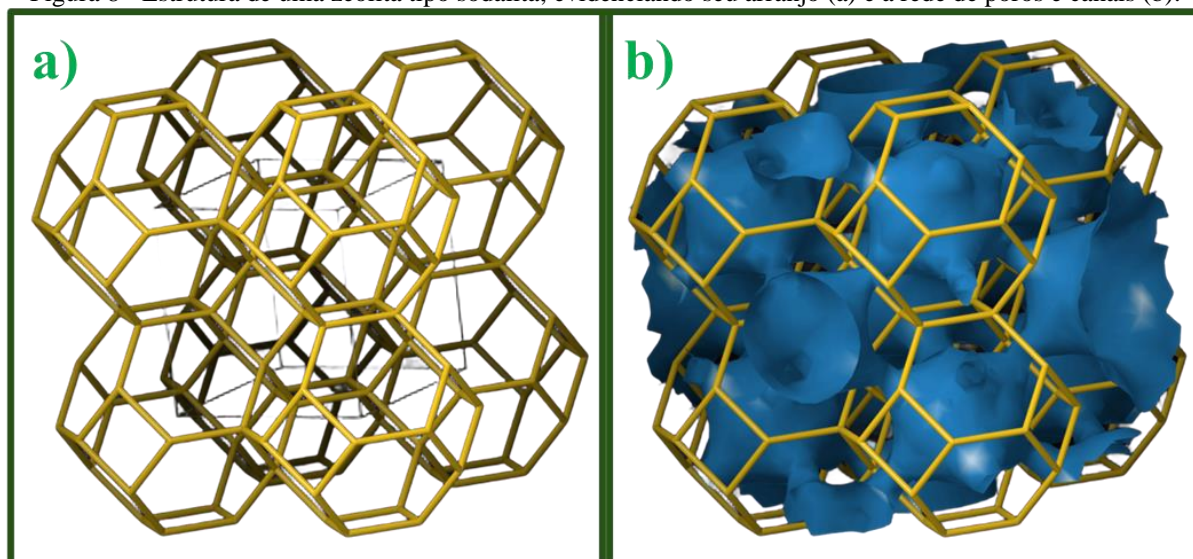


Fonte: *International Zeolite Association* (2025): https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework_3d.php?ID=138.

2.2.3 Zeólita tipo sodalita

Breck (1974) define as zeólitas do tipo sodalita como uma família de zeólitas caracterizadas por uma estrutura cristalina, que consiste em uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados por átomos de oxigênio. Essa estrutura forma cavidades grandes e esféricas, conectadas por pequenas janelas ou aberturas de 6 membros de anéis de oxigênio. A sodalita tem uma fórmula química geral ($\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$) e é conhecida por sua estrutura em gaiola beta, ou estrutura beta-cage, que é uma característica distintiva desta família de zeólitas. As cavidades grandes permitem a adsorção de moléculas relativamente grandes, entretanto as janelas menores limitam o acesso a essas cavidades. A Figura 8 mostra a zeólita sodalita tanto quanto a seu arranjo, quanto aos seus poros e canais.

Figura 8 - Estrutura de uma zeólita tipo sodalita, evidenciando seu arranjo (a) e a rede de poros e canais (b).



Fonte: *International Zeolite Association* (2025); https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework_3d.php?ID=221

2.2.4 Síntese de zeólita A

Argilominerais aluminossilicatos, em geral, demonstram reatividade química mínima, tendo sua composição complexa de minerais dentro da argila, com diversos componentes não reativos que contribuem para um baixo rendimento na produção de material zeolítico. Dessa maneira, esses compostos precisam de algum tipo de ativação para o processo de síntese de zeólitas, dentre esses métodos se destacam a ativação térmica, por fusão alcalina e lixiviação ácida (Feng *et al.*, 2023).

Diversos estudos são denotados na síntese de zeólita tipo A a partir de caulim ativado termicamente com adição de solução cáustica com aquecimento, seja por sistemas estáticos ou dinâmicos, com variação de temperatura, tempo de síntese e agitação (Vergere *et al.*, 2020; Rodrigues, 2019; Pinheiro, 2021; Wang; Sun, 2020; Schwanke *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2019a).

No trabalho de Santos (2011) foi observado uma comparação entre dois tipos de síntese, estática e dinâmica, notou-se que a zeólita sintetizada em meio estático tem um tempo maior necessário para a formação dos cristais de zeólita em geral, o material de partida fonte de silício e alumínio é exposto a uma temperatura relativamente alta, colocado em um reator para reagir com uma solução cáustica, com o passar do tempo a zeólita é formada nesse sistema. O dinâmico por sua vez, precisa tanto de uma fonte de agitação quanto de calor, com uma redução significativa no tempo necessário para a formação dos cristais.

2.2.5 Estabilidade térmica de zeólita

As zeólitas observadas na literatura apresenta um padrão de alta estabilidade quando expostas a aumentos de temperatura, podendo ser observada em diversos trabalhos. Kukobat *et al.* (2022) observaram, por meio de análises térmicas e de Difração de Raios X, que a zeólita do tipo clinoptilolita apresenta uma manutenção dessa fase mineralógica até a temperatura de 600 °C, atestando a elevada estabilidade a variações de temperatura.

No trabalho de Palenta *et al.* (2015) a zeólita do tipo faujasita é exposta a variações de temperatura analisadas por Difração de Raios X (DRX), onde o mineral é mantido como fase dominante até a temperatura de 770 °C, quando a temperatura chega em 790 °C é observada a amorfização desse material, sem o registro de picos cristalinos. Em 800 °C a fase carnegieíta foi observada como transição, aumentando na temperatura de 850 °C, a partir da temperatura de 880 °C a fase observada foi a nefelina.

A observação das mudanças cristalográficas da zeólita NaX foram observadas no trabalho de Belkhiri *et al.* (2012), no qual é denotada a manutenção desse cristal em temperaturas de até 800 °C, embora, nessa temperatura, os picos têm a sua intensidade reduzida, indicando um colapso parcial devido à perda de água. Nesse trabalho é observado que nas temperaturas de 1000 °C e 1100 °C, os padrões de DRX revelam a transformação da NaX nas fases de carnegieíta e nefelina. Adicionalmente é notado em uma zeólita similar, a CsNaX, proveniente de uma troca iônica, que a troca por Cs reduz significativamente os picos de DRX, levando a uma estrutura completamente amorfa aos 800 °C; entretanto, aos 1000 °C e 1100 °C ocorre a recristalização, formando Cs-aluminato, juntamente com carnegieíta e nefelina.

2.2.6 Estabilidade térmica de zeólitas do tipo A

As zeólitas do tipo A, em geral, apresentam elevada estabilidade térmica, de modo que sua estrutura cristalina tende a não sofrer alterações significativas em faixas moderadas de temperatura. Entretanto, pesquisas específicas, como as conduzidas por Maia.; Angélica; Neves (2008) e Król; Jelén (2021), demonstram que a zeólita A pode se transformar em outras fases cristalinas quando submetida a condições de aquecimento mais drásticas, próximas ou superiores a 800 °C. A partir de análises de caracterização, esses autores evidenciaram a ocorrência de rearranjos estruturais que modificam as propriedades originais do material, indicando um comportamento termoestável dependente da intensidade do tratamento térmico.

Ademais, no trabalho de Ohgushi; Ishimaru; Komarneni (2001), foi observado tanto por DRX, quanto por análises térmicas (Termogravimétrica/Termogravimétrica Diferencial/Calorimetria Diferencial de Varredura) que o aquecimento de zeólitas do tipo 4A geraram a formação da fase nefelina para temperaturas acima de 1000 °C. Neste caso o aquecimento se deu por microondas, formando como fase intermediária entre zeólita A e nefelina a carnegeíta.

O tratamento térmico convencional (aquecimento) observado por Pilter *et al.* (2000) constatou a formação de nefelina na temperatura de 800 °C, tendo em temperaturas superiores a formação de nefelina. Além do aquecimento convencional, a zeólita também teve um tratamento por microondas, observando a fase carnegeita formada a partir da desidratação devido à transmissão de energia das ondas do tipo microondas.

Adicionalmente, dados obtidos em análises térmicas (TG, DTG, DSC, ATD) apresentados em estudos de Xiao *et al.* (2015), Moraes (2014) e Maia *et al.* (2007) corroboram a capacidade de estabilidade térmica da zeólita A em diferentes intervalos de temperatura. Todavia, esses trabalhos também apontam que, ao ultrapassar certos limiares de aquecimento, podem ocorrer mudanças estruturais significativas.

3.3 Adsorção

É caracterizado como o processo de transferência de massa onde um substrato, denominado de adsorvato ou adsorbato, entra em contato com um outro material, denominado de adsorvente, o qual possui a capacidade de reter essa molécula, retirando-a da solução em que ela se encontrava (Nascimento *et al.*, 2020). Existem diferentes sistemas de adsorção: líquido-gás ou líquido-líquido. Quando um material líquido age como adsorvente, a camada interfacial é denominada filme, micela ou emulsão. O outro sistema envolve sólido-líquido ou sólido-gás, onde o adsorvente é um material sólido, sendo assim, o modelo de camada interfacial é o mecanismo aprovado para o processo de adsorção (Alaqarbeh *et al.*, 2021; Saleh, 2022; Rouquerol *et al.*, 2013).

Existem dois processos básicos de adsorção, o primeiro é a fisissorção, também conhecida como adsorção física, na qual a ligação entre o substrato e o adsorvente é mediada por forças de Van der Waals, que são fracas e não provocam alterações na estrutura química de ambos. Enquanto a quimissorção, também conhecida como adsorção química, a formação de ligação entre o substrato e o adsorvente ocorre através do rearranjo da densidade eletrônica entre ambos, resultando em uma ligação iônica ou covalente. Ambos os modelos explicam o

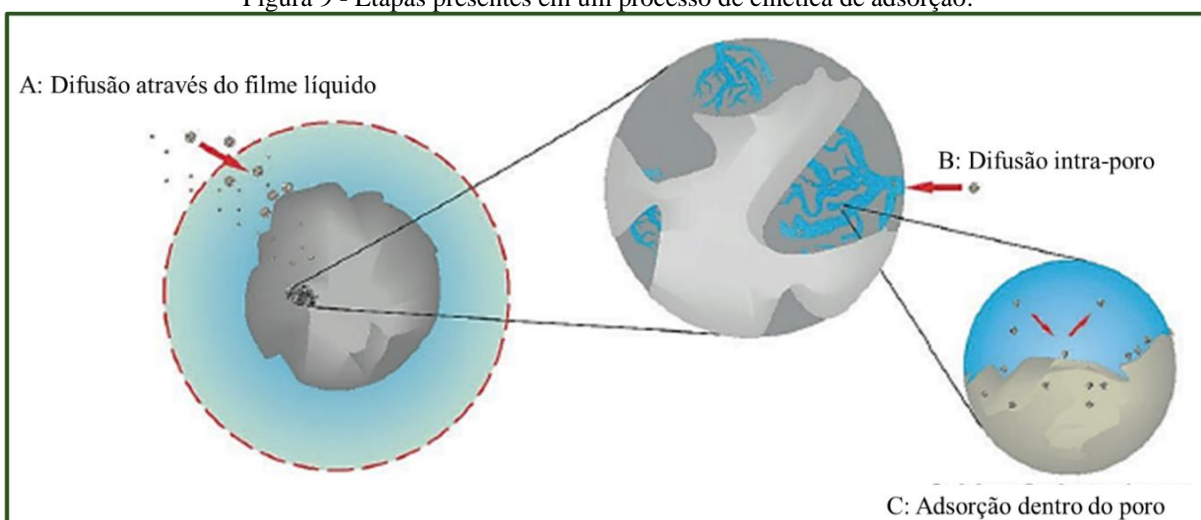
mecanismo de adsorção; com base em resultados experimentais, critérios físicos apropriados determinam o modelo de adsorção mais adequado para um sistema. Esses critérios incluem estudos termodinâmicos de isotermas de adsorção, bem como estudos cinéticos de adsorção de equilíbrio (Alaqarbeh *et al.*, 2021; Saleh, 2022; Rouquerol *et al.*, 2013).

3.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é definida como a taxa de remoção do adsorvato da fase fluida ao longo do tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes presentes em uma massa fluida externa para o interior das partículas do adsorvente. Em seguida, esses componentes devem migrar por meio dos macroporos em direção às regiões mais profundas da partícula (Bolis, 2013; Sarma *et al.*, 2019; dos Santos Lins *et al.*, 2019; Ho *et al.*, 1998).

A cinética de adsorção envolve três etapas distintas: transferência de massa externa, difusão nos poros e difusão na superfície. Na transferência de massa externa, moléculas da fase fluida são transferidas para a superfície externa da partícula adsorvente através de uma camada de fluido que a envolve. A difusão nos poros ocorre quando moléculas no fluido se difundem para o interior dos poros do adsorvente. Por fim, a difusão na superfície refere-se à difusão das moléculas completamente adsorvidas ao longo da superfície do poro. Essas etapas são fundamentais para entender o processo de adsorção em diferentes sistemas adsorvente-adsorvato (Nascimento *et al.*, 2020). A Figura 9 ilustra essas três fases da cinética de adsorção.

Figura 9 - Etapas presentes em um processo de cinética de adsorção.



Fonte: Nascimento *et al.* (2020).

3.3.2 Modelos cinéticos

Existem diversos modelos cinéticos utilizados para analisar o processo de adsorção, eles são utilizados para entender qual mecanismo de transferência de massa controlam o processo de adsorção (Orsi *et al.*, 2022), sendo os mais comuns os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. No entanto, se o mecanismo de adsorção “não se adequar”, ou seja, os valores dos parâmetros estatísticos não forem agradáveis a esses modelos, é necessário recorrer aos modelos de difusão intrapartícula de Weber e Morris e o modelo de Elovich (Weber; Morris, 1963; Rocha *et al.*, 2012; dos Santos Lins *et al.*, 2019; Nascimento *et al.*, 2020).

3.3.2.1 Pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi desenvolvido por Lagergren com o intuito de avaliar o processo adsorativo em sistemas sólido-líquido (Barbosa; Araujo. Rodrigues., 2022; Lagergren, 1898). Essa equação considera que a força motriz para o processo de transferência de massa é proporcional a diferença entre a quantidade adsorvida (q_t) e a capacidade de adsorção máxima (q_e), ou seja, a quantidade adsorvida do sistema quando o equilíbrio é atingido (Miglioranza, 2023).

Segundo Alaqrbeh *et al.* (2021) se a constante de taxa de adsorção é considerada como sendo cinética de reação de primeira ordem, a equação diferencial encontrada é expressa na Equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde k_1 é a constante de taxa de adsorção para a adsorção de primeira ordem (1/min), q_t (mg/g) é a quantidade de substrato adsorvido no tempo t (min), e q_e é a quantidade de substrato adsorvido na saturação (mg/g). Integrando e colocando as condições de contorno para $t = 0$ e $t = t$; $q_t = 0$ e $q_t = q_e$ e rearranjando denota-se a Equação 2:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2)$$

3.3.2.2 Pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de Pseudo-Segunda ordem propõe que a adsorção química controla a velocidade do processo de adsorção, ou seja, o adsorvato e o adsorvente estão ligados quimicamente, envolvendo o processo de compartilhamento e transferência de elétrons (Zhang *et al.*, 2021). Se o processo de adsorção segue a cinética de reação pseudo-segunda ordem, ele é descrito pela seguinte equação matemática representada pela Equação 3 (Alaqarbeh *et al.*, 2021).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Onde k_2 é a constante de taxa de adsorção para a adsorção de segunda ordem (g/mg min) integrando e aplicando as condições de contorno para $t = 0$ e $t = t$; $q_t = 0$ e $q_t = q_e$ e rearranjando a equação obtém-se a Equação 4:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{(k_2 q_e t) + 1} \quad (4)$$

3.3.2.3 Elovich

Além destes, o modelo de Elovich tem suas suposições na tese de que a superfície analisada é heterogênea, além de que as ligações químicas entre a molécula adsorvida e o adsorvente regem o processo (Aharoni; Ungari, 1976). O modelo de Elovich, tem a sua equação não linear representada pela Equação 5 (Nascimento *et al.*, 2020; Roginsky; Zeldovich, 1934).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)} \quad (5)$$

Resolvendo essa equação diferencial chega-se na Equação 6:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (6)$$

Onde α (mg/g min) é a taxa de adsorção no início do processo e β (mg/g) se refere a constante de dessorção.

3.3.2.4 Weber e Morris

O modelo de Weber e Morris, se aplica quando a difusão intrapartícula é o ator determinante na velocidade, apresenta uma relação de quantidade adsorvida com o tempo sendo variado por uma raiz quadrada (Weber; Morris, 1963). Esse modelo de transporte de massa possui 4 passos mecanísticos. O primeiro é a difusão do soluto no filme que envolve a partícula sólida, seguido da difusão do filme para a parte superficial da partícula (difusão externa), posteriormente ocorre a difusão do adsorvato nos poros e por fim acontece a captação do íon metálico (Asuquo; Udegbumam; Etim, 2017). A relação matemática que representa o modelo é mostrada na Equação 7.

$$q_t = K_D t^{0,5} + C \quad (7)$$

Em que K_D é o coeficiente de difusão intrapartícula e C é a constante relacionada com a resistência à difusão.

3.4 Cobre

O cobre ($Z = 29$) é o último metal de transição da primeira série do bloco d, localizado no grupo 11, conhecido como o grupo dos metais de cunhagem (Cu, Ag, Au). Embora sua configuração eletrônica seja $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$, é predominantemente encontrado no estado de oxidação Cu (II), que possui a configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^9$, apresentando um subnível (n-1) d incompleto, o que o classifica como um elemento de transição segundo a definição da IUPAC. O cobre é um dos elementos conhecidos e utilizados pela civilização há mais de seis mil anos, especialmente em sua forma metálica e como componente de ligas especiais. Por características intrínsecas a ele, se tornando um elemento significativo, em aplicações químicas. Primeiramente, os sais de cobre possuem baixa toxicidade e são relativamente baratos, o que facilita seu acesso e uso (Silva *et al.*, 2019).

O cobre é naturalmente encontrado na forma de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos e pode estar presente na atmosfera devido à dispersão pelo vento e erupções vulcânicas. Não se degrada no ambiente, sendo suas principais fontes antropogênicas a mineração, fundição,

queima de carvão e incineração de resíduos. Também é utilizado em pinturas e na agricultura, e pode ser excretado por animais e liberado em esgotos. Encontrado em animais, plantas, alimentos e bebidas, no ar, o cobre aparece como óxidos, sulfatos e carbonatos, com partículas que podem se depositar ou ser carregadas pela chuva. Na água, é encontrado como Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{HCO}_3)$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$, principalmente na forma complexada. A concentração na água potável varia de 0,005 a mais de 30 mg/L, influenciada por pH, dureza e corrosão de tubulações, com níveis acima de 1 mg/L causando manchas em louças e acima de 2,5 mg/L conferindo gosto amargo (CETESB, 2022).

O minério de cobre é amplamente explorado em todo o mundo devido às suas propriedades metálicas, como alta durabilidade, ductilidade, maleabilidade, resistência à corrosão e estabilidade em altas temperaturas, além de ser um recurso escasso na geologia global. Essas características tornam o minério de cobre extremamente viável para uso em ligas metálicas, geração e transmissão de energia, sistemas de fiação e praticamente todos os equipamentos eletrônicos (Costa *et al.*, 2023).

Na legislação brasileira, especificamente a Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, é delimitado uma quantidade máxima de concentração de cobre dissolvida em efluentes líquido, que podem ser descartados por uma fonte poluidora. A lei determina apenas 1,0 mg/L de cobre dissolvido pode ser encontrado nos efluentes despejados diretamente em corpos receptores.

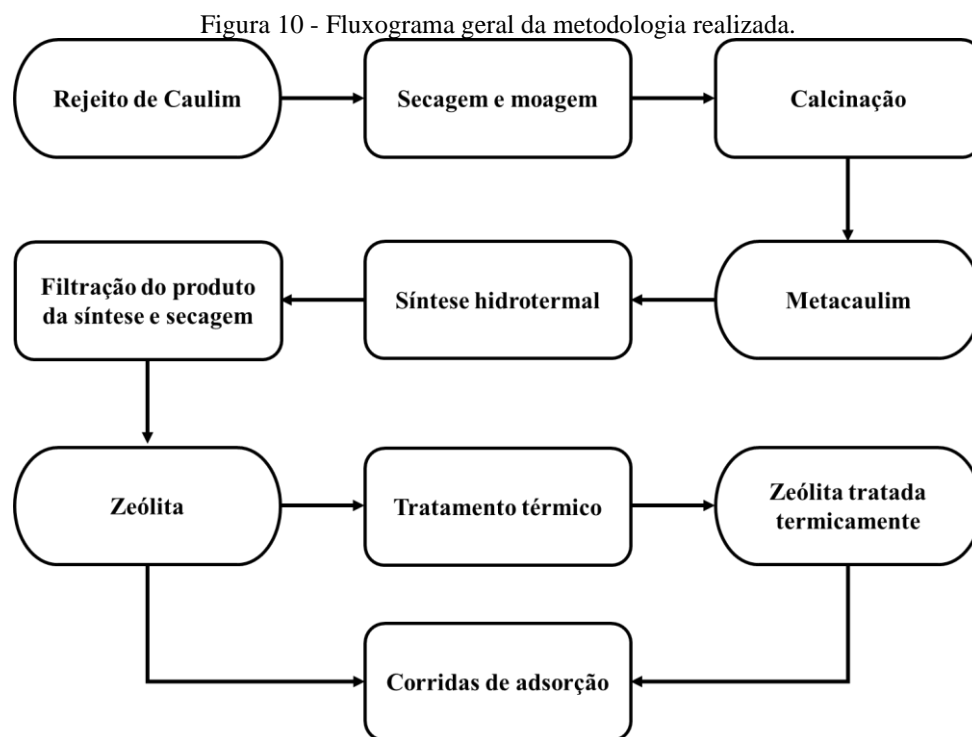
O acúmulo excessivo de cobre em solos agrícolas prejudica significativamente o crescimento e o rendimento das culturas alimentares essenciais, evidenciando a necessidade de desenvolver variedades tolerantes a esse metal para sistemas agrícolas sustentáveis (Adress *et al.*, 2015). Ademais, no corpo humano esse acúmulo compromete enzimas metabólicas específicas nas mitocôndrias, desencadeando um mecanismo singular de morte celular. Esse fenômeno pode explicar distúrbios genéticos associados à sobrecarga de cobre e abrir novas perspectivas terapêuticas para o tratamento do câncer, podendo ocasionar problemas tanto neurológicos como renais (Kahlson; Dixon, 2022; Sailer *et al.*, 2024).

3 METODOLOGIA

3.1 Fluxograma

O material de partida utilizado no trabalho foi previamente seco em e desagregado em um moinho de bolas, como forma de pré-tratamento dele, após esse processo ele foi levado a uma mufla para o processo de calcinação. Após a calcinação o metacaulim produzido foi adicionado a um reator para uma síntese hidrotérmica e formação de zeólitas 4A, com pH elevado sendo necessário submetê-la a uma filtração.

O filtrado foi secado em estufa por 24 horas e realizado nele o tratamento térmico, caracterizando em todas essas etapas. Por fim, a zeólita com e sem tratamento térmico foram utilizadas nos ensaios de adsorção. A metodologia realizada no presente trabalho foi resumidamente descrita no fluxograma presente na Figura 10:

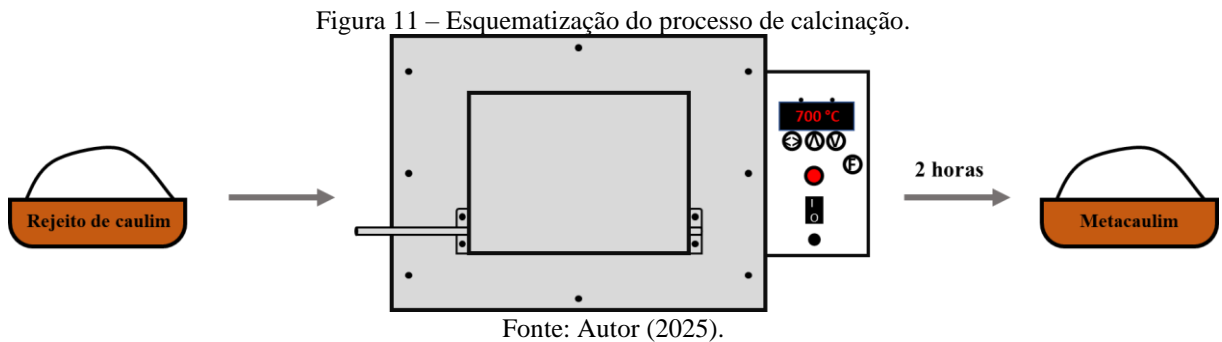


Fonte: Autor (2025).

3.2 Preparação do material de partida e calcinação

O rejeito de caulim, utilizado como material de partida para a produção da zeólita, foi proveniente da região de Barcarena – PA, fornecido pela empresa Imerys, ele foi submetido a um processo de secagem a 100 °C em estufa por 24 horas e, posteriormente desagregado a fim

de diminuir sua granulometria para o aumento da superfície de contato do material, facilitando os processos posteriores. Após essa operação o rejeito foi transferido para um recipiente de cerâmica e levado a um forno tipo mufla marca Jung e modelo LF0610 onde o resíduo desagregado foi exposto a uma temperatura de 700 °C por 2 h, para a obtenção do metacaulim. A Figura 11 apresenta o processo de calcinação descrito.

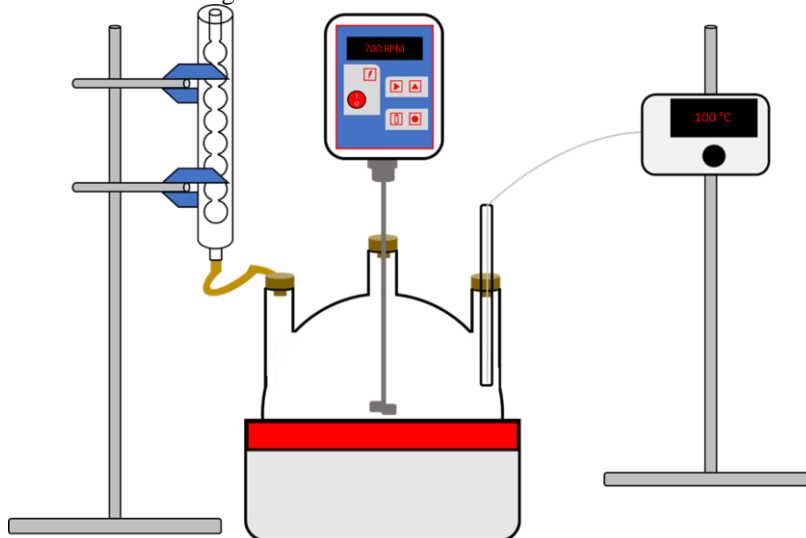


O objetivo do tratamento térmico foi promover o processo de desidroxilação, onde os cristais de caulinita perdem a hidroxila formando o metacaulim. O caulim calcinado colabora com o processo de síntese, já que esse material apresenta uma maior reatividade quando posto em reação e promover o processo de formação de zeólitas (Shafiq *et al.*, 2015).

3.3 Síntese do material zeolítico

Após a calcinação o material foi levado ao sistema exemplificado na Figura 12 composto por um balão de fundo redondo de 3 bocas com 2 litros de capacidade, acoplado a um condensador, uma manta aquecedora, um agitador e um termopar. Nesse sistema foi realizada uma síntese hidrotermal, utilizando metacaulim e uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) P.A. 5 molar produzindo o material zeolítico usado neste trabalho, tendo uma relação Al/Na de 0,57, conforme a metodologia de Rodrigues (2019).

Figura 12 - Sistema utilizado na síntese.



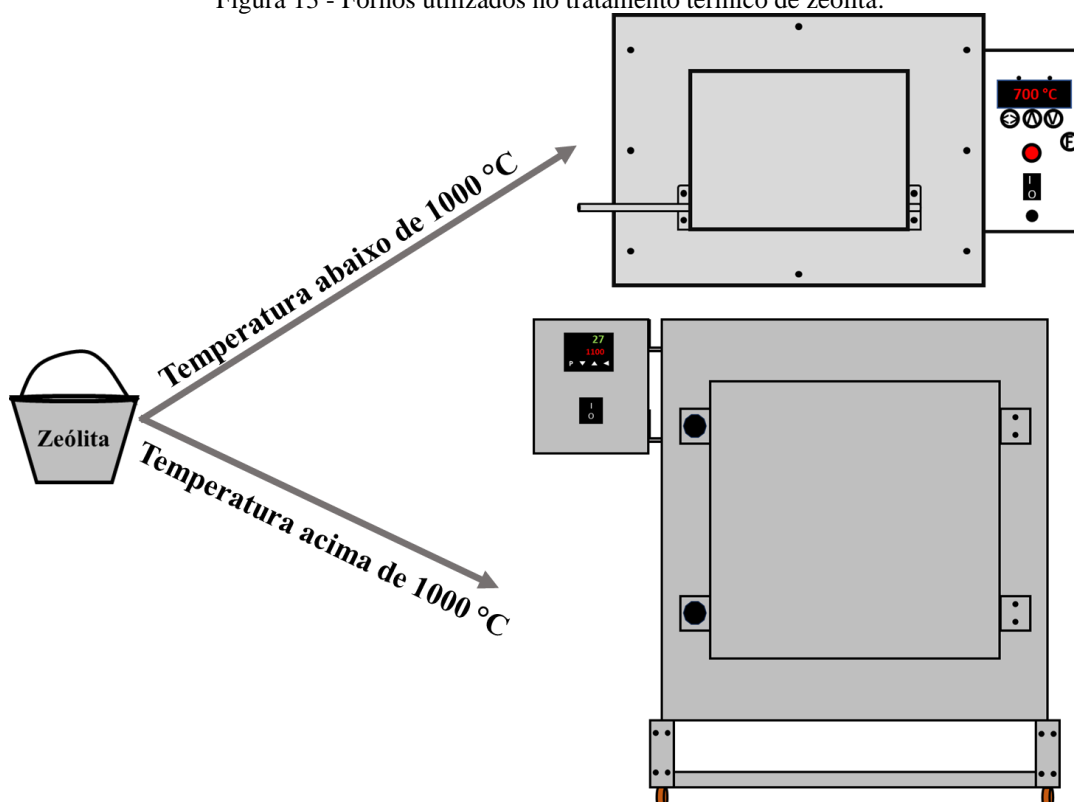
Fonte: Autor (2025).

Os materiais foram levados ao sistema por 30 minutos a uma agitação constante de 700 RPM e 100 °C, no final desse processo a zeólita produzida apresentou um alto teor alcalino sendo necessário um processo de filtração a vácuo com o intuito de diminuir o pH, até o ponto de neutralidade do material ($\text{pH} = 7$). Após o processo de filtragem, o produto da síntese foi submetido a uma secagem em estufa a 100 °C por 24 horas, para dar início ao tratamento térmico desse material para a secagem da água superficial desse material.

3.4 Tratamento térmico da zeólita obtida

Para promover o tratamento térmico do material zeolítico, foram definidas 10 temperaturas (400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C e 1250 °C) para a análise, com base em faixas analisadas na literatura (Maia; Angélica; Neves, 2008). Em temperaturas menores, de até 1000 °C, utilizou-se o forno tipo mufla, já em temperaturas superiores foi utilizado o forno elétrico da marca Jung, modelo JC4212. Ambos os fornos utilizados no tratamento térmico são representados na Figura 13.

Figura 13 - Fornos utilizados no tratamento térmico de zeólita.



Fonte: Autor (2025).

Em todas as faixas de temperatura, foi aplicada uma taxa de aquecimento constante de 5 °C/min. O material zeolítico foi mantido por 2 horas em cada temperatura de tratamento para assegurar a homogeneidade térmica e a completa evolução das transformações estruturais previstas.

3.5 Caracterização dos materiais

3.5.1 Difração de Raios X (DRX)

A determinação da composição mineralógica das amostras de rejeito de caulim, metacaulim, foram realizadas por DRX em um equipamento modelo Miniflex 600, da Rigaku Corporation, com Goniômetro (Theta/Theta), tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1=1,54060\text{\AA}$). A faixa angular de varredura utilizada foi entre 5,00° a 90,00° (2θ); tamanho do passo de 0,0200° (2θ), e tempo/passos de 1 s, fenda divergente de 1° e máscara de 10 mm. Os dados gerados foram analisados de acordo com o banco de dados PDF (*Power Diffraction File*) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

As amostras de zeólita antes e após a calcinação foram submetidas a análise de Difração de Raios X feitas no Difratorômetro de Raios X modelo Empyrean da PANalytical, tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co ($K\alpha_1 = 1,789010 \text{ \AA}$), foco fino longo, filtro $K\beta$ de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo scanning, com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA. Fenda divergente: $1/4^\circ$ e anti-espalhamento: $1/2^\circ$, máscara: 10 mm

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises do material de partida, metacaulim, material sintetizado e zeólitas com tratamento térmico, foram conduzidas no Microscópio eletrônico Tescan Mira3, com canhão de elétrons tipo FEG (field emission gun). Além disso, as amostras foram submetidas à metalização por uma máquina de pulverização catódica com ouro por 3 minutos.

3.5.3 Análises Termogravimétrica (TG) e de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises termogravimétricas de rejeito de caulim e zeólita foram realizadas em um equipamento da marca Hitachi, operando na faixa da temperatura ambiente até 1200°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio.

3.6 Ensaios de adsorção

Para os ensaios de adsorção, foram utilizadas as zeólitas calcinadas em diferentes temperaturas, utilizando uma cinética de adsorção com o objetivo de avaliar o desempenho do material em termos de sua capacidade de adsorção em função do tempo. As zeólitas selecionadas para os ensaios de adsorção compreenderam as zeólitas sem tratamento térmico e aquelas tratadas nas temperaturas de 600°C , 700°C e 800°C , faixas nas quais se observou, em estudos prévios, a predominância de fases cristalinas associadas à zeólita A. Essas amostras foram previamente tratadas a 400°C , visando à completa secagem e, conseqüentemente, liberação dos sítios ativos da zeólita.

3.6.1 Corridas de cinética de adsorção

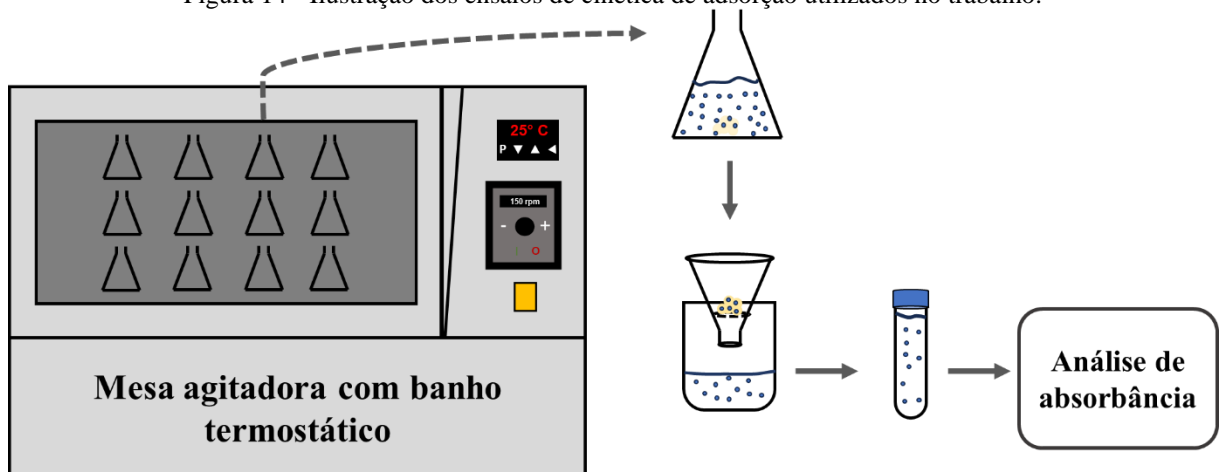
Inicialmente foi preparado 1 litro de uma solução mãe de 2500 ppm de sulfato de cobre (CuSO_4) P.A., a partir dela preparou-se soluções de calibração em concentrações de 100, 250,

500, 800, 1500, 1800, 2000 e 2500 ppm. Todas as soluções feitas foram levadas a um equipamento de espectrofotometria para análise de absorvância de cobre em cada concentração, usando o comprimento de onda de 800 nm.

Para a cinética de adsorção foi utilizada uma massa de zeólita de 0,1 g. Para todas as corridas as quantidades pesadas de zeólita foram colocados em Erlenmeyers com 50 mL de uma solução de sulfato de cobre com concentração de 1500 ppm e levados a uma mesa agitadora com banho termostático.

Nos tempos de 5, 10, 15, 25, 40, 60, 90 e 120 minutos, com uma agitação constante de 150 RPM e temperatura ambiente constante de 27 °C, foi retirado um Erlenmeyer correspondente ao ponto da curva cinética, conforme Rodrigues (2019). O conteúdo de cada frasco foi filtrado, e a absorvância de sua alíquota foi medida em um espectrofotômetro, sob as mesmas condições utilizadas na calibração, conforme ilustrado na Figura 14.

Figura 14 - Ilustração dos ensaios de cinética de adsorção utilizados no trabalho.



Fonte: Autor (2025).

Com a concentração final definida a partir dos valores de absorvância do material filtrado dos Erlenmeyers e dos dados de calibração, foi possível calcular a quantidade de cobre removida (q_t) da amostra por meio da Equação 8:

$$q_t = \frac{(c_i - c_f) v}{m} \quad (8)$$

Onde: c_i é a concentração inicial em ppm, c_f é a concentração no final correspondente a cada tempo em ppm, v é o volume em litros da alíquota de solução de cobre filtrada e m é a massa de zeólita presente em gramas.

Além disso, é possível calcular também a porcentagem de remoção do material em cada tempo, por intermédio da seguinte equação:

$$\% \text{ remoção} = \frac{(c_i - c_f) \times 100}{c_i} \quad (9)$$

Com os dados de q_t e % remoção obtidos foi possível, plotar os gráficos dessas duas grandezas em função da temperatura, além de determinar o ajuste dos modelos cinéticos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem, Elovich e Weber e Morris utilizando a ferramenta Solver do software Excel, realizando um ajuste não linear dos modelos.

Tais modelos foram comparados entre si por meio dos parâmetros estatísticos: coeficiente de determinação (R^2) e o qui-quadrado (χ^2). As equações dos parâmetros R^2 e χ^2 estão dispostas respectivamente pelas equações 10 e 11:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (q_{\text{exp}} - q_{\text{calc}})^2}{\sum (q_{\text{exp}} - \bar{q}_{\text{exp}})^2} \quad (10)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{calc}})^2}{q_{\text{exp}}} \quad (11)$$

Onde q_{exp} é o valor experimental encontrado e o \bar{q}_{exp} é a média dos valores experimentais e q_{calc} é o valor predito pelo modelo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste ponto do trabalho serão apresentadas as caracterizações realizadas nas três fases do material descrito na metodologia: caulim, metacaulim e zeólitas (tratadas ou não termicamente), além dos parâmetros obtidos na adsorção de íons cobre.

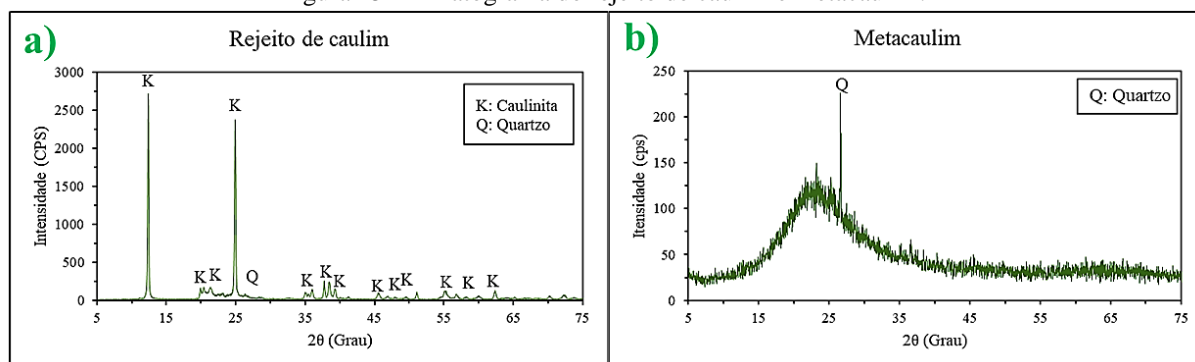
4.1 Caracterização do material de partida e calcinado

O rejeito de caulim e o material calcinado utilizados no trabalho foi submetido a dois tipos de caracterizações: Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X, ademais o material de partida foi submetido a uma análise adicional: Análise Termogravimétrica/Diferencial Térmica/Calorimetria Diferencial de Varredura.

4.1.1 Difração de Raios X

O rejeito seco e desagregado e o calcinado foram submetidos a análise de difração presente na Figura 15:

Figura 15 - Difratograma do rejeito de caulim e metacaulim.



Fonte: Autor (2025).

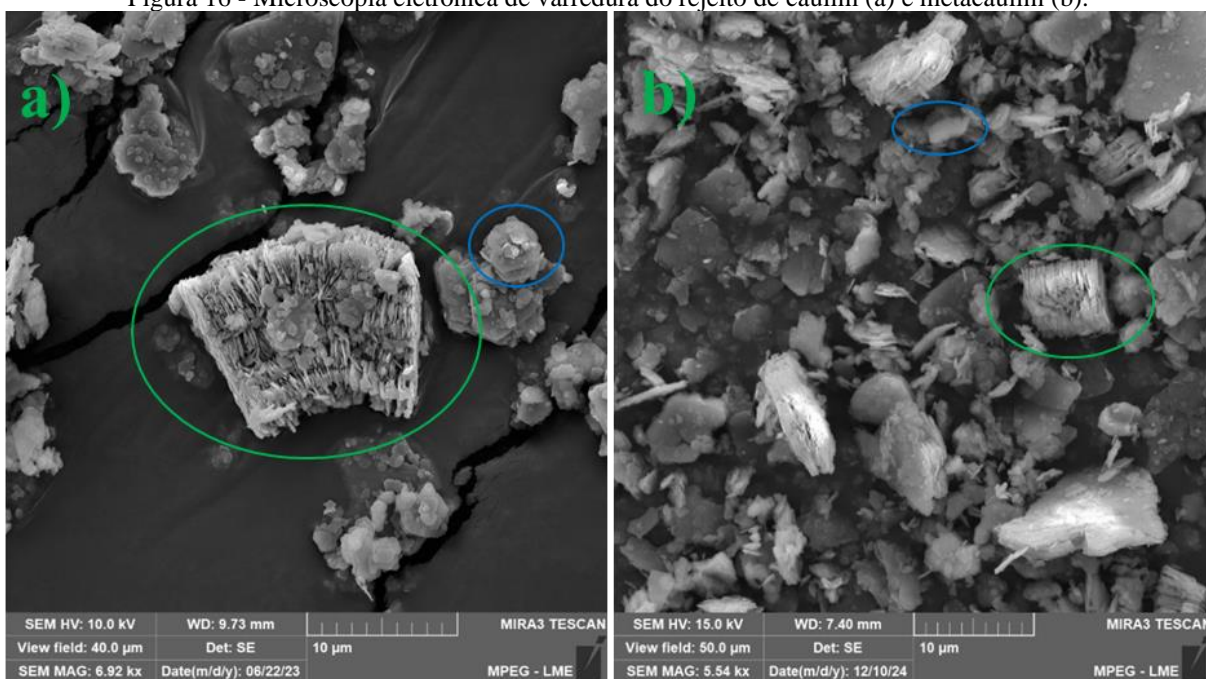
Os padrões difratométricos presentes na Figura 15 denotam a presença do mineral caulinita na amostra, do primeiro gráfico, de acordo com a ficha PDF 01-078-2109, com picos bem definidos conforme visto nos picos nos intervalos 12,40; 18-25 (2θ) e característicos para esse tipo de material, ademais, evidencia-se a presença de quartzo (ficha PDF 01-085-1780) como impureza, conforme visto na literatura (Santana *et al.*, 2021; Cruz Schwartz *et al.*, 2021). O difratograma do rejeito de caulim calcinado demonstra que o tratamento térmico foi bem-sucedido, com uma amorfização do material, ocasionado pela desidroxilação da caulinita,

indicando a ausência dos picos presentes no rejeito, o que torna o material mais reativo ao processo de síntese (Shafiq *et al.*, 2015). No entanto, ainda há um pico residual de quartzo na posição $2\theta = 26,195^\circ$, de acordo com a ficha PDF 01-078-1252, pois esse mineral tem um ponto de fusão superior a 1000°C (Mackenzie, 1960), esse padrão se confirma em trabalhos anteriores (Souza; Picanço, 2022; Pinheiro *et al.*, 2020).

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O material de partida após a desagregação e secagem em estufa e o metacaulim foram submetidos à análise de morfológica conforme mostrado na Figura 16.

Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura do rejeito de caulim (a) e metacaulim (b).



Fonte: Autor (2025).

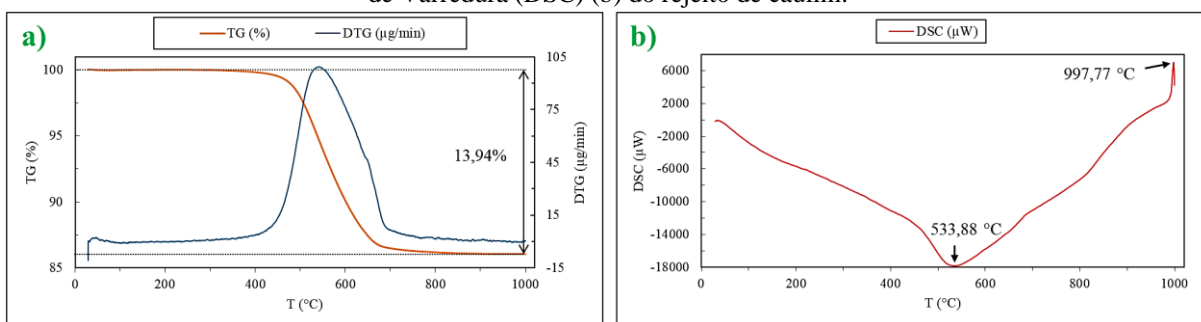
A micrografia do rejeito de caulim (Figura 16-a) revelou a presença de cristais com morfologia pseudo-hexagonal, destacados em azul, os quais evidenciam a formação de múltiplos empilhamentos conhecidos como “*booklets*” ou livretos (destacados em verde). Essa configuração é típica da caulinita, cuja estrutura lamelar favorece a disposição dos cristais em arranjos pseudo-hexagonais. A identificação deste mineral é ainda corroborada pelos dados obtidos via DRX (Figura 15-a), os quais confirmam a presença de caulinita na amostra (Licursi, 2022; Lima *et al.* 2021), que demonstram que esse mineral apresenta, de forma clara, essa morfologia característica, atribuída à sua estrutura cristalina específica. A micrografia do

metacaulim (16-b) constata uma maior dispersão dos cristais em relação a do rejeito (16-a), além de se notar a diminuição do empilhamento dos cristais de caulinita, esse resultado é replicado na literatura (Sousa *et al.*, 2020; Feltrin, 2019), corroborando com os dados de DRX que atestam juntos a amorfização da amostra.

4.1.3 Análises Térmicas

As análises térmicas de termogravimetria, termogravimetria diferencial e calorimetria diferencial de varredura do rejeito de caulim estão apresentadas na Figura 17.

Figura 17 - Análise Termogravimétrica (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) (a) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (b) do rejeito de caulim.



Fonte: Autor (2025).

A análise de TG do rejeito de caulim demonstra inicialmente uma perda de massa quase insignificante até próximo de 400 °C, a partir dessa temperatura, observa-se um decréscimo de massa acentuado na curva, que se estabiliza em torno de 700 °C. A curva DTG exemplifica também o processo de perda do grupo funcional hidroxila (-OH), tendo o pico em temperaturas próximas a 600 °C com a curva estabilizada na temperatura de 700 °C (Souza, 2022). O material apresentou uma perda de massa total de cerca de 13,94%, esse valor está consonante com os encontrados na literatura para o rejeito de caulim (Brindley; Nakahira, 1959; Daou *et al.*, 2020).

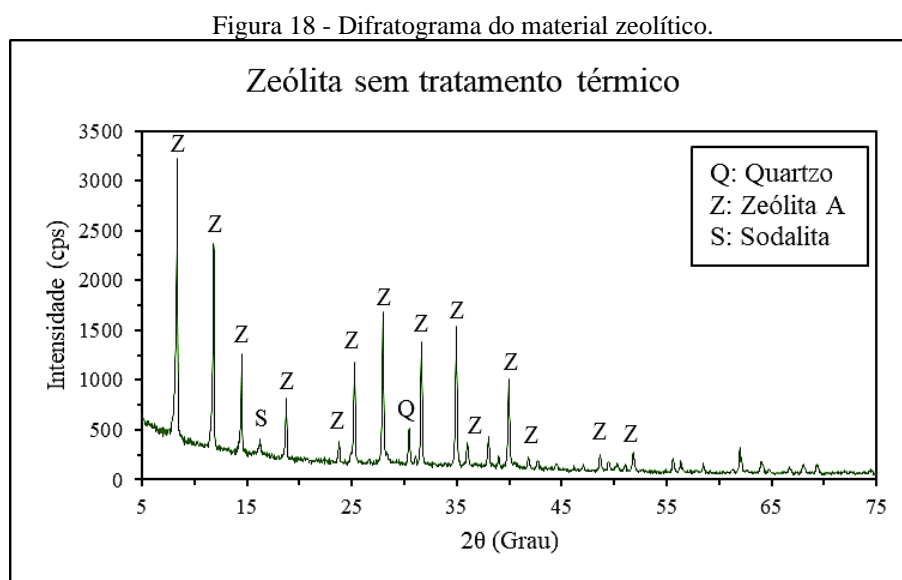
A curva DSC (17-b) indica um pico endotérmico por volta de 533,88 °C, relacionado a reação de desidroxilação da caulinita. Por volta de 997,77 °C nota-se a presença de um pico exotérmico referente a transformação do material em mulita (Huang *et al.*, 2019; Sousa *et al.*, 2020; Daou *et al.*, 2020).

4.2 Caracterização do material zeolítico

A zeólita sintetizada no trabalho foi submetida a três tipos de caracterizações: Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Termogravimétrica/ Termogravimetria Derivada /Calorimetria Diferencial de Varredura e Difração de Raios X.

4.2.1 Difração de Raios X

A análise de difração do material sintetizado é mostrada na Figura 18:



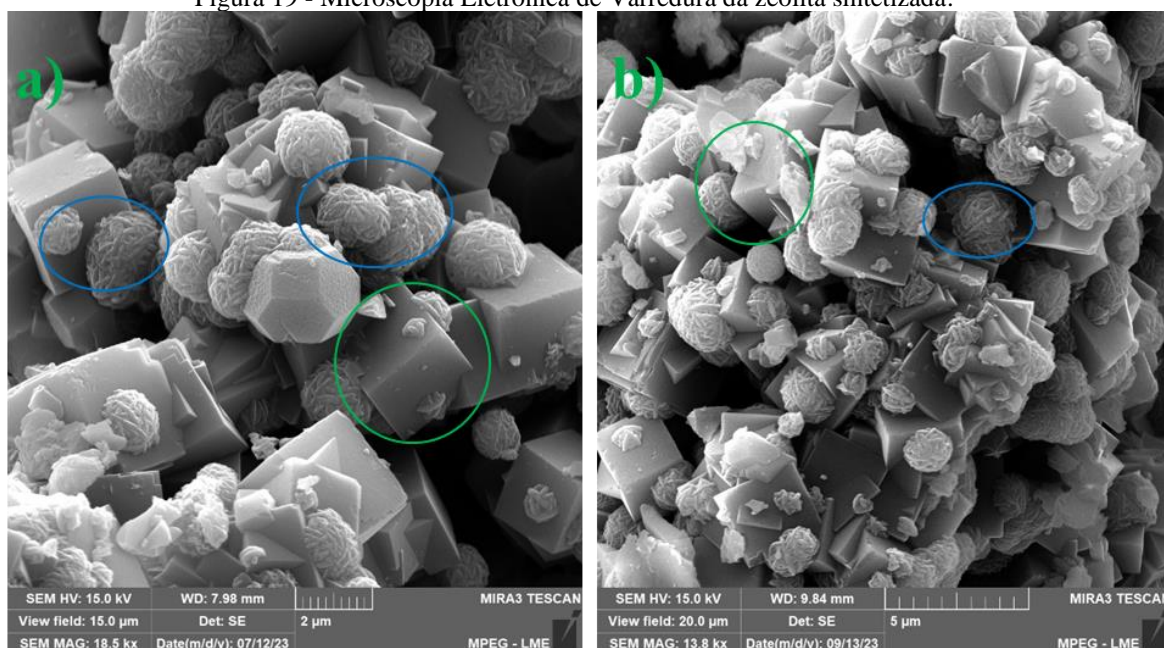
Fonte: Autor (2025).

O difratograma apresenta picos característicos de zeólita A de ficha PDF 01-073-2340, de posição 2θ : $8,338^\circ$; $11,801^\circ$; $14,467^\circ$, contendo também picos secundários identificados na figura 18. Para mais, há também a existência de picos de sodalita, ficha PDF 01-076-1639, notados na posição 2θ de $16,362^\circ$, apontando o sucesso da metodologia empregada para a síntese de zeólita, além desses dois minerais, encontra-se uma impureza em forma de quartzo na posição $30,514^\circ$ conforme a ficha PDF 01-075-1522, pois esse mineral é inerte nessa reação (Kong; Jiang, 2021). Tal comportamento é replicado na literatura em trabalhos anteriores de Pinheiro (2021); (Rodrigues) 2019; Moraes (2014).

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia realizada no material zeolítico está presente na Figura 19.

Figura 19 - Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita sintetizada.



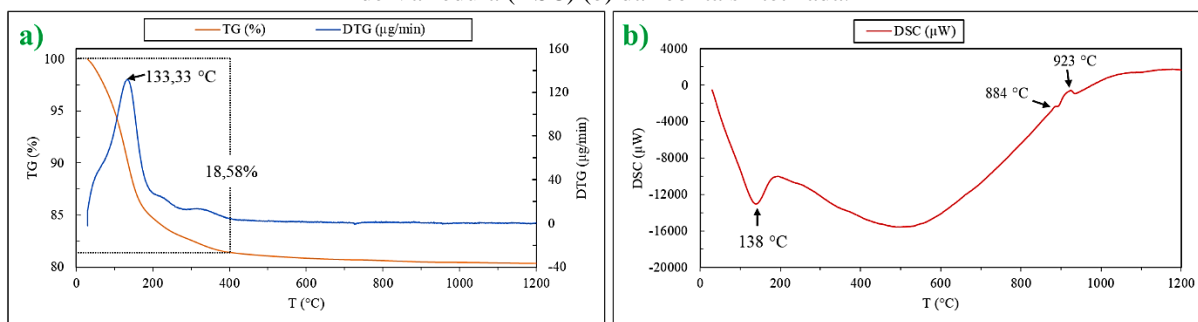
Fonte: Autor (2025).

Foram identificadas duas morfologias cristalinas distintas: a formação de cristais com geometria cúbica (em verde), típicos das zeólitas do tipo 4A, e a presença concomitante de cristais de formato arredondado, que se assemelham a “novelos de lã”, característicos da zeólita sodalita, em azul (Rodrigues *et al.*, 2021; YOUCEF *et al.* 2020). Essa coexistência de fases indica que os parâmetros sintéticos, como a temperatura, o tempo de reação e a concentração da solução sódica, desempenharam um papel determinante na cristalização do material. A análise morfológica, obtida por meio da microscopia de varredura corrobora com os padrões revelados pela Difração de Raios X (Figura 18).

4.2.3 Análises térmicas

A Figura 20 mostra as três análises as quais foi submetido material zeolítico.

Figura 20 - Análises Termogravimétrica (TG), Termo gravimetria Derivada (DTG) (a) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) (b) da zeólita sintetizada.



Fonte: Autor (2025).

A curva de TG (Figura 20-a) mostra que em 400 °C a perda de massa do material foi cerca 18,58% relativo à massa de água presente nos poros do material zeolítico trabalhado. A curva de DTG apresenta um pico acentuado indicando uma temperatura máxima de perda de massa de 133,33 °C, também referente a perda de umidade e de água adsorvida pelo material (Cui; Zheng; Wang, 2018; Santos; Santos, 2019; Araújo, 2017).

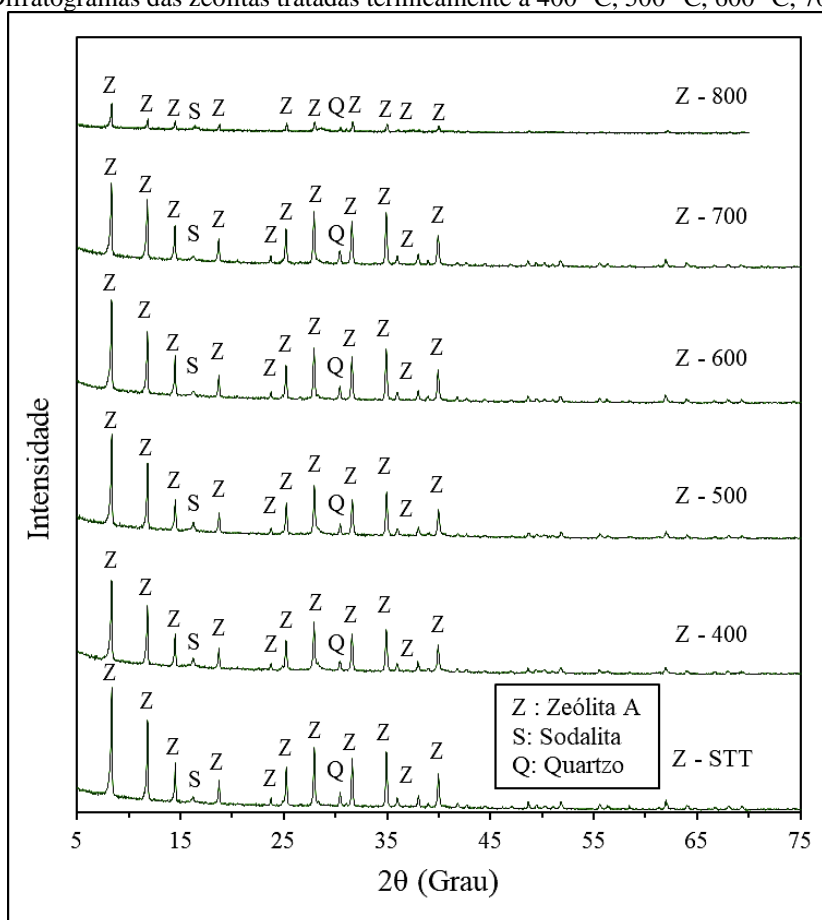
Ademais, a curva de DSC (Figura 20-b) retrata um pico endotérmico na temperatura de 138 °C, que representa a eliminação da água adsorvida por esse material. Entre 400 °C e 500 °C há outro pico endotérmico, referente a completa desidratação da zeólita (Huo *et al.*, 2012). Nas temperaturas de 884 °C e 923 °C há dois picos exotérmicos, que tratam de dois processos, sendo eles respectivamente, a descristalização (amorfização) do material e a possível transformação da zeólita A em outra fase cristalina (Xiao *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2019; Ohgushi; Ishimaru; Komarneni, 2001).

4.3 Caracterização das zeólitas tratadas termicamente até 800 °C

4.3.1 Difração de Raios X

As análises de difração das zeólitas tratadas termicamente estão presentes na Figura 21, na qual constam os dados das zeólitas tratadas termicamente em várias temperaturas, comparando os padrões difratométricos delas. Sendo elas a zeólita sem tratamento térmico (Z - STT) e as zeólitas calcinadas nas temperaturas 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C.

Figura 21 - Difratogramas das zeólitas tratadas termicamente a 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C.



Fonte: Autor (2025).

A Figura 21 indica a presença de zeólita A pela ficha PDF 01-073-2340 nos pontos principais de posição 2θ : 8,338°; 11,801°; 14,467°, para as zeólitas abaixo de 800 °C. A sodalita, ficha PDF 01-076-1639, é observada na posição 2θ de 16,362° enquanto o quartzo, ficha PDF 01-075-1522 é visto na posição 30,514° para zeólitas calcinadas abaixo de 800 °C.

Para o material zeolítico de temperatura de calcinação de 800 °C encontra-se os mesmos cristais dos anteriores, no entanto devido ao aumento da temperatura o padrão difratométrico é alterado, tendo a zeólita A, ficha PDF 01-081-0705 sido observada nos picos principais na posição 2θ de 8,346°; 11,814° e 14,842°. O quartzo de ficha PDF 01-086-1629 é denotado na posição 31,090° enquanto a sodalita, ficha PDF 01-081-2151, se encontra identificada na posição 16,399°.

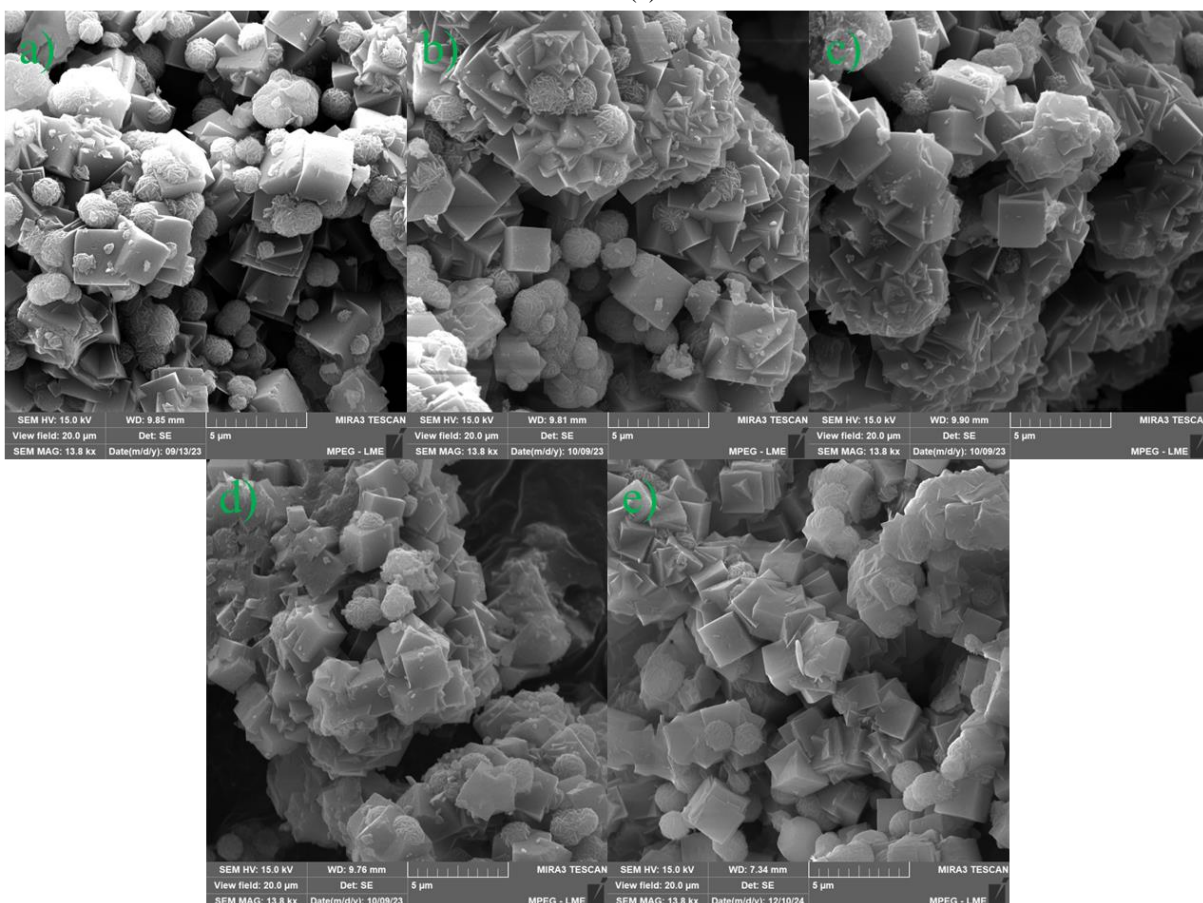
Os resultados obtidos para o material submetido a tratamento térmico indicam que, embora a fase cristalina dominante, identificada como zeólita A, não tenha sofrido alterações significativas, foi observada uma modificação na intensidade dos picos difratométricos ao longo do aquecimento até a temperatura de 800 °C.

Esta variação na intensidade dos picos pode ser atribuída ao desordenamento estrutural dos cristais de zeólita, conforme descrito por Maia.; Angélica e Neves (2008) e Ohgushi; Ishimaru; Komarneni (2001). De acordo com estes estudos, o aumento da temperatura provoca uma perturbação na ordem cristalina, o que se manifesta na diminuição da intensidade dos picos de difração, sugerindo uma maior dispersão dos planos cristalográficos e uma possível transição para uma estrutura menos ordenada.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Micrografias das zeólitas tratadas termicamente até a temperatura de 800 °C estão dispostas na Figura 22:

Figura 22 - Micrografias das zeólitas tratadas termicamente a 400 °C (a), 500 °C (b), 600 °C (c), 700 °C (d) e 800 °C (e).



Fonte: Autor (2025).

Na Figura 22 é perceptível que a elevação da temperatura de calcinação não promoveu modificações estruturais significativas nos materiais analisados, conforme evidenciado pelos difratogramas (Figura 19) realizados em todas as temperaturas, que não indicaram variações

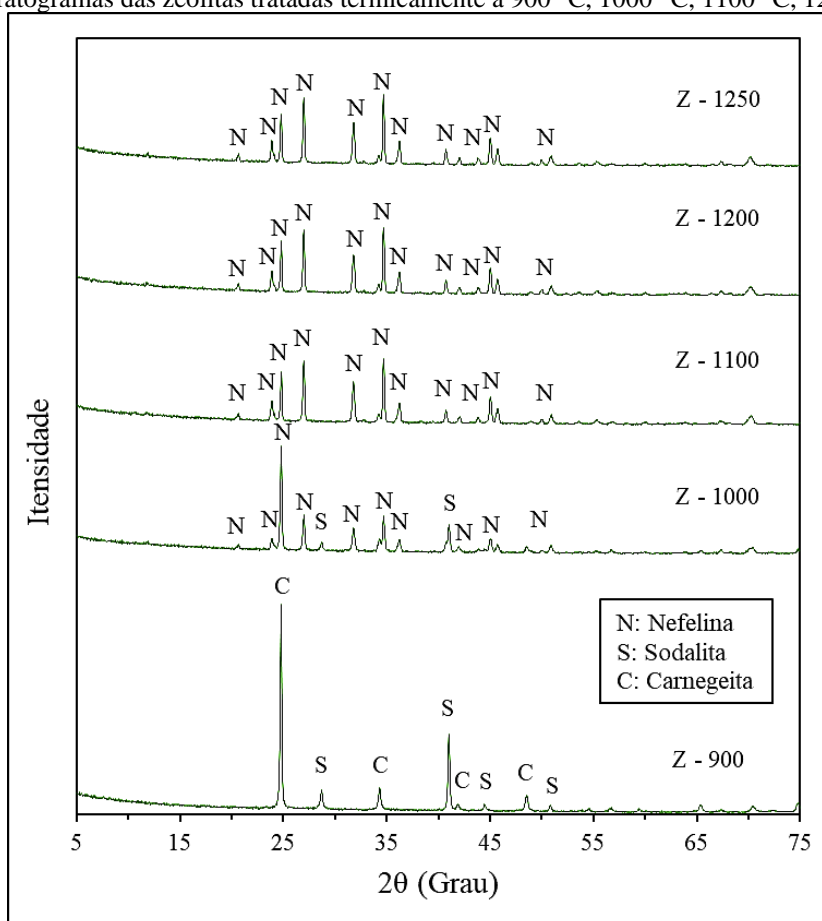
detectáveis na estrutura cristalina. Esses resultados estão em concordância com os resultados reportados por Maia; Angélica e Neves (2008), os quais demonstraram que, até a temperatura de 800 °C, a integridade cristalina das zeólitas permanece inalterada. Esse comportamento evidencia a elevada estabilidade térmica dos materiais estudados, reforçando a hipótese de que as zeólitas preservam sua estrutura cristalina mesmo sob condições térmicas extremas.

4.4 Caracterizações da zeólita calcinada a partir de 900 °C

4.4.1 Difração de Raios X

Os padrões difratométricos das zeólitas calcinadas em temperaturas a partir de 900 °C são apresentadas na Figura 23. Diferentemente das zeólitas tratadas até 800 °C é possível notar alterações na fase cristalina.

Figura 23 - Difratogramas das zeólitas tratadas termicamente a 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C e 1250 °C.



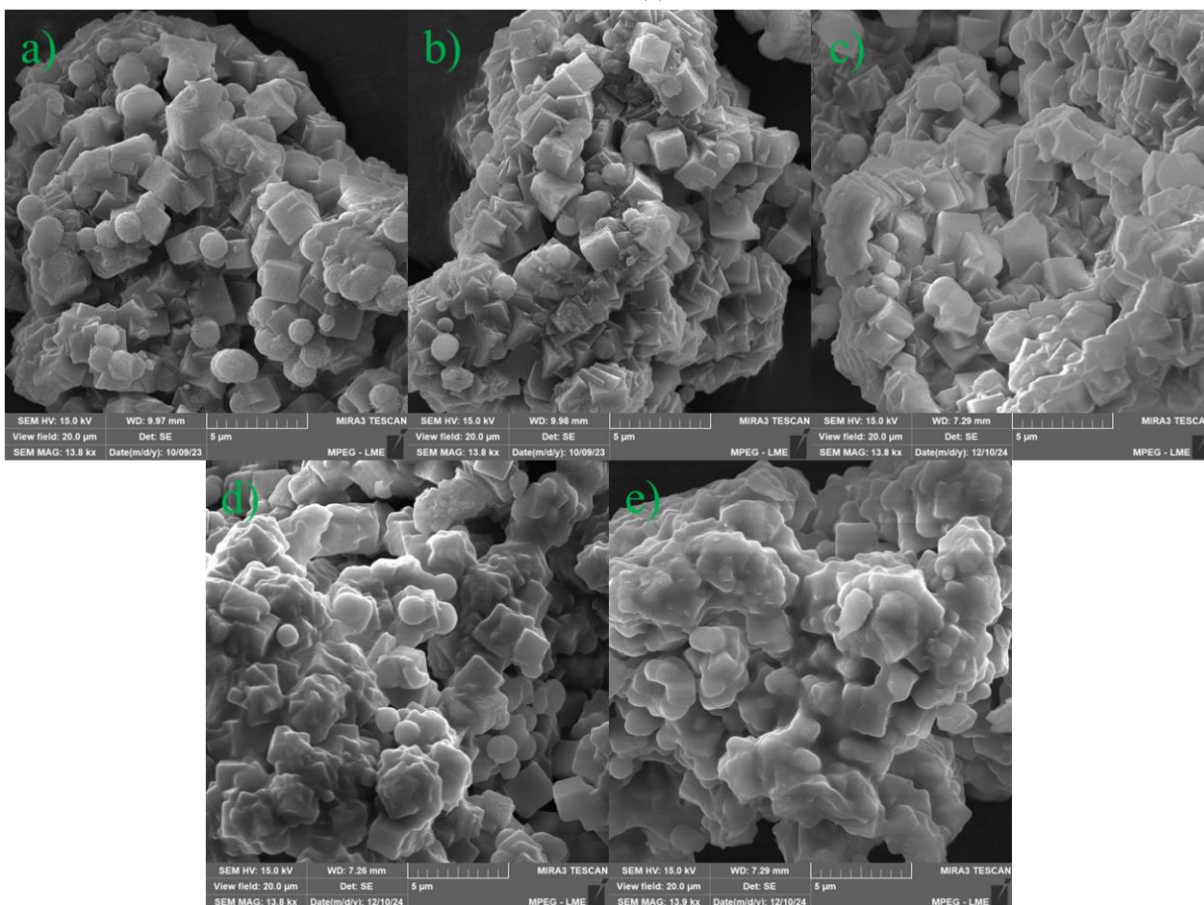
Fonte: Autor (2025).

A partir de 900 °C, a zeólita submetida ao processo de calcinação passa por mudanças estruturais significativas, como indicado pela análise de Difração de Raios X. Nessa faixa de temperatura, os picos característicos da zeólita A deixam de predominar, sendo substituídos por sinais atribuídos principalmente à carnegeita (ficha PDF 00-011-0220), com reflexões mais intensas em $2\theta = 24,834^\circ$ e $34,341^\circ$, essa fase é considerada de transição para uma mais estável, por conta disso em temperaturas superiores essa fase não se mantém (Król; Jelen, 2021; Ohgushi; Ishimaru; Komarneni, 2001). Observa-se ainda a presença de sodalita (ficha PDF 01-081-2151) em menor proporção, cujos picos surgem em $2\theta = 28,603^\circ$ e $50,663^\circ$. Com o aumento adicional da temperatura, tanto a zeólita A quanto a sodalita e a carnegeita se convertem em nefelina (ficha PDF 00-035-0424), com reflexões principais em $2\theta = 26,984^\circ$, $34,961^\circ$ e $40,737^\circ$, fase considerada mais estável (Kosanovic, Subotic, Smit, 1998; Maia.; Angélica; Neves, 2008). É também denotado que o aumento de temperatura superior a 1200 °C faz a cristalinidade diminuir, por conta também da diminuição da intensidade dos picos observados.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das zeólitas submetidas ao tratamento térmico no intervalo de temperatura de 900 °C a 1250 °C são apresentadas na Figura 24, permitindo a análise das possíveis modificações morfológicas e estruturais decorrentes das condições térmicas aplicadas.

Figura 24 - Micrografias das zeólitas tratadas termicamente a 900 °C (a), 1000 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d) e 1250 °C (e).



Fonte: Autor (2025).

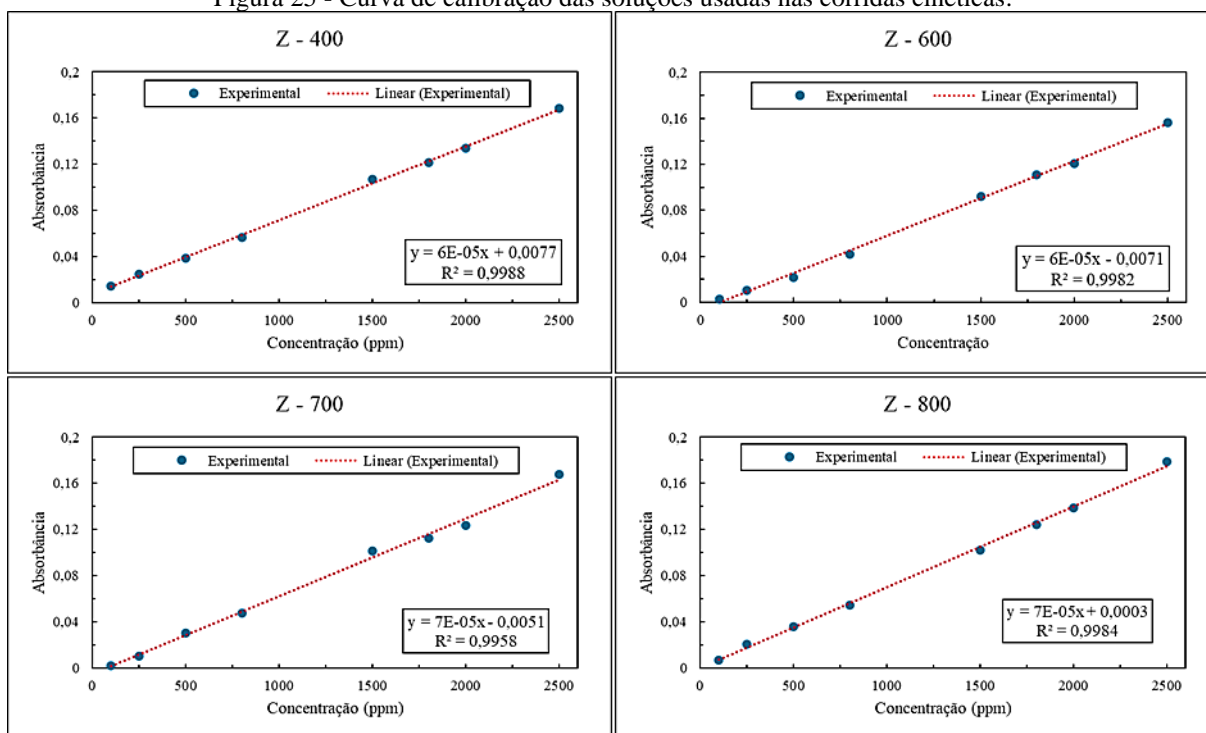
Na Figura 23 é observado que quando a temperatura ultrapassa os 800 °C, observa-se uma modificação estrutural significativa. Nesse contexto, os cristais deixam de exibir a morfologia cúbica com arestas retilíneas, apresentando um arredondamento delas. Adicionalmente, evidencia-se a formação de uma porção considerável de material amorfo, fato afirmado pelo aumento do *background* nas análises de DRX, conforme ilustrado na Figura 23 (Maia; Angélica; Neves, 2008).

4.5 Adsorção de íons cobre

4.5.1 Curva de calibração

As curvas de calibração geradas para as corridas cinéticas das temperaturas de calcinação a 400 °C (Z - 400), 600 °C (Z - 600), 700 °C (Z - 700) e 800 °C (Z - 800) estão indicadas na Figura 25, juntamente com a sua respectiva equação proveniente da regressão linear, além do coeficiente de determinação (R^2).

Figura 25 - Curva de calibração das soluções usadas nas corridas cinéticas.



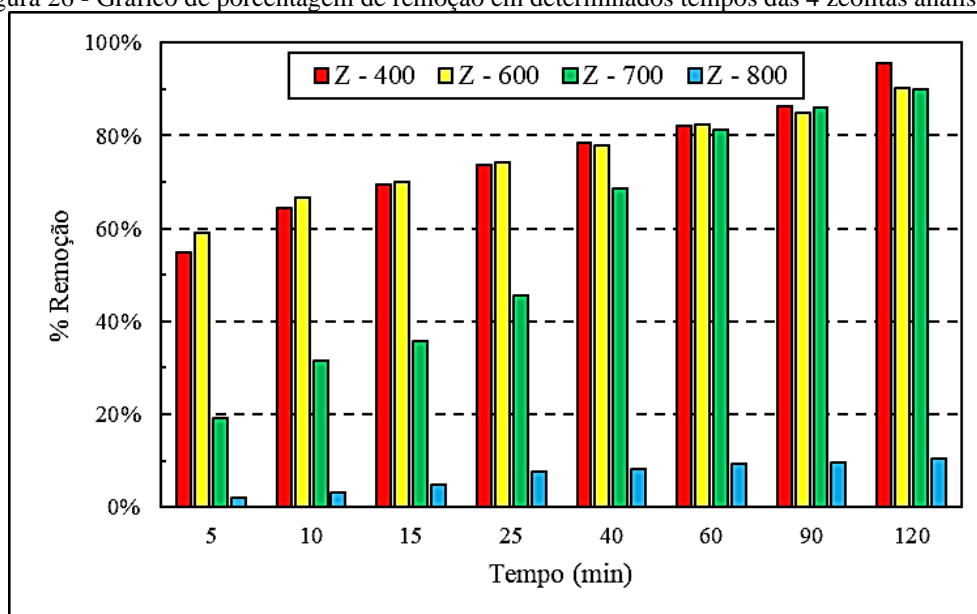
Fonte: Autor (2025)

A Figura 25 atesta o bom ajuste dos valores experimentais em relação ao R^2 de cada uma das corridas cinéticas (0,9988; 0,9982; 0,9958; 0,9984). Com as equações geradas para a calibração de cada uma das corridas, é possível obter a concentração final em cada tempo da cinética de adsorção, consequentemente, através das Equações 8 e 9 calcula-se o valor de quantidade removida (q_t) e de porcentagem de remoção para cada uma das zeólitas utilizadas nestas corridas.

4.5.2 Ensaio de cinéticas de adsorção

As porcentagens de remoção constam na Figura 26, com o intuito de comparar as capacidades adsorptivas de cada zeólita tratada termicamente, analisando mudanças tanto de dinâmica, quanto de porcentagem máxima adsorvida.

Figura 26 - Gráfico de porcentagem de remoção em determinados tempos das 4 zeólitas analisadas.



Fonte: Autor (2025).

O gráfico demonstra que as zeólitas tratadas termicamente a 400 °C e a 600 °C apresentam uma porcentagem de remoção parecida em quase todos os tempos, começando com uma taxa de remoção alta de 54,90% para a Z - 400 e 59,14% para a Z - 600, e chegando a mais de 90% de remoção final. Dessa forma, denota-se que não há alteração significativa no comportamento da adsorção em relação ao aumento da temperatura de calcinação de 400 °C para 600 °C da zeólita. No que diz respeito a zeólita calcinada a 700 °C, a adsorção muda de dinâmica em relação as duas anteriores, observando que em tempos menores a adsorção de cobre é abaixo de 20% tendo em tempos posteriores um aumento significativo na quantidade de cobre removida pela zeólita, chegando a valores próximos aos anteriores em 2 horas de corrida.

Em relação a capacidade máxima de remoção, a Z - 400 foi a qual demonstrou o maior valor para este adsorvato, com uma remoção total de 95,56% de cobre da solução original de 1500 ppm, esse valor de remoção está de acordo com a literatura encontrada para este adsorvente e esta solução (Souza *et al.*, 2017; Pfeifer *et al.* 2021). A Z - 800 foi a qual apresentou o valor mais divergente entre todas as analisadas, tendo em vista que a porcentagem máxima removida de íons Cu^{2+} da solução foi de 10,43%, com uma diminuição de 85,13% em comparação com a Z - 400 tornando essa zeólita tratada nesta temperatura não recomendável para a adsorção desse íon.

A baixa capacidade de remoção apresentada pela Z - 800 pode estar associada à desorganização da estrutura cristalina resultante da calcinação a essa temperatura. De acordo

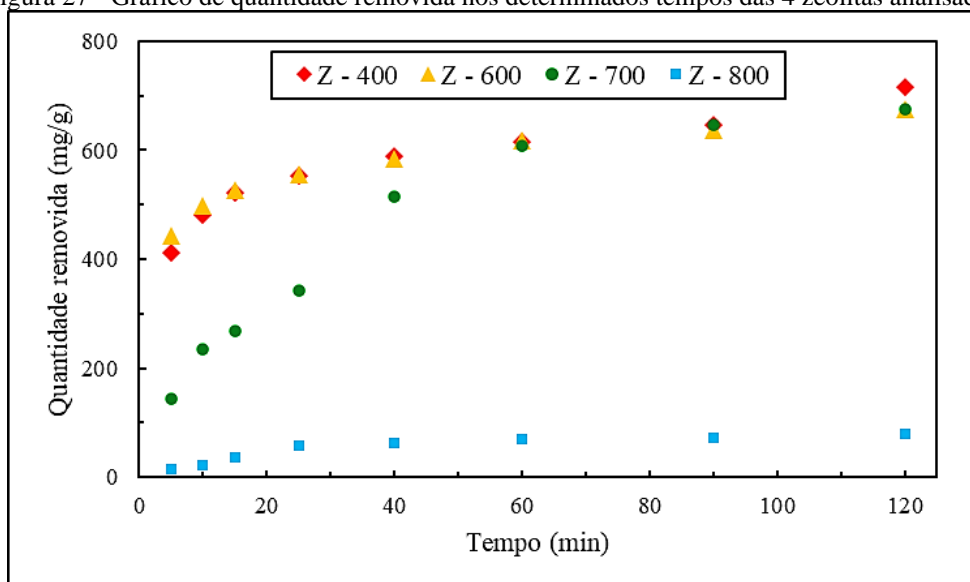
com Maia.; Angélica e Neves (2008), temperaturas elevadas podem promover a degradação parcial da estrutura zeolítica, esse efeito é evidenciado pela diminuição da intensidade dos picos observados no difratograma da Figura 22, indicando uma perda da ordenação estrutural do material e justificando o desempenho inferior da Z - 800 na remoção de íons cobre.

As zeólitas Z - 600 e Z - 700 diminuíram a porcentagem de remoção total do íon cobre em aproximadamente 5% cada uma, em relação a Z - 400, chegando a 90,11 % e 90,03%, respectivamente, tal redução, não é tão significativa, apesar de discordar dos valores postos em pesquisas anteriores (Shen *et al.*, 2017). Com isto posto, é possível indicar que apesar da diminuição da intensidade dos picos, mostrada na Figura 22, a remoção não é tão afetada, indicando que nas duas temperaturas as quais a zeólita foi exposta não prejudicaram em níveis relevantes esse material.

4.5.3 Teste de modelos cinéticos

As quantidades removidas em cada tempo para as 4 “corridas cinéticas realizadas no presente trabalho foram calculadas e plotadas em um gráfico representado na Figura 27, a fim de comparar a dinâmica da cinética de adsorção de cada uma respectivamente.

Figura 27 - Gráfico de quantidade removida nos determinados tempos das 4 zeólitas analisadas.



Fonte: Autor (2025).

Nota-se que a dinâmica das zeólitas Z - 400 e Z - 600 são semelhantes, tendo valores próximos, com capacidades adsorptivas parecidas, com a maior diferença entre elas sendo no ponto inicial com uma diferença de 31,78 mg/g, até o ponto de 2 horas, onde a disparidade

aumenta, chegando a uma diferença de 40,83 mg/g entre esses materiais. A quantidade máxima removida por essas duas zeólitas é de 716,67 mg/g e 675,84 mg/g respectivamente.

Para a Z - 700 existe uma tendência diferente das outras analisadas, começando com uma quantidade removida baixa, de 143,73 mg/g, e aumentando substancialmente conforme o passar do tempo, chegando a uma quantidade removida final de 675,19 mg/g, semelhante as duas supracitadas. A Z - 800, diferentemente das demais não apresenta aumento significativo de quantidade removida, passando de 15,69 mg/g no tempo de 5 minutos para 78,24 mg/g no tempo de 2 horas, permanecendo extremamente abaixo das outras 3 em todos os tempos. Por fim, a Tabela 4 exhibe os valores calculados das constantes dos modelos cinéticos utilizados para o ajuste da cinética de adsorção das zeólitas tratadas em diferentes temperaturas.

Tabela 4 - Valores das constantes dos modelos e dos parâmetros estatísticos calculados.

Zeólita calcinada a 400 °C (Z - 400)					Zeólita calcinada a 600 °C (Z - 600)				
Parâmetros	Pseudo-Primeira Ordem	Pseudo-Segunda Ordem	Elovich	Weber e Morris	Parâmetros	Pseudo-Primeira Ordem	Pseudo-Segunda Ordem	Elovich	Weber e Morris
qe (mg/g)	619,69	673,38	-	-	qe (mg/g)	603,71	647,53	-	-
k1 (1/min)	0,169	-	-	-	k1 (1/min)	0,214	-	-	-
k2 (g/mg min)	-	0,00039	-	-	k2 (g/mg min)	-	0,00055	-	-
α (mg/g min)	-	-	2146,55	-	α (mg/g min)	-	-	8590,04	-
β (mg/g)	-	-	0,01161	-	β (mg/g)	-	-	0,01445	-
Kd (mg/g min ^{0,5})	-	-	-	30,31	Kd (mg/g min ^{0,5})	-	-	-	24,25
C (mg/g)	-	-	-	382,01	C (mg/g)	-	-	-	418,75
R ²	0,6807	0,8886	0,9768	0,9527	R ²	0,9938	0,9982	0,9999	0,9993
χ^2	35,93	6,17	0,77	6,11	χ^2	26,80	4,71	0,16	3,53
Zeólita calcinada a 700 °C (Z - 700)					Zeólita calcinada a 800 °C (Z - 800)				
Parâmetros	Pseudo-Primeira Ordem	Pseudo-Segunda Ordem	Elovich	Weber e Morris	Parâmetros	Pseudo-Primeira Ordem	Pseudo-Segunda Ordem	Elovich	Weber e Morris
qe (mg/g)	691,25	870,76	-	-	qe (mg/g)	76,10	93,61	-	-
k1 (1/min)	0,035	-	-	-	k1 (1/min)	0,046	-	-	-
k2 (g/mg min)	-	0,000039	-	-	k2 (g/mg min)	-	0,00049	-	-
α (mg/g min)	-	-	41,38	-	α (mg/g min)	-	-	6,21	-
β (mg/g)	-	-	0,00432	-	β (mg/g)	-	-	0,04215	-
Kd (mg/g min ^{0,5})	-	-	-	64,95896	Kd (mg/g min ^{0,5})	-	-	-	7,11889
C (mg/g)	-	-	-	42,78	C (mg/g)	-	-	-	8,69
R ²	0,9785	0,9787	0,9720	0,9413	R ²	0,9777	0,9669	0,9389	0,8641
χ^2	24,20	17,49	16,47	42,23	χ^2	2,13	3,48	6,00	14,29

Fonte: Autor (2025).

Conforme a Tabela 4, percebe-se que o modelo de Elovich é o que apresenta a melhor predição aos dados experimentais obtidos, tendo para o Z - 400, Z - 600, Z - 700 e Z - 800 um R^2 de, nessa ordem: 0,9768; 0,9999; 0,9720 e 0,9389. Além desse, há ainda outro parâmetro analisado, o χ^2 , que também aponta o modelo de Elovich como sendo o melhor ajustado aos dados empíricos, tendo os menores valores registrados, mostrando que o desvio entre os calculados e os reais são o menor entre os 4 modelos analisados.

O modelo de Elovich descreve de forma melhor as hipóteses descritas pelo modelo de Pseudo-Segunda Ordem, ou seja, o modelo de Elovich pressupõe que a etapa determinante é a formação de ligações químicas entre o adsorvato e os sítios ativos do adsorvente, tendo a quimissorção como fenômeno dominante, no entanto, com a observação de que a superfície do adsorvente utilizado é heterogênea (Musah *et al.*, 2022). O parâmetro α relaciona a taxa de sorção inicial e o β está relacionado à extensão da cobertura de superfície e energia de ativação para quimissorção (Zou *et al.*, 2006). O modelo permite estimar parâmetros como difusão superficial, ativação e energia de desativação em diferentes sistemas. O cerne do modelo reside na premissa de que a taxa de adsorção de um soluto se reduz exponencialmente à medida que a quantidade adsorvida aumenta (Kajjumba *et al.*, 2018).

Além dele, o modelo de Weber e Morris também apresentou bons ajustes no geral, tendo valores de R^2 iguais a 0,9527; 0,9993 e 0,9413 para as 3 primeiras zeólitas, e um valor não tão alto para a Z - 800, sendo de 0,8641. Quanto ao χ^2 ele apresentou valores baixos para as duas primeiras e não tão bons para as últimas.

O modelo de Weber e Morris, também chamado de modelo de difusão intrapartícula, é empregado para avaliar a etapa que limita a velocidade no processo de adsorção. Nesse contexto, a adsorção de um soluto em solução envolve diferentes mecanismos de transferência de massa, como a difusão de filme, a difusão de superfície e a difusão nos poros (Kajjumba *et al.*, 2018). Nesse modelo K_d ($\text{mg/g min}^{0.5}$) corresponde à constante de taxa de difusão intrapartícula, enquanto C representa o parâmetro associado à espessura da camada limite. O valor de C está diretamente relacionado ao efeito dessa camada e reflete o grau de adsorção no adsorvente (mg/g) (Ahmed *et al.*, 2019). A chamada constante C, sugere que a difusão no líquido também exerce influência no processo de transferência de massa (Selçuk *et al.*, 2017; Arami; Limaee; Mahmoodi, 2008).

5 CONCLUSÃO

As análises de Difração de Raios X confirmaram a presença de cristalinidade do rejeito de caulim utilizado, mostrando picos de caulinita característicos, além de picos de quartzo como impureza. Após o processo de calcinação essa cristalinidade não foi mais atestada pelos resultados difratométricos, comprovando a eficiência da calcinação do rejeito, no entanto permanece um pico de quartzo residual. Os resultados da microscopia eletrônica de varredura atestaram os vistos no DRX, mostrando o empilhamento do tipo livreto, característico do rejeito de caulim, já o do metacaulim mostra uma diminuição nesses empilhamentos. A análise térmica também comprovou a veracidade dos resultados, com o TG mostrando uma perda de massa de material perto de 14% a temperaturas próximas a 700 °C, consonante com o DSC, além de picos endotérmicos e exotérmicos próprios do material.

A zeólita sintetizada teve sua comprovação por intermédio das três análises realizadas, com a difratometria exibindo picos de zeólita A característicos deste material, além da presença de sodalita como material secundário, o quartzo se manteve presente como impureza atestando seu caráter inerte ao processo de síntese. As imagens de MEV demonstraram a morfologia cúbica característica de zeólita A, assim como cristais arredondados e juntos, como “novelos de lã” mostrando a presença de sodalita no material analisado. Por fim o material zeolítico sintetizado foi submetido as análises térmicas, mostrando a redução da massa em cerca de 20%, aliado a isso o DSC mostrou a 884 e 923 °C dois picos exotérmicos, referentes a desestruturação cristalina sofrida pelo material e recristalização em uma nova fase.

A zeólita tratada termicamente mostrou um alto grau de estabilidade térmica, mantendo a zeólita A como estrutura predominante até a temperatura de 800 °C, no entanto é observada a redução na intensidade dos picos desse material mostrando uma redução na ordenação deles. A 900 °C a nova fase observada foi a carnegeita, além de picos de sodalita, quando a temperatura atinge 1000 °C a fase dominante encontrada é a nefelina, se mantendo até a última temperatura observada. Os MEVS corroboram com esses resultados, tendo em vista a manutenção da morfologia cúbica até a temperatura de 800 °C, quando o aquecimento ultrapassa esse valor, a estrutura dos cristais foi modificada, mostrando cubos com arestas arredondadas.

As corridas cinéticas de adsorção de íons cobre observaram que a capacidade máxima de adsorção é observada na zeólita calcinada a 400 °C, com uma remoção superior a 95%, no

entanto as zeólitas Z - 600 e Z - 700 não apresentaram uma redução significativa, ficando com uma porcentagem de adsorção dos íons Cu^{2+} superiores a 90%. O ajuste realizado mostrou que o modelo de Elovich no geral apresentou o melhor coeficiente de correlação e o menor qui quadrado, sendo o modelo com melhor ajuste aos dados experimentais. Esse modelo tem como premissa que a ligação química entre adsorvato e adsorvente é a que rege o processo. Ademais o modelo de Weber e Morris também apresentou valores interessantes, tendo ele como cerne a difusão intrapartícula como principal característica.

Assim, os resultados obtidos fornecem informações imprescindíveis para a compreensão do comportamento da zeólita sintetizada sob diferentes condições térmicas, evidenciando suas transformações estruturais. Além disso, reforça o potencial desse material na remoção de íons cobre, tornando-se uma base para estudos voltados para implementação da zeólita produzida em sistemas de tratamento de efluentes.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar o tratamento térmico em outros tipos de síntese zeolítica;
- Estudar o efeito do aumento de temperatura na resistência mecânica de corpos de prova (pellets);
- Comparar a capacidade de adsorção de diferentes valores de calcinação dos pellets.

REFERÊNCIAS

ADREES, M.; ALI, S.; RIZWAN, M.; IBRAHIM, M.; ABBAS, F.; FARID, M.; ZIA-UR-REHMAN, M.; IRSHAD, M.; BHARWANA, S. A. The effect of excess copper on growth and physiology of important food crops: a review. *Environ Sci Pollut Res* **22**, 8148–8162 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4496-5>

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). *Anuário Mineral Brasileiro – Prévia 2022*. Brasília: ANM, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/economia-mineral/publicacoes/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/PreviaAMB2022.pdf>. Acesso em: 13 mar. 2025.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). *Anuário Mineral Brasileiro Interativo*. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiODIyOWJlMTgtZTBiNi00ODFhLWJiOGEtYzlmOUM3MjhmMWQ4IiwidCI6ImEzMDgzZTIxLTc0OWItNDUzNC05YWZhLTU0Y2MzMTg4OTdiOCJ9>. Acessado em: 18 de março de 2025.

AHARONI, C.; UNGARISH, M. Kinetics of activated chemisorption. Part 1—The non-ellovichian part of the isotherm. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v. 72, p. 400, 1976. DOI: 10.1039/f19767200400.

AHMED, W.; MEHMOOD, S.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; ALI, S.; QASWAR, M.; SHAKOOR, A.; CHEN, D. Y. Enhanced adsorption of aqueous Pb (II) by modified biochar produced through pyrolysis of watermelon seeds. *Science of The Total Environment*, v. 784, p. 147136, 2021.

ALAQARBEH, M. Adsorption phenomena: definition, mechanisms, and adsorption types: short review. *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, v. 13, p. 43-51, 2021.

ANDRADE, J. C. R. D. A. *Avaliação da disponibilidade de nitrogênio encapsulado em zeólita 4a na fertilização de substrato natural para cultivo de Zea mays*. 2009. Dissertação (Mestrado em Química – Concentração em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y.; MAHMOODI, N. M. Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent. *Chemical Engineering Journal*, v. 139, n. 1, p. 2-10, 2008.

ARAÚJO, L. C. C. et al. *Potencialidade adsorvente da zeólita A derivada de rejeito de caulim na remoção de corantes*. 2017. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br/handle/2011/11795>.

ASUQUO, J. E.; UDEGBUNAM, I. S.; ETIM, E. E. Effect of temperature on the adsorption of metallic soaps of castor seed oil onto haematite. *International Journal of Advanced Research in Chemical Science*, v. 4, n. 6, p. 41-45, 2017. Disponível em: <https://www.arcjournals.org/pdfs/ijarcs/v4-i6/5.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2025.

BAKHTYARI, A.; MOFARAHI, M.; LEE, C. -H. CO₂ adsorption by conventional and nanosized zeolites. In: *ADVANCES IN CARBON CAPTURE*. Woodhead Publishing, 2020, p. 193-228. DOI: 10.1016/B9780128196571000098.

BARBOSA, A. S. dos; ARAUJO, M. E. B.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese da zeólita NaA utilizando material de baixo custo e aplicação como adsorvente na remoção do corante violeta cristal. *Conjecturas*, v. 22, n. 5, p. 167-181, 2022.

BELACHEW, N.; HINSENE, H. *Preparation of Zeolite 4A for Adsorptive Removal of Methylene Blue: Optimization, Kinetics, Isotherm, and Mechanism Study*. *Silicon*, v. 14, p. 1629–1641, 2022. DOI: 10.1007/s12633-020-00938-9. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00938-9>.

BELKHIRI, S.; GUERZA, M.; CHOUIKH, S.; BOUCHEFFA, Y.; MEKHALIF, Z.; DELHALLE, J.; COLELLA, C. Textural and structural effects of heat treatment and γ -irradiation on Cs-exchanged NaX zeolite, bentonite and their mixtures. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 161, p. 115-122, 2012.

BENSAFI, S.; AMOKRANE, S.; NIBOU, D. Adsorption of Cu²⁺, Zn²⁺ and Fe³⁺ ions in a ternary system from aqueous solutions on industrial waste 4A zeolite: characterization, dynamic, kinetic and thermodynamic studies. *Colloid Journal*, v. 87, p. 101–123, 2025.

BESSA, R. A. *Síntese e caracterização de compósitos de zeólitas magnéticas utilizando caulim para abrandamento de águas*. 2016. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/18551>.

BOLIS, V. Fundamentals in adsorption at the solid-gas interface: concepts and thermodynamics. In: **CALORIMETRY AND THERMAL METHODS IN CATALYSIS**. [S.l.]: Springer, 2013. p. 3–50. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-11954-5_1.

BRASIL, Ministério da Economia (ME). Relatório Anual de Informações Sociais (RAIS) e Cadastro Geral de Empregados e Desempregados (Caged): Dados de emprego no setor mineral de janeiro a junho de 2022. Elaboração Departamento de Política de Gestão de Pessoas (DPGM) e Secretaria de Gestão e Desempenho de Pessoal (SGM). Brasília, 2022. Disponível: <https://www.gov.br/economia/pt-br>. Acessado: 02/07/2023

BRECK, D. W. *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. New York: John Wiley, 1974.

BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The kaolinite-mullite reaction series: III, the high-temperature phases. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 42, n. 7, p. 319-324, 1959.

CAMPO, A. P.; MONTEIRO, C. C.; SILVA, J. P. A.; DAMASCENO SILVA, R. *Caulim*. In: *Sumário Mineral Brasileiro – 2018*. Agência Nacional de Mineração, 2018. Disponível em:

https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/economia-mineral/publicacoes/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2018-/caulim_sm_2018. Acesso em: 13 mar. 2025.

CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 49, n. 4, p. 1095–1101, 2004.

CELORIA, G.; BEGNI, F.; PAUL, G.; BOCCALERI, E.; MERLO, V.; MARCHESE, L.; BISIO, C. Zeolites Derived from Natural Kaolinite for CO₂ Adsorption. *Processes*, 12, 194, 2024. DOI: 10.3390/pr12010194.

CETESB. **COBRE**. São Paulo: Div. Tox. Hum. e Saúd. Amb., 2012. Atualizado em fev. 2022. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Cobre.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2025.

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; MA, S.; FROST, R. L. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes: A review. *Thermochimica Acta*, [S.l.], v. 543, p. 74-86, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603112001608>.

CRISCUOLO, P. S. R. *Beneficiamento do caulim duro das bacias dos rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva*. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

CRUZ SEHWARTZ, R. L. da; CRUZ, D. C. P.; ALMEIDA, F. A. de; SANTOS, P. H. C. dos; PINHEIRO, D. do R.; COSTA, M. L. da; NEVES, R. de F.; MARTELLI, M. C. Síntese, caracterização e estudo de equilíbrio de adsorção de caulinita intercalada com acetato de potássio para remoção de corante azul de metileno. In: MARTELLI, M. C. (Org.). *Engenharia de produtos naturais: planejamento, experimentação, obtenção de produtos e purificação*. 1. ed. São Paulo: Editora Científica Digital, 2021. Cap. 19, p. 279-296. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.37885/211006521>.

CUI, Y.; ZHENG, Y.; WANG, W. Synthesis of 4A zeolite from kaolinite-type pyrite flotation tailings (KPFT). *Minerals*, v. 8, n. 8, p. 338, 2018.

DAOU, I.; GONON, M.; MATHON, O.; TESTEMALE, D.; DEVAUX, A.; LEBLOND, N.; FERRAGE, E. Probing the dehydroxylation of kaolinite and halloysite by in situ high temperature X-ray diffraction. *Minerals*, v. 10, n. 5, p. 480, 2020.

Departamento de Pesquisa e Economia Mineral (DIPEM) e Agência Nacional de Mineração (ANM). Investimentos em pesquisas no setor mineral em 2021. Brasília, 2022.

DOS SANTOS LINS, P. V.; HENRIQUE, D. C.; IDE, A. H.; DE PAIVA E SILVA ZANTA, C. L.; MEILI, L. Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH/biochar composite. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 31804-31811, 2019.

DOS SANTOS, J. H. L.; DA COSTA, W. M.; ALBA, J. F. G.; CHAGAS, F. G. G. N.; DUARTE, M. M. M. B. Adsorção de enxofre do benzotiofeno em combustível modelo

através de zeolita NaY modificada. *Brazilian Journal of Development*, v. 8, n. 4, p. 24976-24990, 2022.

DUAN, S.; HUANG, K.; TAO, M. Equilibrium and Kinetic Adsorption of Hydrogen Fluoride onto Zeolite 3A. *Adsorption Science & Technology*, v. 2022, p. 5790408, 2022.

FARIAS, B. M.; RODRIGUES, E. C.; ROCHA JUNIOR, C. A. F.; PINHEIRO, A. P.; MACÊDO, E. N.; SOUZA, J. A. S. Produção de matrizes adsorventes a partir de zeólita A e sodalita. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 9, p. 73464-73478, 2020.

FELTRIN, A. C. *Síntese e troca iônica de zeólitas produzidas a partir de caulim para separação de oxigênio do ar atmosférico*. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2019. Disponível em: <http://repositorio.unesc.net/handle/1/8967>.

FENG, M.; KOU, Z.; TANG, C.; SHI, Z.; TONG, Y.; ZHANG, K. Recent progress in synthesis of zeolite from natural clay. *Applied Clay Science*, v. 243, p. 107087, out. 2023. DOI: 10.1016/j.clay.2023.107087.

COSTA, E. R.; CHAVES, M. S.; MATOS, M. S.; SANTOS, R. V. O. *Boletim da Mineração 2023: versão 17.04.2023*. Belém: Governo do Estado do Pará, 2023. Disponível em: [https://www.fapespa.pa.gov.br/sites/default/files/Boletim%20da%20Minera%C3%A7%C3%A3o%202023%20\(vers%C3%A3o%2017.04.2023\)%20EXPEDIENTE.PUBLICA%C3%87%C3%83O.pdf](https://www.fapespa.pa.gov.br/sites/default/files/Boletim%20da%20Minera%C3%A7%C3%A3o%202023%20(vers%C3%A3o%2017.04.2023)%20EXPEDIENTE.PUBLICA%C3%87%C3%83O.pdf).

GUO, J.; FAN, Y.; DONG, X.; ZENG, H.; MA, X.; FU, Y. Study on preparation of UV-CDs/Zeolite-4A/TiO₂ composite photocatalyst coupled with ultraviolet-irradiation and their application of photocatalytic degradation of dyes. *Journal of Environmental Management*, v. 354, p. 120342, 2024.

GUO, S.; ZHANG, G.; WANG, J. Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃-Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 433, p. 1-8, 2014. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.07.017.

HE, J.; YANG, Y.; WU, Z.; XIE, C.; ZHANG, K.; KONG, L.; LIU, J. Review of fluoride removal from water environment by adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 6, p. 104516, 2020.

HESSOU, E. P.; BÉDÉ, L. A.; JABRAOUI, H.; SEMMEQ, A.; BADAWI, M.; VALTCHEV, V. Adsorption of toluene and water over cationic-exchanged Y zeolites: A DFT exploration. *Molecules*, v. 26, n. 18, p. 5486, 2021.

HO, T. C.; GHAI, A. R.; GUO, F.; WANG, K. S.; HOPPER, J. R. Adsorption and desorption of mercury on sorbents at elevated temperatures. *Combustion Science and Technology*, v. 134, p. 263-289, 1998. DOI: 10.1080/00102209808924136.

HUANG, T.; LEI, S.; LIU, Y.; LI, B. Optimization for the COD reduction and thermodynamics research of coal-series kaolin. *Environmental Earth Sciences*, v. 78, n. 363, 2019.

HUO, Z.; XU, X.; LÜ, Z.; SONG, J.; HE, M.; LI, Z.; YAN, L. Synthesis of zeolite NaP with controllable morphologies. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 158, p. 137-140, 2012.

INSTITUTO DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DO AMAZONAS (IPAAM). *Projeto Caulim/Kalamazon: Estudo de Impacto Ambiental – EIA. Volume I: Caracterização do Empreendimento*. 2018. Disponível em: <https://www.ipaam.am.gov.br/wp-content/uploads/2023/02/EIA-Caulim-Kalamazon-VOLUME-I-Characterizacao-do-empreendimento.pdf>.

JANOTKA, I.; PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; KULIFFAYOVÁ, M.; VARGA, C. Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties. *Construction and Building Materials*, v. 24, n. 5, p. 791-802, maio 2010. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.10.028.

KAJJUMBA, G. W.; EMIK, S.; ÖNGEN, A.; ÖZCAN, H. K.; AYDIN, S. *Modelling of adsorption kinetic processes—errors, theory and application*. In: **Advanced sorption process applications**. 2018. p. 1-19.

KAHLSON, M. A.; DIXON S. J., Copper-induced cell death. *Science* 375, p. 1231-1232, 2022. DOI:10.1126/science.abo3959

KIANFAR, E.; MAHLER, A. Zeolites: properties, applications, modification and selectivity. In: *Zeolites: advances in research and applications*, 2020. p. 1.

KONERU, V. S.; KOLLI, S. N. C.; VEMURI, V. G.; GURRAM, K.; GHORPADE, V. G.; HANCHATE, S. R. Development of optimum sustainable metakaolin replaced cement concrete based on homogeneity, compressive strength and rapid chloride ion penetration. *Materials Today: Proceedings*, v. 80, p. 1306-1310, 2023.

KONG, D.; JIANG, R. Preparation of NaA zeolite from high iron and quartz contents coal gangue by acid leaching—alkali melting activation and hydrothermal synthesis. *Crystals*, v. 11, n. 10, p. 1198, 2021.

KOSANOVIC, C.; SUBOTIC, B.; SMIT, I. Thermally induced phase transformations in cation-exchanged zeolites 4A, 13X and synthetic mordenite and their amorphous derivatives obtained by mechanochemical treatment. *Thermochimica Acta*, v. 317, n. 1, p. 25-37, 1998.

KRÓL, M. K.; JELEŃ, P. The effect of heat treatment on the structure of zeolite A. *Materials (Basel)*, v. 14, n. 16, p. 4642, 18 ago. 2021. DOI: 10.3390/ma14164642.

KUKOBAT, R.; ŠKRBIĆ, R.; MASSIANI, P.; BAGHDAD, K.; LAUNAY, F.; SARNO, M.; ATLAGIĆ, S. G. Thermal and structural stability of microporous natural clinoptilolite zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 341, p. 112101, 2022.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe (Theory of adsorption substances from solution). **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LEE, J. S.; KIM, J. H.; KIM, J. T.; SUH, J. K.; LEE, J. M.; LEE, C. H. Adsorption equilibria of CO₂ on zeolite 13X and zeolite X/activated carbon composite. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 47, n. 5, p. 1237–1242, 2002.

LI, Y.; LI, L.; YU, J. Applications of zeolites in sustainable chemistry. *Chem*, v. 3, n. 6, p. 928-949, 2017.

LICURSI, E. A.; KALIL, S.; CAMPOS, V. S.; BERTOLINO, L. C.; SILVA, F. J. D. Caracterização mineralógica de caulim halloysítico nos estados do Rio de Janeiro e Minas Gerais. 2022.

LIMA, G. A.; FIGUEIRA, B. A. M.; ARAUJO, C. S. S.; SOARES, A. M. S. *Hydrothermal synthesis by alkaline fusion of zeolite Na-P1 of kaolin tailings from Amazon and its application in methylene blue retention*. *Holos*, v. 39, n. 6, p. 1-19, 2023.

LIU, Z.; GRANDE, C. A.; LI, P.; YU, J.; RODRIGUES, A. E. (2011). Adsorption and Desorption of Carbon Dioxide and Nitrogen on Zeolite 5A. *Separation Science and Technology*, 46(3), 434–451. doi:10.1080/01496395.2010.513360

LIU, Q.; HE, P.; QIAN, X.; FEI, Z.; ZHANG, Z.; CHEN, X.; TANG, J.; CUI, M.; QIAO, X.; SHI, Y. Enhanced CO₂ adsorption performance on hierarchical porous ZSM-5 zeolite. *Energy & Fuels*, v. 31, n. 12, p. 13933–13941, 2017.

LUSTY, P. A. J.; HANNIS, S. D. Commodity profile: copper. 2009.

LUZ, A. B.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C. *Caulim: comunicação técnica – elaborada para o livro Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações*. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009. p. 255-294.

LUZ, A. B.; DAMASCENO, E. C. *Caulim: um mineral industrial importante*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1993.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. *Rochas & minerais industriais: usos e especificações* [org.]. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

MACKENZIE, J.D., Fusion of Quartz and Cristobalite. *Journal of the American Ceramic Society*, 43, 1960: 615-619. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1960.tb13629.x>

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. D. F. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica*, v. 54, p. 345-350, 2008.

MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G. D.; NEVES, R. D. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, v. 53, p. 319-324, 2007.

MATTEO, J. A. G. *Aplicação como pozolanas artificiais de alteritas e argilas sedimentares do município de Itaú de Minas, MG*. 2005. Dissertação (Mestrado em Geociências – Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44133/tde-05102015-104819/>.

MIANO, F. (1996). Adsorption of hydrocarbon vapour mixtures onto zeolite 5A. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 110(1), 95–104. doi:10.1016/0927-7757(95)03439-0

MIGLIORANZA, G. H. de O. *Avaliação da solução analítica de modelos cinéticos de adsorção em banho finito baseados em difusão intrapartícula*. 2023. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2023. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/266133>.

MORAES, C. G. Desenvolvimento de processo de zeólita A utilizando o caulim da Amazônia e aplicação na adsorção de Cu^{2+} . 2014. 161 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2014. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/7592>.

MULUSHEWA, Z.; DINBORE, W. T.; AYELE, Y. Removal of methylene blue from textile waste water using kaolin and zeolite-x synthesized from Ethiopian kaolin. *Environ Anal Health Toxicol*, v. 36, n. 1, p. e2021007-0, mar. 2021. DOI: 10.5620/eaht.2021007.

MURRAY, H. H. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. Amsterdam: Elsevier, 2006. DOI:10.1016/s1572-4352(06)x0200-3. Disponível em: <https://www.mindat.org/reference.php?id=6702124>.

MUSAH, M.; AZEH, Y.; MATHEW, J. T.; UMAR, M. T.; ABDULHAMID, Z.; MUHAMMAD, A. I. *Adsorption kinetics and isotherm models: a review*. **CaJoST**, v. 4, n. 1, p. 20-26, 2022.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [E-book]. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 14 mar. 2025.

NETTO, M. S.; OLIVEIRA, J. S.; SALAU, N. P.; DOTTO, G. L. Analysis of adsorption isotherms of Ag^+ , Co^{2+} , and Cu^{2+} onto zeolites using computational intelligence models. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 1, p. 104960, 2021.

OHGUSHI, T.; ISHIMARU, K.; KOMARNENI, S. Nepheline and carnegieite ceramics from A-Type zeolites by microwave heating. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 84, n. 2, p. 321-327, 2001. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00657.x.

ORSI, B. L. *Estudo cinético e de adsorção de íons metálicos em nanofibrilas de celulose*. 2022. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2022. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/237178>.

PALENTA, T.; FUHRMANN, S.; GREAVES, G. N.; SCHWIEGER, W.; WONDRACZEK, L. Thermal collapse and hierarchy of polymorphs in a faujasite-type zeolite and its analogous melt-quenched glass. *The Journal of Chemical Physics*, v. 142, n. 8, 2015.

PFEIFER, A.; ŠKERGET, M.; ČOLNIK, M. Removal of iron, copper, and lead from aqueous solutions with zeolite, bentonite, and steel slag. *Separation Science and Technology*, v. 56, n. 17, p. 2989-3000, 2021.

PILTER, Z.; SZABO, S.; HASZNOS-NEZDEI, M.; PALLAI-VARSANYI, E. X-ray diffraction study of the effect of microwave treatment of zeolite Na-A. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 40, n. 1-3, p. 257-262, 2000.

SALMASI, M.; DOROUDIAN RAD, M.; FATEMI, S.; HOSSEINPOUR, S. An experimental design study for CH₄, C₂H₆ and C₂H₄ adsorption and C₂S/CH₄ selectivity on 10X zeolite. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, v. 45, n. 1, p. 71–82, 2011.

SANTOS, E. A. da S.; SANTOS, M. R. P. Síntese e caracterização de zeólita tipo A obtida a partir de caulim natural da Amazônia. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 13, n. 4, p. 206-222, 2022.

PINHEIRO, A. P. *Síntese de produto zeolítico a partir de resíduo de caulim: produção de leito adsorvente aplicado a adsorção de íon amônio e cobre*. 2021. 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/15873>.

PINHEIRO, D. do R.; GONÇALVES, L. R.; SENA, R. L. P. de; MARTELLI, M. C.; NEVES, R. de F.; RIBEIRO, N. F. da P. Industrial kaolin waste as raw material in the synthesis of the SAPO-34 molecular sieve. *Materials Research*, São Carlos, v. 23, e20200043, 2020.

POURHAKKAK, P.; TAGHIZADEH, A.; TAGHIZADEH, M.; GHAEDI, M.; HAGHDOUST, S. Fundamentals of adsorption technology. In: GHAEDI, M. (Ed.). *Interface science and technology*. v. 33. Elsevier, 2021. p. 1-70.

RABO, J. A. **Zeolite Chemistry and Catalysis**, Washington: American Chemical Society, 1974.

RICHARD, D.; RENDTORFF, N. M. First principles study of structural properties and electric field gradients in kaolinite. *Applied Clay Science*, [S.l.], v. 169, p. 67–73, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.013>.

ROCHA, O. R.; NASCIMENTO, G. E.; FERREIRA CAMPOS, N.; LINS DA SILVA, V.; MENEZES BEZERRA DUARTE, M. M. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Quím. Nova*, v. 35, n. 7, 2012. DOI: 10.1590/S0100-40422012000700016.

RODRIGUES, E. C. *Produção de material zeolítico a partir de caulim da Amazônia em escala semi piloto: aplicação na adsorção de cobre*. 2019. Tese (Doutorado) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufpa.br/handle/2011/14393>.

RODRIGUES, E. C.; FARIAS, B. M.; LADISLAU, F. V.; SILVA SOUZA, J. A.; MACÊDO, E. N. Influência do tempo de reação e do teor de sódio na síntese da zeólita 4A e obtenção da fase zeolítica 5A através da troca catiônica. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 2, p. 11835-11850, 2021.

ROGINSKY, S. Z.; ZELDOVICH, Y. B. Die katalische oxidation von kohlenmonoxyd auf mangandioxyd. *Acta Physiochimica URSS*, v. 1, n. 3-4, p. 554-594, 1934.

RONDÓN, W.; FREIRE, D.; DE BENZO, Z.; SIFONTES, A. B.; GONZÁLEZ, Y.; VALERO, M.; BRITO, J. L. Application of 3A zeolite prepared from Venezuelan kaolin for removal of Pb (II) from wastewater and its determination by flame atomic absorption spectrometry. *American Journal of Analytical Chemistry*, v. 4, p. 584–593, 2013.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, K. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. *Academic press*, 2013.

SAILER, J.; NAGEL, J.; AKDOGAN, B.; JAUCH, A. T.; ENGLER, J.; KNOLLE, P. A.; ZISCHKA, H. Deadly excess copper. *Redox biology*, p. 103256, 2024.

SALEH, T. A. Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents: Properties and Applications in Environmental Remediation. *Academic Press*, 2022.

SANTANA, C. M. A.; AZEVEDO, C. M. C.; LIMA, J. B. O.; MACHADO, L. G.; MANSUR, L. F.; PIRES, E. F. C.; SILVA, F. J. Avaliação da reatividade de rejeitos de caulim para uso como precursor geopolimérico. *Conjecturas*, v. 21, n. 5, p. 362-380, 2021.

SANTOS FILHO, E. *Caracterização de caulim da região do Rio Capim (PA)*. 2010. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CBPF, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: https://cbpfindex.cbpf.br/publication_pdfs/Edivaldo_dissertacao%20final%202010.2010_07_21_15_45_28.pdf.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia das Argilas. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, vol. 01, 1992.

SANTOS, S. C. A. *Síntese de zeólitas A e 5A a partir de caulim: uma comparação dos métodos de síntese estático e dinâmico*. 2011. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e

Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

SARMA, G. K.; SEN GUPTA, Susmita; BHATTACHARYYA, Krishna G. Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 6245–6278, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04093-y>.

SCHWANKE, A. J.; SILVEIRA, D. R.; PUTON, B. M. S.; CANSIAN, R. L.; BERNARDO-GUSMÃO, K. Sustainable conversion of Brazilian Amazon kaolin mining waste to zinc-based Linde Type A zeolites with antibacterial activity. *Journal of Cleaner Production*, v. 338, art. 130659, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130659>.

SELÇUK, N. Ç.; KUBILAY, S.; SAVRAN, A.; KUL, A. R. Kinetics and thermodynamic studies of adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto *Paliurus spina-christi* mill. fruits and seeds. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, v. 10, n. 5, p. 53-63, 2017.

SHAFIQ, N.; NURUDDIN, M. F.; KHAN, S. U.; AYUB, T. Calcined kaolin as cement replacing material and its use in high strength concrete. *Construction and Building Materials*, v. 81, p. 313-323, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181500197X>.

SHEN, X.; QIU, G.; YUE, C.; GUO, M.; ZHANG, M. Multiple copper adsorption and regeneration by zeolite 4A synthesized from bauxite tailings. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, p. 21829-21835, 2017.

SILVA, A. D. S.; ROCHA, Z. N.; MIGNONI, M. L.; SANTOS, J. H. Z. Solvent-free synthesis of modified zeolites using hybrid silicas as raw material. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 290, p. 109684, 2019.

SILVA, L. A.; VICTOR, M. M.; LOPES, W. A.; CUNHA, S. Cobre: produção industrial e aplicações. *Química Nova*, v. 42, n. 10, p. 1155-1168, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170439>.

SON, D. C.; ANH, V. T. K.; THOM, N. T.; NGUYEN, H. L. T.; HAI, L. V.; THIEN, C. T.; HOANG, N. T.; LAM, T. D.; NAM, P. T.; TRANG, N. T. T. Preparation and modification of zeolite A from kaolin for catalytic methanation of carbon dioxide. *Vietnam Journal of Chemistry*, v. 61, n. 2, p. 170-177, jan. 2023. DOI: 10.1002/vjch.202200027.

SOUSA, B. B.; REGO, J. A. R.; BRASIL, D. S. B.; MARTELLI, M. C. Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de resíduo de caulim. *Cerâmica*, v. 66, p. 404-412, 2020. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/Lmh3FHcdFV4D5yTjTXsLGjK/>.

SOUZA, L. C. D.; BORGES, K. S. C.; CAMPOS, M. L.; MIQUELLUTI, D. J.; SILVEIRA, C. B. D.; RITA, V. A.; PEREIRA, J. P. Efeito do pH na capacidade máxima de remoção de cobre por zeólita natural. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, e11807, 2017.

SOUZA, M. R. N. de; PICANÇO, M. de S. . *Influência do resíduo do caulim tratado termicamente da região Amazônica e o seu potencial uso como material suplementar ao cimento Portland*. 2022. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/15776>.

VEGERE, K.; KRAVCEVICA, R.; KRAUKLIS, A. E.; JUHNA, T. Comparative study of hydrothermal synthesis routes of zeolite A. *Materials Today: Proceedings*, v. 33, p. 1984-1987, 2020.

WALTON, K. S.; ABNEY, M. B.; LEVAN, M. D. CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 91, n. 1–3, p. 78–84, 2006.

WANG, P.; SUN, Q. Synthesis and characterisation of zeolite LTA with sheet structure. *Micro & Nano Letters*, [S.l.], v. 15, n. 7, p. 433-436, 2020. DOI: 10.1049/mnl.2019.0793.

WANG, P.; SUN, Q.; ZHANG, Y.; CAO, J. Synthesis of kaolin-based zeolite NaA and its crystallization mechanism. *Materials Research Express*, [S.l.], v. 6, n. 11, p. 115504, 27 set. 2019a. DOI: 10.1088/2053-1591/ab463b.

WANG, P.; SUN, Q.; ZHANG, Y.; CHEN, J. Synthesis of zeolite 4A from kaolin and its adsorption equilibrium of carbon dioxide. *Materials*, v. 12, n. 9, p. 1536, 2019b.

WANG, Z.; TAN, K.; CAI, J.; HOU, S.; WANG, Y.; JIANG, P.; LIANG, M. Silica oxide encapsulated natural zeolite for high efficiency removal of low concentration heavy metals in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 561, p. 388–394, 2019c.

WEBER, W. J., Jr.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, n. 2, p. 31–59, 1963. Disponível em: <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>.

XIAO, M.; HU, X.; GONG, Y.; GAO, D.; ZHANG, P.; LIU, Q.; LIU, Y.; WANG, M. Solid transformation synthesis of zeolites from fly ash. *RSC Adv.*, 2015, v. 5, p. 100743-100749. DOI: 10.1039/C5RA17856H. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ra/c5ra17856h>.

YANG, J.; DEHDARI, L.; GUO, Y.; GUO, J.; SINGH, R.; XIAO, P.; ...; LI, G. K. Hydrogen capture using zeolite 3A for pipeline gas deblending. *Chemical Engineering Journal*, v. 466, p. 143224, 2023.

YOUCEF, L. D.; LÓPEZ-GALINDO, A.; VERDUGO-ESCAMILLA, C.; BELAROUI, L. S. *Synthesis and characterization of zeolite LTA by hydrothermal transformation of a natural Algerian palygorskite*. *Applied Clay Science*, v. 193, p. 105690, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131720302556>.

ZHANG, Z.; WANG, H.; ZHU, Y.; REID, A.; PROVIS, J. L.; BULLEN, F. Using fly ash to partially substitute metakaolin in geopolymer synthesis. *Applied Clay Science*, v. 88-89, p. 194-201, 2014. DOI: 10.1016/j.clay.2013.12.025.

ZHANG, Z.; XU, L.; LIU, Y.; FENG, R.; ZOU, T.; ZHANG, Y.; ZHOU, P. Efficient removal of methylene blue using the mesoporous activated carbon obtained from mangosteen peel wastes: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 315, p. 110904, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181121000305>. Acesso em: 20 mar. 2025.

ZOU, W.; HAN, R.; CHEN, Z.; ZHANG, J.; SHI, J. Kinetic study of adsorption of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 279, n. 1-3, p. 238-246, 2006.