



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE BELÉM
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ANTÔNIO LUCAS ALCANTARA MODESTO

**OTIMIZAÇÃO DO PH NA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE POR ZEÓLITAS
SINTETIZADAS EM ESCALA SEMI PILOTO COM AQUECIMENTO
PROVENIENTE DA VARIAÇÃO DE ENTALPIA DOS REAGENTES**

BELÉM – PA
2025

ANTÔNIO LUCAS ALCANTARA MODESTO

**OTIMIZAÇÃO DO PH NA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE POR ZEÓLITAS
SINTETIZADAS EM ESCALA SEMI PILOTO COM AQUECIMENTO
PROVENIENTE DA VARIAÇÃO DE ENTALPIA DOS REAGENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado a Faculdade de Engenharia Química, do Campus Universitário de Belém, como requisito parcial para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Química, pela Universidade Federal do Pará.

Orientador(a): Prof. Dr. Emerson Cardoso Rodrigues

Coorientador(a): Eng. Ma. Haianny Beatriz Saraiva Lima

BELÉM-PA
2025

ANTÔNIO LUCAS ALCANTARA MODESTO

**OTIMIZAÇÃO DO PH NA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE POR ZEÓLITAS
SINTETIZADAS EM ESCALA SEMI PILOTO COM AQUECIMENTO
PROVENIENTE DA VARIAÇÃO DE ENTALPIA DOS REAGENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à Faculdade de Engenharia Química, do Campus Universitário de Belém, como requisito parcial para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Química, pela Universidade Federal do Pará.

Orientador(a): Prof. Dr. Emerson Cardoso Rodrigues

Coorientador(a): Eng. Ma. Haianny Beatriz Saraiva Lima

Data de aprovação: 29 /08 /2025

Conceito: Excelente

Banca Examinadora:

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

Eng. Ma. Haianny Beatriz Saraiva Lima
(PPGEQ/UFPA – Coorientadora)

Prof. Dr. Edilson Marques Magalhães
(FEQ/UFPA – Membro Interno)

Eng. Ma. Ana Paula Souza de Sousa
(PPGEQ/UFPA – Membro Externo)

Prof. Dr. Bruno Marques Viegas
(PPGBIOTEC/UFPA – Membro Externo)

A Deus por me dar forças e a minha família que me apoiaram e me incentivaram para que eu chegasse até aqui, especialmente Meu pai Antônio Carlos, minha Mãe Zenilda Alcantara e meu irmãozinho Carlos Mateus

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, dedico minha gratidão a Deus, pelo fôlego de vida, pela oportunidade de ingressar na universidade e por me permitir vivenciar cada experiência ao longo destes anos de graduação.

Agradeço aos meus pais, Zenilda Alcântara e Antônio Modesto, pelo apoio incondicional e pela criação que moldou o homem que sou hoje. Sou igualmente grato ao meu irmãozinho, Carlos Modesto, cuja presença e incentivo sempre me deram forças para superar as adversidades.

Expresso também minha sincera gratidão ao meu orientador, Prof. Dr. Emerson Rodrigues, que me concedeu a oportunidade de desenvolver pesquisas desde o início da graduação, por meio da bolsa de Iniciação Científica. Essa experiência foi fundamental para minha permanência na UFPA, além de enriquecer minha formação acadêmica e pessoal.

Agradeço, ainda, ao Prof. Dr. Deibson da Costa, pelo constante incentivo e pelas correções atentas, que contribuíram significativamente para o aprimoramento da minha escrita e da minha capacidade de apresentação.

Aos meus irmãos de graduação e de laboratório — em especial João Couto, Alex Ruivo, Larissa Siqueira, Gabriel Alho, João de Azevedo, Laiza Tavares, Hadassa Miranda, Andreza Dias, Rian Douro, Jamilly Maciel, Jamilly Dias, Hugo da Silva, Leandro Vale, Renan Tavares, Ana Sousa, Haianny Lima, Yan Araujo, Brenda da Silva, Matheus Lorrán, Everton Rodrigues e Gustavo Pompeu — deixo registrado meu profundo agradecimento. Não encontro palavras suficientes para expressar o quanto foram essenciais nesta jornada, a colaboração de cada um foi imprescindível para a aprovação em cada semestre e para a conclusão de minhas pesquisas.

Estendo também minha gratidão à Ma. Naiana de Lima, Ingrid Trindade e Amanda Lima, por acreditarem em meu potencial e me permitirem atuar nas áreas da Química Ambiental e de amostragem. Essa experiência foi um marco em minha trajetória, proporcionando uma rica troca de conhecimento e aprendizado que moldaram meu perfil profissional e me deram vivência além dos muros da UFPA.

Agradeço, ainda, aos membros do Grupo de Pesquisa em Materiais, Modelagem, Adsorção e Catálise (GPMMAC) e a todos aqueles que, de forma direta ou indireta, contribuíram para que eu alcançasse este momento. Enfim, levo comigo a certeza de que a dificuldade da jornada revela o valor do que buscamos. Com paciência e persistência, colhemos grandes recompensas. Mais do que um diploma, conquistei irmãos e irmãs de caminhada, que terão para sempre a minha eterna gratidão, esta é a minha dádiva e a minha missão.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a utilização do rejeito de caulim para a síntese de zeólitas, aproveitando o aquecimento proveniente da dissolução do hidróxido de sódio, e a otimização da remoção de íons cobre (Cu^{2+}) em função do pH. A síntese de zeólitas foi conduzida por via hidrotermal dinâmica, utilizando o rejeito de caulim calcinado a 700 °C como material de partida. O aquecimento durante a síntese foi decorrente da variação de entalpia da dissolução do hidróxido de sódio, atingindo temperatura máxima de 110 °C e estabilizando em 89 °C após 2 horas. As análises por difração de raios X evidenciaram picos de caulinita e quartzo no rejeito de caulim, enquanto no metacaulim observou-se apenas quartzo e o surgimento de um halo amorfo, confirmando a formação da metacaulinita. No material zeolítico foram identificadas zeólita A, hidroxisodalita e quartzo, sendo suas quantificações em massa obtidas por refinamento de Rietveld: 70 %, 29 % e 1 %, respectivamente, todos com erros de Bragg inferiores a 10 %, erro de perfil ponderado de 16,06 % e qui-quadrado de 1,16. A microscopia eletrônica de varredura do rejeito de caulim revelou morfologia pseudo-hexagonal com empilhamento em forma de “livretos” (booklets), típica da caulinita. No metacaulim, essa morfologia foi mantida, porém com empilhamento reduzido. Já o material sintetizado apresentou cristais cúbicos característicos da zeólita A e partículas esféricas atribuídas à hidroxisodalita. A análise do Ponto de Carga Zero (PCZ) indicou pH-PCZ em torno de 9,24, sendo necessário operar em pH superior para maximizar a remoção de íons cobre. Nos ensaios de adsorção, em pH 10,5, as remoções foram superiores às obtidas em pH 5. Na cinética de adsorção, o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de Elovich, com remoção de 51,89 % em 120 minutos ($R^2_{\text{ajustado}} = 0,986$; HYBRID = 0,025; BIC = 36,67) para pH 5, e remoção de 80,90 % em 120 minutos ($R^2_{\text{ajustado}} = 0,995$; HYBRID = 0,006; BIC = 31,44) para pH 10,5. Quanto às isotermas, em pH 5 o modelo que melhor descreveu os dados foi o de Sips ($R^2_{\text{ajustado}} = 0,996$; HYBRID = 0,116; BIC = 59,51), enquanto em pH 10,5 o modelo mais adequado foi o de Freundlich ($R^2_{\text{ajustado}} = 0,996$; HYBRID = 0,146; BIC = 79,63). Em conclusão, a formação das zeólitas A e hidroxisodalita, a partir do aproveitamento do aquecimento gerado pela dissolução dos reagentes, foi confirmada pelas técnicas de caracterização aplicadas neste trabalho. Além disso, a otimização da remoção de íons cobre ocorreu em pH 10,5, valor acima do pH-PCZ determinado.

Palavras-chave: Resíduo de caulim, Reaproveitamento, Zeólita, PCZ, Adsorção

ABSTRACT

This study investigates the use of kaolin waste for zeolite synthesis, exploiting the heat released during sodium hydroxide dissolution, and the optimization of copper ion (Cu^{2+}) removal as a function of pH. Zeolite synthesis was carried out under dynamic hydrothermal conditions, using kaolin waste calcined at 700 °C as the starting material. The heat during synthesis resulted from the enthalpy variation of sodium hydroxide dissolution, reaching a maximum temperature of 110 °C and stabilizing at 89 °C after 2 hours. X-ray diffraction analyses revealed kaolinite and quartz peaks in the kaolin waste, whereas in metakaolin only quartz and the appearance of an amorphous halo were observed, confirming the formation of metakaolinite. In the zeolitic product, zeolite A, hydroxysodalite, and quartz were identified, with mass fractions obtained by Rietveld refinement of 70 %, 29 %, and 1 %, respectively, all with Bragg residuals below 10 %, a weighted profile error of 16.06 %, and a chi-square value of 1.16. Scanning electron microscopy of the kaolin waste revealed a pseudo-hexagonal morphology with a “booklet-like” stacking, typical of kaolinite crystals. In metakaolin, this morphology was preserved, albeit with reduced stacking. The synthesized material exhibited cubic crystals characteristic of zeolite A and spherical particles attributed to hydroxysodalite. The point of zero charge (PZC) was determined to be approximately pH 9.24, indicating that copper ion removal is favored at pH values above this threshold. Adsorption experiments confirmed superior removal at pH 10.5 compared to pH 5. Adsorption kinetics were best described by the Elovich model, with 51.89 % removal after 120 minutes (adjusted $R^2 = 0.986$; HYBRID = 0.025; BIC = 36.67) at pH 5, and 80.90 % removal after 120 minutes (adjusted $R^2 = 0.995$; HYBRID = 0.006; BIC = 31.44) at pH 10.5. Regarding adsorption isotherms, the Sips model provided the best fit at pH 5 (adjusted $R^2 = 0.996$; HYBRID = 0.116; BIC = 59.51), whereas the Freundlich model was more suitable at pH 10.5 (adjusted $R^2 = 0.996$; HYBRID = 0.146; BIC = 79.63). In conclusion, the formation of zeolite A and hydroxysodalite, driven by the heat released during reagent dissolution, was confirmed by the characterization techniques applied in this study. Furthermore, optimization of copper ion removal was achieved at pH 10.5, a value above the determined PZC.

Keywords: Kaolin waste, Valorization, Zeolite, PZC, Adsorption

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo esquemático da estrutura cristalina da caulinita.....	15
Figura 2 - Tipos de litologias do caulim da região do Rio Capim e suas características	16
Figura 3 - Maiores produtores de caulim e sua produção (toneladas) no ano de 2022	16
Figura 4 - Produção de caulim no Brasil	17
Figura 5 - Produção bruta e beneficiada de caulim no PA e no Brasil.....	18
Figura 6 - Fluxograma do processo de beneficiamento do caulim.....	19
Figura 7 - Bacia de sedimentação da Imerys e da CADAM	21
Figura 8 - Esquema da transformação do caulim em zeólita.....	23
Figura 9 - Decomposição da caulinita através da calcinação	24
Figura 10 - Estrutura da metacaulinita	24
Figura 11 - Acontecimentos relacionados a zeólita ao longo do tempo.....	25
Figura 12 - Estrutura da zeólita X e Y (FAU).....	26
Figura 13 - A primeira representação pictórica da síntese de zeólita.....	27
Figura 14 - Estrutura básica de uma zeólita	28
Figura 15 - Comparação do diâmetro dos poros em diferentes tipos de zeólitas	29
Figura 16 - Estrutura e configurações de canais de algumas zeólitas	30
Figura 17 - Aplicações de zeólitas em química sustentável	31
Figura 18 - Zeólitas produzidas a partir de metacaulim em diferentes razões Al/Na	32
Figura 19 - Processo de diferentes métodos de sínteses hidrotermais.....	33
Figura 20 - Estrutura da zeólita A (LTA).....	35
Figura 21 - Zeólita LTA com seus canais (A) e gaiolas (B).....	36
Figura 22 - Termos básicos usados na ciência e tecnologia de adsorção	37
Figura 23 - Ilustração da influência da porosidade em um sólido.....	38
Figura 24 - Técnicas usadas para determinar as propriedades de um adsorvente	39
Figura 25 - Efeito da temperatura na fisissorção e quimissorção.....	40
Figura 26 - Carga da superfície do adsorvente com base no pH	40
Figura 27 - Etapas da cinética de adsorção.....	41
Figura 28 - Ilustrações das possíveis formas das isotermas de adsorção	45
Figura 29 - As origens das contaminações por metais pesados no meio ambiente.....	53
Figura 30 - Efeito do pH na adsorção de íons cobre	56
Figura 31 - Esquema de um complexo metal-amina	57
Figura 32 - Fluxograma geral dos experimentos realizados.....	60
Figura 33 - Equipamentos utilizados nas caracterizações	61
Figura 34 - Fluxograma do processo de obtenção do pH-PCZ	64
Figura 35 - Fluxograma dos dois ensaios de adsorção realizados neste trabalho.....	65
Figura 36 - Difratoograma de raios X do material de partida	68
Figura 37 - Representação da célula unitária da caulinita	69
Figura 38 - Difratoograma do material de partida tratado termicamente	69
Figura 39 - Representação da célula unitária do quartzo.....	70
Figura 40 - Difratoograma do material zeolítico	71
Figura 41 - Representação da célula unitária da zeólita A	71

Figura 42 - Representação da célula unitária da hidroxisodalita.....	72
Figura 43 - Relatório gráfico do refinamento.....	73
Figura 44 - Comparação das células unitárias da zeólita A.....	74
Figura 45 - Comparação das células unitárias da hidroxisodalita	76
Figura 46 - Comparação das células unitárias do quartzo	77
Figura 47 - Micrografia do material de partida	78
Figura 48 - Micrografia do material de partida tratado termicamente	79
Figura 49 - Micrografia do material zeolítico (A-B).....	80
Figura 50 - Curvas de TG, DTG e DSC do material de partida	81
Figura 51 - Curvas de TG, DTG e DSC do material de partida calcinado.....	82
Figura 52 - Curvas de TG, DTG e DSC do material zeolítico	83
Figura 53 - Ponto de carga zero do material zeolítico.....	84
Figura 54 - Curvas de calibração dos diversos ensaios de adsorção realizados neste trabalho	85
Figura 55 - Resultados da remoção e teste dos modelos cinéticos em pH 5	86
Figura 56 - Resultados da remoção e teste dos modelos cinéticos em pH 10,5	88
Figura 57 - Resultados da remoção e teste dos modelos isotérmicos em pH 5.....	89
Figura 58 - Resultados da remoção e teste dos modelos isotérmicos em pH 10,5.....	91
Figura 59 - Comparação das cinéticas realizadas neste trabalho.....	94
Figura 60 - Comparação das isotermas realizadas neste trabalho	94

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Objetivos	13
1.1.1	Objetivo geral	13
1.1.2	Objetivos específicos	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	Caulim	14
2.1.1	Produção	16
2.1.2	Processo de beneficiamento	18
2.2	Resíduo de Caulim	20
2.3	Metacaulim	23
2.4	Zeólitas	25
2.4.1	Histórico	25
2.4.2	Classificação e aplicações	28
2.4.3	Síntese	31
2.4.4	Zeólita A	35
2.5	Adsorção	36
2.5.1	Fatores que influenciam o processo de adsorção	38
2.5.2	Cinética de adsorção	40
2.5.2.1	Modelos cinéticos de adsorção	42
2.5.2.1.1	Modelo de pseudoprimeira ordem	42
2.5.2.1.2	Modelo de pseudosegunda ordem	43
2.5.2.1.3	Modelo de Weber e Morris	43
2.5.2.1.4	Modelo de Elovich	44
2.5.3	Equilíbrio de adsorção	44
2.5.3.1	Modelos de isoterma de adsorção	46
2.5.3.1.1	Isoterma de Langmuir	46
2.5.3.1.2	Isoterma de Freundlich	47
2.5.3.1.3	Isotermas de Redlich-Peterson	47
2.5.3.1.4	Isoterma de Sips	48
2.5.3.1.5	Isoterma de Hills	48
2.5.3.1.6	Isoterma de Jovanovich	49
2.5.3.1.7	Isoterma de Toth	49
2.5.3.1.8	Isoterma de Khan	50
2.5.4	Métricas para seleção de modelo	50
2.6	Íons Cobre	53
2.6.1	Efeito do pH na remoção	54
2.6.2	Sistema aquoso cobre-amônia	57
3	METODOLOGIA	59
3.1	Materiais e Reagentes	59

3.2 Síntese Hidrotermal com Calor da Reação	59
3.3 Caracterizações dos Materiais de Partida e Produto Zeolítico	61
3.4 Ensaios de Adsorção	64
3.4.1 Curva padrão de calibração	65
3.4.2 Cinética de adsorção	66
3.4.3 Isotermas de adsorção.....	66
3.4.4 Modelagem da adsorção e métricas de seleção	67
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1 Difração de raios X (DRX)	68
4.1.1 Padrão difratométrico do material de partida	68
4.1.2 Padrão difratométrico do material de partida após tratamento térmico.....	69
4.1.3 Padrão difratométrico do material zeolítico	70
4.2 Refinamento Rietveld do produto de síntese	72
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	78
4.3.1 Análise morfológica do material de partida	78
4.3.2 Análise morfológica do material de partida após tratamento térmico.....	79
4.3.3 Análise morfológica do material zeolítico.....	80
4.4 Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial	81
4.4.1 Análises térmicas do material de partida.....	81
4.4.2 Análises térmicas do material de partida após tratamento térmico	82
4.4.3 Análises térmicas do material zeolítico	83
4.5 Ponto de carga zero (PCZ)	84
4.6 Curva padrão de calibração	85
4.7 Cinética de adsorção	86
4.7.1 Ensaios de cinética de adsorção em pH 5.....	86
4.7.2 Ensaios de cinética de adsorção em pH 10,5.....	87
4.8 Isotermas de adsorção	89
4.8.1 Ensaios de isoterma de adsorção em pH 5	89
4.8.2 Ensaios de isoterma de adsorção em pH 10,5	91
4.9 Comparação dos resultados de adsorção com a literatura	93
5 CONCLUSÕES	95
REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

O caulim é um mineral que quando extraído e beneficiado gera muitos resíduos, que necessitam de grandes áreas para a sua destinação, formando lagoas de sedimentação que impactam o meio ambiente. Uma das principais características do resíduo do beneficiamento do caulim é a presença de caulinita que é rica em alumínio e silício (Da Silva *et al.*, 2021; Santos; Santos, 2022).

Deste modo, diversos métodos existem na literatura para o reaproveitamento do resíduo de caulim, dentre eles existe a possibilidade da transformação do resíduo em uma fase mais reativa denominada metacaulim e sua utilização na síntese de zeólitas, que são aluminosilicatos microporosos que possuem cátions livres e trocáveis, estas características lhe conferem a alta capacidade adsorptiva e catalítica (EL Bojaddayni *et al.*, 2023; Oliveira, L., 2022; Peng *et al.*, 2020).

Diante disso, para o aumento de escala na produção de zeólitas é importante levar em consideração o consumo e custo de energia, durante a síntese é possível aproveitar o aquecimento da dissolução do hidróxido de sódio dispensando o uso de caldeira para aquecer o reator, possibilitando produzir maiores quantidades de zeólita com menores custos energéticos durante a síntese (Hartati *et al.*, 2020; Lima, 2025).

Ademais, umas das ações humanas mais danosas ao meio ambiente é a poluição por metais pesados, como cobre, pois, em razão da sua baixa biodegradabilidade, se acumulam nos organismos, resultando em sérios problemas de saúde (Malli *et al.*, 2022; Stala; Ulatowska; Polowczyk, 2022).

Além do mais, o desempenho das zeólitas na adsorção dependem do pH aliado à sua composição, entretanto, para os casos dos metais pesados, a precipitação ocorre em pH acima de 6, sendo necessário o uso de NH_3 como ligante que forma complexos com metais de transição que são altamente solúveis em pH alcalino, viabilizando a otimização da adsorção em valores maiores de pH (Liang *et al.*, 2022; Nascimento *et al.*, 2020; Velásquez-Yévenes; Ram, 2022).

Portanto, este trabalho adequa-se nos seguintes Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU), na ODS 14, vida na água, pois, o principal objetivo do trabalho é remover metais pesados e otimizar este processo em função do pH, utilizando a amônia pra evitar a precipitação do cobre, e na ODS 15, vida na terra, devido este trabalho ter o foco a produção de zeólitas em escala semi piloto a partir de um resíduo industrial reduzindo a quantidade dele no meio ambiente e aplicando na remoção de metais pesados.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Sintetizar zeólita A e hidroxisodalita em escala semi piloto com aquecimento proveniente da variação da entalpia do hidróxido de sódio e otimizar a adsorção de íons cobre com o auxílio do pH.

1.1.2 Objetivos específicos

- Utilizar o aquecimento proveniente da variação da entalpia do hidróxido de sódio na síntese de zeólitas em escala semi piloto;
- Caracterizar os materiais de partida e produto por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, termogravimétrica diferencial, calorimetria exploratória diferencial e ponto de carga zero;
- Aplicar o refinamento Rietveld no produto da síntese;
- Submeter o material zeolítico sintetizado em ensaios de cinética e isoterma de adsorção;
- Otimizar a adsorção do material zeolítico com o pH e testar modelos cinéticos e isotérmicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico serão abordados com base na literatura, a importância do caulim para economia do Pará, o processo de beneficiamento, impactos gerados no meio ambiente em virtude dos resíduos gerados e como reaproveitar este resíduo, o metacaulim e suas características com o foco no uso para a produção de zeólitas. As zeólitas quanto ao seu histórico das principais descobertas e pesquisas, os diferentes tipos e aplicações deste material, os diversos processos de síntese, descrição da zeólita tipo LTA, a adsorção e sua modelagem, íons cobre e seus efeitos negativos na natureza, interferência do pH na remoção e formas de evitar estas interferências nos ensaios de adsorção.

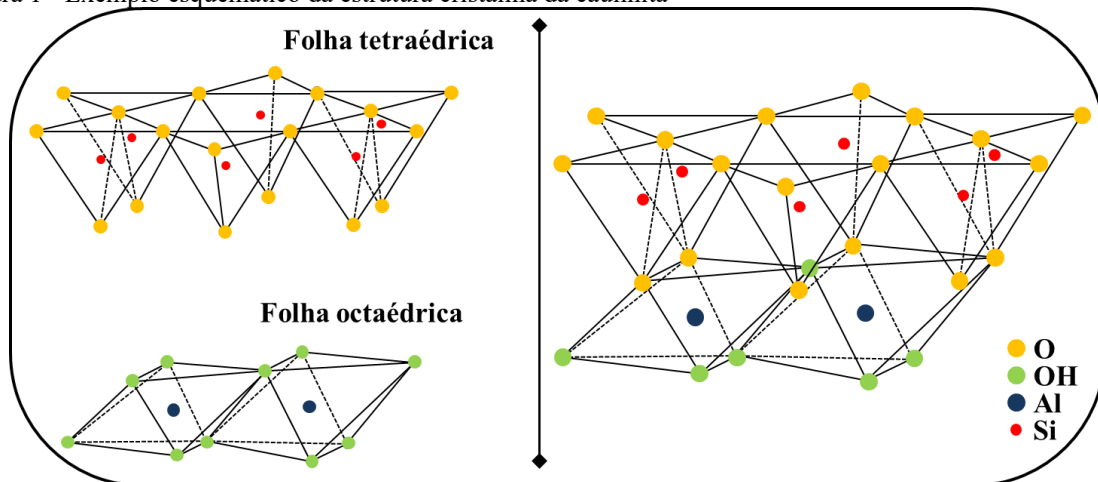
2.1 Caulim

O Caulim é uma rocha de coloração branca que possui uma fina granulometria, é formado por silicatos hidratados de alumínio advindos do processo de caulinitização que ocorre por meio da decomposição de feldspatos de potássio, granito e silicatos de alumínio (Barbosa, 2019; Brigatti *et al.*, 2011).

Uma das primeiras pesquisas sobre o caulim, foi realizada por Grim (1953), na qual destaca-se que o termo caulim origina da palavra chinesa *kaoling* tendo como tradução colina alta, sendo este o nome da colina do local que foi encontrado este mineral na china. O termo caulim é usado tanto para materiais que possuem caulinita e outros minerais associados, como o produto gerado do processo de beneficiamento industrial do caulim.

A caulinita, o principal componente é um filossilicato de alumínio hidratado de composição aproximada $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A estrutura da caulinita consiste em folhas octaédricas de alumina e folhas tetraédricas de sílica empilhadas alternadamente como ilustra a Figura 1. O ordenamento cristalino da caulinita é pseudo-hexagonal, mas a ordenação pode variar de um alto grau de cristalinidade a um cristal mal ordenado (Barbosa, 2019; Santos *et al.*, 2013).

Figura 1 - Exemplo esquemático da estrutura cristalina da caulinita



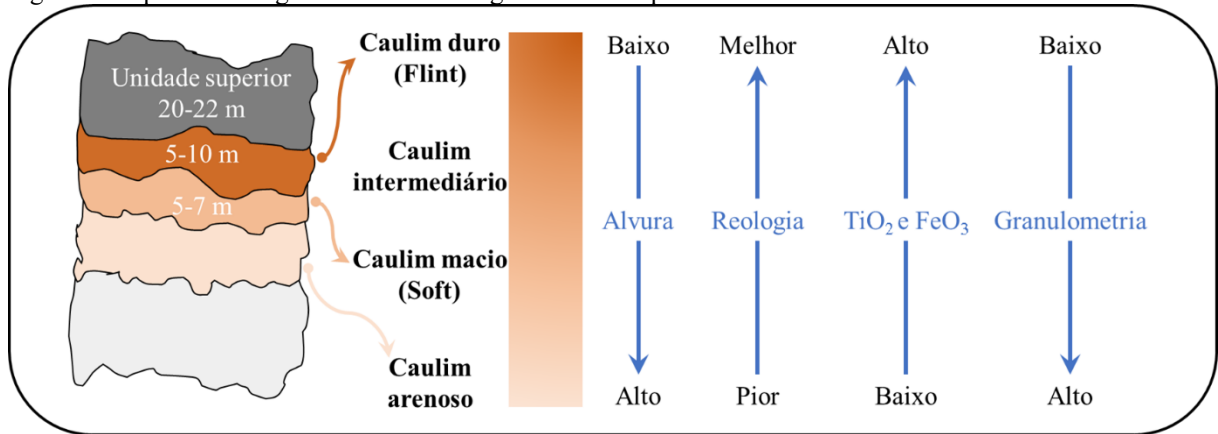
Fonte: Adaptado de Bhattacharyya e Gupta (2008)

O caulim possui outros minerais em sua composição, dependendo do tipo de depósito, associados à argila caulinita, tais como hidróxidos de ferro, quartzo, alunita, esmectita, ilita, moscovita, biotita, clorita, gipsita, feldspato e pirita. Porém estes componentes influenciam negativamente na alvura (Ece; Ercan, 2024).

Os depósitos de caulim variam de acordo com a origem do mineral, nos quais se formam os caulins primários ou secundários. O caulim primário resulta de alterações de rochas no local que se tem circulação de fluidos quentes do interior da crosta, da ação de emanções vulcânicas ácidas ou da hidratação de um silicato anidro de alumínio (granitos, riólitos e micas, em particular a moscovita) seguida da retirada de álcalis. Já o caulim secundário se forma a partir do transporte, deposição ou purificação de caulins primário, sendo constituído por partículas de caulinita dendrítica (Bakirov *et al.*, 2022; Barbosa, 2019; Hildebrando, 2012; Savko *et al.*, 2022).

Os depósitos de caulim da Amazônia são, em grande maioria, do tipo sedimentar, caracterizando-se pela sua granulometria fina e baixas concentrações de minerais residuais em sua composição, por se tratar de caulins secundários. Os depósitos que ocorre a extração de caulim na região do Rio capim se dividem em quatro litologias (Figura 2), sendo elas: caulim duro, caulim intermediário, caulim macio e caulim arenoso (Cherata, 2016; Santos *et al.* 2013).

Figura 2 - Tipos de litologias do caulim da região do Rio Capim e suas características

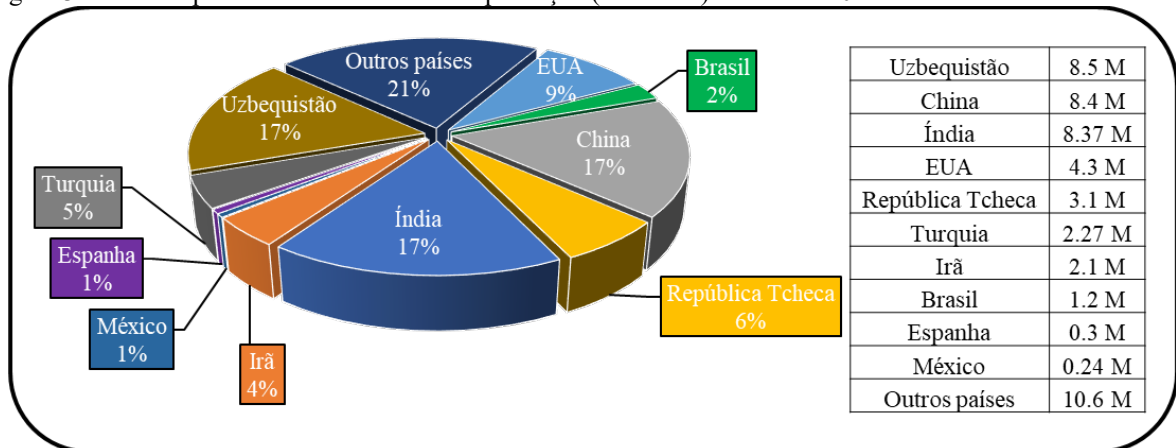


Fonte: Adaptado de Carneiro *et al.* (2003) e Teixeira (2014)

2.1.1 Produção

Segundo a Agência Nacional de Mineração (2024a), o Brasil teve aproximadamente uma produção de 1,19 milhões de toneladas de caulim (beneficiado) em 2022. Sendo o 8º maior produtor mundial desse mineral contribuindo com cerca de 2% no mercado mundial, os valores de produção e os principais produtores estão na Figura 3 (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2023).

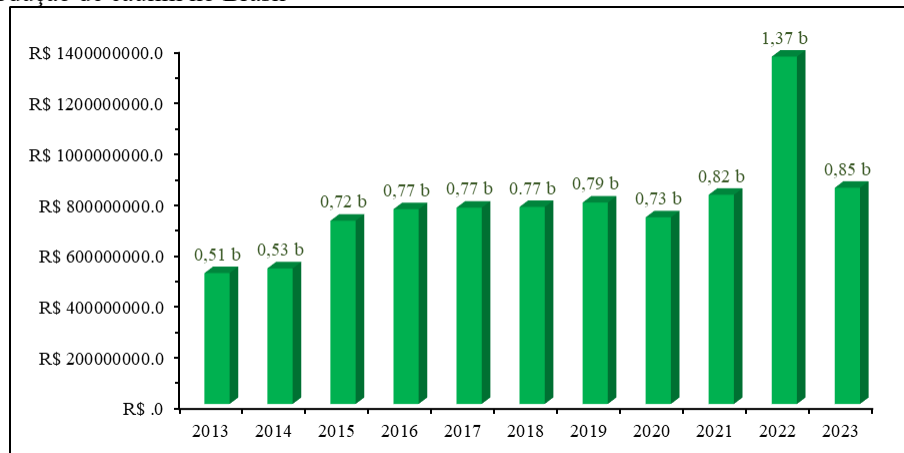
Figura 3 - Maiores produtores de caulim e sua produção (toneladas) no ano de 2022



Fonte: Adaptado de U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries (2024).

O Brasil está entre os 10 maiores produtores mundiais, a riqueza natural e das reservas dos minerais em diversas partes do país. Tendo maior ocorrência do caulim na região norte, entre os estados do Pará e Amapá com uma participação de 95,62% no Valor de Produção Mineral (VPM) em 2022 e 84,7% em 2023 (Agência Nacional de Mineração, 2024a). No gráfico da Figura 4 tem os valores totais da produção mineral do Brasil entre os anos de 2013 e 2023.

Figura 4 - Produção de caulim no Brasil



Fonte: Adaptado da Agência Nacional de Mineração (2024a)

Como visto no gráfico acima os valores tiveram uma queda em 2020 em virtude da forte crise sanitária e econômica, decorrente da propagação da pandemia do COVID 19 que assolou o mundo e impactou várias operações de mineração, além de causar grandes oscilações nos preços das commodities, nos investimentos, nas ofertas e demandas. Nesse sentido, também impediu o crescimento da indústria do Caulim, pois, a demanda do setor de construção está relacionada à aplicação de cerâmica, tintas e revestimentos, onde o caulim é amplamente utilizado, com o bloqueio imposto pela maioria das nações, ocorreu a desaceleração destas aplicações em quase 3,2% no primeiro trimestre de 2020 (IBRAM, 2020; SGB, 2020).

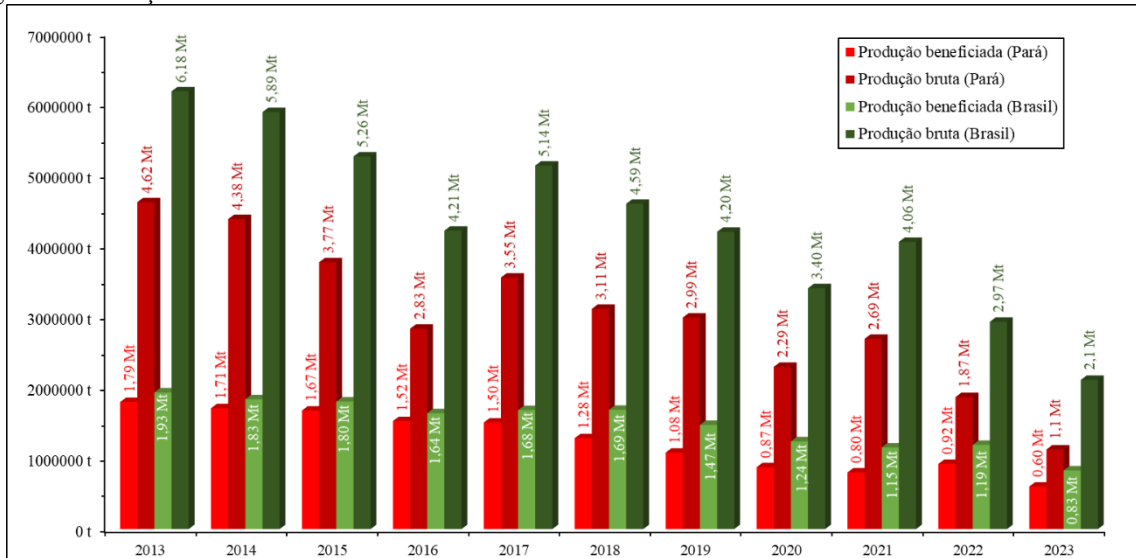
Ocorrendo um aumento conforme o mercado se normalizou tendo uma alta significativa em 2022, com um VPM aproximado de 1,37 bilhões de reais sendo 74% deste valor arrecado no Pará, de acordo com o anuário mineral brasileiro interativo de 2024. Segundo o IBRAM (2023) as exportações de ferro (minério) apresentaram uma queda de 35% em dólar no ano de 2022, em 2021 o valor era de US\$ 44,6 bilhões e 357,7 milhões de toneladas e sofreu redução para US\$ 28,9 bilhões e 344,1 milhões de toneladas em 2022. Das demais commodities minerais apenas o caulim teve aumento, de 28,2% em dólar e 19,8% em toneladas.

Já em 2023, a redução dos preços de produtos minerais e o câmbio resultaram na queda em US\$, por causa da redução na produção e oscilações nos preços das commodities, não só a expressiva queda no faturamento, mas também os custos para as mineradoras sendo estes relacionados à criação de taxas por municípios e estados, cobradas junto às mineradoras, em valores significativos, para estimular ações de fiscalização (IBRAM, 2024a; IBRAM 2024b).

Além das medidas arrecadatórias sobre a mineração, a greve da Agência Nacional de Mineração e a condição em que a ela se encontra em termos de pessoal, equipamentos e

orçamento acarretaram um cenário negativo para o desenvolvimento da indústria da mineração (Agência Nacional de Mineração, 2024b). O Pará tem grande participação no cenário nacional sendo o maior produtor de caulim, o gráfico na Figura 5 apresenta a comparação da produção de caulim em toneladas no Pará e no Brasil entre os anos de 2013 e 2023.

Figura 5 - Produção bruta e beneficiada de caulim no PA e no Brasil



Fonte: Adaptado da Agência Nacional de Mineração (2024a)

Diante das informações do gráfico na figura 5, fica evidente a importância da mineração do caulim na economia nacional sendo o Pará o principal nesse quesito, com uma produção de 0,92 milhões de toneladas de caulim beneficiado em 2022 e 0,60 milhões de toneladas em 2023 que corresponde a 77,31% e 72,28% da produção nacional respectivamente.

Produto este que tem importância como matéria-prima na indústria do papel, construção civil, produtos de borracha, farmacêuticos e etc. O caulim é utilizado como revestimento e enchimento de papel, enchimento de plástico, na composição de adesivos, giz de cera, catalisadores de fissuração, materiais cerâmicos, cimentos e fibra de vidro, como extensor de tinta esmaltes, na carga de borrachas, como peneiras moleculares dentre várias aplicações ficando a critério da finalidade e do setor industrial onde será utilizado (Amalin *et al.*, 2015; Buyondo *et al.*, 2020; Roda *et al.*, 2022).

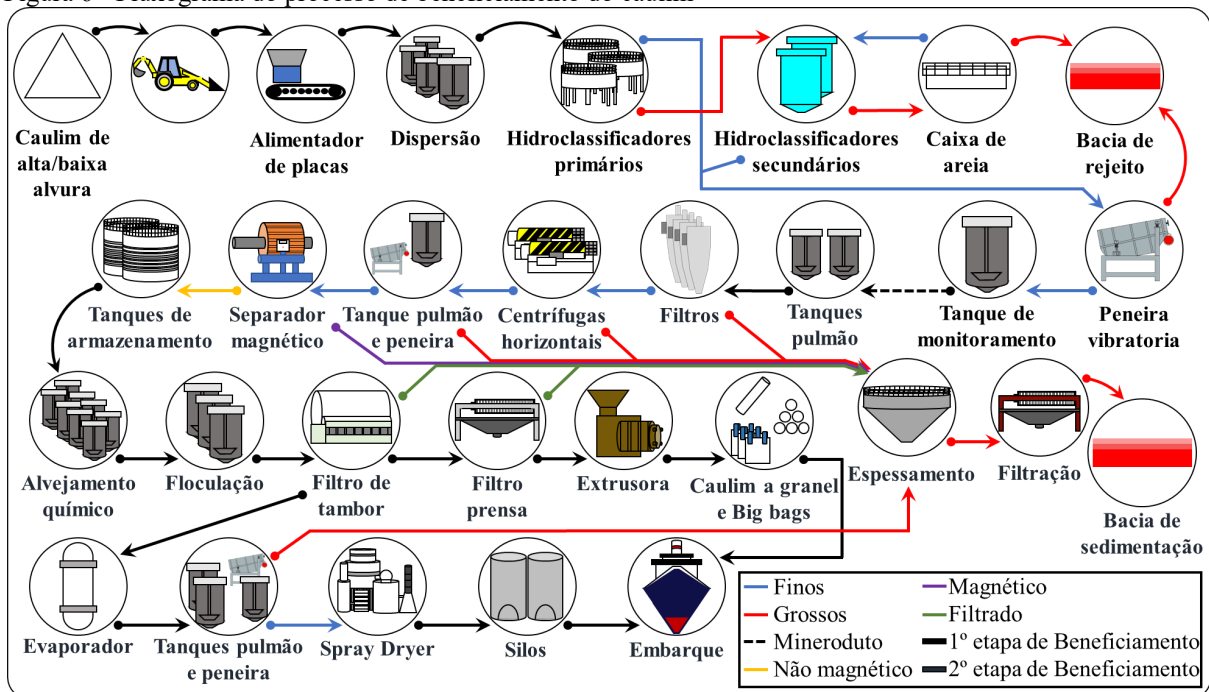
2.1.2 Processo de beneficiamento

A mineração de caulim na Amazônia Oriental é considerada a maior do mundo, a qual contribui para gerar renda e emprego, mas proporciona também impactos ambientais negativos como a supressão vegetal e a descaracterização do solo (Oliveira *et al.*, 2021). A produção e

demanda de insumos minerais tem crescido continuamente, junto com o crescimento populacional, causando grande pressão sobre a Amazônia, detentora de muitas jazidas de minérios (Cordani; Juliani, 2019).

No processo de tratamento ou beneficiamento do minério, com a finalidade de obter um produto apto para utilização, há a separação do concentrado e do rejeito. Nesta etapa os rejeitos líquidos são lançados em rios e os sólidos são aterrados, possuidores de contaminantes do solo, flora e fauna (Caetano *et al.*, 2022). Ademais, os resíduos gerados durante a mineração e o beneficiamento do caulim para adequar aos requisitos comerciais, são oriundos das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento químico e processos de filtração (Da Silva *et al.*, 2021). Na Figura 6 consta um fluxograma do processo de beneficiamento do caulim com suas etapas descritas posteriormente.

Figura 6 - Fluxograma do processo de beneficiamento do caulim



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Sampaio; Luz e Lins (2001) e SGB (2020)

Diversas impurezas como óxidos de ferro e titânio, mica e feldspato, afetam a coloração e alvura do caulim comprometendo sua qualidade, sendo necessário passar por operações de beneficiamento, as quais vão depender do uso a que se destina. Dentre as etapas do processo temos duas etapas de beneficiamento até chegar nas linhas de produção de caulim Lump e spray dryer.

Inicialmente, o caulim bruto parte para um alimentador de sapata, o passante segue para agitadores ocorrendo a desagregação e dispersão das partículas, em seguida, ocorre a remoção

parcial das impurezas e a remoção do material mais grosso. Após a etapa de desareamento, as partículas com granulometria entre 2 μm e 44 μm são enviados para a delaminação, os com granulometria entre 60 e 70% abaixo de 2 μm seguem para as centrífugas horizontais, os produtos finos seguem para a próxima etapa e os grossos são bombeados para o espessamento e filtragem. Na sequência, a polpa alimenta peneiras de alta frequência, antes de ir para a separação magnética, onde os contaminantes ferríferos são aderidos à matriz e o produto não magnético segue para a unidade de alvejamento químico, em que, consiste basicamente na redução do ferro para a forma mais solúvel em água. O caulim alvejado segue então para tanques, onde será floculado mediante adição de reagentes químicos (SGB, 2020).

Na linha de produção do caulim lump são utilizados filtros-prensa, o filtrado obtido durante o processo é descartado e as tortas recuperadas vão para o desagregador, facilitando a sua extrusão, então, o caulim extrudado vai para os secadores de esteira. Já na linha de produção do caulim spray dryer são utilizados filtros de tambor a vácuo, a torta extraída é redispersa. A polpa vai para um evaporador contínuo e segue para dois tanques, que alimentam uma peneira, a fração passante alimenta o spray dryer, onde a polpa é aquecida por um jato de ar em contracorrente, o produto final é transportado até o galpão de estocagem (Sampaio; Luz; Lins, 2001).

2.2 Resíduo de Caulim

A geração de resíduos na mineração é um dos maiores problemas que afetam o meio ambiente, no mundo existem bilhões de toneladas que oferecem um risco cada vez maior devido à insegurança da atividade, decorrente da falta de monitoramento contínuo e custos elevados na manutenção (Aires *et al.*, 2018; Lèbre *et al.*, 2020).

Desta forma, desastres ocorridos em virtude de vazamento de resíduos geram graves impactos sociais e ambientais. Os rejeitos gerados através da atividade minerária do caulim necessitam de grandes áreas para serem descartados, áreas essas que são desmatadas para armazenar estes materiais, sendo intensificado este despejo de contaminantes conforme o crescimento da produção industrial e o desenvolvimento de diversas formas de transformação de diferentes recursos (Da Silva *et al.*, 2021; Longhi *et al.*, 2016).

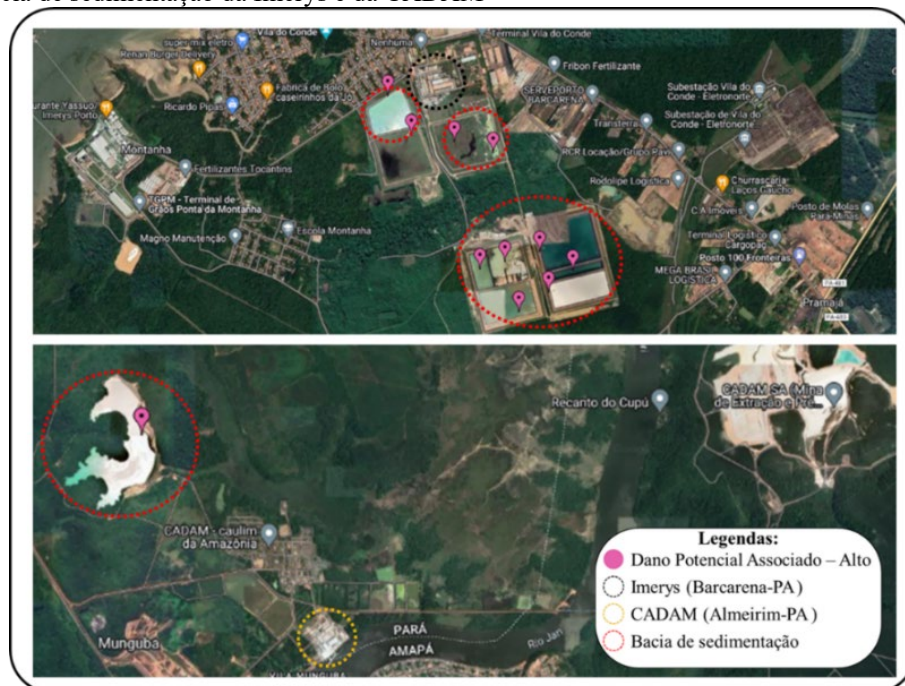
Apesar de não serem considerados perigosos, os resíduos de caulim precisam de constante atenção, devido ao grande volume de materiais rochosos que são movimentados, além do fato de que se acumular os resíduos de forma ambientalmente inadequada, ocorre o

comprometimento do solo e possibilita o aparecimento de riscos à saúde da população e ao meio ambiente (Azevedo, 2019).

Portanto, no beneficiamento do caulim são gerados rejeitos líquidos e sólidos, os líquidos lançados nos rios ocasionam significativas alterações na qualidade da água, deixando esbranquiçados e turvos, podendo conter ferro, alumínio, zinco, cádmio e etc. Já os sólidos, são armazenados a céu aberto e aterrados nas fábricas, o rejeito grosso, chamado de quartzo, advindo da etapa de extração na própria mina, é despejado na bacia de rejeito ocasionando um grande volume de resíduos alterando o ambiente local, o rejeito fino, é derivado das etapas de centrifugação até a filtragem, que é composto de caulinita com impurezas no qual é encaminhado para a bacia de sedimentação (Figura 7), quando seco é disperso no ar pelo vento, poluindo vias e vegetações e podendo causar doenças respiratórias (Almeida; Alves, 2020; Lima, 2010; Oliveira *et al.*, 2020a; Oliveira *et al.*, 2020b; Silva; Soares, 2021; Souza, Í., 2021).

Estes resíduos podem apresentar diversas características e composições, dependendo dos métodos de extração, processamento e disposição adotados. Dentre as composições desse material ele pode possuir óxidos de ferro, titânio, alumínio, quartzo, feldspato e outros compostos (Tolentino Junior, 2019).

Figura 7 - Bacia de sedimentação da Imerys e da CADAM



Fonte: Adaptado de SIGBM (2024)

O resíduo constituído principalmente pela caulinita é o grande problema para o meio ambiente, pois ao ser despejado, forma as lagoas de sedimentação, a qual consta na Figura 7 e

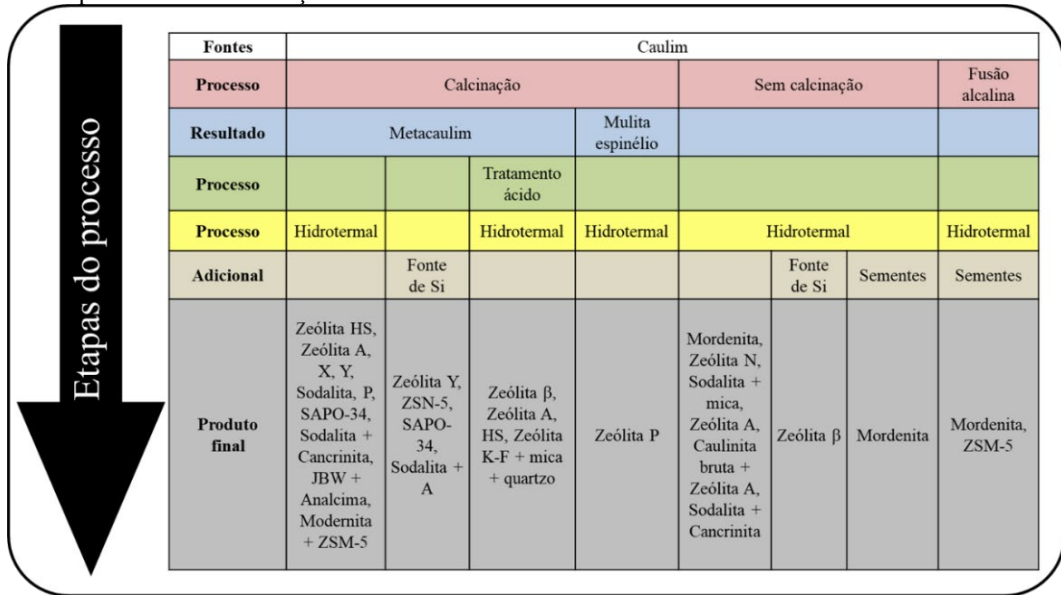
sua classificação do DPA é alto. Segundo a Agência Nacional das Águas e Saneamento Básico (2022), A classificação da barragem relativa ao DPA (Dano Potencial Associado) tem como definição pelas categorias alto, médio ou baixo, em função da avaliação do potencial de perdas de vidas humanas e dos impactos econômicos, sociais e ambientais decorrentes de eventual ruptura.

Este processo de deposição é custoso e o excesso de água é removido da lagoa e geralmente é reaproveitada no processo. Entretanto, o grande volume gerado deste rejeito já se tornou um problema ambiental, devido ao desmatamento que é necessário para a elaboração dessas lagoas e aos riscos de vazamentos que podem contaminar os rios (Da Silva *et al.*, 2021; Pinheiro. D, 2021). A Figura 7, apresenta as empresas mineradoras de caulim e suas respectivas lagoas de sedimentação. Além das questões ambientais, o grande volume de resíduo ocasiona elevados custos as empresas beneficiadoras de caulim, em razão da necessidade de áreas extensas, mão-de-obra e máquinas que não estão ligados diretamente à produção (Bhatia, 2024).

Levando em conta os problemas ambientais causados pela extração e beneficiamento de caulim já citados, o reaproveitamento do resíduo pode trazer aspectos positivos para a saúde pública como na redução dos impactos socioambientais, bem como fator econômico devido à grande disponibilidade, pelo fato desse material ainda não possuir valor econômico, se torna um material de partida de baixo custo e sustentável (Leite *et al.*, 2023). Segundo o IBRAM (2022), a economia circular é fundamentada no melhor aproveitamento dos recursos naturais para evitar desperdícios o máximo possível. Sendo uma mudança sistêmica que fica cada vez mais forte ao longo do tempo que gera oportunidades econômicas e de negócios, além de proporcionar benefícios ambientais e sociais.

Dentre as características do rejeito de caulim pode-se destacar a riqueza de silício e alumínio em sua composição, o que tem levado a diversos estudos sobre a síntese de zeólitas. Na literatura se encontra diversos trabalhos para a produção de vários tipos de materiais zeolíticos, do tipo faujasita, sodalita, zeólita A, analcima e outros (Hildebrando, 2012; Novembre; Gimeno, 2021; Santos, C., 2021; Santos; Santos, 2022; Silva, 2019). Na Figura 8 está mostrando diferentes métodos e suas etapas da transformação do caulim (ou o seu rejeito) em diferentes tipos de materiais zeolíticos.

Figura 8 - Esquema da transformação do caulim em zeólita



Fonte: Adaptado de Hartati *et al.* (2020)

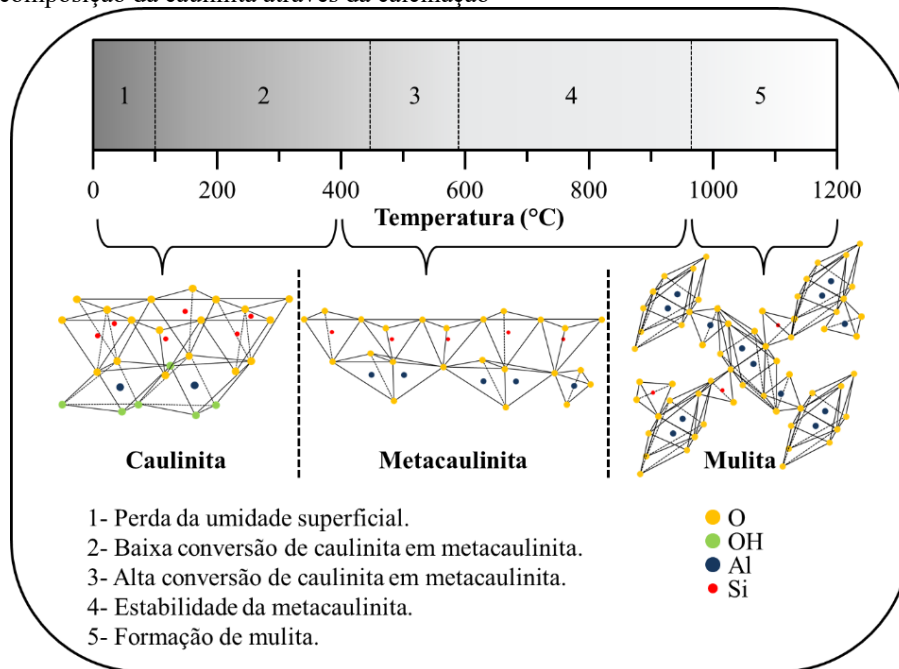
2.3 Metacaulim

Os cristais bem definidos no caulim o tornam uma fonte de alumínio e silício pouco reativa quimicamente. Por causa de sua forma *in natura*, as folhas tetraédricas de SiO₂ e octaédricas de Al₂O₃ dificilmente sofrem modificações sob moderadas condições, dificultando algumas aplicações, principalmente na obtenção de zeólitas (Adeniyi *et al.*, 2020; Fatimah; Rubiyanto; Yudha, 2018; He *et al.*, 2021).

Para que este material tenha sua reatividade aumentada, é necessário tratar química, mecânica ou termicamente. A calcinação em temperaturas entre 450 °C e 900 °C tem sido bastante vista na literatura, com a finalidade de ativar termicamente o caulim, transformando-o em sua fase mais reativa e amorfa, sendo denominado como metacaulim (Barbosa, 2019; He *et al.*, 2021; Melo *et al.* 2019;).

Na faixa de até 550 °C, os cristais de caulinita com morfologia pseudo-hexagonal tendem a ser preservados, acima dessa temperatura, o caulim se transforma em metacaulim, perdendo suas hidroxilas e rearranjando os átomos de silício e alumínio. Aumentando mais a temperatura, acima dos 650 °C e chegando a 800 °C, a caulinita se deforma cada vez mais, ficando mais amorfa. Acima de 900 °C, o metacaulim sofre recristalização, gerando a mulita cristalina (Boulaiche *et al.*, 2023; Drits *et al.*, 2019; Moya *et al.* 2024). As transformações da caulinita conforme o aumento da temperatura está ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Decomposição da caulinita através da calcinação

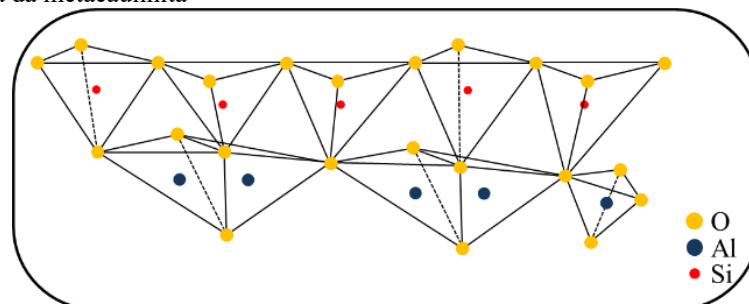


Fonte: Elaborado pelo autor com base em de Cruz, Pedrassani, Braganca (2023) e Marvila, Azevedo, Vieira (2021)

Na formação da metacaulinita, o material sofre desestabilização da estrutura cristalina, suas cadeias de sílica e alumínio são rompidas, tendo uma perda de hidroxilas presentes na sua estrutura (desidroxilação), o que corresponde a uma perda em torno de 14% em massa, resultando assim em uma fase mais reativa e amorfa. A desidroxilação do caulim depende de diversos fatores: mineralogia, tamanho de partícula, cristalinidade das matérias-primas e pressão de vapor de água formada (Jaskulski *et al.*, 2020; Silva, 2022; Souza, 2022).

No metacaulim, a folha tetraédrica de átomos de silício tem sua estrutura mantida em uma forma distorcida, enquanto a folha octaédrica de átomos de alumínio sofre alterações, devido à passagem dos átomos de alumínio hexacoordenado para uma formação de penta e tetracoordenação como ilustrado na Figura 10 (Moya *et al.*, 2024).

Figura 10 - Estrutura da metacaulinita



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Li *et al.* (2021)

Diferentes métodos são utilizados na literatura para a ativar o caulim, a ativação do caulim pode ocorrer através da calcinação e através de métodos mecânicos, como a moagem. Em relação a sua estrutura, a metacaulinita é bastante utilizada nas sínteses das zeólitas, devido da transformação do alumínio octaédrico em tetraédrico durante a calcinação, sendo esse último uma estrutura amorfa apropriada para as sínteses por ser mais reativa (EL Bojaddayni *et al.*, 2023; Khalifa *et al.*, 2020; Oliveira, L., 2022).

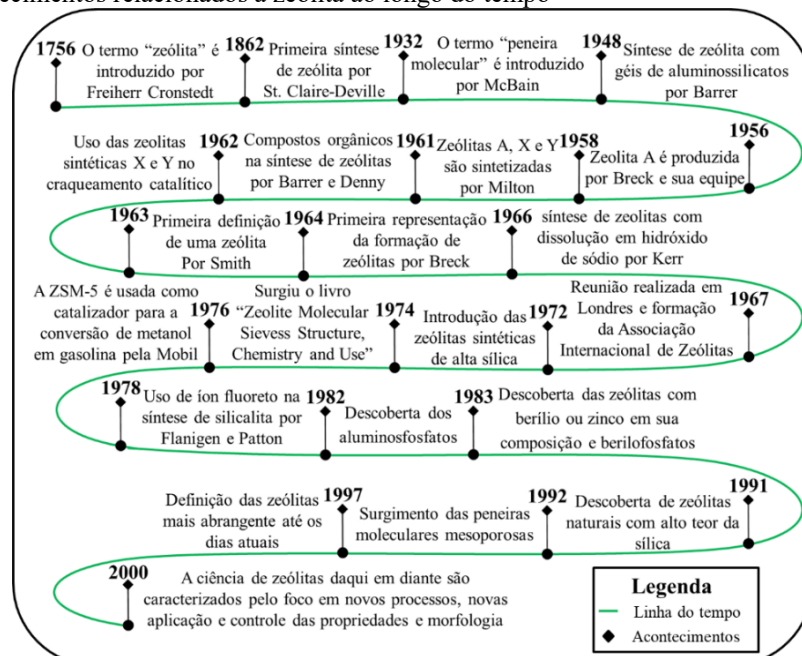
2.4 Zeólitas

A produção das zeólitas, são umas das aplicações mais aprimoradas das ferramentas da cristalografia e da engenharia química, estes minerais tem a capacidade de trocar os seus cátions metálicos ao entrar em contato com soluções aquosas de diversos sais, os íons alcalino-metálicos fundamentais para a compensação de carga, ocorrem em locais próximos às cavidades, diversas zeólitas contem arranjos simples de poliedros que são uma matriz tridimensional de tetraedros (Breck, 1964).

2.4.1 Histórico

A Figura 11 destaca os principais acontecimentos na história da zeólita de 1756 até fim dos anos 90 e um breve resumo dos estudos de zeólitas realizados após os anos 2000.

Figura 11 - Acontecimentos relacionados a zeólita ao longo do tempo

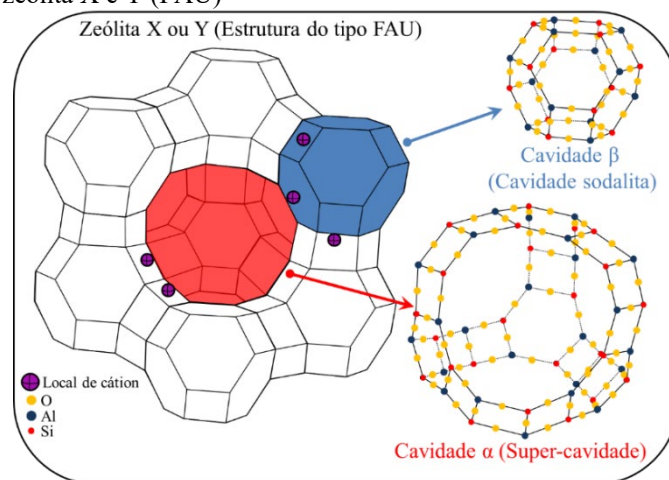


Fonte: Autor (2025)

No ano de 1756, o sueco Freiherr Cronstedt introduziu a denominação zeólita, que tem como significado “pedra que ferve” do grego zein significa ferver e lithos significa pedra (Agbendeh *et al.*, 2021; Hartati *et al.*, 2020). Em 1862 a primeira zeólita sintética foi produzida pelo St. Claire-Deville (Clemente, 2022). No ano de 1932, J. W. McBain introduziu o termo “peneira molecular” (McBain, 1932). Já em 1948, Barrer apresentou que uma ampla variedade de zeólitas que poderiam ser provenientes de géis de aluminossilicatos, iniciando várias pesquisas de síntese de zeólitas a partir de várias fontes de alumina e sílica (Barrer, 1948; Santos *et al.*, 2020).

A zeólita LTA, a primeira zeólita sintética a exibir elevada capacidade de troca iônica e seletividade foi desenvolvida nos anos de 1950 por uma equipe de pesquisadores liderada por Donald W. Breck (Reed; Breck, 1956). Em 1958, Milton sintetizou maior parte das zeólitas comercialmente importantes, como a Zeólita A, X e Y (Milton, 1959). A utilização de compostos orgânicos principalmente amins e sais de amônio quaternário iniciou-se com Barrer e Denny, no ano de 1961 (Barrer; Denny, 1961). Já em 1962, as zeólitas sintéticas X e Y foram utilizadas pela *Mobil Oil Company* no processo de craqueamento catalítico de petróleo (FCC), permitindo uma produção de gasolina de qualidade em larga escala (Carvalho, 2021). Na Figura 12 está um esquema da zeólita X e Y.

Figura 12 - Estrutura da zeólita X e Y (FAU)

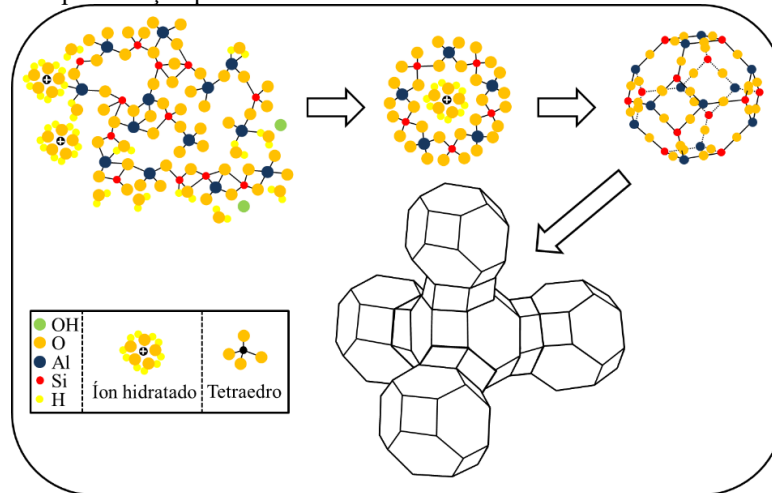


Fonte: Elaborado pelo autor com base em Abdullahi; Harun; Othman, (2017)

Em 1963, J. V. Smith definiu uma zeólita pela primeira vez como um aluminossilicato de estrutura com cavidades que podiam ocupar íons grandes e moléculas de água, apresentando liberdade de movimento, podendo ser feita troca de íons e desidratação reversível (Clemente, 2022). Na revisão feita por Breck (1964), apresentou-se o que se acredita ser a primeira

representação esquemática da formação de zeólitas (Figura 13). Os íons hidróxido causam a despolimerização da estrutura do gel. Os tetraedros são reorganizados em torno dos íons de sódio hidratados formando as unidades poliédricas básicas, se unindo e formando uma estrutura cristalina maciça e ordenada do material zeolítico.

Figura 13 - A primeira representação pictórica da síntese de zeólita



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Breck (1964)

A produção de conhecimento das zeólitas no fim dos anos de 1960 é evidenciado por Kerr (1966), que descreveu um experimento para formar zeólitas através da dissolução do gel por solvente de hidróxido de sódio seguido pela cristalização, e pelos artigos apresentados em uma reunião realizada em Londres em 1967. No qual encaminhou diretamente à formação da Associação Internacional de Zeólitas (Mays; Pickert; 1968). O aumento na variedade de zeólitas em virtude de compostos orgânicos, introduziu-se as zeólitas sintéticas de alta sílica, como os materiais zeolíticos da série ZSM (*Zeolite Socony Mobil*), dando origem aos materiais de grande aplicação industrial (Argauer; Landolt, 1972).

No ano de 1974, surgiu o livro de Breck, este permanece com os textos padrão até os dias atuais. Em 1976, a Mobil criou um procedimento para a conversão de metanol em gasolina de alta octanagem utilizando como catalisador a ZSM-5 (Kuo, 1976). Em 1978 uma patente de Flanigen e Patton apresentou o uso de íon fluoreto na síntese de silicalita. Na década de 1980 foi descoberta os aluminofosfatos (AlPO₄s) e a aplicação crescente de métodos espectroscópicos, ajudando a melhorar o estudo da síntese de zeólitas (Wilson *et al.*, 1982).

No ano de 1983, outras zeólitas foram descobertas que não possuíam as características de uma zeólita, proposta pela definição de Smith. Estes novos materiais, tinham em sua composição berílio ou zinco, ou eram berilofosfatos e alguns apresentavam uma estrutura interrompida sendo um deles anidro (Clemente, 2022). Em 1991 com o estudo de um espécime

de Goble Creek, Oregon descobriu-se as zeólitas naturais com um alto teor da sílica (Smith *et al.*, 1991). Em 1992 surgiu uma nova classe de materiais chamadas de peneiras moleculares mesoporosas (Kresge *et al.*, 1992).

Um subcomitê, da Comissão de Novos Minerais e Nomes Minerais da Associação Mineralógica Internacional, definiu em 1997 que a zeólita é uma substância cristalina com vários tetraedros de oxigênio ao redor de um cátion. A estrutura possui cavidades na forma de canais para a passagem de espécies convidadas e geralmente é ocupado por moléculas de água e cátions que podem ser trocados. A desidratação reversível ocorre abaixo de 400 °C e sua estrutura pode ser interrompida por grupos como OH e F, estes se localizam no ápice do tetraedro e não é compartilhado com os tetraedros adjacentes (Clemente, 2022; Coombs *et al.*, 1998; Rhodes, 2010).

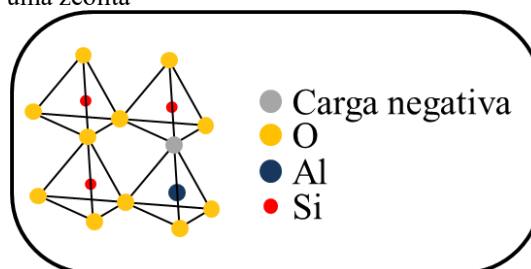
Recentemente o desenvolvimento na ciência de zeólitas são caracterizados pelo foco em novos processos, novas aplicação e controle das propriedades e morfologia, o que resultou nos materiais zeolíticos hierarquizados e nanocristalinos (Cundy; Cox, 2003; Moreno *et al.*, 2022; Rodrigues, 2019; Roth *et al.*, 2024).

2.4.2 Classificação e aplicações

Dentre os vários tipos de materiais microporosos, as zeólitas estão em destaque, estes são aluminossilicatos porosos e cristalinos (podendo ser naturais ou sintéticos) constituídos por tetraedros TO₄ (T = Si ou Al) ligados entre si por átomos de oxigênio, formando uma estrutura tridimensional (Peng *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2018).

Sua natureza vinda da trivalência do íon alumínio (Al³⁺) cada tetraedro de AlO₄⁻ da estrutura zeolítica produz uma carga negativa na estrutura sendo equilibrada por algum cátion de compensação (Figura 14) que se movem livremente nos canais da rede no qual é possível trocar por outros cátions em solução (Lima *et al.*, 2019).

Figura 14 - Estrutura básica de uma zeólita



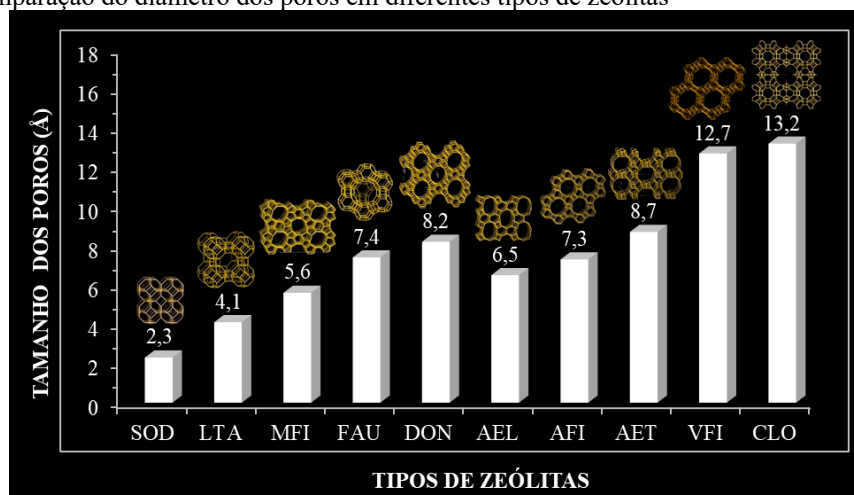
Fonte: Elaborado com base em El bojaddayni *et al.* (2023)

Os materiais porosos são importantes no dia a dia, sendo utilizados em diversas áreas, podendo ser em catálise, separação, biomedicina, energia, isolamento e sensores, tal versatilidade é devido da presença de vazios, denominados como poros, na sua estrutura resultando em diversas propriedades (Xin *et al.*, 2020).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os materiais porosos em três grupos pelo diâmetro dos poros: macroporo, com tamanho de poro maior que 50 nm, mesoporos, com tamanho de poro na faixa de 2 – 50 nm e microporo, que apresenta tamanho de poro abaixo de 2 nm (Szcześniak; Choma; Jaroniec, 2020). Sendo este último subdividido em ultramicroporos, que são materiais com tamanho de poro abaixo de 0,7 nm, e supermicroporos para materiais com tamanho de poro na faixa de 0,7 a 2,0 nm (Oliveira, M., 2022). Segundo a Associação Internacional de Zeólitas (IZA), existem 46 minerais zeólitos naturais, enquanto mais de 250 zeólitas sintéticas foram produzidas, e este número vem crescendo (Brouwer *et al.*, 2020).

De acordo com Agbendeh *et al.* (2021), os poros de zeólita são divididos em zeólitas de poros pequenos (poros de oito anéis), diâmetros livres de 0,30 a 0,45 nm como a zeólita A, zeólitas de poros médios (poros de dez anéis), com 0,45 a 0,60 nm de diâmetro livre como a ZSM-5, zeólitas de poros grandes (poros de doze anéis) com diâmetro livre entre 0,6 a 0,8 nm como as zeólitas X, Y e zeólitas de poros extragrandes (poros de quatorze anéis) como a UTD-1. Na Figura 15 é apresentado o tamanho do poro de diversas zeólitas.

Figura 15 - Comparação do diâmetro dos poros em diferentes tipos de zeólitas



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Auerbach; Carrado; Dutta (2003) e usando imagens da *International Zeolite Association* (2024)

A *International Zeolite Association* (IZA), atualiza publicações do Atlas de Tipos de Estrutura de Zeólita, que classifica através de uma designação de três letras a qualquer estrutura

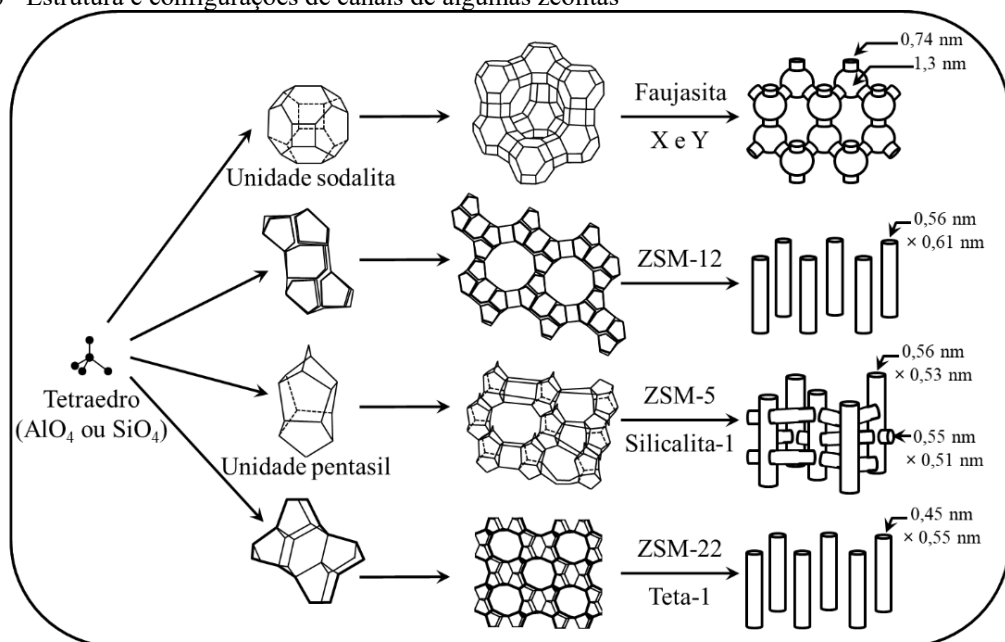
conhecida, independentemente da composição, dentre elas temos as zeólitas com baixo teor de sílica tendo a razão Si/Al entre 1 e 2, zeólitas com sílica média possuindo a relação Si/Al de 3 a 10 e zeólitas com alto teor de sílica que apresentam a razão Si/Al de 10 ou maior (Busca, 2014; El Bojaddayni *et al.*, 2023; Mordkovich; Sineva, 2020).

As zeólitas possuem um vasto potencial nos processos de abrandamento de água, devido algumas propriedades característica deste material, como a porosidade elevada, alta seletividade, alta área superficial específica, resistência mecânica e térmica e capacidade de troca iônica (Bandura *et al.*, 2020).

A eficiência nos processos como abrandamento depende principalmente da capacidade de troca iônica, no qual é superior em zeólitas com uma baixa razão Si/Al. A zeólita 4A, ou NaA, tem uma razão Si/Al aproximadamente igual a 1, sendo uma alternativa interessante (Oliveira, *et al.*, 2022).

Os cristais de zeólita são porosos em termos de escala molecular, suas estruturas apresentam canais e cavidades regulares de 3 a 15 Å, sendo um labirinto em nanoescala, podendo ser preenchido com água ou outras moléculas (Figura 16). A capacidade de peneiramento molecular das zeólitas permitiu a criação de novos tipos de processos de separação seletiva, em sua forma ácida, as zeólitas são importantes catalisadores ácidos heterogêneos usados na indústria (Clemente, 2022; Santos, G., 2021).

Figura 16 - Estrutura e configurações de canais de algumas zeólitas

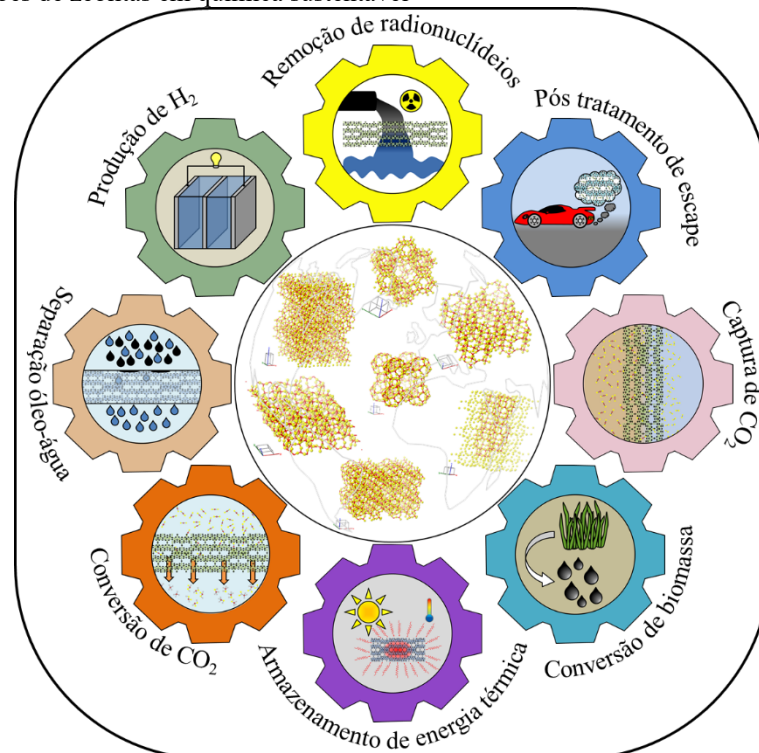


Fonte: Elaborado pelo autor com base em Weitkamp (2000)

A produção da gasolina no mundo é decorrente do craqueamento catalítico fluidizado (FCC) de petróleo, no qual são usados catalisadores zeolíticos. As principais propriedades das zeólitas são a seletividade de tamanho e forma, juntamente com a potencial para forte acidez. Em virtude de sua importância industrial e também do interesse científico na sua complexidade estrutural e química diversificada, muitas pesquisas tiveram como objetivo à síntese de zeólitas (Carvalho, 2021; Will, 2022).

As zeólitas são empregadas em diversos produtos, possuindo várias aplicações, como catalisadores (Agbendeh *et al.*, 2021; Artillo *et al.*, 2023; Sobu'S; Czekaj, 2021;), adsorventes (Hong; Perera; Burrows, 2020; Lima, 2022; Oshima *et al.*, 2020), e membranas (Almeida, 2021; Bo *et al.*, 2024). No trabalho de Li, Li e Yu (2017), foram destacadas algumas aplicações das zeólitas na química sustentável que estão ilustradas na Figura 17.

Figura 17 - Aplicações de zeólitas em química sustentável



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Li; Li; Yu (2017) e usando imagens da International Zeolite Association (2024)

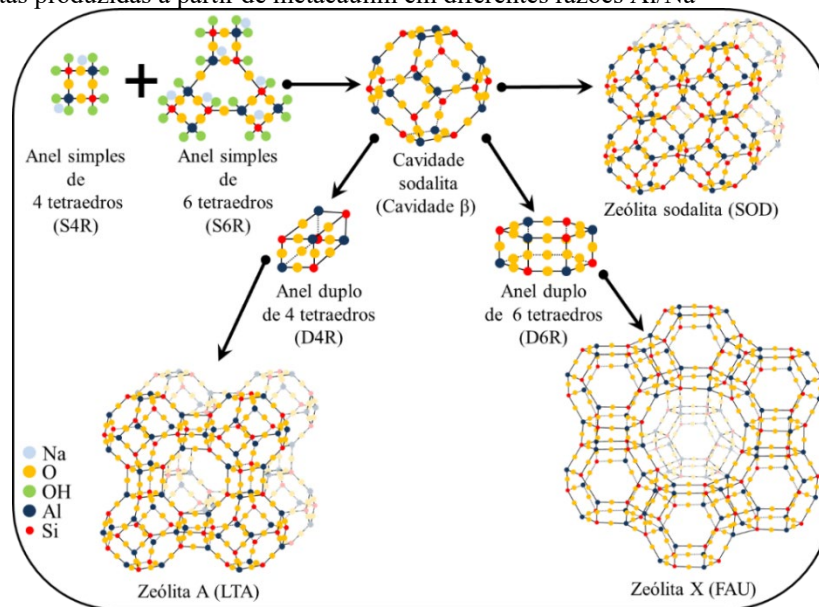
2.4.3 Síntese

As zeólitas sintéticas vem recebendo mais atenção devido ao fato de o processo de síntese permitir uma excelente adaptação do produto para várias aplicações de engenharia e fins científicos, por possuírem alta pureza, tamanho de partícula uniforme, boa seletividade e eficiência em processos adsorptivos (Algieri; Drioli, 2021).

Entretanto, a produção de zeólitas sintéticas a partir de fontes disponíveis de alumina e sílica tem custo elevado devido a necessidade de alto consumo de energia e água, aos custos de matéria-prima e os longos tempos de reação (Mlonka-Mędrala, 2023). Portanto, várias pesquisas têm objetivo de otimização da síntese e as características do produto final a partir de diferentes matérias-primas, como a caulinita (Bahgaat *et al.*, 2020; Lima, 2022; Rodrigues *et al.*, 2021), bentonita (Azizi *et al.*, 2020; Srilai *et al.*, 2020), palygorskita (Youcef *et al.*, 2020), diatomita (Azizi *et al.*, 2020), cinza volante de carvão (Zhang, Y., *et al.*, 2020), cinzas de biomassa (Oliveira; Cunha; Ruotolo, 2019; Silva, 2019) e resíduos da produção de alumínio e escória de lítio (Azizi *et al.*, 2021).

O processo de síntese de zeólita é normalmente conduzido a partir de uma solução supersaturada de aluminossilicato, que sofre dissolução, nucleação e cristalização em temperaturas elevadas. Sendo denominado de reação *in-situ* a temperatura e pressão elevadas em meio aquoso (Asgar; Alassmy; Sebakhy, 2023). A Figura 18 apresenta a formação de zeólitas em diferentes razões Al/Na.

Figura 18 - Zeólitas produzidas a partir de metacaulim em diferentes razões Al/Na



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Onutai; Sato; Osugi (2023)

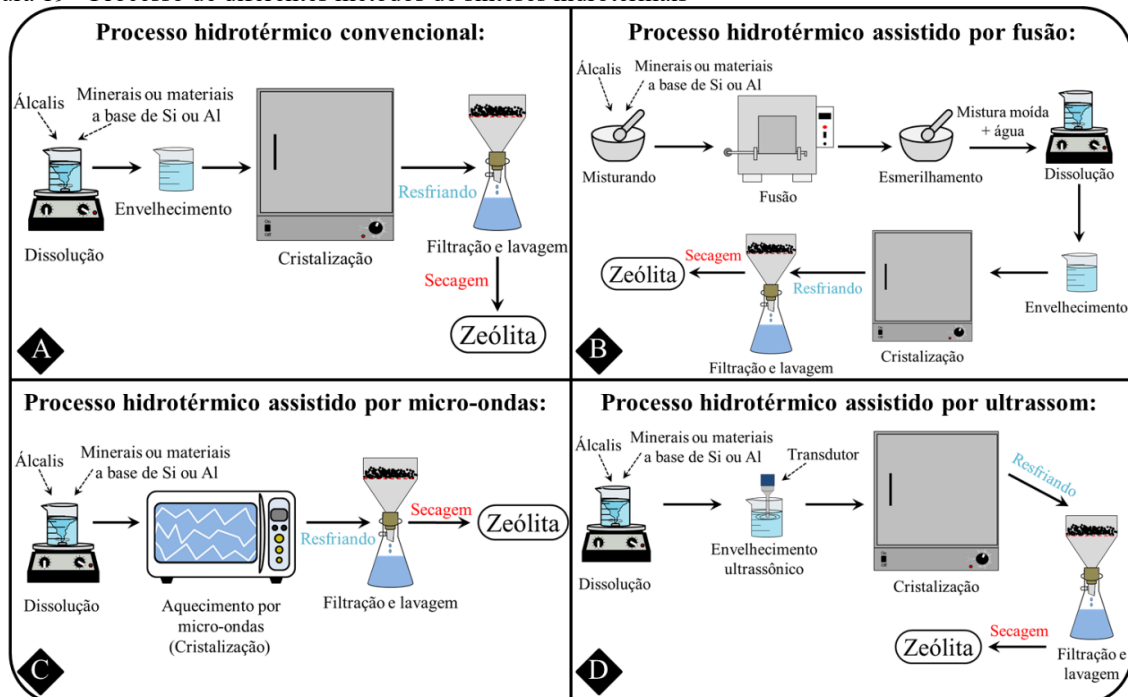
Na utilização de argilas naturais como precursores na reação de síntese, o primeiro passo é extrair alumínio e silício do material de partida, logo após segue-se a lavagem e secagem do produto para remoção de impurezas e matéria orgânica. A próxima etapa é a mistura do material com uma solução alcalina, como NaOH ou KOH, em temperaturas elevadas para criar um gel reativo de aluminossilicato em um processo de fusão ou ativação alcalina (El Bojaddayni *et al.*, 2023; Rodrigues, 2019).

A solução alcalina dissolve os íons de alumínio e silício do material de partida tratado, formando um gel. Este gel sofre uma reação hidrotermal em autoclave em alta temperatura e pressão, o que facilita a produção de materiais zeolíticos. O tamanho, formato e pureza dos cristais de zeólita são influenciados pela duração do tratamento hidrotérmico e pela composição do gel (Agbendeh *et al.*, 2021; El Bojaddayni *et al.*, 2023).

A zeólita sintetizada passa por lavagem, secagem e calcinação para remoção de qualquer matéria orgânica residual e estabilização da estrutura da zeólita. Inúmeros métodos de síntese foram desenvolvidos para produção de zeólita A a partir de argilas naturais. Estes métodos incluem o método hidrotérmico convencional, métodos hidrotérmicos assistidos por álcalis e sonicção, método sol-gel e métodos de múltiplas etapas (Agbendeh *et al.*, 2021; Azizi *et al.* 2021; Hartati *et al.*, 2020;).

As condições essenciais neste método são a duração e a temperatura da calcinação, a concentração da solução de NaOH, na reação hidrotermal é o tempo e a temperatura. Além disso, o controle minucioso das razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ da mistura é importante para uma síntese bem-sucedida (El Bojaddayni *et al.*, 2023; Hartati *et al.*, 2020; Silva, 2019). A Figura 19 mostra uma visão geral das diferentes etapas e métodos envolvidos em um processo hidrotérmico.

Figura 19 - Processo de diferentes métodos de sínteses hidrotérmicas



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Azizi *et al.* (2021)

A calcinação dos materiais de partida em elevadas temperaturas, na faixa de 500 °C a 800 °C, é utilizada como pré-tratamento térmico melhorando a solubilidade das espécies de Al e Si, este método é muito usado nos processos de sínteses de zeólitas provenientes de argilominerais (Azizi *et al.* 2021; El Bojaddayni *et al.*, 2023; Hartati *et al.*, 2020). O pré-tratamento térmico por fusão com álcalis (Figura 19 B) é muito utilizado para facilitar a conversão de espécies insolúveis de silicato e aluminato em espécies mais solúveis em solução aquosa no processo hidrotérmico para aumentar a solubilização do alumínio e silício de materiais contendo aluminossilicato, podendo aumentar a pureza das zeólitas (Agbendeh *et al.*, 2021; Belviso, 2018).

Além dos já citados, outros pré-tratamentos usados são os métodos de energia de microondas (Figura 19 C) e a energia de ultrassom (Figura 19 D), que melhoram o desempenho da reação hidrotermal. A irradiação de micro-ondas passa pela solução, sendo refletida uma parte e a outra é absorvida, ocorrendo um aquecimento uniforme por toda a solução ao mesmo tempo, a condução de calor é evitada, como resultado ocorre a redução do tempo de aquecimento. Dessa forma, o tempo de síntese reduz consideravelmente em comparação com outros métodos de aquecimento muito utilizados (Oliveira *et al.*, 2023; Zeng *et al.*, 2021).

A aplicação de ultrassons na reação hidrotermal pode afetar na nucleação, no tempo de indução e cristalização, na forma e crescimento do cristal. A irradiação ultrassônica causa pressão acústica em toda a extensão da solução, ocorrendo a compressão e rarefação das moléculas (Dewes *et al.*, 2022; Główniak *et al.*, 2023; Mendoza *et al.*, 2020).

Mesmo o aquecimento por micro-ondas e a irradiação ultrassônica tendo vantagens como tempo de síntese menor, baixo consumo de energia entre outras para a reação hidrotermal, estes pré-tratamentos ainda não foram utilizados em escala industrial, pois, a complexidade de instalação necessárias para operar esse processo são elevadas (Samanta *et al.*, 2022).

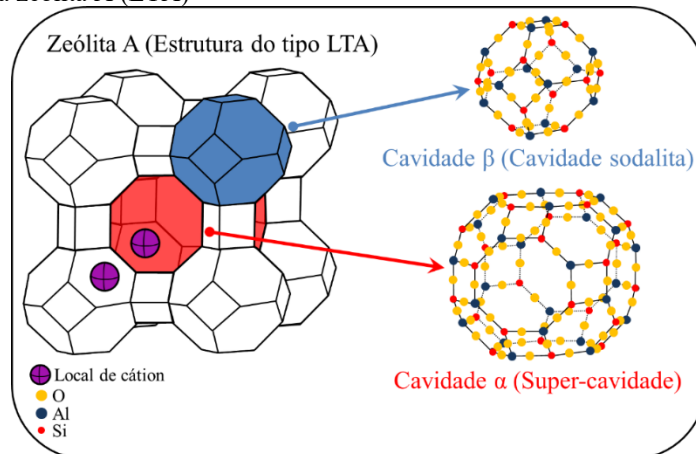
Um diferencial visto no trabalho de Coelho (2016), é a síntese de zeólitas tipo SOD em escala laboratorial com o aquecimento da dissolução do hidróxido e silicato de sódio, a formação da fase sodalita ocorreu em 60 minutos de reação, houve também formação de crancrinita. O trabalho de Pinheiro, A. (2021), também apresentou síntese de zeólitas A e sodalita em escala laboratorial com o calor de dissolução do hidróxido e silicato de sódio, utilizando o caulim flint *in natura* e caulim de enchimento sem e com calcinação como materiais de partida, durante 30 minutos e 60 minutos respectivamente.

2.4.4 Zeólita A

A zeólita LTA, também chamada como zeólita A [$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})_{27}\text{H}_2\text{O}$], apresenta uma estrutura de poros tridimensionais, que correm perpendicularmente entre si em três dimensões, e é constituída por unidades de construção secundárias, com uma célula unitária cúbica que possui dois tipos de cavidades, α com diâmetro aproximado de 11,2 Å e β com diâmetro médio de 6,6 Å, que podem hospedar cátions diferentes, e cada cavidade contém moléculas de água ou pares cátion/ânion (Perez-Carbajo *et al.*, 2020; Srilai *et al.*, 2020).

Esse tipo de estrutura concede materiais zeolíticos com alta capacidade de adsorção e troca iônica, servindo como peneiras moleculares e adsorventes em sistemas de refrigeração, purificação e abrandamento de água (Liu *et al.*, 2022; Rozhkovskaya; Rajapakse; Millar, 2021; Tahraoui *et al.*, 2020). Na Figura 20 é ilustrado a estrutura de uma zeólita A.

Figura 20 - Estrutura da zeólita A (LTA)

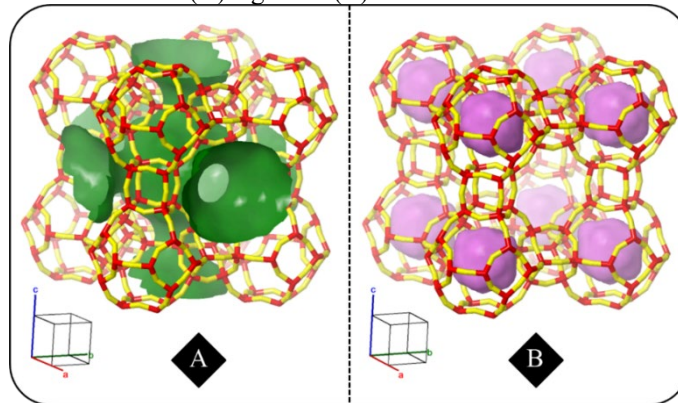


Fonte: Elaborado pelo autor com base em Petrov; Michalev (2012)

A abordagem hidrotérmica para produção de zeólita A a partir do rejeito de caulim apresenta várias vantagens por ser uma alternativa eficiente para reaproveitar um resíduo industrial e obter um produto com um valor agregado e com tamanhos e morfologias de partículas uniformes, com maior capacidade de troca catiônica (Agbendeh *et al.*, 2021; El Bojaddayni *et al.*, 2023; Hartati *et al.*, 2020).

Devido sua estrutura carregada negativamente, apresenta uma elevada capacidade de troca catiônica, como de abrandamento da água (Ayele *et al.*, 2018; Ramos, 2022), separação por membrana (Chen *et al.*, 2021), adsorção (Longe, 2023; Rodrigues, 2019), troca iônica (Mosai, 2021) e catálise (Collins *et al.*, 2020; Da Silva; Ferracine; Cardoso, 2022). Na Figura 21 estão os canais e as gaiolas destacadas na estrutura da zeólita A, responsáveis por concederem as vastas aplicações já citadas para este material zeolítico.

Figura 21 - Zeólita LTA com seus canais (A) e gaiolas (B)



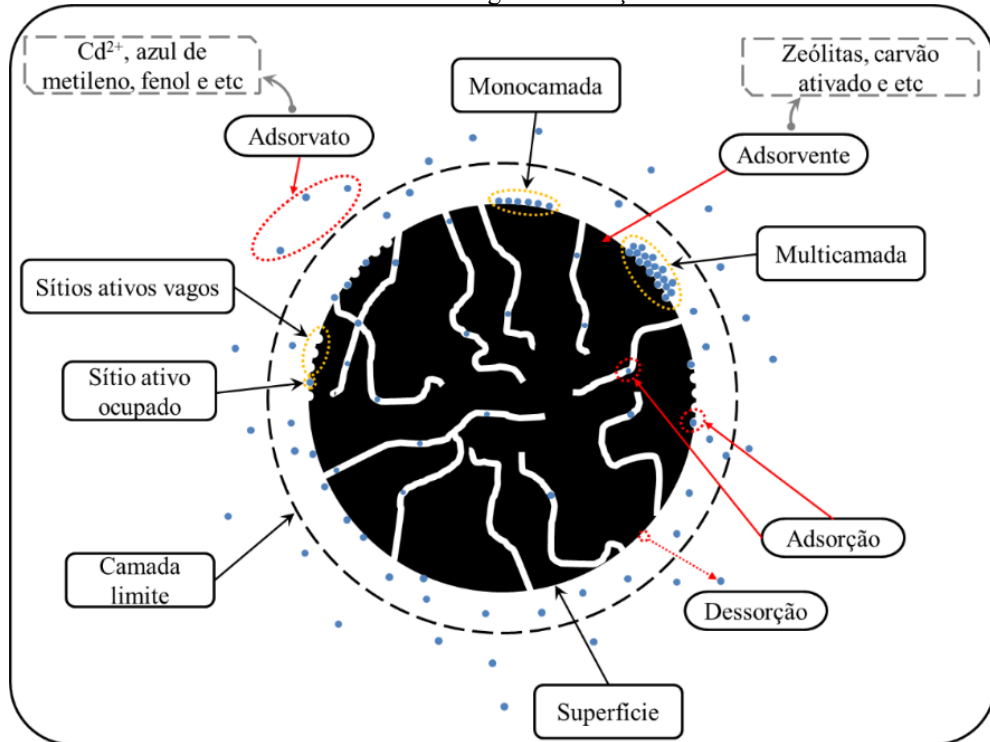
Fonte: Adaptado de IZA (2024)

Apesar do método de síntese da zeólita A utilizando argilas naturais como material de partida apresentarem muitas vantagens como grande quantidade e baixo preço de matéria-prima, já o alto custo e consumo de energia devido a temperatura de calcinação, a dificuldade no *scale-up* dos experimentos são algumas das desvantagens que precisam ser levadas em conta na otimização do processo (Hartati *et al.*, 2020; Lopes, 2023).

2.5 Adsorção

Segundo Al-Ghouti e Da'ana (2020), o fenômeno da adsorção é cada vez mais utilizado para fins de purificação ou separação, é um fenômeno de superfície no qual se tem um meio sólido poroso (Adsorvente) que atrai uma mistura de fluido multicomponente (líquido ou gás) para a sua superfície através de ligações químicas ou físicas. O meio sólido poroso tem poros de tamanho muito pequeno, onde as moléculas do adsorvato (contaminante como metais pesados e corantes) devem encontrar o seu caminho para o volume do microporo. Alguns termos básicos de adsorção estão resumidos na Figura 22 para auxiliar na melhor compreensão na tecnologia de adsorção.

Figura 22 - Termos básicos usados na ciência e tecnologia de adsorção



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Tran *et al.* (2017)

A adsorção pode ser dividida de acordo com a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso da adsorção física, a ligação do adsorvente à sua superfície envolve interações relativamente fracas que podem ser atribuídas às forças de Van der Waals (Kokalj *et al.*, 2022; Nascimento *et al.*, 2020).

Por outro lado, a quimissorção apresenta ligações químicas mais fortes que a adsorção física, porque são novas ligações criadas principalmente a partir da troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas adsorvidas e a superfície do adsorvente. Os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes (Borodin *et al.*, 2020; Kokalj *et al.*, 2022; Nascimento *et al.*, 2020). Em geral, a diferença entre adsorção física e adsorção química pode ser resumida conforme as informações na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais diferenças entre adsorção física e química

Adsorção física	Adsorção Química
Ocorre em toda superfície	Ocorre em sítio ativos
Forças de Van Der Waals	Ligações químicas mais fortes
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Em multi ou monocamada	Apenas em monocamada
Depende mais do adsorvato	Depende do adsorvato e adsorvente

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

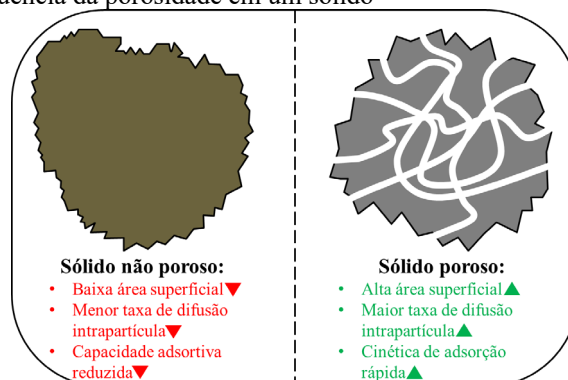
2.5.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

Segundo Nascimento *et al.* (2020), alguns fatores que afetam o processo adsorptivo incluem: área de superfície, propriedades do adsorvente e adsorvato, temperatura do sistema, natureza do solvente e pH do meio. É um processo que depende de muitos fatores, como a natureza do adsorvente, do adsorvato e condições de operação.

Em um adsorvente as suas propriedades incluem: área de superfície específica, tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade de material. Já a natureza do adsorvato depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As principais condições de operação são a temperatura, pH e desempenho do solvente (Santos, F., 2021; Teixeira, 2023).

A intensidade de adsorção tem ligação direta com a área superficial, pois, a adsorção é um fenômeno superficial. Para partículas grandes, a resistência à difusão é pequena e a grande parte da superfície interna da partícula não pode ser adsorvida, no caso da área superficial específica pode ser definida como aquela porção da área total disponível para adsorção. Assim, a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente é maior quanto mais partículas de granulometria fina adsorvente possuir, e quanto mais poroso for o material (Bhat *et al.*, 2023; Gao *et al.*, 2020; Udayakumar *et al.*, 2021). Na Figura 23 apresenta uma comparação entre o sólido poroso e não poroso.

Figura 23 - Ilustração da influência da porosidade em um sólido

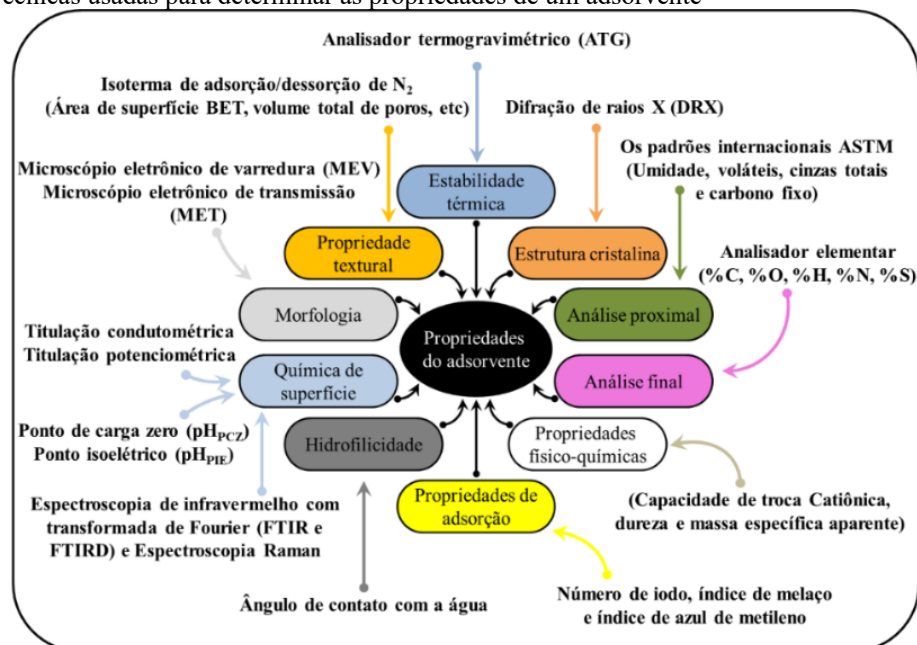


Fonte: Elaborado pelo autor com base em Gao *et al.* (2020)

Por outro lado, o comportamento físico-químico de um adsorvente é o fator decisivo, pois a capacidade e taxa de adsorção são dependentes da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição de tamanho de poros, grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e suas propriedades, sendo possível a otimização destas propriedades fortalecendo o desempenho da adsorção (Qu *et al.*, 2023; Wu *et al.*, 2021).

Além disso, o tamanho da partícula é um fator que afeta o processo de adsorção porque a taxa de adsorção sempre depende do transporte intrapartícula. A polaridade do adsorvente também influencia, pois, um adsorvente polar pode ter maior afinidade pelo solvente ou adsorvente, as características físico-químicas do adsorvato deve-se considerada na aplicação de um determinado adsorvente (Viegas *et al.*, 2022; Qu *et al.*, 2023). Na Figura 24 estão algumas técnicas utilizadas para analisar as diversas propriedades de um adsorvente.

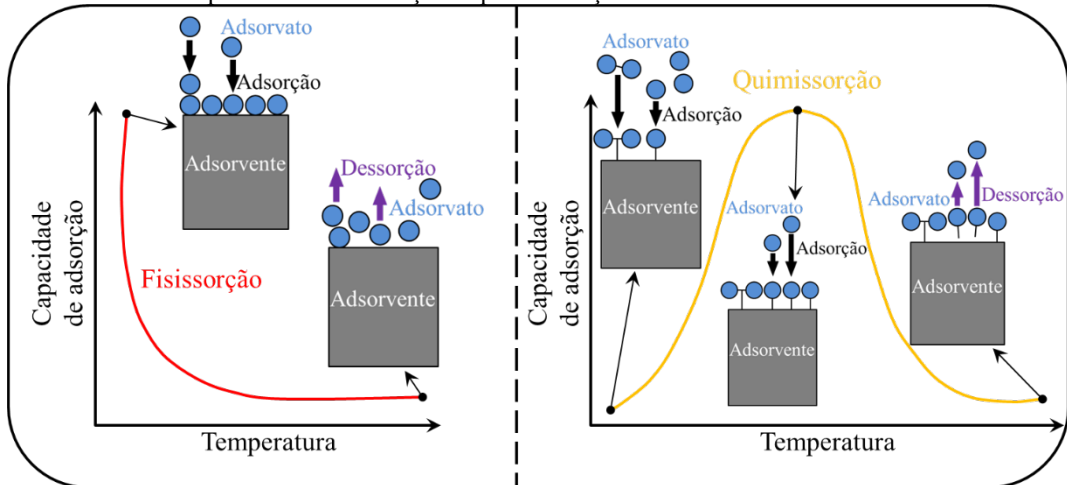
Figura 24 - Técnicas usadas para determinar as propriedades de um adsorvente



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Tran *et al.* (2017)

No processo de adsorção, ao elevar a temperatura pode ocasionar o aumento da energia cinética e do potencial químico dos adsorventes, assim aumentando a taxa de difusão intragranular do adsorvente, também altera as forças de atração e repulsão entre o adsorvato e adsorvente. Dessa forma, a temperatura possui dois efeitos principais, como a redução da viscosidade da solução, em virtude do aumento da velocidade de difusão das moléculas de soluto e a alteração do equilíbrio de adsorção para um determinado adsorvente por ocorrer o aumento da entalpia, a entropia e a energia de Gibbs livre afetando a reatividade superficial (Abumelha *et al.*, 2023; Reddy *et al.*, 2023; Silva, 2023). Na Figura 25 está ilustrado a influência da temperatura nos diferentes tipos de adsorção.

Figura 25 - Efeito da temperatura na fisissorção e quimissorção

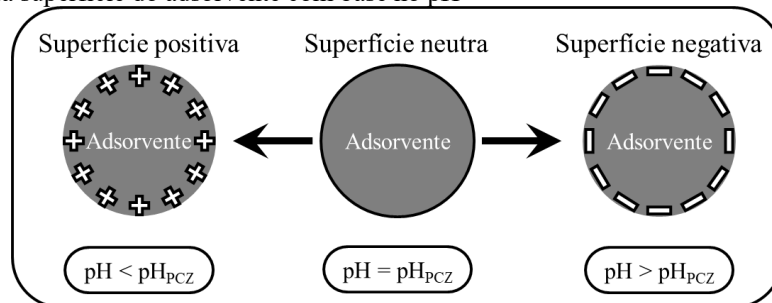


Fonte: Elaborado pelo autor com base em Puspitasari; Sukarni; Hamzah (2018) e Saleh (2022)

O pH tem influência na eficiência da adsorção, pois, determina a distribuição dos produtos químicos. A intensidade deste efeito varia conforme o tipo de adsorvente, devido a carga superficial do adsorvente depender de sua composição e propriedades da sua superfície, estas variações no pH afetam as interações eletrostáticas (Sousa, 2023).

Um método utilizado para uma superfície ficar carregada positiva ou negativamente em função do pH através do valor necessário para que a carga líquida do adsorvente seja zero, é denominado como ponto de carga zero (PCZ). Para valores de pH inferiores ao pH (pcz), a carga superficial positiva e a capacidade de adsorver ânions é favorecida; e, para valores de pH maiores que pH (pcz), a carga superficial negativa e a adsorção de cátions são favorecidas, como ilustra a Figura 26 (Nascimento *et al.*, 2020; Silva, 2023).

Figura 26 - Carga da superfície do adsorvente com base no pH



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Faria (2023)

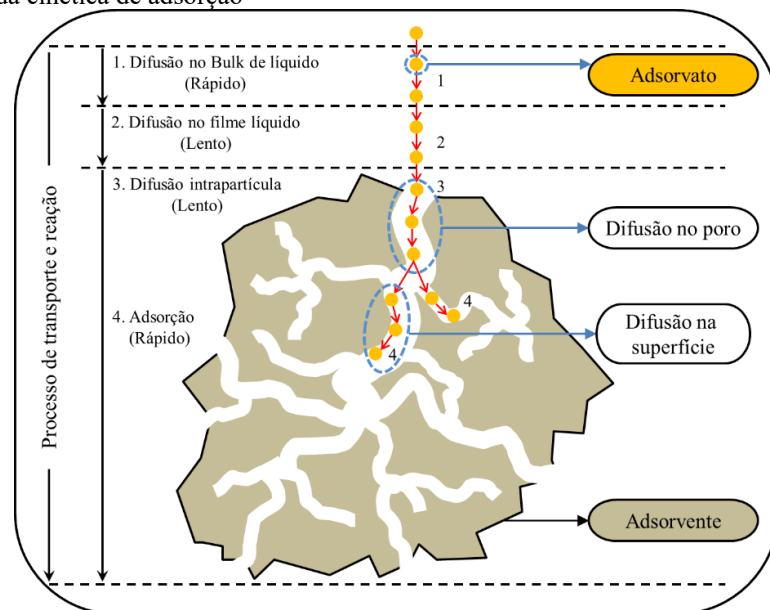
2.5.2 Cinética de adsorção

A Cinética de adsorção é a taxa de remoção de um determinado adsorvato na fase fluida ao longo do tempo, sob a influência da transferência de massa de um ou vários componentes

em solução para o interior do adsorvente, no qual adentram através de macroporos (De Santana *et al.*, 2024).

Na cinética de adsorção pode ocorrer diferentes processos, como a Transferência de massa externa, no qual corresponde a transição de moléculas da fase fluida para superfície externa do adsorvente, por intermédio do filme líquido. A difusão no poro ocorre por meio da difusão do adsorvato do meio aquoso para o interior dos poros do adsorvente, já a difusão na superfície acontece quando o adsorvato está totalmente adsorvido ao longo da superfície dos poros (Liu *et al.*, 2024; Skwarczynska-Wojas; Puzzkarewicz, 2024). Estas etapas estão ilustradas na Figura 27.

Figura 27 - Etapas da cinética de adsorção



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Weber Jr. (1984)

De acordo com Nascimento *et al.* (2020), A primeira etapa da adsorção pode sofrer influência da concentração do adsorvato e agitação, sendo assim, acelerando a sua difusão da solução para o adsorvente, sua capacidade máxima de adsorção é atingida através da isoterma de adsorção em equilíbrio.

A segunda etapa é considerada a etapa limitante do processo, principalmente quando se trata de adsorventes microporosos. A velocidade na adsorção é influenciada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, a agitação, o tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (Sahu *et al.*, 2020).

Diversos modelos cinéticos lineares são usados para investigar a etapa que controla o processo de adsorção, podendo ser a reação química, controle da difusão e transferência de massa. Com isso, os modelos mais utilizados são os de pseudoprimeira ordem e de

pseudosegunda ordem. Para os casos em que esses modelos não tem um bom ajuste, é necessário utilizar outros modelos como a difusão intrapartícula de Weber e Morris (Alsuhaibani *et al.*, 2024; Sahu *et al.*, 2020).

2.5.2.1 Modelos cinéticos de adsorção

Neste tópico vão ser comentados alguns modelos cinéticos para os processos de adsorção, que servem para fornecer informações sobre a etapa controladora deste processo, no qual são analisados a quantidade adsorvidas no tempo (experimental) e porcentagem de remoção pelas Equações 1 e 2 respectivamente:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (1)$$

$$\%Rem. = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

sendo, q_t a capacidade de adsorção em determinado tempo (mg.g^{-1}), $\%Rem.$ A porcentagem removida, C_0 a concentração inicial do adsorvato (mg.l^{-1}), C_f a concentração do adsorvato após a adsorção (mg.l^{-1}), V o volume da solução (l) e m a massa do adsorvente (g).

2.5.2.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

A equação de Lagergren, que é uma análise simples da cinética de adsorção chamada de pseudoprimeira ordem, no qual é baseada na capacidade de adsorção, sendo limitada pela quantidade de sítios ativos livres no adsorvente tendo uma dependência com o tempo até à saturação em sistemas heterogêneos, considerando a resistência a transferência de massa (Lagergren, 1898; Priyadarshini; Patra; Sahoo, 2021; Wang *et al.*, 2024). Este modelo é dado pela Equação 3:

$$q_T = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3)$$

sendo, k_1 a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), q_e a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}) e q_t a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg.g^{-1}).

Geralmente, este modelo não se ajusta bem com os dados experimentais, pois, a constante cinética não corresponde a quantidade de sítios ativos disponíveis para ocorrer adsorção (Saravanan *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2024).

2.5.2.1.2 Modelo de pseudosegunda ordem

O modelo de pseudosegunda ordem indica que a quimissorção é o que controla a adsorção, porém é necessário que ocorram interações entre adsorvatos e sítios ativos do adsorvente (Ho; Mckay, 1999; Saravanan *et al.*, 2022; Vareda, 2023) é representado pela Equação 4:

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

sendo, k_2 a constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), q_e a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}) e q_t a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg.g^{-1}).

2.5.2.1.3 Modelo de Weber e Morris

Se a difusão intrapartícula é o fator controlador da adsorção, a remoção do adsorvato na solução varia conforme a raiz quadrada do tempo, na hipótese deste modelo ao atingir o equilíbrio na difusão intrapartícula nos poros, os adsorbatos nos poros dentro do adsorvente são transportados de forma instantânea para os sítios ativados, após o equilíbrio da difusão intrapartícula nos poros ser quebrado, alguns adsorbatos na solução podem migrar em direção aos poros (Abiodun *et al.*, 2023; Saravanan *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2024; Weber; Morris, 1963). Este modelo pode ser definido pela Equação 5.

$$q_T = K_d t^{0,5} + C \quad (5)$$

sendo, q_T a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}) em um tempo t (min), K_d o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$) e C a constante relacionada com a resistência à difusão (mg.g^{-1}).

O K_d é obtido por meio da inclinação, e o C da intersecção da curva do gráfico q_T versus $t^{0.5}$. Os valores de C permitem ter um entendimento da espessura da camada limite, ou seja, quanto maior este valor maior será a influência da camada limite (Nascimento *et al.*, 2020).

2.5.2.1.4 Modelo de Elovich

A equação de Elovich foi criada para estudar a adsorção química de um gás na superfície de um adsorvente. Porém, essa equação também é aplicada na adsorção de várias espécies químicas em meio aquoso. Além disso, este modelo pressupõe que o processo ocorre por meio de quimissorção sem dessorção e o adsorvente possui a superfície heterogênea com uma cinética de adsorção lenta (Roginsky; Zeldovich, 1934; Saravanan *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2024). Este modelo é representado na forma da Equação 6:

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

sendo, α a taxa de adsorção inicial ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), β a taxa de variação da energia de ativação com cobertura superficial ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e q_T a quantidade adsorvida por quantidade de massa ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) utilizada no tempo t (min).

2.5.3 Equilíbrio de adsorção

Nascimento *et al.* (2020) afirmam que o estudo do equilíbrio de adsorção é requisito importante para se ter informações sobre um processo de separação por adsorção para se analisar, quando uma certa quantidade de um sólido (adsorvente ou adsorbente) entra em contato com um líquido que possui um soluto adsorvível (adsorvato ou adsorbato), ocorre a adsorção até o equilíbrio ser atingido.

Desse modo, as moléculas ou íons (adsorvato) são transportadas do líquido para o adsorvente até a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante, atingindo o equilíbrio. Assim podendo determinar a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e). Para isso ocorrer, é necessário utilizar uma massa de adsorvente e várias concentrações iniciais de adsorvato ou uma concentração inicial de adsorvato e diferentes massas de um adsorvente (Al-Ghouti; Da'ana, 2020; Ali *et al.*, 2023).

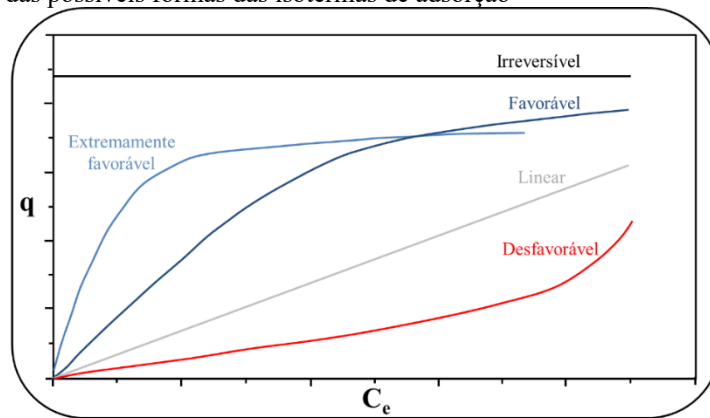
O cálculo para obtenção dos valores de q_e , deve-se realizar balanço de massa, no qual a quantidade adsorvida no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato retirado do meio líquido assim como na Equação 7, com os valores de q e C_e , plota-se um gráfico dos de q versus C_e resultando em um gráfico de uma isoterma de adsorção (Nascimento *et al.*, 2020).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (7)$$

sendo, q a capacidade de adsorção (mg.g^{-1}), C_0 a concentração inicial do adsorvato (mg.l^{-1}), C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.l^{-1}), V o volume da solução (l) e m a massa do adsorvente (g).

Em resumo, as isotermas apresentam a variação da concentração de equilíbrio no adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma temperatura fixa. Os gráficos gerados de várias formas, fornecem informações do processo de adsorção como os da Figura 28 (Chu, 2023; Raszl, 2021).

Figura 28 - Ilustrações das possíveis formas das isotermas de adsorção



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Nascimento *et al.* (2020)

A isoterma linear indica que a massa adsorvida é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato no meio aquoso. Já a isoterma favorável nos indica que a massa adsorvida é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato no líquido. A isoterma irreversível implica no fato de que a massa adsorvida é independente da concentração de equilíbrio do adsorvato no líquido e a isoterma desfavorável sugere que a massa adsorvida é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato em meio líquido (Chu, 2023; Nascimento *et al.*, 2020).

Diversas equações de isotermas possuem a finalidade de esclarecer a relação entre adsorvato e adsorvente de acordo com o ajuste dos dados experimentais sobre os gráficos dos valores obtidos de q_e versus C_e .

2.5.3.1 Modelos de isoterma de adsorção

A seguir serão descritos com base na literatura os diferentes modelos isotérmicos utilizados neste trabalho para modelar o comportamento dos dados experimentais dos ensaios de adsorção em batelada.

2.5.3.1.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é uma das mais usadas para processos de adsorção, dentre as hipóteses desse modelo temos: possui um número definido de sítios, os sítios são energeticamente iguais e o adsorvato não tem interação entre suas moléculas, a adsorção só ocorre em monocamada, os sítios comportam uma única molécula adsorvida apenas (Langmuir, 1918; Saravanan *et al.*, 2022). O modelo de Langmuir é representado pela Equação 8:

$$q_e = \frac{q_{max}k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

sendo, q_e a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}), q_{max} a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), K_L a constante de interação adsorvato/adsorvente (l.mg^{-1}) e C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.l^{-1}).

O fator de separação (R_L) de Langmuir possibilita obter informações sobre está isoterma de adsorção. Se R_L for maior que 1 o processo de adsorção é desfavorável termodinamicamente, se estiver entre 0 e 1 o processo é favorável, se for igual a 1 o processo é linear e se for igual a 0 é irreversível indicando que o processo não pode voltar ao estado inicial sem deixa alterações (Silva, 2023). Utiliza-se a Equação 9 para achar o valor de R_L .

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (9)$$

sendo, K_L a constante de interação adsorvato/adsorvente ($l.mg^{-1}$) e C_0 a concentração do adsorvato inicial ($mg.l^{-1}$).

2.5.3.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma das primeiras equações que leva em conta a relação entre a quantidade de adsorvato removido e a sua concentração na solução em um modelo com aspectos não ideais, dentre as suas hipóteses pode-se listar: possui superfícies heterogêneas, a adsorção ocorre em multicamada, os sítios possuem energias adsortivas distintas entre si, os sítios seguem uma distribuição exponencial, o termo $1/n$ é a heterogeneidade superficial quando $1/n$ é maior que zero ($0 < 1/n < 1$) a adsorção é favorável, quando $1/n$ é maior que 1, o processo de adsorção é desfavorável e é irreversível quando $1/n = 1$. (Al-Ghouti; Da'ana, 2020; Freundlich, 1906). A Equação 10 que representa o modelo da isoterma de Freundlich:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

sendo, q_e a quantidade de adsorção no equilíbrio ($mg.g^{-1}$), C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg.l^{-1}$), $1/n$ a constante relacionada a heterogeneidade da superfície e K_F a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($mg.g^{-1}.(mg.l^{-1})^{-1/n}$).

2.5.3.1.3 Isotermas de Redlich-Peterson

A equação de Redlich-Peterson é aplicada em processos adsortivos em várias faixas de concentração, podendo ser aplicado em sistemas homogêneos e heterogêneos, é um modelo de isoterma híbrido que apresenta modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir (Nascimento *et al.*, 2020; Redlich; Peterson, 1959). Essa isoterma é representada na forma da Equação 11:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (11)$$

sendo, C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg.l^{-1}$), q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio ($mg.g^{-1}$), K_{RP} ($l.mg^{-1}$), a_{RP} ($mg.l^{-1}$) e β o expoente que varia de 0 a 1.

2.5.3.1.4 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips é uma outra isoterma vinda da combinação do equacionamento da isoterma de Langmuir e de Freundlich, possui três parâmetros. As hipóteses consideradas neste modelo são as mesmas de Langmuir apenas a consideração de sítios de adsorção diverge entre esses dois modelos, pois, em Sips não são energeticamente homogêneos (Al-Ghouti; Da'ana, 2020; Sips, 1948; Wang *et al.*, 2024). O modelo de Sips é representada na Equação 12.

$$q_e = \frac{q_{max}(K_S C_e)^c}{1 + (K_S C_e)^c} \quad (12)$$

sendo, q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}), q_{max} a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.l^{-1}), c o parâmetro para descrever a heterogeneidade da superfície do sólido e K_S representa a constante de adsorção de Sips (l.mg^{-1}).

2.5.3.1.5 Isoterma de Hills

Este modelo descreve a ligação de diferentes espécies em substratos homogêneos, que supõe que a adsorção é um fenômeno cooperativo, com os adsorvatos tem a capacidade de se ligar a um sítio do adsorvente, o que poderia estar influenciando outros sítios de ligação (Al-Ghouti; Da'ana, 2020; Hill, 1910). A forma não linear deste modelo isotérmico está descrita na Equação 13:

$$q_e = \frac{q_{max} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}} \quad (13)$$

sendo, q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}), q_{max} a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.l^{-1}), n_H o coeficiente de cooperatividade de Hills da interação de ligação e K_D representa a constante de adsorção de Hills (l.mg^{-1}).

2.5.3.1.6 Isoterma de Jovanovich

Este modelo semelhantemente ao modelo de isoterma de Langmuir nas hipóteses com algumas adições de contato mecânico entre as moléculas dessorvidas e adsorvidas. A equação deste modelo tem pouca aplicabilidade na adsorção física, mesmo podendo ser aplicada tanto à adsorção localizada móvel quanto em monocamada sem interações laterais (Jovanovic, 1969; Wang *et al.*, 2024). Em comparação a equação de Langmuir, o modelo de Jovanovich tem uma abordagem mais lenta em direção à saturação. A Equação 14 representa a isoterma de modelo de Jovanovich:

$$q_e = q_{max}[1 - \exp(-K_J C_e)] \quad (14)$$

sendo, q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}), q_{max} a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}) e K_J representa a constante de adsorção de Jovanovich (L.mg^{-1}).

2.5.3.1.7 Isoterma de Toth

O modelo isotérmico de Toth é uma forma empírica modificada da equação de Langmuir; com o intuito de reduzir erros entre o valor experimental e previsto, é usado na descrição de adsorção heterogêneos. A correlação deste modelo leva em conta uma distribuição de energia quase gaussiana assimétrica (Al-Ghouti; Da'ana, 2020; Saravanan *et al.*, 2022; Tóth, 1971). A Equação 15 é a que expressa este modelo isotérmico:

$$q_e = \frac{q_{max} K_T C_e}{[1 + (K_T C_e)^{n_T}]^{\frac{1}{n_T}}} \quad (15)$$

sendo, q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}), q_{max} a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.l^{-1}), K_T representa a constante de adsorção de Toth (mg.g^{-1}) e n_T é um componente que descreve o grau de heterogeneidade dos sistemas de adsorção.

2.5.3.1.8 Isoterma de Khan

Este isoterma é um modelo geral sugerido para a adsorção em soluções puras, no qual representa os modelos de Langmuir e Freundlich. É aplicado em sistemas de adsorção monocomponentes e multicomponentes (Abiodun *et al.*, 2023; Al-Ghouti; Da'ana, 2020; Khan; Al-Waheab; Al-Haddad, 1996). A equação deste modelo é expressa de acordo com a Equação 16:

$$q_e = \frac{q_{max} b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}} \quad (16)$$

sendo, q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}), q_{max} a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}), b_K representa a constante de adsorção de Khan (mg.g^{-1}) e a_K é o expoente isotérmico de Khan.

2.5.4 Métricas para seleção de modelo

A análise de erros é um método avaliativo matemático da proximidade de dados experimentais e calculados. Os coeficientes de determinação R^2 e $R^2_{Ajustado}$ (que ajusta o valor com base na quantidade de parâmetros no modelo) são os mais utilizados, para realizar análises, muitas funções de erro, como qui-quadrado (χ^2) e o Erro de Soma de Quadrados (SSE) são usados juntos com R^2 . Normalmente, para um modelo que descreva bem o comportamento dos dados experimentais, as funções de erro são baixas e os valores de R^2 são altos (Wang *et al.*, 2024). O R^2 e $R^2_{Ajustado}$ são calculados por meio das Equações 17 e 18 respectivamente:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (q_{calc} - q_{exp})^2}{\sum (q_{calc} - \bar{q}_{exp})^2} \quad (17)$$

$$R^2_{Ajustado} = 1 - \left(\frac{n - 1}{n - (N_P + 1)} \right) \cdot \left(\frac{\sum (q_{calc} - q_{exp})^2}{\sum (q_{calc} - \bar{q}_{exp})^2} \right) \quad (18)$$

sendo, q_{exp} a quantidade removida experimental, q_{calc} a quantidade removida calculada pelo modelo, \bar{q}_{exp} é a média dos valores experimentais, n o número de observações da amostra e N_P

o número de parâmetros a ser estimado pelo modelo. Quanto mais próximo o ajuste do modelo estiver dos dados experimentais, mais próximo o valor de R^2 estará de 1 (Hu *et al.*, 2023; Oliveira, J., 2022).

Para determinar a qualidade de um ajuste, também se utiliza o qui-quadrado, que é calculado realizando a divisão da variância do ajuste pela variância média dos dados sendo representado na Equação 19 (Al-Ghouti; Da'ana, 2020).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{calc} - q_{exp})}{q_{exp}} \right]^2 \quad (19)$$

O qui-quadrado (χ^2) vai apresentar um valor pequeno conforme mais próximos forem os valores calculados dos resultados experimentais, ou seja, melhor será a adequação do modelo aos dados experimentais, e maior será o valor do R^2 (Nascimento *et al.*, 2020).

A função de erro fracionário híbrido (HYBRID) foi criada para otimizar o ajuste do erro da soma dos quadrados, sendo dividida pelo valor experimental medido, sendo nele incluso o número de graus de liberdade do sistema e equilibra a influência de erros grandes e pequenos (Nascimento *et al.*, 2020; Serafin; Dziejarski, 2023). O erro HYBRID é calculado pela Equação 20.

$$HYBRID = \frac{100}{n - N_p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{calc} - q_{exp})}{q_{exp}} \right]^2 \quad (20)$$

Segundo Serafin e Dziejarski (2023), a função híbrida de erro fracionário (HYBRID) juntamente com o teste qui-quadrado (χ^2), proporcionou o principal resultado para a análise do desempenho geral. Eles apresentam uma clara distinção entre os modelos isotérmicos, para os quais os restantes critérios estatísticos usados pelos autores oferecem resultados equívocos.

A raiz do erro quadrático médio (RMSE) é uma medida do desvio médio dos pontos de dados da curva ajustada, a qual mede quão dispersos os pontos residuais estão em relação à linha de regressão, ou seja, quão concentrados os dados estão em torno da linha de melhor ajuste (Okpara *et al.*, 2021). Pode ser calculado utilizando a Equação 21.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (q_{calc} - q_{exp})^2} \quad (21)$$

Quando as equações não possuem a mesma quantidade de parâmetros ajustáveis a qualidade do ajuste será tendenciosa para aquele com parâmetros mais ajustáveis devido a possíveis problemas com sobre ajuste. Desse modo, é importante o uso de métricas da teoria da informação como o Critério de Informação de Akaike (AIC) (Wang *et al.*, 2024).

O AIC, método estatístico que se baseia na teoria da informação e máxima verossimilhança, sendo aplicado na determinação do modelo com maior probabilidade de estar correto, quantificando essa probabilidade (Oliveira, J., 2022; Vareda, 2023). A fórmula geral para calcular o AIC é dada pela equação a seguir:

$$AIC = 2N_p - 2\ln(L) \quad (22)$$

Levando em consideração que os erros do modelo sejam distribuídos de forma normal e independente, o AIC pode ser representado pela Equação 23.

$$AIC = N \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^n (q_{calc} - q_{exp})^2}{N} \right) + 2N_p \quad (23)$$

Para os casos com poucos números de amostras (N), os valores de AIC é muito pequeno. Portanto o AIC corrigido (AICc) é mais indicado, pois, sua precisão é melhor se o número de pontos de conjunto de dados for inferior a 40 (Wang *et al.*, 2024). O AICc é calculado utilizando a Equação 24.

$$AIC_C = AIC + \frac{2N_p(N_p + 1)}{N - N_p - 1} \quad (24)$$

sendo, o N_p referente ao número de parâmetros variáveis no modelo da isoterma e N é o número total de pontos de dados registrado.

Existe também o Critério de Informação Bayesiano (BIC), o que difere o BIC do AIC é penalizar mais os parâmetros do modelo do que o AIC para grandes conjuntos de dados, sendo

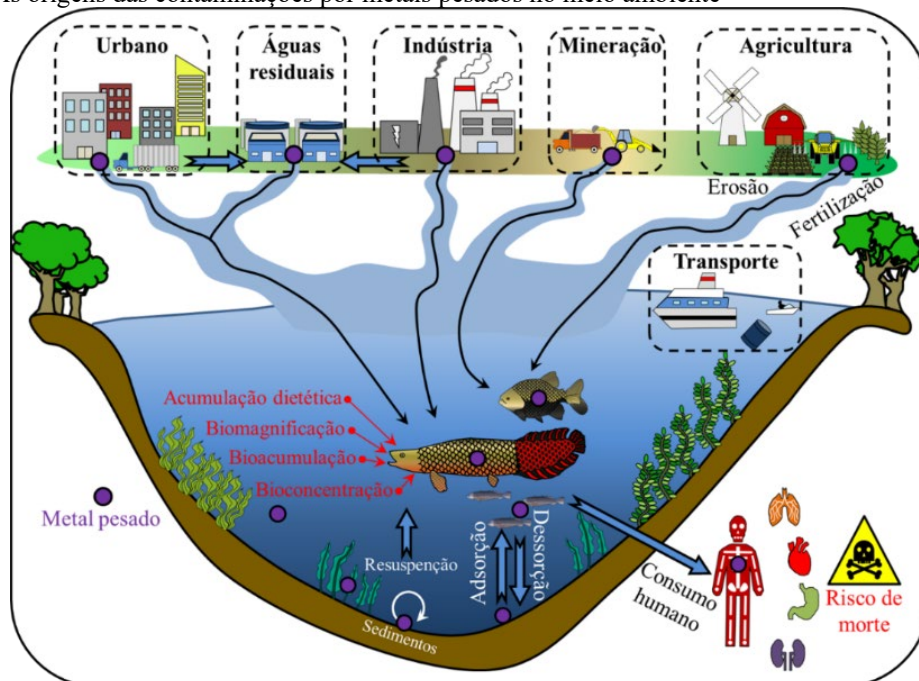
assim o BIC favorece os modelos simples com menos parâmetros (Wang *et al.*, 2024). A Equação 24 é utilizada para calcular o BIC.

$$BIC = N \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^n (q_{calc} - q_{exp})^2}{N} \right) + N_p \ln(N) \quad (25)$$

2.6 Íons Cobre

O desenvolvimento do ser humano, suas ações e o aumento da atividade industrial resultam em danos no meio ambiente, um dos mais danosos é a poluição por metais pesados, como cobre (Stala; Ulatowska; Polowczyk, 2022). Em razão da baixa biodegradabilidade, os metais pesados se acumulam nos organismos, até chegar nos humanos resultando em sérios problemas de saúde (Malli *et al.*, 2022). Na Figura 29 apresenta os diferentes setores responsáveis pela contaminação e seus malefícios para a fauna e flora aquática.

Figura 29 - As origens das contaminações por metais pesados no meio ambiente



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Ajala *et al.* (2022)

Os metais pesados são bastante usados nas indústrias de engenharia, papel, química fina, corantes, tintas, farmacêutica, petroquímica e têxtil, o que resulta na concentração excessiva de metais pesados nos efluentes líquidos (Wadhawan *et al.*, 2020). O cobre é um metal de transição típico, abundante na natureza e é o terceiro metal mais utilizado no mundo, pertence ao grupo

dos metais pesados (Malli *et al.*, 2022). Em geral é considerado um metal pesado muito perigoso (Feng *et al.*, 2022), é essencial para os humanos, pois, desempenha um papel importante na síntese de enzimas, no desenvolvimento ósseo e nos tecidos (LIU *et al.*, 2023).

As diversas formas do cobre são Cu (0) (metal), Cu (I) (íon cuproso) e Cu (II) (íon cobre), no qual os íons cobre são considerados os elementos mais tóxico e presente no ambiente. São muito utilizados em galvanoplastia, tintas e corantes, refino de petróleo, fertilizantes, mineração, metalurgia, explosivos, pesticidas e indústrias siderúrgicas e é considerado um dos metais pesados perigosos mais importantes nesses efluentes industriais (Varma; Misra, 2018).

Na saúde humana, o cobre é essencial para a manutenção das atividades vitais e da saúde física, tem um impacto importante no desenvolvimento e nas funções fisiológicas do sangue humano e do sistema imunológico, fígado, coração e olhos. A deficiência de cobre causa anemia, neurogenia e defeitos no tecido conjuntivo, porém o excesso de cobre pode causar diversos distúrbios hepáticos e neurodegenerativos, necrose nos rins, danos mitocondriais, sintomas gastrointestinais agudos, inativação de sistemas enzimáticos no fígado, náuseas, dor abdominal, vômitos e diarreia (Kumar *et al.* 2021; Liu *et al.*, 2023; Taylor *et al.* 2020).

No ambiente aquoso, devido sua alta solubilidade o cobre pode atravessar os sistemas de águas superficiais e subterrâneas e também pode ser transferido para a água potável, ameaçando a saúde humana. A poluição por Cu (II) tem aumentado no ambiente aquoso global e foi identificada como um importante contaminante de metais pesados devido ao risco à saúde. Desse modo, a remoção de metais pesados seja do solo, água ou ar é necessário para a preservação do meio ambiente, com essa necessidade, diversas técnicas foram desenvolvidas para remover metais pesados de solo e água contaminados, as que mais são utilizadas consistem na adsorção, troca iônica, coagulação, separação por membrana, biorremediação e precipitação eletroquímica (Huang *et al.*, 2023; Ortega *et al.*, 2022).

A adsorção entre os métodos citados é de alta eficiência, simplicidade de operação e é econômica, sendo amplamente utilizada na remoção prática de metais pesados. Os materiais zeolíticos, particularmente são considerados um dos melhores adsorventes para remoção de metais pesados, pois, sua capacidade adsortiva, estabilidade e praticidade na hora da síntese são as vantagens deste material (El-Zahhara *et al.*, 2022; Huang *et al.*, 2023).

2.6.1 Efeito do pH na remoção

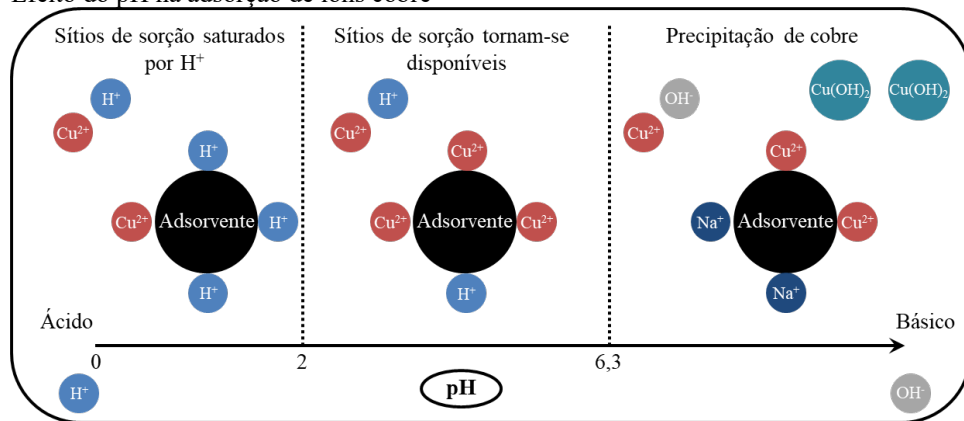
Na precipitação química, o ajuste de pH é usado para converter íons de metais pesados em hidróxidos, sulfetos, carbonatos ou em outros compostos menos solúveis, que são

removidos por precipitação, flotação ou filtração. Os íons metálicos dissolvidos em meio aquoso são convertidos em uma fase sólida insolúvel por reação química com um precipitante, tradicionalmente os processos de precipitação química incluem a precipitação de hidróxido e precipitação de sulfeto. Entretanto, o este método frequentemente introduz uma quantidade considerável de íons inorgânicos nas águas residuais, levando a uma alta salinidade ao remover íons cobre em virtude da utilização de agentes adicionais ou ajustar o valor do pH, ocasionando um estado extremo ácido/base, e a elevada estabilidade do precipitado resulta em uma recuperação difícil (Liu *et al.*, 2023; Saleh; Mustaqeem; Khaled, 2022).

Na adsorção o pH é um parâmetro muito estudado, na faixa de pH de 2 a 10, existem diversas complexações de íons de metais pesados em solução aquosa. As soluções dos sais de muitos metais pesados hidrolisam facilmente formando vários hidróxidos metálicos, que apresentam baixa solubilidade em meio aquoso. Deste modo, com vários graus de precipitação-hidrólise, os cátions metálicos formam complexos dímeros ou hidróxido polinucleares que dependem do pH e da concentração metálica (Liang *et al.*, 2022; Benalia *et al.*, 2022; Guo *et al.*, 2022).

No trabalho de Huang *et al.* (2023), nos valores de pH 2,03 a 5,02, notou-se um aumento na adsorção, variando ligeiramente dentro de uma faixa à medida que o valor do pH aumentou de 5,02 para 7,04. Sendo assim, sugerindo que a adsorção dos íons cobre na bentonita carregada com zeólita A é mais eficiente em valores de pH mais elevados. Nas condições fortemente ácidas o excesso dos íons hidrogênio (H^+) podem levar à adsorção competitiva com íons Cu (II) e induzir a protonação da superfície do adsorvente. Resultando na redução dos locais de adsorção e na capacidade de adsorção do íon cobre, já em valores de pH mais elevados, a capacidade de adsorção de pela bentonita e zeólita A, foi aumentando. Porém, acima do valor de pH de 5,02, observou-se um aumento na taxa de adsorção de Cu (II), junto com a precipitação metálica. A Figura 30 Ilustra a influência do pH na adsorção de íons cobre.

Figura 30 - Efeito do pH na adsorção de íons cobre



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Abbar *et al.* (2017)

De acordo com Liang *et al.* (2022), o valor do pH é um fator importante que influencia na atividade superficial e a carga dos adsorventes, e seu desempenho. Na pesquisa desenvolvida por esses autores a eficiência de remoção de Cd^{2+} e Cu^{2+} pela zeólita NaX aumentou conforme o valor de pH eram maiores, a eficiência e a capacidade de adsorção primeiro aumentaram rapidamente até tenderam a ser estáveis. Os autores também afirmaram que em um meio ácido forte ($\text{pH} < 3$), o H^+ compete com os íons metálicos na superfície para capturar os sítios ativos da zeólita, o que leva a uma menor capacidade de adsorção. Com o aumento do pH ($\text{pH} \geq 5$), o teor de H^+ na solução aquosa é reduzido, enfraquecendo o efeito competitivo e a capacidade de adsorção aumenta. Assim, as eficiências de adsorção de Cd^{2+} e Cu^{2+} alcançaram um melhor efeito de remoção.

Entretanto, ao elevar o valor do pH, a solubilidade dos complexos metálicos é bastante reduzida e podem formar complexos com grupos hidroxila ($-\text{OH}$), resultando em um efeito de precipitação. Mesmo que a eficiência de remoção não seja reduzida, a adsorção enfraquece e a precipitação do metal é aumentada, por causa que o valor inicial do pH das águas residuais afetará o estado dos íons de metais pesados na solução. Com o pH podendo mascarar resultados da remoção de íons cobre muitos autores evitam trabalhar em $\text{pH} > 6$, a precipitação é bem evidente e dificulta a interpretação dos dados em ensaios de adsorção em uma faixa de pH mais alta (Liang *et al.*, 2022; Mazouz *et al.*, 2023; Rodrigues, 2019).

No trabalho de Santos *et al.* (2002) em pH 9,5, a remoção de cobre (II) pela vermiculita foi cerca de 40,9%, para a bentonita sódica foi cerca de 30% e a bentonita cálcica apresentou uma remoção de 32% do teor de cobre (II). Em comparação com trabalhos que usam o NaOH para variar o pH das soluções nos ensaios de adsorção, resultando na precipitação do cobre como espécies hidróxidos, Cu(OH)^+ , inviabilizando os resultados de adsorção em $\text{pH} > 6$ em virtude de a remoção não ser decorrente do adsorvente, no trabalho de Santos *et al.* (2002) se

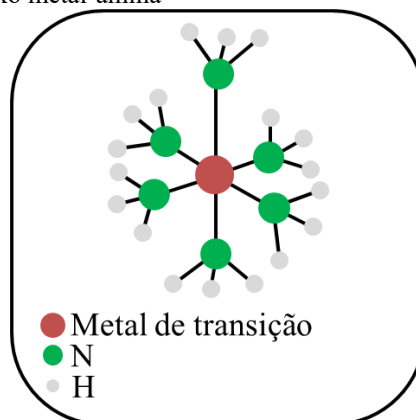
varia o pH com hidróxido de amônio. Segundo os autores uma das razões para o uso do hidróxido de amônio é que o íon cobre não precipita em pH acima de 9,3, no qual observa-se uma total solubilização do precipitado e o cobre fica em solução na forma de complexo, cuja cor característica é azul-escuro.

2.6.2 Sistema aquoso cobre-amônia

A lixiviação amoniacal que faz parte da lixiviação alcalina no qual utiliza o NH_3 como ligante que forma fortes compostos de coordenação com metais de transição como cádmio e cobre, sendo estes altamente solúveis e existem como complexos estáveis em solução aquosa. No caso dos íons cobre, a amônia se complexa com os íons cuproso (Cu^+) e cúprico (Cu^{2+}), aumentando a solubilidade entre pH 8,5 e 10,5. Portanto, a lixiviação amoniacal pode ser aplicada para a recuperação de cobre de uma variedade de sistemas, incluindo rejeitos de flotação, sucata metálica, sucata de latão e mates (Velásquez-Yévenes; Ram, 2022; Xanthopoulos *et al.*, 2021).

As concentrações totais de cobre e amônia podem ser bem controladas para evitar a formação de hidróxido de cobre insolúvel na solução e garantir que o cobre (II) seja removido da solução apenas por adsorção (Luo; Huang; 1992; Santos *et al.*, 2002). A amônia tem um par solitário no átomo de nitrogênio e pode formar um complexo de coordenação com um metal de transição ou complexo metal-amina (Figura 31). Como consequência, os cátions do metal de transição ficam protegidos do ataque dos íons precipitantes (Verma *et al.*, 2023).

Figura 31 - Esquema de um complexo metal-amina



Fonte: Elaborado pelo autor com base em Verma *et al.* (2023)

O comportamento de complexação da amônia é altamente dependente do pH do sistema, a amônia pode reagir com a água, em um pH muito baixo as espécies NH_4^+ dominarão o sistema,

ao contrário do NH_3 , o NH_4^+ não possui um par solitário de elétrons no átomo de nitrogênio, portanto, não forma um complexo com os íons do metal de transição, Se o pH do sistema for muito básico, os íons OH^- da solução irão superar os íons NH_3 , o metal de transição se ligará ao OH^- e dificultará a complexação com amônia (Velásquez-Yévenes; Ram, 2022; Verma *et al.*, 2023).

Com o aumento da concentração de amônia, as espécies de $\text{Cu}\cdot\text{OH}$ transformam-se em $\text{Cu}\cdot\text{NH}_3$, que é mais estável na fase aquosa. Em comparação, quase todo íon cobre existe na forma de $\text{Cu}\cdot\text{OH}$ quando o NaOH é adicionado. A amônia por ser um álcali fraco libera OH^- lentamente enquanto o NaOH é um álcali forte e libera OH^- uma vez dissolvido, a amônia retarda a reação entre Cu e OH^- e por sua vez a precipitação (Guo *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2021).

3 METODOLOGIA

Para realizar os experimentos foram utilizados os espaços de diversos laboratórios da UFPA (Campus Belém), dentre eles, o Laboratório de Catálise e Biocatálise (LABCAT) da Faculdade de Engenharia Química para a secagem e filtração, O Laboratório de Caracterização de Materiais (MATCAM) para a calcinação, o Laboratório de concreto (LaCon) da Faculdade de Engenharia Civil para a moagem e o Laboratório de Síntese e Adsorção (LSA) para a síntese, PCZ e ensaios de adsorção em batelada.

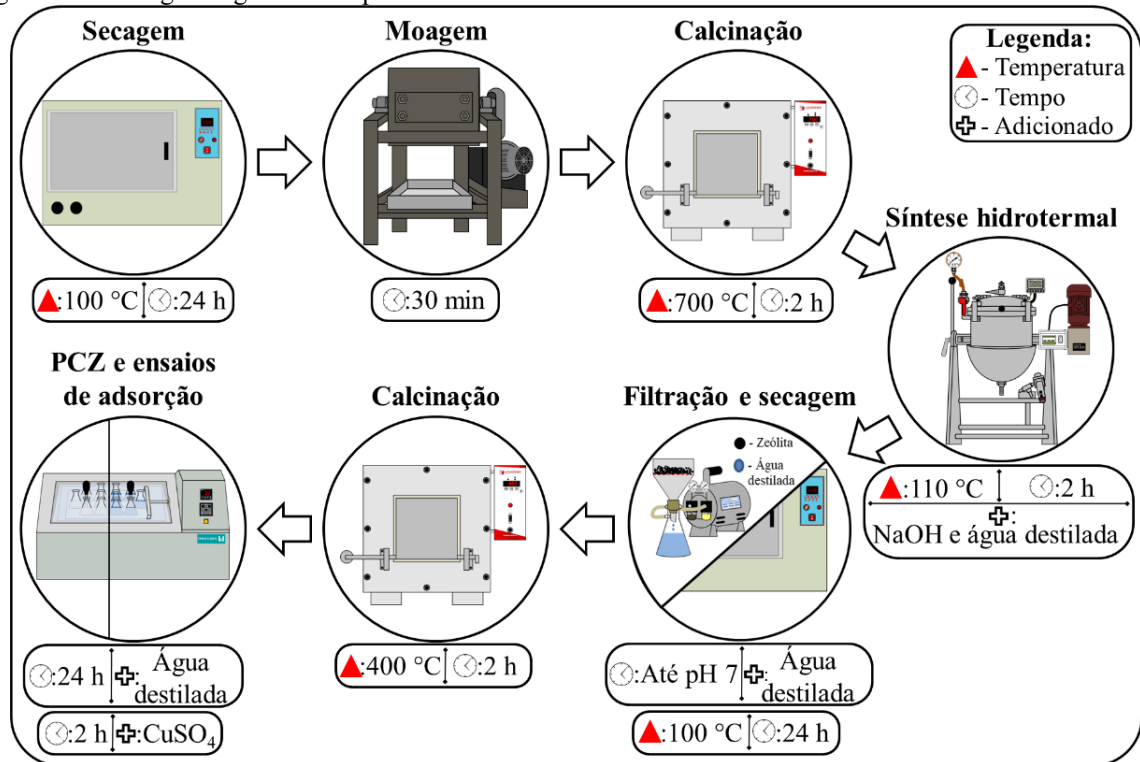
3.1 Materiais e Reagentes

- Resíduo de caulim: Fonte de silício e alumínio bruta;
- Metacaulim: Fonte mais reativa de silício e alumínio para a produção de zeólitas;
- Hidróxido de sódio: Fonte de sódio para produção de zeólitas A, hidroxisodalita, fonte de aquecimento para ocorrer a síntese e utilizado para aumentar o pH da água destilada na caracterização do ponto de carga zero;
- Ácido clorídrico: Utilizado para baixar o pH da água destilada na caracterização do ponto de carga zero;
- Água destilada: Importante para iniciar a reação hidrotermal e gerar o aquecimento da reação ao entrar em contato com o hidróxido de sódio;
- Sulfato de cobre: Reagente utilizado em soluções para simular efluentes contaminados com cobre;
- Hidróxido de Amônio: reagente utilizado para variar o pH acima do pH-PCZ das soluções de sulfato de cobre e evitar a precipitação do cobre;
- Material zeolítico: Produto sintetizado em escala semi piloto, aplicado na remoção de íons cobre (Cu^{2+});

3.2 Síntese Hidrotermal com Calor da Reação

Para a obtenção do produto foi necessário submeter o resíduo de caulim a pré-tratamentos até que fosse realizado a síntese de zeólita A em escala semi-piloto. Está ilustrado na Figura 32, por meio de um fluxograma, o procedimento experimental desenvolvido nos laboratórios da Universidade Federal do Pará.

Figura 32 - Fluxograma geral dos experimentos realizados



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

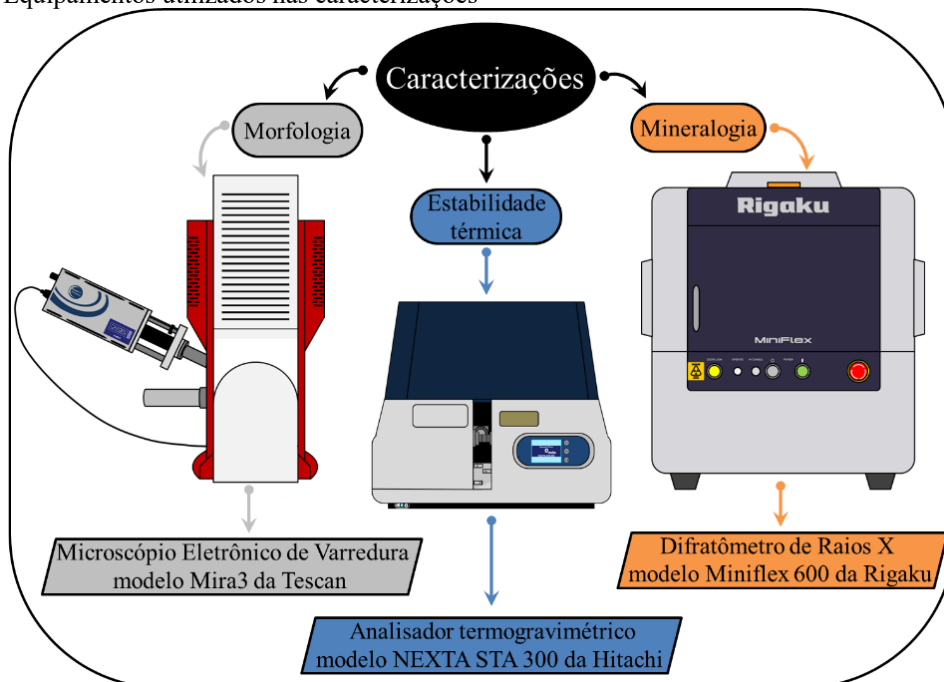
Inicialmente o resíduo de caulim passou por uma secagem na estufa durante 24 horas a 110 °C, em seguida passou por uma desagregação, para aumentar a superfície de contato em um moinho de bolas durante 30 minutos, após a cominuição, ocorreu a calcinação em forno mufla a 700 °C durante 2 horas, para a obtenção do metacaulim.

Para a obtenção da zeólita assim como no trabalho de Lima (2025), utilizou-se o metacaulim e hidróxido de sódio em um reator de aço inox com capacidade de 18 litros, no qual o aquecimento proveio da variação da dissolução do NaOH, semelhante ao que foi realizado por Coelho (2016), ao adicionar 70% do volume do reator com água destilada nos reagentes seguindo uma relação de Al/Na de 0,57 assim como em Rodrigues (2019), a temperatura máxima foi de 110 °C, após 2 horas de síntese com a temperatura estabilizada em 89 °C o produto foi retirado do reator e submetido ao processo de filtração a vácuo até atingir pH neutro, posteriormente o produto passou pelo processo de secagem durante 24 horas a 110 °C na estufa, antes de submeter o produto da síntese na caracterização do ponto de carga zero e em ensaios de adsorção utilizando sulfato de cobre (CuSO₄), ele foi calcinado a 400 °C durante 2 horas com o intuito de secar totalmente os seus poros.

3.3 Caracterizações dos Materiais de Partida e Produto Zeolítico

Apresenta-se na Figura 33, os equipamentos utilizados para as caracterizações dos materiais deste trabalho ao longo dos experimentos aos quais foram submetidos, sendo estes materiais o resíduo de caulim *in natura*, o metacaulim obtido por calcinação a 700 °C e o material zeolítico da síntese em escala semi-piloto. Para realizar as caracterizações foi efetuado o processo de secagem a 110 °C durante 24 horas, seguida pela desagregação de partículas com o auxílio do almofariz e pistilo.

Figura 33 - Equipamentos utilizados nas caracterizações



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

Difração de raios X (DRX)

Para identificar as principais fases cristalinas e comprovar a presença de uma fonte de silício e alumínio, a sua ativação térmica e a formação da zeólita se utilizou da técnica do DRX nos materiais de partida e produto, que também possibilitou ter os resultados necessário para se aplicar o método de Rietveld. A Difração de Raios X, foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA/Marabá), sendo as análises advindas do Difratômetro de Raios X modelo Miniflex 600 da Rigaku com um gerador de raios X de 600 W, de 20 a 40 kV e 2 a 15 mA

variáveis, tubos de raios X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha = 1,5460 \text{ \AA}$). Tamanho de passo de $0,02^\circ (2\theta)$, tempo/passos de 1 s, fenda divergente: 1° e máscara: 10 mm.

Refinamento Rietveld

Com o intuito de verificar as quantidades produzidas de zeólita na síntese hidrotermal realizada neste trabalho e quantidades de impurezas presentes no material, aplicou-se o refinamento Rietveld no material zeolítico.

Para o refinamento Rietveld, utilizou-se o software *High Score Plus* para a quantificação das fases cristalinas no produto da síntese hidrotermal, primeiramente foram inseridos no difratograma os arquivos “cif” de cada fase com base nas suas respectivas fichas PDF, o perfil de refinamento utilizado foi o Pseudo-Voigt que mescla as funções Gaussianas e Lorentziana, ajustando melhor as formas dos picos, já o tipo de assimetria aplicado foi o *Split Width and Shape* para ter um ajuste melhor nos picos mais assimétricos e reduzir erros sistemáticos.

O refinamento inicial foi no modo automático padrão, ajustando os parâmetros como background polinomial de segunda ordem, *flat background*, parâmetros de rede, *zero shift*, fator de escala e *W (Halfwidth)*. Após o refinamento inicial, foram utilizados mais coeficientes polinomiais para ter um background mais ajustado com o difratograma, chegando a um total de 14 coeficientes e mais o componente inversamente proporcional ao ângulo ($1/X$).

Tendo o *background* ajustado, o refinamento das fases foi focado nas variáveis de perfil (U, V, W, assimetria, formato de pico) e nas coordenadas atômicas (ocupação, x, y, z), os parâmetros extinção cristalina, fator de escala e zero shift foram selecionados para melhorar os resultados de refinamento, devido auxiliar no ajuste da intensidade dos picos.

Para análise visual das posições atômicas e geração das imagens das estruturas cristalinas refinadas foi utilizado o software VESTA dos pesquisadores Momma e Izumi (2011), ao longo do refinamento utilizou-se também os valores de parâmetros estatísticos como critério para julgar a qualidade do refinamento como o erro de perfil esperado (R_{exp}), erro de perfil (R_p), erro de perfil ponderado (R_{wp}), erro de Bragg (R_{Bragg}) e o qui-quadrado (χ^2_R).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para completar os resultados de DRX foi realizado o MEV para auxiliar na comprovação da presença das fases cristalinas e da metacaulinita por meio das suas morfologias características. A Microscopia foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de

Varredura (LME) anexo ao conjunto de Laboratórios Institucionais do Museu Paraense Emílio Goeldi, instalado no Campus de Pesquisa, sendo os dados obtidos pelo Microscópio eletrônico Tescan Mira3, com canhão de elétrons tipo FEG (*Field Emission Gun*), as amostras passaram previamente por um processo de metalização por pulverização catódica à base de ouro por 3 minutos para serem feitas as análises. As micrografias foram geradas por elétrons acelerados com voltagens de 10 e 15 kV.

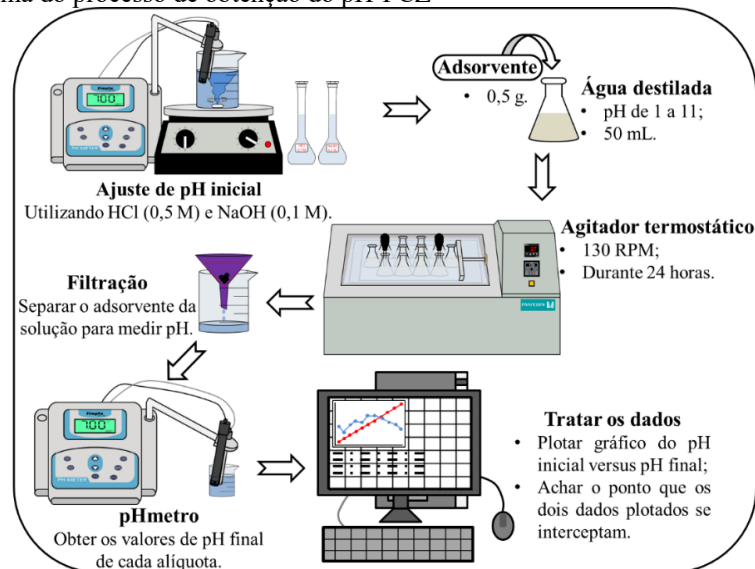
Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial

A estabilidade térmica é um fator importante para um adsorvente, seja para processos de regeneração ou desumidificar para deixar os sítios ativos livres sem que a estrutura do material seja comprometida, além disso, saber a menor temperatura que cause a máxima transformação do resíduo de caulim em metacaulim é importante para reduzir custos energéticos, com esta finalidade foi utilizado um analisador termogravimétrico na zeólita, metacaulim e no resíduo de caulim. A análise termogravimétrica (TG), termogravimétrica diferencial (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (Matcam) em um equipamento da marca Hitachi (Analisador termogravimétrico NEXTA STA 300), operando na faixa da temperatura ambiente à 1000 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

Ponto de carga zero (PCZ)

O procedimento exposto na Figura 34 é da caracterização do ponto de carga zero que foi executado neste trabalho para descobrir em qual faixa de pH a superfície do material zeolítico é eletricamente neutra.

Figura 34 - Fluxograma do processo de obtenção do pH-PCZ



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

A metodologia do PCZ realizada nesta pesquisa foi baseada no trabalho de Regalbuto e Robles (2004). Os ajustes do pH inicial da água destilada foram realizados com auxílio da solução ácida (HCl 0,5 molar), para reduzir o pH, e a solução básica (NaOH 0,1 molar) para aumentar. Essas soluções foram utilizadas para obter pH variando de 1 a 11.

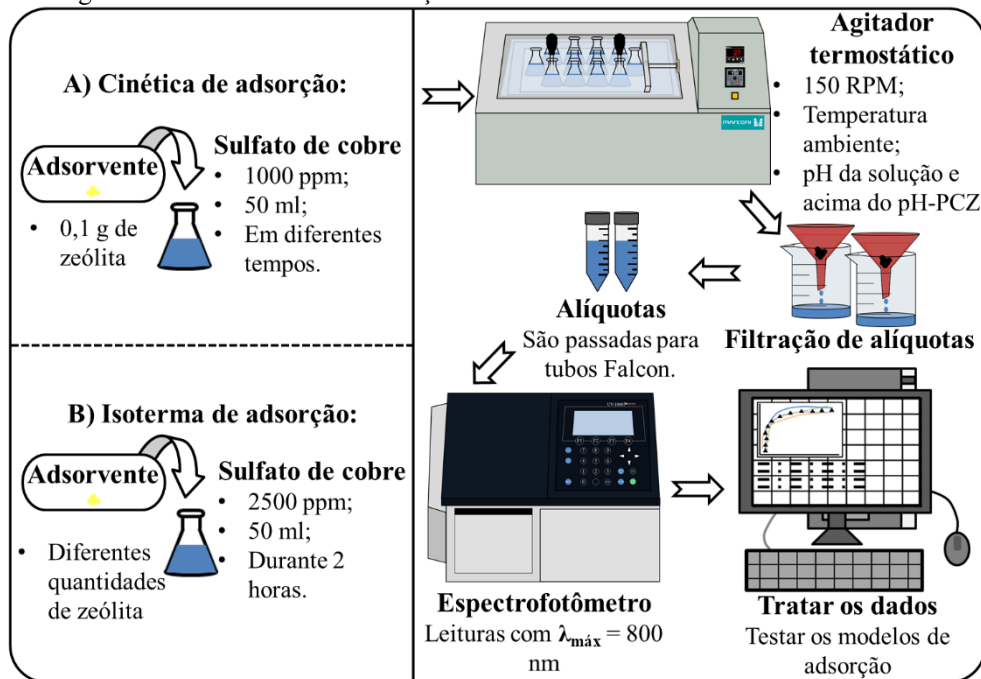
Após obter os 11 pontos de pH, 50 ml de solução de cada pH foram inseridos em 11 Erlenmeyer diferentes. Posteriormente, o material zeolítico que foi previamente calcinado a 400 °C por 2 horas em forno mufla, para secar totalmente e deixar os sítios ativos livres, foi pesado 0,5 g para cada Erlenmeyer. Em seguida, os Erlenmeyer foram encaminhados ao agitador termostático, com agitação de 130 RPM durante 24 horas.

Posteriormente, realizou-se a filtração e o pH das soluções foram medidos novamente, obtendo os valores de pH final das amostras. Com esses dados, plotou-se um gráfico do pH final e pH inicial versus pH inicial para encontrar o pH-PCZ, nesse valor de pH o número de íons determinantes de potencial é igual, o que indica que a superfície do material possui carga nula.

3.4 Ensaio de Adsorção

Na Figura 35 está o fluxograma do processo dos diferentes ensaios de adsorção em batelada realizados neste trabalho, afim de estudar a dinâmica da remoção de íons cobre em função do pH em uma cinética (A) e em uma isoterma (B) de adsorção.

Figura 35 - Fluxograma dos dois ensaios de adsorção realizados neste trabalho



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

3.4.1 Curva padrão de calibração

Primeiramente para a curva de calibração, preparou-se uma solução de 2500 ppm, em um balão volumétrico de 1000 ml, e em balões de 50 ml diluiu-se a solução de sulfato de cobre para as concentrações de 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 800 ppm, 1500 ppm, 1800 ppm, 2000 ppm e 2500 ppm. Com isso, uma parte do volume das alíquotas foram armazenadas em tubos de Falcon e realizadas as leituras das absorbâncias, em um espectrofotômetro UV-Vis com $\lambda_{\text{máx}} = 800$ nm.

Para os experimentos acima do pH-PCZ a solução de 2500 ppm ao atingir o pH desejado com o hidróxido de amônio e sofrer uma mudança de cor, a mesma solução é utilizada para realizar as diluições e foi feito a correção do pH de cada diluição para evitar a precipitação e assim ter uma melhor estimativa das concentrações de cobre nos ensaios de adsorção na faixa de pH trabalhada acima do PCZ.

Utilizando os dados de absorbâncias, plotou-se o gráfico absorbância x concentração, no qual obteve-se a curva de calibração. A partir dos valores obtidos pela regressão linear, obteve-se uma equação da reta, que se relaciona com a equação da curva de calibração do sulfato de cobre. Onde, “y” representa a absorbância (ABS) e “x” a concentração final (C_f).

3.4.2 Cinética de adsorção

Na cinética de adsorção, aferiu-se 50 ml de sulfato de cobre a 2500 ppm e utilizou-se 0,1 g de zeólita, a qual foi previamente calcinada a 400 °C por 2 horas em forno mufla, para secagem total e liberação dos sítios ativos, em cada alíquota, sendo adicionadas em Erlenmeyers de 250 ml e seguiram para o agitador termostático tipo Dubnoff MA093 com uma agitação de 150 RPM a temperatura ambiente durante 5, 10, 15, 25, 40, 60, 90 e 120 minutos. Executou-se o experimento no pH natural da solução e acima do pH-PCZ, usando hidróxido de amônio (5 Molar) para ajuste de pH acima de 6.

Ao coletar as alíquotas de cada tempo, as soluções foram filtradas e armazenadas em tubos Falcon e posteriormente efetuou-se a leitura das absorbâncias no espectrofotômetro UV-Vis com $\lambda_{\text{máx}} = 800 \text{ nm}$, com estes dados calculou-se a porcentagem de remoção e a quantidade de sulfato adsorvida pelo material zeolítico para realizar a comparação dos resultados, teste de modelos cinéticos (pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Waber & Morris e Elovich) e averiguar qual possui o melhor ajuste ao conjunto de dados observados experimentalmente para estudar a etapa limitante do processo. Assim como descrito na Figura 35 A.

3.4.3 Isotermas de adsorção

Este experimento baseia-se nos trabalhos de Ghanbarizadeh *et al.* (2022), Khalid *et al.*, (2023), Kumar e Maurya, (2022) e na norma ASTM D3860-20 tendo como objetivo analisar o efeito de diferentes massas de adsorvente em uma concentração de adsorvato fixa e testar modelos isotérmicos para avaliar a interação entre o adsorvato e o adsorvente.

Neste sentido, primeiro foi aferido em um balão de 50 ml uma solução de 2500 ppm de sulfato de cobre para as massa de 0,06 g, 0,08 g, 0,1 g, 0,12 g, 0,15 g, 0,17 g, 0,2 g, 0,25 g, 0,3 g, 0,4 g, 0,5 g e 0,6 g de material zeolítico, previamente calcinado a 400 °C por 2 horas em forno mufla, para secar o material e permitir a liberação dos sítios ativos, foram transferidos para Erlenmeyers de 250 ml e seguiram para o agitador termostático tipo Dubnoff MA093 com uma agitação de 150 RPM e temperatura ambiente durante 120 minutos. O experimento ocorreu com o pH natural da solução e acima do pH-PCZ, usando hidróxido de amônio (5 Molar) para ajuste de pH acima de 6.

No fim do processo de adsorção, as soluções foram filtradas e armazenadas em tubos Falcon e posteriormente executou-se as leituras das absorbâncias no espectrofotômetro UV-Vis com $\lambda_{\text{máx}} = 800 \text{ nm}$. Com estes dados, calculou-se a porcentagem de remoção e a quantidade

de sulfato adsorvida pelo material zeolítico a fim realizar a comparação dos resultados e teste de modelos isotérmicos (Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips, Hill, Jovanovich, Toth e Khan) para investigar qual apresenta o melhor ajuste aos dados experimentais. Na Figura 35 B está a descrição experimental deste ensaio de adsorção.

3.4.4 Modelagem da adsorção e métricas de seleção

Para a modelagem, realizou-se a regressão não linear para o ajuste dos parâmetros dos modelos de adsorção por intermédio da ferramenta solver do Excel da Microsoft, tendo como a função objetivo a soma dos erros quadrados (SSE) entre os valores experimentais e os calculados pelos modelos cinéticos ou isotérmicos, com o intuito de achar o menor valor possível do SSE. Além dos gráficos gerados para comparação visual entre os modelos também se utilizou de métricas para auxiliar na escolha do modelo que melhor descreveu o comportamento dos dados experimentais, como os coeficientes de determinação R^2 (Equação 17) e o $R^2_{ajustado}$ (Equação 18), as funções erros χ^2 (Equação 19), HYBRID (Equação 20), RMSE (Equação 21), os critérios da teoria da informação AIC (Equação 23), AIC_c (Equação 24) e o BIC (Equação 25).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

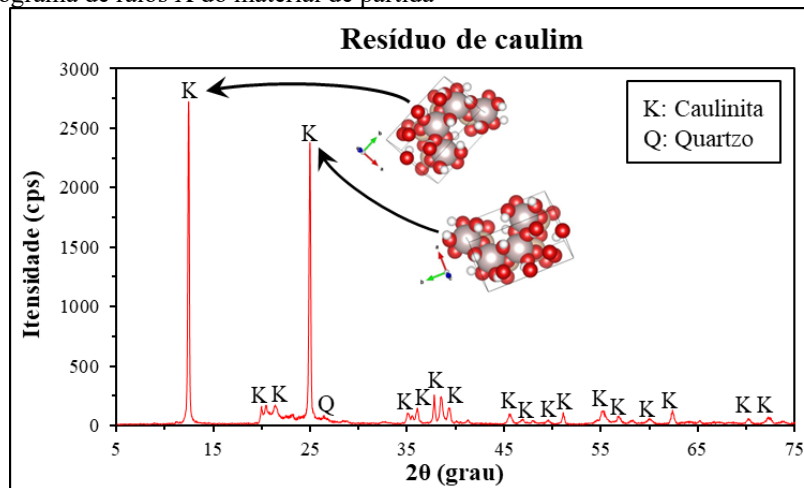
Neste tópico foram discutidos os resultados obtidos nas caracterizações de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, ponto de carga zero e também os resultados dos ensaios de adsorção em função da influência do Tempo, massa de zeólita e o pH.

4.1 Difração de raios X (DRX)

4.1.1 Padrão difratométrico do material de partida

O DRX do resíduo de caulim na Figura 36 apresenta um material rico em silício e alumínio que possui como principal fase mineralógica a caulinita $[Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})]$ e em menor intensidade quartzo $[SiO_2]$.

Figura 36 - Difratograma de raios X do material de partida

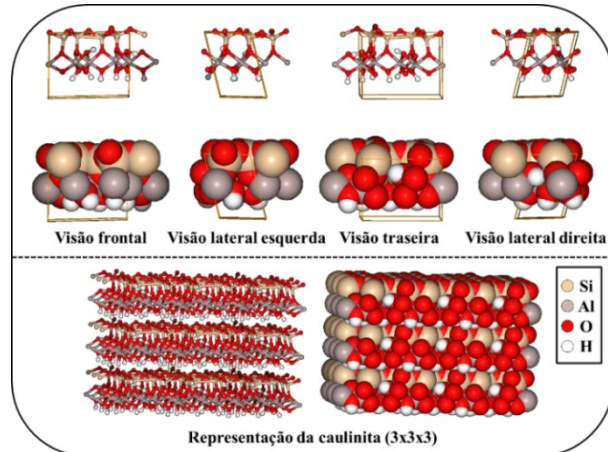


Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

O difratograma da Figura 36 constata que o resíduo de caulim é constituído principalmente por caulinita com picos característicos em 2θ de $12,43^\circ$ e $24,96^\circ$ que correspondem aos planos (0,0,1) e (0,0,2) com espaçamentos basais de $7,12 \text{ \AA}$ e $3,57 \text{ \AA}$ respectivamente. Picos de menor intensidade relacionados aos planos da extremidade do cristal da caulinita foram identificados conforme a ficha PDF ICDD 01-078-2109, sua representação com base no código ICSD está na Figura 37. O quartzo também foi identificado com pico característico 2θ em $26,54^\circ$ no plano (0,1,1) e espaçamento basal de $3,36 \text{ \AA}$ conforme a ficha PDF ICDD 01-085-1780.

Resultados análogos também foram constatados por Guizzellini *et al.* (2020), Peng *et al.* (2021), Costa (2021), Burduhos Nergis *et al.* (2021), Agbendeh *et al.* (2021), Göktaş (2023), Maruoka *et al.* (2023), Mañosa *et al.* (2023), Rafya *et al.* (2023) e Abdel-Aleem, Abdel-Tawab; Hassouna (2023).

Figura 37 - Representação da célula unitária da caulinita

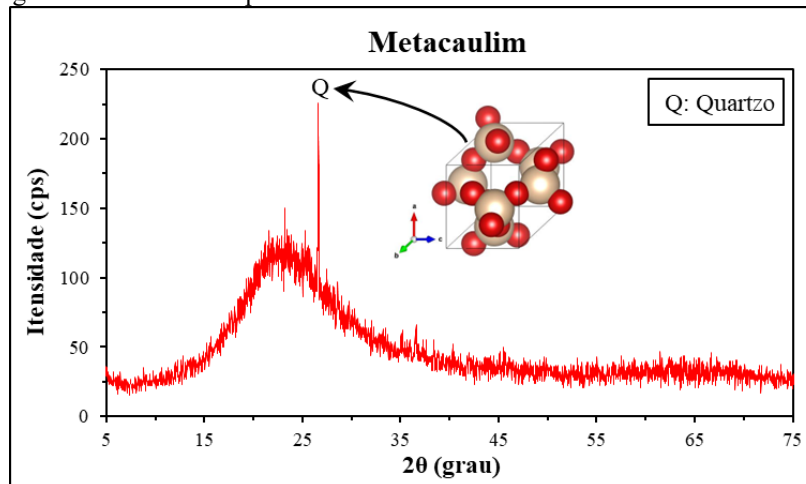


Fonte: Elaborado pelo autor com as imagens do ICSD (2024) usando o código: 063315

4.1.2 Padrão difratométrico do material de partida após tratamento térmico

A análise mineralógica na Figura 38 é referente ao resíduo de caulim calcinado a 700 °C, no qual ocorre a desidroxilação tornando o material mais reativo com a quebra dos cristais de caulinita obtendo o metacaulim.

Figura 38 - Difratoograma do material de partida tratado termicamente



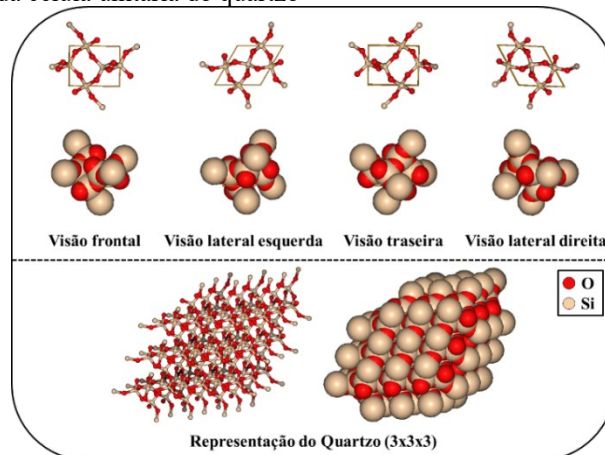
Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

O difratograma na Figura 38 mostra um material predominantemente amorfo, ou seja, a calcinação a 700 °C causou a quebra dos cristais de caulinita comprovado pela ausência dos

seus picos, coincidindo com a eclosão de uma banda larga representada pela ascensão do *background* apresentado um halo amorfo entre 15° e $35^\circ 2\theta$, apenas o quartzo não teve sua estrutura rompida nesta faixa de temperatura, pois, segundo Foroughi, Salem e Salem (2021), o quartzo é um mineral que necessita de temperaturas muito mais elevadas para ter sua estrutura afetada. O quartzo apresentou o pico característico 2θ em $26,62^\circ$ no plano (0,1,1) e espaçamento basal de $3,35 \text{ \AA}$ conforme a ficha PDF ICDD 01-078-1252, sua representação com base no código ICSD está apresentada na Figura 39.

Resultados semelhantes foram encontrados por Rodrigues (2019), Sousa *et al.* (2020), Costa (2021), Burduhos Nergis *et al.* (2021), Agbendeh *et al.* (2021), Pinheiro, A. (2021), Kassa, Shibeshi; Tizazu (2022), Tome *et al.* (2022), Rafya *et al.* (2023).

Figura 39 - Representação da célula unitária do quartzo

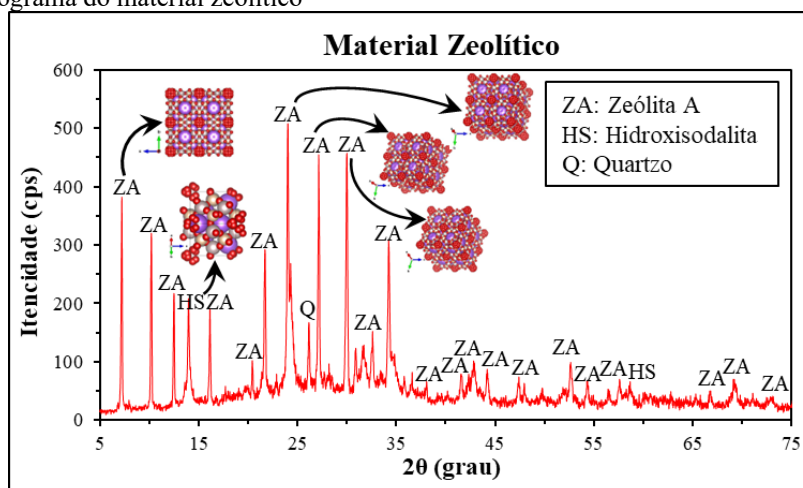


Fonte: Elaborado pelo autor com as imagens do ICSD (2024) usando o código: 062404

4.1.3 Padrão difratométrico do material zeolítico

O padrão difratométrico do produto da síntese na Figura 40 apresenta as fases mineralógicas da zeólita A $[\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{27}]$, hidroxisodalita $[\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e quartzo.

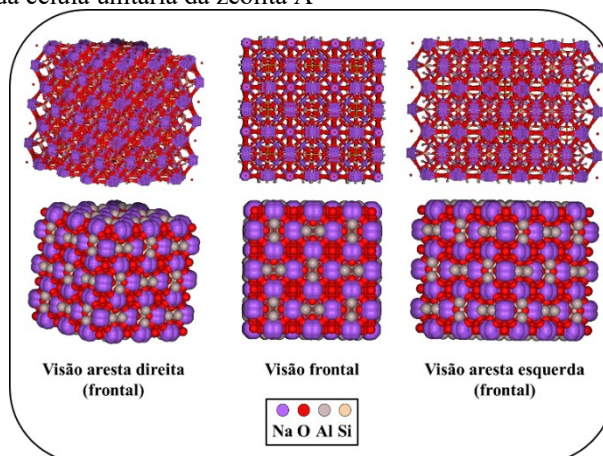
Figura 40 - Difratoograma do material zeolítico



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

A análise de DRX do produto de síntese apresenta um pequeno halo amorfo entre 15° e 35° indicando a presença de metacaulinita que não reagiu, também é perceptível a presença da zeólita A (LTA) com picos característicos 2θ em 7,25°, 10,23°, 12,52°, 16,16°, 21,73°, 24,04°, 27,19°, 30,01° e 34,25° referentes aos planos (2,0,0), (2,2,0), (2,2,2), (4,2,0), (6,0,0), (6,2,2), (6,2,4), (6,4,4) e (6,6,4), com espaçamentos basais de 12,19 Å, 8,64 Å, 7,07 Å, 5,49 Å, 4,09 Å, 3,70 Å, 3,28 Å, 2,97 Å e 2,62 Å respectivamente de acordo com a ficha ICDD 01-073-2340 com sua representação com base no código ICSD na Figura 41.

Figura 41 - Representação da célula unitária da zeólita A



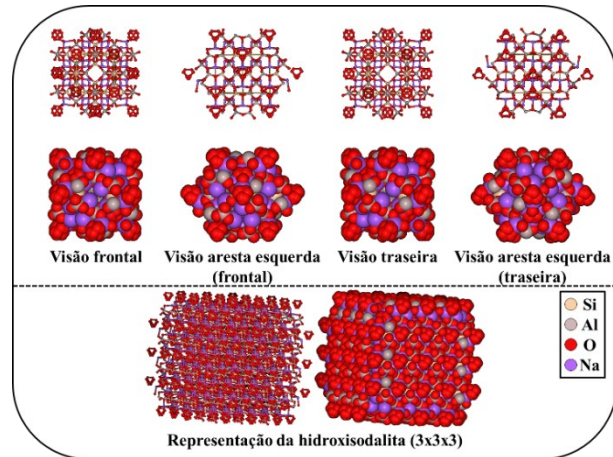
Fonte: Elaborado pelo autor com as imagens do ICSD (2024) usando o código: 024901

A fase zeolítica hidroxisodalita, foi identificada com o pico característico 2θ em 13,98° no plano (1,1,0) com 6,33 Å de espaçamento basal e um pico menos intenso em 58,68° no plano (4,4,0) com espaçamento de 1,57 Å segundo a ficha ICDD 01-076-1639, o quartzo se manteve presente no material com pico em 26,18° no plano (0,1,1) com espaçamento basal de 3,40 Å

com base na ficha ICDD 01-075-1522, a representação com base no ICSD da hidroxisodalita é apresentada na Figura 42.

Resultados coincidem com os analisados por Rodrigues (2019), Santos (2020), Sousa *et al.* (2020), Nascimento (2020), Pinheiro, A. (2021), Rodrigues *et al.* (2021), Amoni *et al.* (2022), Longe (2023), Lopes (2023), Souza Filho (2023).

Figura 42 - Representação da célula unitária da hidroxisodalita



Fonte: Elaborado pelo autor com as imagens do ICSD (2024) usando o código: 036050

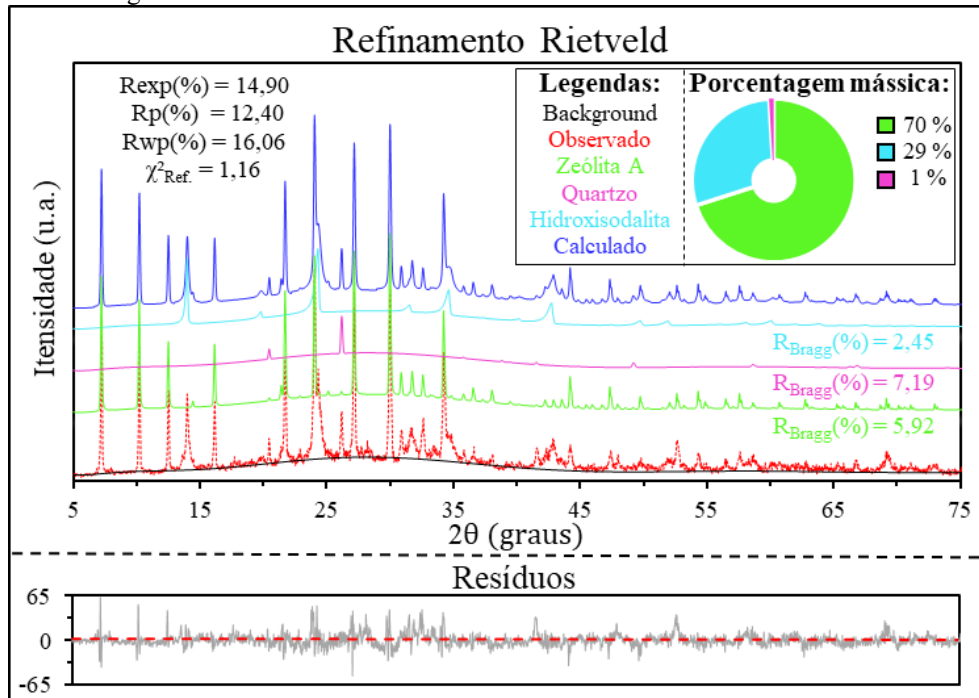
A hidroxisodalita surgiu a partir da zeólita A, por ser uma fase metastável sofre recristalização reagindo com o hidróxido de sódio remanescente na solução durante o tempo de síntese, ou seja, quanto maior o tempo de síntese maior a intensidade dos picos desta zeólita (Onutai; Sato; Osugi, 2023; Rodrigues, 2019; Rodrigues *et al.*, 2021). O tempo de reação utilizado neste trabalho foi o suficiente para ocorrer a cristalização da zeólita A e seu subproduto hidroxisodalita, com cristalinidade bem definida com base na intensidade e largura dos picos da Figura 40.

4.2 Refinamento Rietveld do produto de síntese

Na Figura 43 estão os principais resultados do refinamento das fases cristalinas identificadas no DRX do material zeolítico. Primeiramente o que se percebe-se é a visível sobreposição dos picos ocorridos entre a zeólita A e hidroxisodalita em $24,04^\circ$ e $34,25^\circ$, no qual o software não conseguiu diferenciar os picos e reconheceu apenas um pico sendo identificado como zeólita A em ambos na Figura 40, apenas ao começar refinar que foi possível perceber a presença da hidroxisodalita próximo a estas posições, sendo a quantidade de zeólita A maior com pouca impureza (quartzo) no material, a sobreposição pode ter ocorrido devido

microdeformações no material, a fenda de divergência estar larga e o tempo por passo ser curto tendo muito ruído de fundo (Lima, 2025; Para; Sarkar, 2021).

Figura 43 - Relatório gráfico do refinamento



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

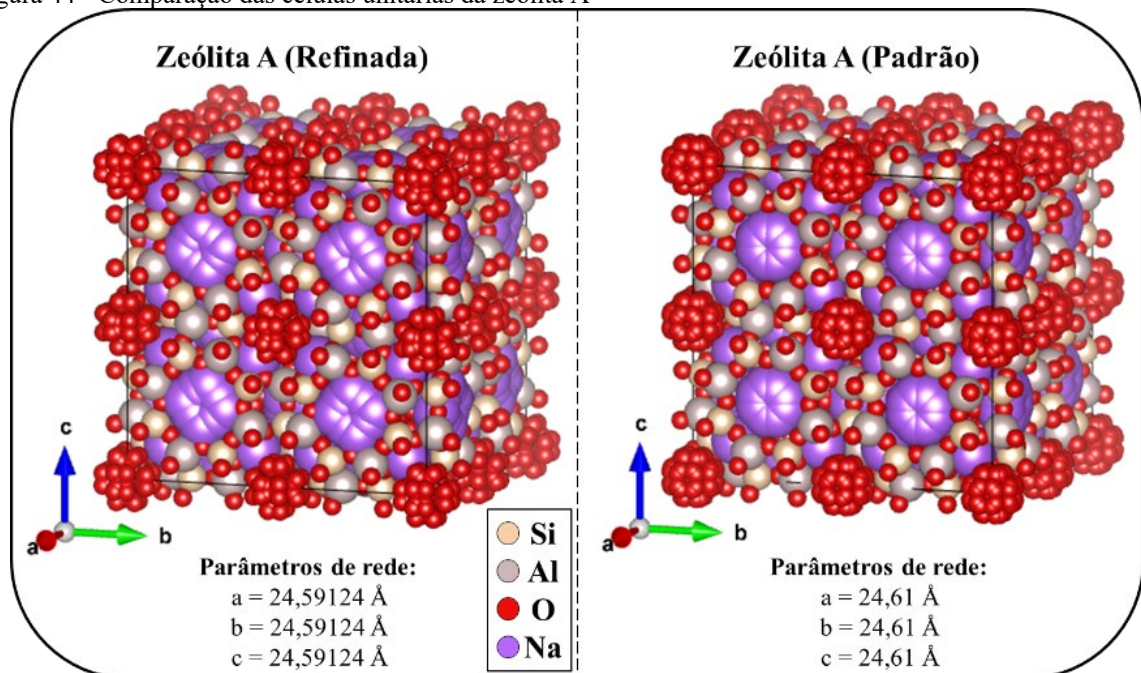
Também foram quantificadas as fases cristalinas em massa (Figura 43), tendo 70% de zeólita A com um erro de Bragg de 5,92 %, 29 % de hidroxissodalita com um erro de Bragg de 2,45 % e aproximadamente 1 % de quartzo com um erro de Bragg de 7,19 %, os erros de Bragg estão todos abaixo de 10 % sendo um bom resultado, pois, esta métrica quantifica a qualidade do refinamento para cada fase cristalina considerando os parâmetros estruturais e o perfil observado com o calculado, ou seja, as fases tem menos de 10 % de pontos observados que não seguem o comportamento do modelo do refinamento individualmente (Mccusker *et al.*, 1999).

Desse modo, o erro esperado (R_{Exp}) calculado para o difratograma é de 14,90 % devido ter bastante ruído de fundo, ao fim do refinamento o erro de perfil (R_p) foi de 12,40 % abaixo do R_{Exp} , indicando uma boa modelagem dos dados observados, mas sem ponderação das intensidades refinadas. Sendo assim, o erro de perfil ponderado (R_{wp}) é a métrica mais confiável e utilizada para julgar a qualidade do refinamento, com o valor de 16,06 % indicando o percentual de erro entre modelo do refinamento e o experimental sendo ponderado pelo valor recíproco da variância das intensidades de escaneamento do passo observado, não é um resultado favorável pelo fato de estar acima de 15 %, mas é considerado aceitável por estar abaixo de 20 %, também possui um qui-quadrado (χ^2_R) de 1,16 sendo bem próximo do ideal

que seria 1, uma vez que esta métrica é a razão entre o R_{Exp} e o R_{WP} , e apresentando resíduos no geral bem abaixo de 65 cts com um erro entre os pontos observados e calculado relativamente baixo na maior parte do difratograma refinado (Al-Jubouri; Waisi; Holmes, 2018; Mccusker *et al.*, 1999; Mittemeijer; Welzel, 2013).

Para a verificação visual das posições atômicas que foram refinadas de cada fase cristalina, foi gerada a imagem das estruturas cristalinas padrão e as refinadas para fazer a comparação, na Figura 44 consta a imagem da célula unitária refinada e padrão da zeólita A.

Figura 44 - Comparação das células unitárias da zeólita A



Fonte: Elaborado pelo autor utilizando o software VESTA (2025)

Na Figura 44 estão os valores dos parâmetros de rede da zeólita A refinada com uma aresta de aproximadamente $24,59 \text{ \AA}$ um pouco menor com o padrão do ICSD com $24,61 \text{ \AA}$, os tetraedros de silício e alumínio na zeólita refinada são visíveis e estão alinhados assim como na zeólita padrão, os sódios tem uma configuração diferente nas faces em comparação com o padrão do ICSD, mas ainda então dentro da limitação de suas respectivas posições assim como os oxigênios nas extremidades das arestas e no centro das faces da célula unitária refinada, tem uma configuração que difere ligeiramente do padrão, na Tabela 2 estão as coordenadas atômicas das zeólitas refinada e padrão.

Tabela 2 - Comparação das coordenadas atômicas e ocupação da zeólita A

Refinada					Padrão (ICSD)				
Átomos	x	y	z	Ocupação	Átomos	x	y	z	Ocupação
Na1	0,10183	0,10183	0,10183	0,782	Na1	0,1064	0,1064	0,1064	1
Na2	0,03383	0,20903	0,2233	0,13	Na2	0,041	0,21	0,235	1
Na3	0,18517	0,0299	0,24082	0,284	Na3	0,21	0,041	0,235	1
Na4	0,25	0,25	0,25	0	Na4	0,25	0,25	0,25	1
All	0	0,18729	0,08955	0,936	All	0	0,1864	0,0902	1
Si1	0	0,09526	0,18325	0,576	Si1	0	0,0929	0,1844	1
O1	0	0,11644	0,25035	0,305	O1	0	0,1116	0,2473	1
O2	0	0,14328	0,14931	0,309	O2	0	0,1463	0,1476	1
O3	0,06178	0,06211	0,16417	0,607	O3	0,0538	0,0583	0,1704	1
O4	0,02	0,03	0,07219	0,099	O4	0,02	0,03	0,064	1
O5	0,01507	0,01796	0,06098	0,508	O5	0,03	0,02	0,064	1
O6	0,17827	0,18271	0,15269	0,382	O6	0,1598	0,1598	0,1598	1
O7	0,10786	0,23847	0,17339	0,676	O7	0,1155	0,167	0,262	1
O8	0,13223	0,1683	0,23137	0,445	O8	0,167	0,1155	0,262	1
O9	0,041	0,21	0,235	0	O9	0,041	0,21	0,235	1
O10	0,21	0,041	0,235	0	O10	0,21	0,041	0,235	1
O11	0,25	0,25	0,25	0	O11	0,75	0,75	0,75	1

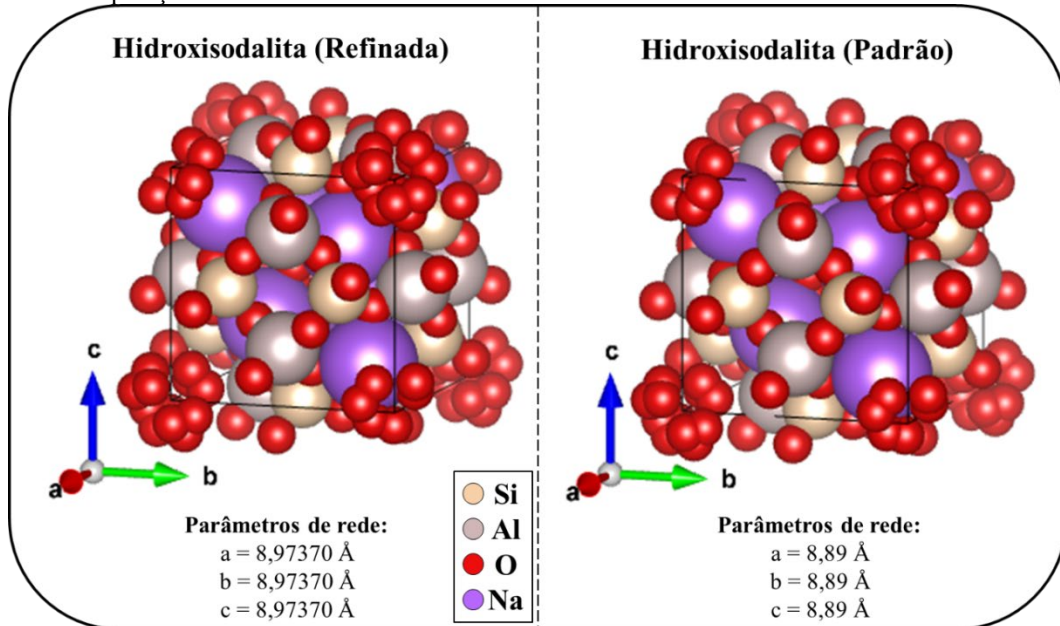
Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Com base na Tabela 2 o sódio 2 e 3 tiveram coordenadas bem distintas ao serem refinadas comparadas as outras, mas como visto na Figura 44 se mantiveram dentro do limite ao qual ocupam normalmente, o oxigênio 3 também teve valores mais divergentes sendo um dos que formam os tetraedros de silício e alumínio e como foi visto na figura anterior estão bem alinhados conforme o padrão do ICSD, já o oxigênio 5 referente aos aglomerados vermelhos que ficam nas extremidades das arestas e no centro das faces, apresenta a coordenada “x” mais divergente e mesmo assim se mantém dentro do limite espacial na célula unitária com base no padrão, sendo assim não tendo divergências que mostrem incorrência na estrutura refinada assim como nos trabalhos de Fröjdh *et al.*, (2020), Kyotani *et al.* (2009) e Kim *et al.* (2017).

Adicionalmente, as ocupações dos átomos foram as que mais divergiram e foram os parâmetros chave para o bom refinamento ao ajustarem as intensidades dos picos tornando o perfil calculado mais similar ao observado, indicando que estão em um estado desordenado conforme menor a sua ocupação possivelmente devido as condições do processo de síntese e o ruído de fundo alto, o sódio 4 e os oxigênios 9, 10 e 11 tiveram a ocupação reduzida a zero, como se não estivessem presente na estrutura para que ela pudesse ter as especificações do perfil observado, muitos padrões tem a ausência destes átomos, ou seja, não é incoerente a ausência deles na estrutura cristalina refinada sendo evidenciada na literatura nas pesquisas de Hasegawa *et al.* (1999), Ikeda *et al.* (1998), Ikeda *et al.* (2004) e Kyotani *et al.* (2009).

Além da zeólita A outra fase zeolítica denominada hidroxisodalita foi identificada e quantificada, na Figura 45 contém a comparação das células unitárias da hidroxisodalita refinada e padrão.

Figura 45 - Comparação das células unitárias da hidroxisodalita



Fonte: Elaborado pelo autor usando o software VESTA (2025)

Na Figura 45 observa-se que a hidroxisodalita refinada tem a aresta maior com o valor aproximado de 8,97 Å em comparação com o padrão ICSD de 8,89 Å, os tetraedros de silício e alumínio, os agrupamentos de oxigênios nas extremidades e os átomos de sódio visualmente estão nas posições idênticas na estrutura refinada em relação ao padrão. Na Tabela 3 estão as coordenadas atômicas das hidroxisodalitas refinada e padrão.

Tabela 3 - Comparação das coordenadas atômicas e ocupação da hidroxisodalita

Refinada					Padrão (ICSD)				
Átomos	x	y	z	Ocupação	Átomos	x	y	z	Ocupação
Na1	0,17624	0,17624	0,17624	0,96	Na1	0,1755	0,1755	0,1755	1
Si1	0,25	0,5	0	0,509	Si1	0,25	0,5	0	1
Al1	0,25	0	0,5	0,606	Al1	0,25	0	0,5	1
O1	0,14935	0,14839	0,42263	0,976	O1	0,1397	0,1506	0,4399	1
O2	0,07597	0,1284	0,95334	0,807	O2	0,0704	0,1178	0,9474	1

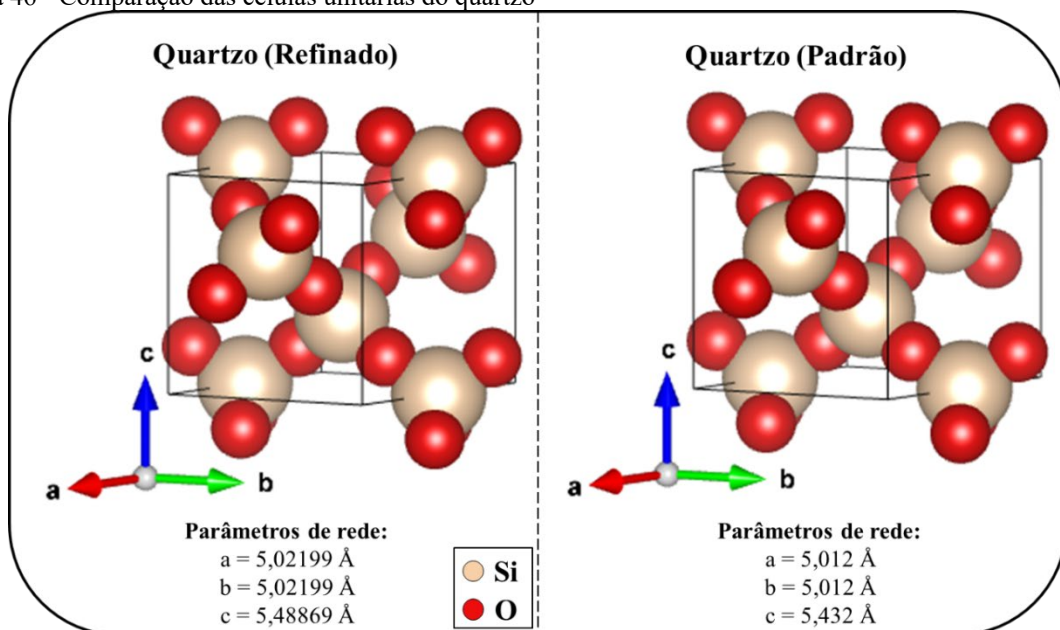
Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Observando a Tabela 3, percebe-se que no geral as coordenadas atômicas da hidroxisodalita refinada difere muito pouco com base no padrão, apenas o oxigênio 1 tem seus valores de “x” e “z” mais divergentes e mesmo assim como visto na Figura 45 ele se mantém visualmente semelhante ao padrão, não apresentando inconsistências nas coordenadas refinadas

em sua estrutura. Ademais, a ocupação assim como na zeólita anterior aqui também foi um parâmetro importante para ajuste das intensidades refinadas se aproximarem das observadas, os valores refinados divergiram em comparação ao padrão, indicando um estado desordenado possivelmente atribuídos ao processo de síntese e a qualidade dos dados de difração com a sobreposição de picos (Hasegawa *et al.*, 1999; Pecharsky; Zavalij, 2003).

O quartzo foi a terceira fase cristalina identificada e quantificada no material zeolítico sintetizado, na Figura 46 apresenta a comparação das células unitárias do quartzo refinado e padrão.

Figura 46 - Comparação das células unitárias do quartzo



Fonte: Elaborado pelo autor usando o software VESTA (2025)

A estrutura do quartzo refinado na Figura 46, apresenta valores aproximado de “a” e “b” iguais a 5,022 Å e “c” é aproximadamente 5,489 Å, ligeiramente maiores que os valores do padrão ICSD (código: 647436) que para “a” e “b” são de 5,012 Å e “c” é de 5,432 Å, as posições atômicas da estrutura refinada está semelhante visualmente ao padrão, sem inconsistências em sua estrutura. Na Tabela 3 estão as coordenadas atômicas dos quartzos refinado e padrão.

Tabela 4 - Comparação das coordenadas atômicas e ocupação do quartzo

Refinado					Padrão (ICSD)				
Átomos	x	y	z	Ocupação	Átomos	x	y	z	Ocupação
Si1	0,5	0	0	1	Si1	0,5	0	0	1
O1	0,418	0,209	0,16667	0,65	O1	0,418	0,209	0,16667	1

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

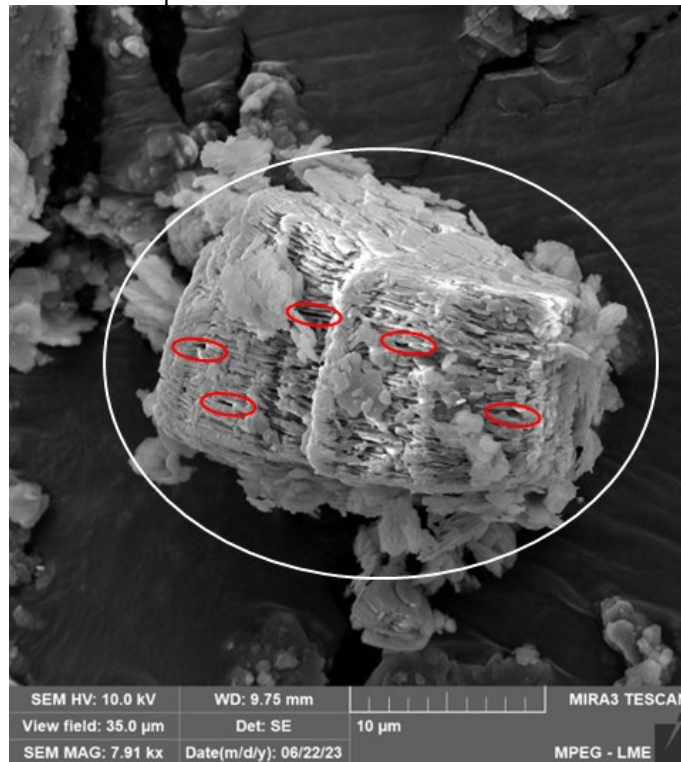
Para o ajuste das intensidades do quartzo foi necessário apenas refinar a ocupação dos átomos tendo uma divergência no valor do oxigênio 1, indicando um grau de desordem nos átomos de coloração vermelha da Figura 46 podendo ter sido causados tanto pelos diferentes tratamentos que o material passou até obter o material zeolítico e também a qualidade dos dados que tem muito ruído de fundo e sobreposição de picos (Pecharsky; Zavalij, 2003). Desse modo, o refinamento possibilitou a verificação da produção de zeólitas A em maior quantidade com formação de subproduto relativamente baixa para o tempo de síntese realizado e pouca impureza.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.3.1 Análise morfológica do material de partida

A micrografia do resíduo de caulim na Figura 47 mostra a morfologia dos cristais de caulinita, com o seu empilhamento.

Figura 47 - Micrografia do material de partida



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

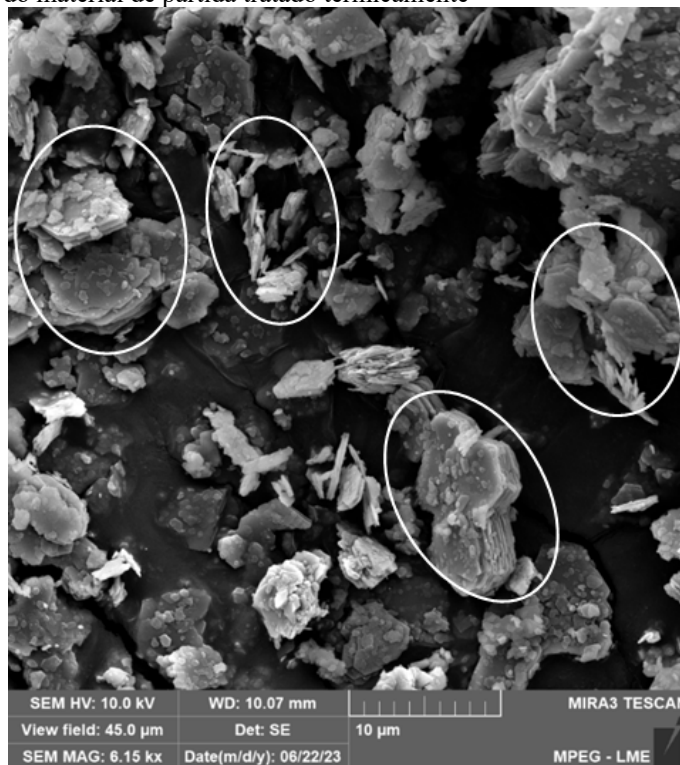
Na micrografia da Figura 47 circunscrita em branco, estão lamelas planas com formatos pseudo-hexagonais e empilhadas em forma de livretos (*Booklets*), o *Booklet* tem o tamanho

superior a 10 μm e textura porosa nas demarcações vermelhas, características estas atribuídas a grandes cristais de caulinita condizente com a análise de difração de raios X. Assim como nos resultados de Guizzellini *et al.* (2020), Sousa *et al.* (2020), Lima (2022), Abdel-Aleem, Abdel-Tawab; Hassouna (2023), Mañosa *et al.* (2023), Göktaş (2023), Maruoka *et al.* (2023).

4.3.2 Análise morfológica do material de partida após tratamento térmico

A análise de MEV do material tratado termicamente a 700 °C na Figura 48 apresenta a morfologia da metacaulinita obtida após ocorrer a desidroxilação dos cristais de caulinita.

Figura 48 - Micrografia do material de partida tratado termicamente



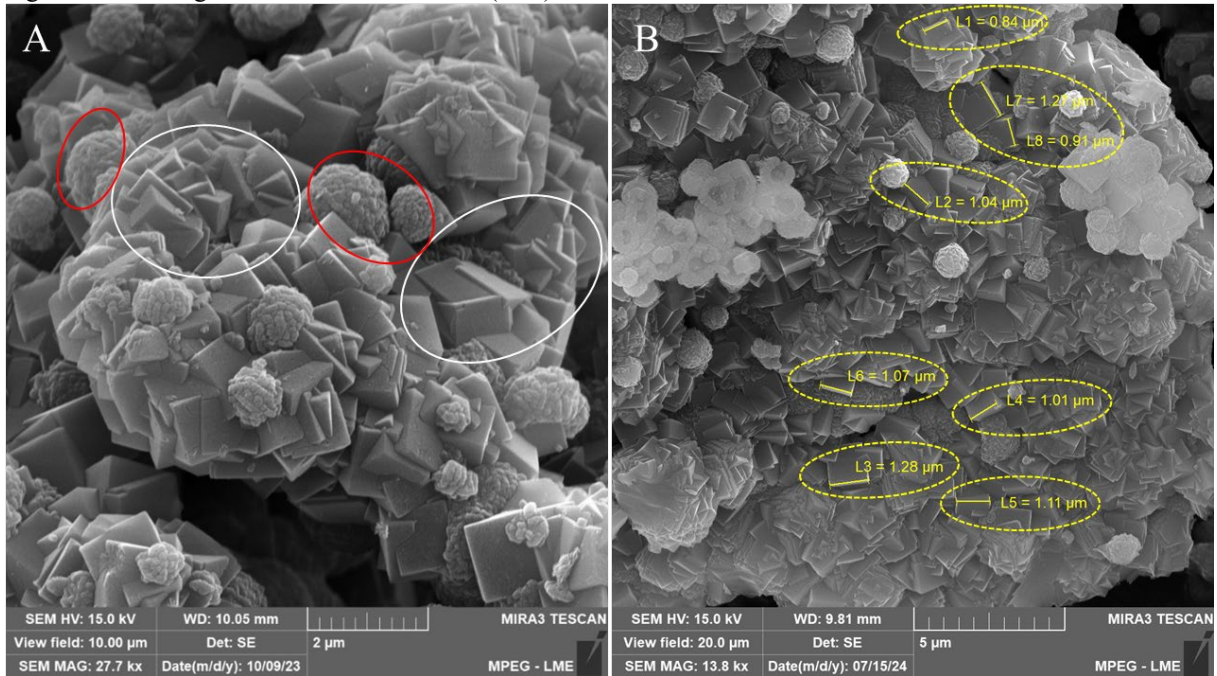
Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

Com base na micrografia da Figura 48, percebe-se a presença de lamelas planas com formato pseudo-hexagonais dispersas com empilhamento reduzido e bordas mais arredondadas nas demarcações brancas, apontando que houve a quebra da estrutura cristalina da caulinita por meio da calcinação corroborando com os resultados de DRX. Resultados semelhantes foram mencionados por Feltrin (2019), Sousa *et al.* (2020), Peng *et al.* (2021), Rodrigues *et al.* (2021), Kadhim *et al.* (2021), Maruoka *et al.* (2023), Mañosa *et al.* (2023).

4.3.3 Análise morfológica do material zeolítico

A análise de microscopia via MEV do produto de síntese na Figura 49 evidencia a morfologia das fases zeolíticas obtidas no tempo de 2 horas com aquecimento da dissolução do hidróxido de sódio.

Figura 49 - Micrografia do material zeolítico (A-B)



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

A micrografia da Figura 49 A, evidencia nas demarcações brancas a presença de zeólita LTA de morfologia cúbica aglomeradas com alto grau de cristalização e arestas bem definidas, os cristais intercrescidos e aglomerados possuem diversificação em seu tamanho, porém na mesma ordem de grandeza com uma variação de 0,84 μm a 1,28 μm nas demarcações em amarelo (Figura 49 B), o resultado coincide com a análise mineralógica e com o refinamento ao ver uma quantidade maior de zeólita A nas micrografias.

Além disso, percebe-se, em concordância com a difração de raios X a existência da fase zeolítica do tipo SOD de morfologia esférica de tamanhos variados nas delimitações em vermelho na Figura 49 A, está fase provém da dissolução dos cristais de zeólita A que sofre recristalização ao longo do tempo da síntese, ao encerrar a síntese em 2 horas muitos cristais pequenos e grandes de hidroxisodalita que estavam se formando ou crescendo permaneceram neste estado, justificando a variação no tamanho dos cristais (Onutai; Sato; Osugi, 2023; Rodrigues, 2019; Pinheiro, A., 2021).

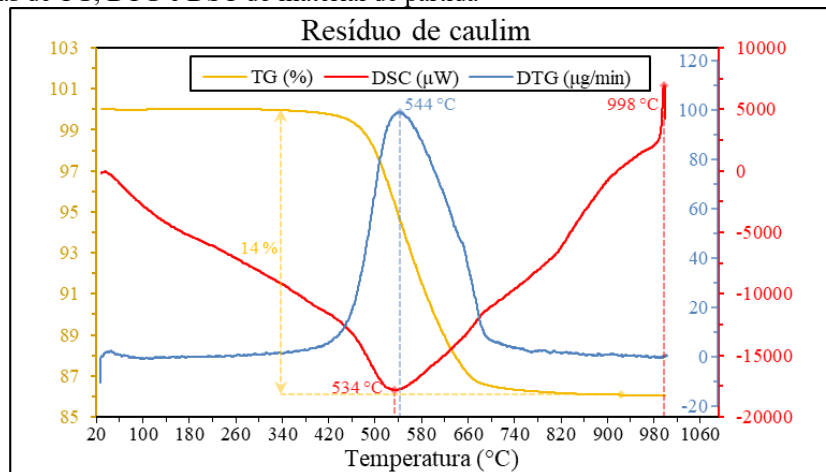
Tais análises também foram vistas nos trabalhos de Rodrigues (2019), Sousa *et al.* (2020), Pinheiro, A. (2021), Król; Jeleń (2021), Rodrigues *et al.* (2021), Amoni *et al.* (2022), Longe (2023), Lopes (2023).

4.4 Análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial

4.4.1 Análises térmicas do material de partida

A análise termogravimétrica (TG), termogravimétrica diferencial (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) do resíduo de caulim na Figura 50 mostram as alterações sofridas ao longo da faixa de temperatura de 28 °C a 1000 °C.

Figura 50 - Curvas de TG, DTG e DSC do material de partida



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

A curva de TG (%) apresenta uma perda total de aproximadamente 14% de massa, começa a se estabilizar em torno de 700 °C com um pico endotérmico por volta dos 534 °C de acordo com a curva de DSC e um pico com máxima degradação térmica por volta de 544 °C indicado pela curva de DTG, correspondendo a desidroxilação que o material sofre, obtendo como produto o metacaulim comprovado também pelas análises de DRX e MEV (Abdel-Allen; Abdel Ahmed; Hassouna, 2022; Costa, 2021; Feltrin, 2019; Kassa; Shibeshi; Tizazu, 2022; Mañosa *et al.*, 2023; Pinheiro, D., 2021; Rodrigues, 2019; Sánchez-Soto *et al.*, 2022; Sop-Tamo *et al.*, 2021).

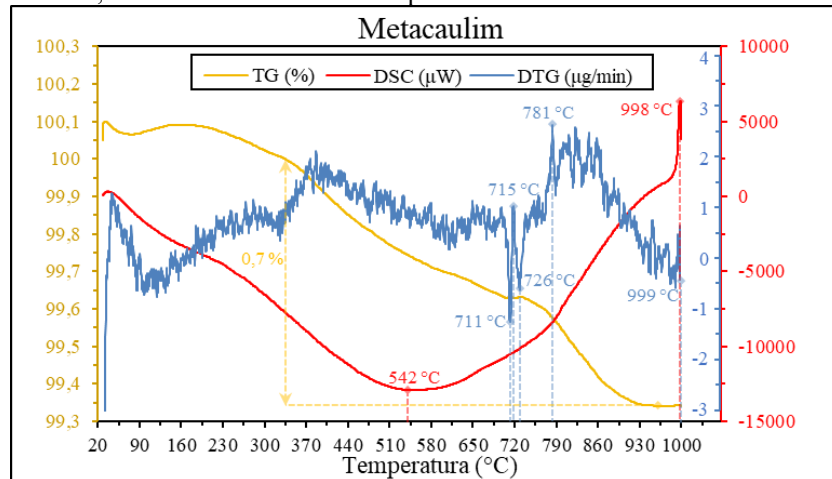
A curva de DSC apresenta também um segundo pico exotérmico sem perda de massa decorrente da recristalização do metacaulim em torno de 998 °C sugerindo a formação de mulita

e Al-Si espinélio (Kassa; Shibeshi; Tizazu, 2022; Pinheiro. D., 2021; Rodrigues, 2019; Sánchez-Soto *et al.*, 2022; Sop-Tamo *et al.*, 2021; Rafya *et al.*, 2023).

4.4.2 Análises térmicas do material de partida após tratamento térmico

A análise térmica do metacaulim (material de partida calcinado a 700 °C durante 2 horas), apresentada na Figura 51, foi realizada com a finalidade de complementar a verificação de que a calcinação nas condições realizadas neste trabalho resultou na máxima desidroxilação das caulinitas.

Figura 51 - Curvas de TG, DTG e DSC do material de partida calcinado



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

A curva de TG na Figura 51, mostra que não houve perdas significativas de massa com uma perda total de 0,7%, ou seja, a temperatura e o tempo utilizado na calcinação foram o suficiente para ocasionar a desidroxilação assim como visto nos resultados das análises morfológicas e mineralógicas. Ademais, a curva de DSC salienta uma banda em torno de 542 °C próximo ao ponto endotérmico do resíduo de caulim visto anteriormente, mas não tendo um pico definido nas curvas do metacaulim (Feltrin, 2019; Costa, 2021).

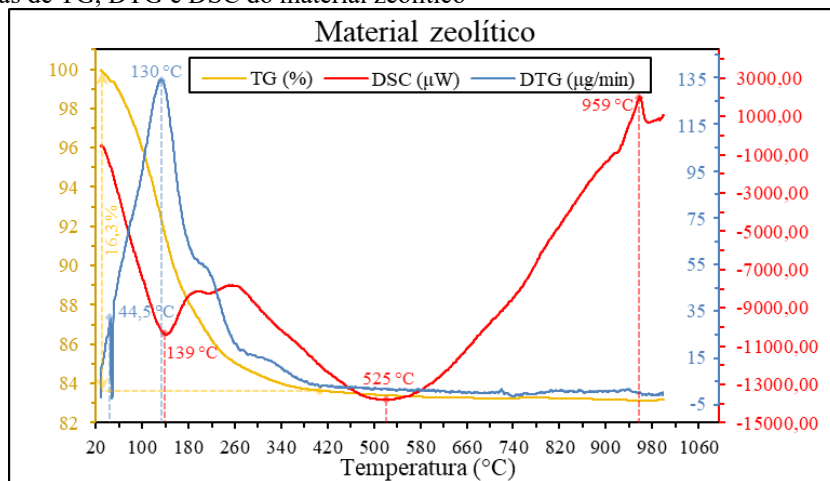
A curva de DTG possui picos por volta de 711 °C, 715 °C e 726 °C caracterizada por duas reações de decomposição térmica sobrepostas parcialmente, o material foi calcinado a 700 °C, acima dessa temperatura ocorre uma maior deformação na estrutura da metacaulinita e eliminando a caulinita residual, outra série de picos iniciando em 781 °C e finalizando em 999 °C, indicando a degradação térmica tornando a metacaulinita mais amorfa até sofrer recristalização e formar mulita e Al-Si espinélio (Boulaiche *et al.*, 2023; Istuque *et al.*, 2022; Kadhim *et al.*, 2021; Moya *et al.* 2024; Souza, M., 2021; Zhang *et al.*, 2024). Nas curvas de

DSC encontra-se um pico exotérmico sem perda de massa em 998 °C apontando recristalização do metacaulim assim como nas curvas de DSC do resíduo de caulim (Caciatori, 2023; Costa, 2021; Feltrin, 2019).

4.4.3 Análises térmicas do material zeolítico

As curvas das análises térmicas (TG, DTG e DSC) das zeólitas estão apresentadas na Figura 52.

Figura 52 - Curvas de TG, DTG e DSC do material zeolítico



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

A curva de TG na Figura 52 exibe uma perda de massa de 16,3 % estabilizando por volta de 400 °C, esta ocorrida por causa da desumidificação superficial e interna (dos sítios ativos) do material zeolítico e leva à redução da célula unitária formando uma nova fase anidra, resultados semelhantes foram observados em trabalhos anteriores (Amoni *et al.*, 2022; Feltrin, 2019; Król; Jelen, 2021; Longe, 2023; Nascimento, B., 2020; Rodrigues, 2019; Santos, 2020; Santos; Santos, 2022)

A curva de DSC apresenta um pico endotérmico em torno de 139 °C ocasionado pela desorção da água na superfície da zeólita tendo oscilações ao longo da curva devido os complexos formados entre a água e os cátions serem quebrados apresentando uma mínima na curva perto de 525 °C, revelando o início da decomposição cristalina ocorrendo pequenas perdas de massa devido a reações de hidroxilação e rompimento de grupos hidróxidos ligados aos cátions, seguindo por um aumento na curva até outro pico por volta de 959 °C exotérmico sem perda de massa, apontando uma mudança na estrutura cristalina das zeólitas sugerindo o formação de β -cristobalita, mulita, α -carnegieita e nefelina, resultados concordantes com

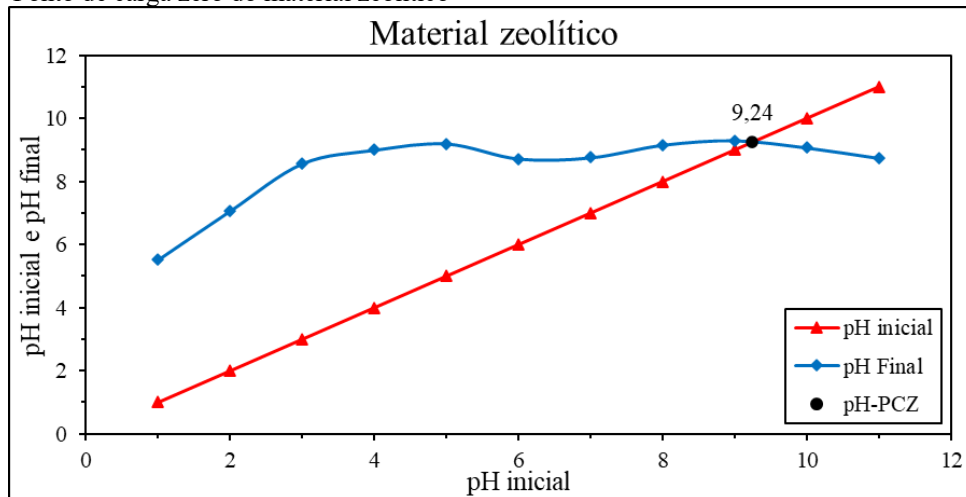
diversos trabalhos na literatura (Amoni *et al.*, 2022; Feltrin, 2019; Król e Jelen, 2021; Santos, 2020; Santos; Santos, 2022).

Além disso, é observado na curva de DTG um pico em aproximadamente 44,5 °C caracterizado pelo início da perda de umidade superficial e outro pico de máxima degradação térmica em cerca de 130 °C indicado pela perda total da umidade na superfície da zeólita e seguido por oscilações na curva até estabilizar perto de 400 °C atribuída a perda de água adsorvida nos poros da zeólita, estes resultados estão de acordo com a literatura (Longe, 2023; Nascimento, B., 2020; Santos, 2020; Santos; Santos, 2022).

4.5 Ponto de carga zero (PCZ)

Para que os ensaios de adsorção variando o pH sejam otimizados, realizou-se o teste PCZ do material sintetizado. Na Figura 53 apresenta o gráfico do pH inicial e pH final vs pH inicial, obtendo o pH-PCZ na interseção das duas retas.

Figura 53 - Ponto de carga zero do material zeolítico



Fonte: Elaborado pelo Autor (2025)

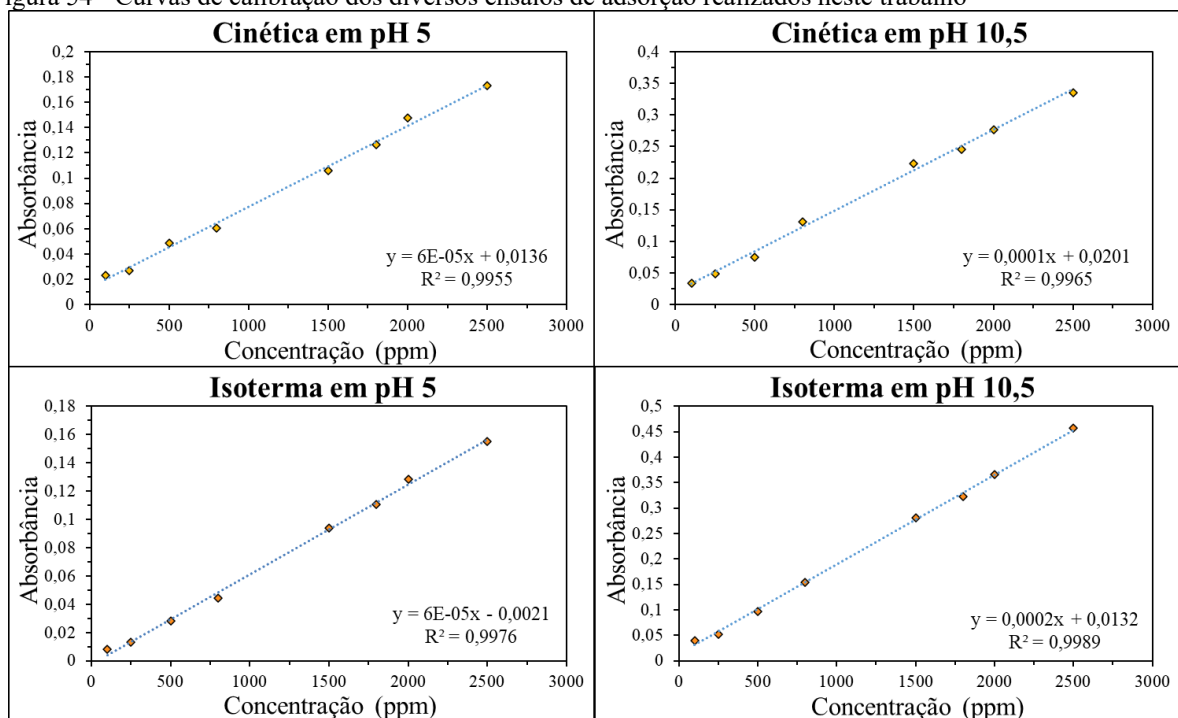
Baseado no gráfico da Figura 53 percebe-se um aumento no pH após 24 horas em contato com o adsorvente nos pontos iniciais (pH iniciais de 1, 2, 3, 4 e 5), isto efetuou-se em razão da protonação da superfície da zeólita ao adsorver íons hidrônio (H_3O^+) da solução, nos pH iniciais de 6, 7, 8 e 9 devido menores concentrações dos íons hidrônio a protonação da superfície do material zeolítico foi reduzida, sendo substituído gradativamente pelos íons hidroxila (OH^-) ocasionando a desprotonação do adsorvente nos pH iniciais de 10 e 11 evidenciado pela redução dos pH finais nestes últimos dois pontos (Belachew; Faria, 2023; Hinsene, 2021).

Fundamentado nos resultados do gráfico da Figura 53, estimou-se um valor de pH final que fosse igual ao inicial para achar o pH-PCZ, ou seja, um ponto de pH no qual a zeólita não adsorva os íons H^+ e OH^- da solução assim tendo uma superfície eletricamente neutra, ao realizar os cálculos se obteve o valor aproximado de 9,24 para o pH-PCZ, abaixo deste valor de pH a adsorção de ânions são favorecidas por causa da superfície positivamente eletrificada e acima do valor estimado a adsorção de cátions são favorecidas pela superfície negativamente eletrificada (Silva, 2018; Silva, 2023). Desse modo, para favorecer a adsorção dos íons cobre é necessário trabalhar com valores de pH acima de 9,24, por ser um cátion.

4.6 Curva padrão de calibração

As curvas de calibração foram feitas para cada experimento, na Figura 54 estão as curvas de calibração dos ensaios de adsorção, para as soluções com pH alcalino houve um aumento nos valores de absorvância, devido a mudança de cor ao adicionar hidróxido de amônio (5 molar) nas soluções, além disso, todas as curvas apresentaram o R^2 acima de 0,9900 evidenciando que possuem uma boa correlação entre a absorvância lida e as concentrações utilizadas, ou seja, as equações da reta de cada curva de calibração têm uma boa aproximação para a determinação das alíquotas de sulfato de cobre.

Figura 54 - Curvas de calibração dos diversos ensaios de adsorção realizados neste trabalho



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

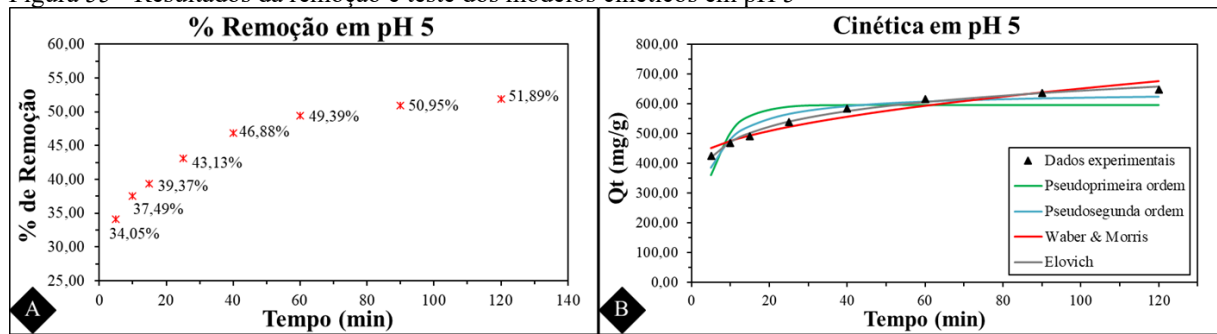
4.7 Cinética de adsorção

Neste tópico será discutido os resultados das cinéticas realizadas no pH natural da solução de sulfato de cobre 2500 ppm (pH = 5) e no pH acima do PCZ (pH = 10,5).

4.7.1 Ensaios de cinética de adsorção em pH 5

Na Figura 55 está a porcentagem de remoção para cada tempo (A) e os dados de quantidade adsorvida junto com os modelos cinéticos testados (B).

Figura 55 - Resultados da remoção e teste dos modelos cinéticos em pH 5



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Baseado nos resultados da Figura 55 A, o processo de adsorção já inicia nos primeiros 5 minutos com uma remoção de 34,05 % e estabiliza após duas horas em 51,89 %, pois, nas últimas horas ocorreu pouca variação na remoção atingindo assim o equilíbrio. Para uma análise visual entre os ajustes dos modelos a Figura 55 B ilustra os modelos testados, percebe-se que os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem (curvas verde e azul respectivamente) não descrevem bem o perfil de pontos experimentais, os modelos de Waber & Morris (curva vermelha) e Elovich (curva cinza) exibem melhor adequação aos pontos, sendo o modelo de Elovich com a curva mais próxima aos dados experimentais.

Para auxiliar na escolha do modelo que descreve melhor os dados observados, foram utilizadas as métricas estatísticas, na Tabela 5 estão os parâmetros dos modelos obtidos da regressão não-linear por meio do solver e suas métricas estatísticas.

Tabela 5 - Parâmetros e métricas estatísticas dos modelos cinéticos em pH 5

Modelos	Parâmetros	R ²	R ² _{Ajust.}	χ ²	HYBRID	AIC	AICC	BIC	RMSE
Pseudoprimeira ordem	q _e = 596,37317 K ₁ = 0,1854047	0,63865	0,49412	34,3078	1,14455	65,5364	67,9364	65,6953	46,8068
Pseudosegunda ordem	q _e = 642,98470 K ₂ = 0,0004670	0,90369	0,86516	9,40913	0,32317	54,9379	57,3379	55,0967	24,1339
Waber & Morris	C = 393,51820 K _d = 25,953460	0,93057	0,9028	5,69415	0,17598	51,8254	54,2254	51,9843	19,8676
Elovich	α = 4107,3939 β = 0,0133559	0,99034	0,98647	0,82767	0,02495	36,5108	38,9108	36,6697	7,62876

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

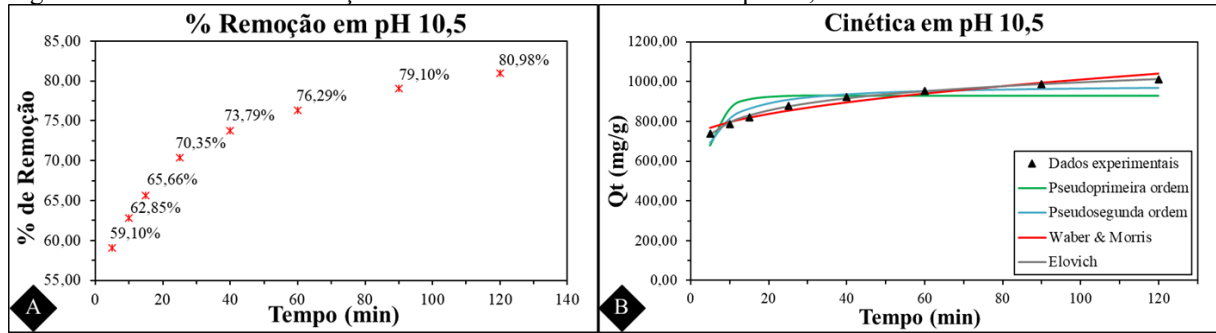
A Tabela 5 apresenta os valores das métricas, na qual o modelo de Elovich se destaca por exibir os maiores valores dos coeficiente de correlação com um R² de 0,99 e um R² ajustado de 0,986, além disso, possui os menores valores de qui-quadrado, erro fracionário híbrido, AIC, AICC, BIC e RMSE, indicando que este modelo descreve mais de 98% dos dados experimentais e com menores resíduos, menor perda de informação tendo maior probabilidade de ser o melhor modelo e com um erro médio entre cada ponto experimental e calculado de aproximadamente 7,628 mg.g⁻¹ (Nascimento *et al.*, 2020; Okpara *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2024).

Desse modo, levando em consideração que o modelo de Elovich implica que o processo adsorptivo sucede por intermédio da quimissorção com uma superfície heterogênea e uma cinética lenta sem dessorção, ao ter este modelo bem ajustado aos dados experimentais isso indica o comportamento adsorptivo das zeólitas utilizadas neste trabalho, ou seja, inicialmente ocorre uma grande remoção inicial tendo taxa de adsorção (α) de 4107,4 mg.g⁻¹.min⁻¹, devido a superfície ser heterogênea e os adsorvatos são atraídos para os sítio mais ativos e com o passar do tempo vão para os sítios menos ativos tendo uma menor variação na remoção até que se atinja a saturação do adsorvente com uma taxa de variação da energia de ativação com cobertura superficial de 0,0134 mg.g⁻¹, sendo a difusão a etapa limitante do processo (Saravanan *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2024).

4.7.2 Ensaios de cinética de adsorção em pH 10,5

A Figura 56 exibe a porcentagem de remoção para cada tempo (A) e os dados de quantidade adsorvida junto com os modelos cinéticos testados (B).

Figura 56 - Resultados da remoção e teste dos modelos cinéticos em pH 10,5



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A remoção inicial foi de 59,10 % (Figura 56 A) após 5 minutos em pH 10, ao qual ocorreu uma adsorção maior do que em 2 horas em pH 5, a remoção máxima foi de 80,98 % graças ao pH elevado que favoreceu a adsorção de íons cobre, por estar acima do pH-PCZ a superfície da zeólita ficou carregada negativamente devido a desprotonação da superfície atraindo os cátions de cobre da solução, a precipitação não ocorreu devido a complexação do cobre com a amônia, sendo assim, a remoção de cobre foi apenas por adsorção (Guo *et al.*, 2022; Luo; Huang; 1992; Silva, 2023; Yang *et al.*, 2021).

A Figura 56 B expõe um comportamento semelhante das curvas da Figura 55 A, com o modelo de Elovich visualmente mais perto dos pontos experimentais junto com o modelo de Waber & Morris, para verificar qual dos dois descreveu melhor o comportamento dos dados observados nesta faixa de pH foi analisado as métricas na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros e métricas estatísticas dos modelos cinéticos em pH 10,5

Modelos	Parâmetros	R ²	R ² _{Ajust.}	χ ²	HYBRID	AIC	AICC	BIC	RMSE
Pseudoprimeira ordem	qe = 929,10544 K ₁ = 0,2607545	0,42848	0,19987	35,9173	0,7034	70,0879	72,4879	70,2468	62,2087
Pseudosegunda ordem	qe = 986,99633 K ₂ = 0,0004721	0,87062	0,81887	9,91504	0,19839	59,6294	62,0294	59,7883	32,3573
Waber & Morris	C = 698,33902 K _d = 31,051754	0,949	0,92859	3,81049	0,07389	52,2282	54,6282	52,387	20,374
Elovich	α = 66170,055 β = 0,0112373	0,99645	0,99503	0,29792	0,00614	31,2853	33,6853	31,4442	5,50321

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

De acordo com os valores na Tabela 6, o modelo de Elovich continua sendo o que melhor descreve os dados experimentais, descrevendo mais de 99% do comportamento dos pontos e com um erro médio entre os pontos calculados e os observados de aproximadamente 5,5 mg.g⁻¹. Dessa forma o pH não mudou a etapa limitante do processo adsorptivo apenas aumentou a capacidade de adsorção com uma taxa de adsorção inicial de 66170,1 mg.g⁻¹.min⁻¹ e a taxa de variação da energia de ativação com cobertura superficial de 0,112 mg.g⁻¹.

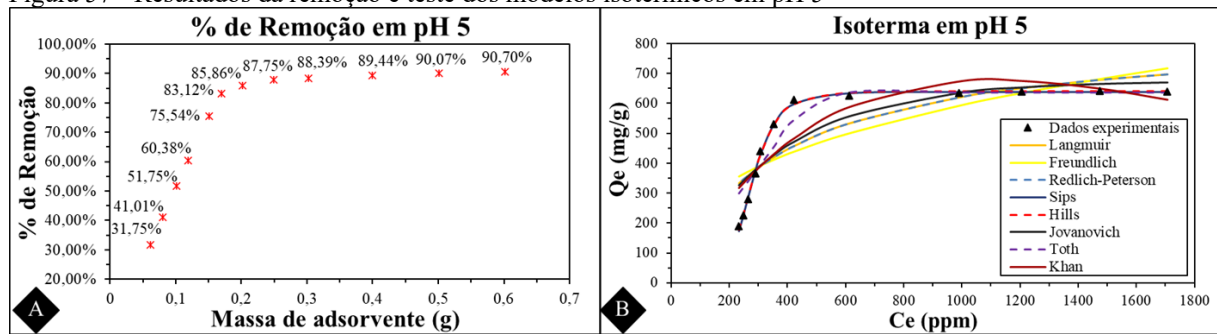
4.8 Isotermas de adsorção

Neste tópico serão discutidos os resultados das isotermas realizadas no pH natural da solução de sulfato de cobre 2500 ppm (pH = 5) e no pH acima do PCZ (pH = 10,5).

4.8.1 Ensaios de isoterma de adsorção em pH 5

Os resultados da porcentagem de remoção por massa de adsorvente (A) e da quantidade adsorvida com os testes de modelos isotérmicos (B) em pH 5 estão na Figura 57.

Figura 57 - Resultados da remoção e teste dos modelos isotérmicos em pH 5



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Na Figura 57 A, a menor massa de adsorvente (0,06 g) teve uma remoção de 31,75 % após duas horas de contato com uma solução de 2500 ppm de sulfato de cobre, a massa de 6,0 g removeu 90,70 % no mesmo intervalo de tempo, não houve muita variação de remoção nas massas de 6,0 g, 5,0 g e 4,0 g, diferente das massas iniciais de 0,06 g, 0,08 g e 0,1 g que apresentaram uma variação aproximada de 10 %, indicando que a quantidade mínima de zeólita para reduzir em aproximadamente 89,5 % a concentração de contaminantes em uma solução de sulfato 2500 ppm é de 0,4 g.

O perfil das curvas dos modelos isotérmicos na Figura 57 B que mais se aproximam dos dados experimentais são os dos modelos de Sips e Hills, o modelo de Toth descreve bem apenas os últimos pontos. Na Tabela 7 estão as métricas e os parâmetros dos modelos isotérmicos para averiguar qual modelo entre Sips e Hills se adequa mais aos dados observados.

Tabela 7 - Parâmetros e métricas estatísticas dos modelos isotérmicos em pH 5

Modelos	Parâmetros	R ²	R ² _{Ajust.}	χ ²	HYBRID	AIC	AICC	BIC	RMSE
Langmuir	Q _{max} = 840,078411	0,56819	0,47223	290,473	11,2702	111,643	112,976	112,612	88,6867
	K _L = 0,00283476								
	R _L = 0,12365668								
Freundlich	n = 2,83111148	0,38084	0,24325	385,503	14,8139	115,263	116,596	116,233	103,127
	K _F = 51,8300990								
Redlich-Peterson	β = 1,00000000	0,56822	0,40631	290,463	12,5216	113,643	116,643	115,097	88,6867
	a _{RP} = 0,00283455								
	K _{RP} = 2,38131433								
Sips	c = 6,18066680	0,99743	0,99647	2,80663	0,11625	58,057	61,057	59,5117	8,7499
	Q _{max} = 639,131276								
	K _S = 0,00366499								
Hills	n _H = 6,01312383	0,99727	0,99624	2,65695	0,09774	58,6679	61,6679	60,1226	8,97547
	Q _{max} = 640,232099								
	K _D = 4,4321E+14								
Jovanovich	Q _{max} = 675,838399	0,63569	0,55474	252,483	10,1326	109,294	110,627	110,264	80,4191
	K _J = 0,00284878								

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

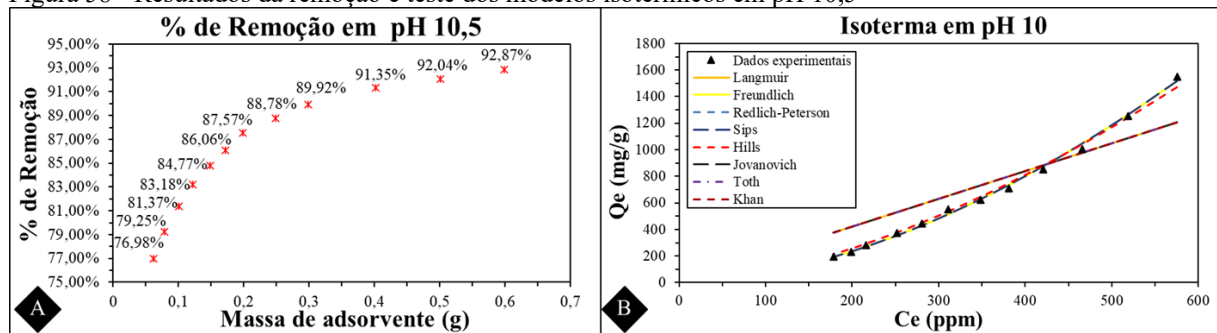
Com os dados contidos na Tabela 7, percebe-se que Sips e Hills tem bons coeficientes de correlação sendo os de Sips ligeiramente maiores, as funções erros qui-quadrado e HYBRID de Hills são ligeiramente menores indicando que ele possui menores resíduos, porém Sips ganha nos critérios de informação, que por sua vez são mais confiáveis na hora de escolher um modelo, devido lidarem com dá probabilidade de um modelo estar certo, e o RMSE de Sips é de aproximadamente 8,75 mg.g⁻¹. Além disso, vale ressaltar que a isoterma de Hills apresenta um coeficiente com um valor extremamente alto para uma constante de adsorção (K_D = 4,43.10¹⁴), invalidando este modelo por não ter sentido físico (Oliveira, J., 2022; Vareda, 2023).

Neste sentido, o modelo de Sips tem como hipóteses que o adsorvente possui quantidade definida de sítio que são energeticamente heterogêneos com adsorção exclusivamente em monocamada e apenas uma molécula adsorvida por sítio, no qual o adsorvato não apresenta interação molecular entre si, em outras palavras, por Sips descrever bem o comportamento dos dados observado da zeólita isso implica que a zeólita se enquadra nestas hipóteses e que reforça as informações obtidas na cinética de adsorção como possuir superfície heterogênea e ocorrer a quimissorção, apresentando uma capacidade máxima de adsorção calculada igual a 639,13 mg.g⁻¹ e uma constante de adsorção de 0,0037 l.mg⁻¹ (Al-Ghouti; Da'ana, 2020; Saravanan *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2024).

4.8.2 Ensaios de isoterma de adsorção em pH 10,5

Os resultados da porcentagem de remoção por massa de adsorvente (A) e da quantidade adsorvida com os testes de modelos isotérmicos (B) em pH 10,5 estão na Figura 58.

Figura 58 - Resultados da remoção e teste dos modelos isotérmicos em pH 10,5



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A massa de 0,06 g adsorveu aproximadamente 77 % (Figura 58 A) maior que a adsorção de 0,17 g em pH 5 no mesmo intervalo de tempo, a partir de 0,2 g a diferença entre as remoções são menores, devido a maior quantidade de massa de adsorvente maior é o tempo para a carga superficial da zeólita se torne negativa devido a desprotonação superficial, vale ressaltar que no experimento do PCZ mesmo sendo utilizado 0,5 g de adsorvente o experimento durou 24 horas, diferente dos ensaios de adsorção que duraram apenas 2 horas, mesmo assim é possível notar um ligeiro aumento na remoção nas massas maiores com a massa de 6,0 g removendo 92,87 % e não apresentou grande variação até a massa de 4,0 g.

O perfil dos pontos experimentais (Figura 58 B) divergiu bastante do perfil observado em pH 5, apresentando uma curva que não atingiu a saturação e se assemelha as isotermas do tipo desfavoráveis, apenas 3 modelos conseguiram se adequar ao comportamento dos dados observados sendo eles os modelos de Sips, Hills e Freundlich. Para verificar qual modelo descreve o perfil dos dados experimentais, foram utilizados os valores das métricas na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros e métricas estatísticas dos modelos isotérmicos em pH 10,5

Modelos	Parâmetros	R ²	R ² _{Ajust.}	χ ²	HYBRID	AIC	AICC	BIC	RMSE
Langmuir	Q _{max} = 1926944,648	0,60832	0,52128	678,66	23,0665	126,217	127,551	127,187	162,777
	K _L = 0,000001089								
	R _L = 0,997285029								
Freundlich	n = 0,570084928	0,99703	0,99637	8,35937	0,14617	78,6665	79,9998	79,6363	22,4458
	K _F = 0,021833276								
Redlich-Peterson	β = 0,000000000	0,60909	0,4625	677,986	25,6058	128,203	131,203	129,658	162,68
	a _{RP} = 0,06068763								
	K _{RP} = 2,22475775								
Sips	c = 1,75405651	0,99702	0,9959	8,33679	0,16139	80,6972	83,6972	82,152	22,4746
	Q _{max} = 1650121,66								
	K _S = 0,00003226								
Hills	n _H = 1,66925946	0,99378	0,99145	14,1489	0,35545	88,3906	91,3906	89,8454	30,9677
	Q _{max} = 64463,7748								
	K _D = 1,7320E+06								
Jovanovich	Q _{max} = 1181573,81	0,60846	0,52146	678,535	23,0626	126,215	127,548	127,184	162,759
	K _J = 0,00000178								
Toth	n _T = 11,9194187	0,60900	0,46238	677,740	25,5941	128,203	131,203	129,658	162,681
	Q _{max} = 2846,44314								
	K _T = 0,00073680								
Khan	a _K = 0,00000000	0,60909	0,46250	677,985	25,6058	128,203	131,203	129,658	162,68
	b _K = 6,455E-03								
	Q _{max} = 324,92228								

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Segundo valores exibidos na Tabela 8 as isotermas de Sips e Freundlich são as que melhor descrevem os dados experimentais, sendo o modelo de Freundlich com valores de coeficiente de correlação minimamente acima dos de Sips, o qui-quadrado de Sips ganha pois é menor que o de Freundlich, mas perde no HYBRID, nos critérios de informação e no RMSE que no modelo de Freundlich são menores, também Sips por depender da saturação para obter o valor de Q_{max} e como o perfil experimental não atingiu isso, o valor deste parâmetro resultou em um valor muito alto, invalidando o modelo por não apresentar sentido físico sendo necessário testar em concentrações maiores para investigar a possibilidade de atingir a saturação e verificar se Sips iria apresentar sentido físico.

Desse modo, as hipóteses do modelo de Freundlich levam em consideração que a superfície é heterogênea, a adsorção ocorre em multicamadas com superfície energeticamente heterogênea com uma distribuição de sítios exponencial, isto é, o pH elevado não mudou a etapa limitante do processo mas a interação adsorvato-adsorvente sofreu alteração provavelmente por ter grandes quantidades de zeólitas e ser necessário um tempo maior para que toda a superfície do adsorvente fosse carregada negativamente, desta forma as áreas mais externas foram desprotonadas mais rapidamente podendo favorecer a adsorção multicamada no material tal

como é pressuposto pelo modelo de Freundlich que apresentou um bom ajuste com uma constante de adsorção de $0,022 \text{ mg.g}^{-1} \cdot (\text{mg.l}^{-1})^{-1/n}$ e o valor $1/n$ de 1,754 indicando que é uma isoterma desfavorável (Al-Ghouti; Da'ana, 2020; Belachew; Faria, 2023; Hinsene, 2021).

4.9 Comparação dos resultados de adsorção com a literatura

Para verificar a eficiência de remoção de íons cobre pelo adsorvente produzido neste trabalho, foi realizado a comparação com resultados obtidos em trabalhos anteriores, na Tabela 9 estão o adsorvente utilizado, a remoção, a quantidade adsorvida, a concentração de adsorvato e a referência consultada.

Tabela 9 - Comparação com outros trabalhos da adsorção de íons cobre em 120 minutos

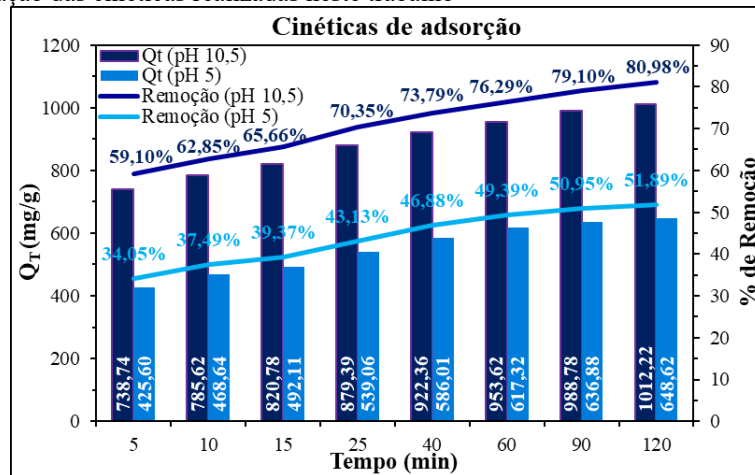
Adsorvente	% de remoção	Q_T (mg/g)	Concentração (ppm)	Refêrencia
Compósitos de polianilina/montmorilonita	99,50	99,50	200	El-Zahhara <i>et al.</i> , 2022
Zeólita A + sodalita	79,97	147,00	200	Farias <i>et al.</i> , 2020
Bentonita carregada com zeólita A	79,66	127,45	400	Huang <i>et al.</i> , 2023
Zeólita A	36,69	58,70	400	Huang <i>et al.</i> , 2023
Zeólita X	93,96	46,98	100	Liang <i>et al.</i> , 2022
Zeólita A + sodalita	83,33	125,00	300	Lima, 2025
Zeólita A + sodalita	86,00	172,00	400	Lima, 2025
Zeólita A + sodalita	85,33	512,00	1200	Lima, 2025
Zeólita A + sodalita	51,73	646,67	2500	Lima, 2025
Sodalita	60,32	301,59	1000	Modesto <i>et al.</i> , 2024
Zeólita A + sodalita	90,83	454,14	1000	Modesto <i>et al.</i> , 2024
Sodalita	44,00	66,00	300	Pinheiro, A., 2021
Zeólita A + sodalita	85,00	85,00	200	Rodrigues, 2019
Zeólita A + sodalita	82,00	123,00	300	Rodrigues, 2020
Zeólita A + sodalita	37,00	185,00	1000	Rodrigues, 2019
Zeólita A + sodalita	95,56	716,67	1500	Ruivo, 2025
Zeólita A + sodalita	51,89	648,62	2500	Este trabalho (pH = 5)
Zeólita A + sodalita	85,86	531,30	2500	Este trabalho (pH = 5)
Zeólita A + sodalita	90,07	224,72	2500	Este trabalho (pH = 5)
Zeólita A + sodalita	80,98	1012,22	2500	Este trabalho (pH = 10,5)
Zeólita A + sodalita	87,57	550,08	2500	Este trabalho (pH = 10,5)
Zeólita A + sodalita	92,04	229,63	2500	Este trabalho (pH = 10,5)

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Como visto na tabela anterior (com valores aproximados do percentual de remoção e Q_T), em virtude das concentrações iniciais diferentes os resultados mantêm uma grande variabilidade de valores mesmo entre materiais semelhantes em trabalhos diferentes, pois, estes são produzidos em condições diferentes que também interfere nos resultados. Nesse contexto, o material zeolítico de Lima (2025) foi produzido e submetido a adsorção nas mesmas condições deste trabalho (em pH 5) apresentando valores próximos. O valor obtido de Q_T igual a 1012,22 em pH 10,5 com 0,1 g de adsorvente na solução é significativamente maior que os

valores encontrados neste trabalho em pH 5 e em outros trabalhos, o valor de Q_T reduz conforme aumenta os valores da massa de adsorvente para 0,2 g e 0,5 g, porém ainda assim se mantém elevados. Para complementar as informações de comparação, na Figura 59 estão os valores de remoção e quantidade adsorvida entre a cinética em pH 5 e 10,5 realizados neste trabalho.

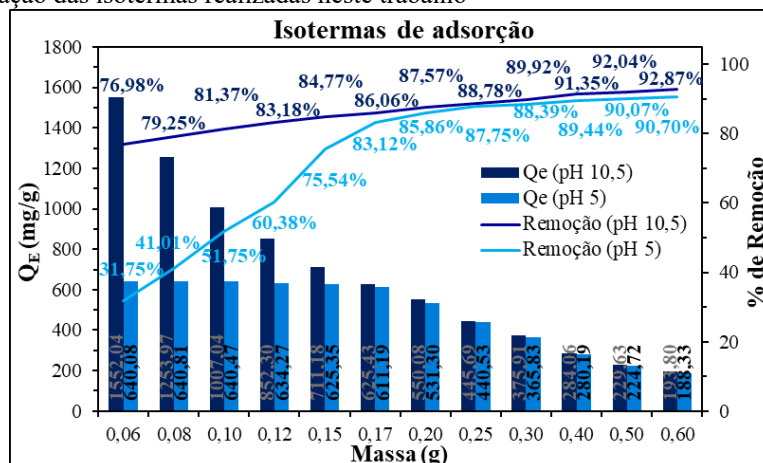
Figura 59 - Comparação das cinéticas realizadas neste trabalho



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A Figura 59 possibilita enxergar a disparidade dos valores entre as cinéticas, o experimento acima do pH-PCZ apresenta valores maiores que o experimento em pH 5, como comentado antes, devido a desprotonação da superfície otimizando a adsorção. Adicionalmente, na Figura 60 estão as comparações entre as isotermas realizadas neste trabalho afim de completar as informações listadas na Tabela 9, sendo visível que a partir 0,2 g a desprotonação da superfície em 120 minutos não ocorre totalmente, tendo valores mais próximos de Q_T e remoção.

Figura 60 - Comparação das isotermas realizadas neste trabalho



Fonte: Elabora pelo autor (2025)

5 CONCLUSÕES

Á síntese dos adsorventes em escala semi piloto com aquecimento proveniente da variação de entalpia do hidróxido de sódio foi um sucesso, evidenciado pela difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, no qual as fases identificadas foram a zeólita A de morfologia cúbica com arestas que variam de 0,84 μm a 1,28 μm , hidroxissodalita de morfologia esféricas e quartzo, sendo as zeólitas obtidas das caulinitas pseudo-hexagonais do resíduo de caulim calcinadas a 700 °C.

O refinamento Rietveld foi realizado com êxito no produto zeolítico mesmo com um elevado ruído de fundo, apresentando um erro de perfil ponderado de 16,06 % e um qui-quadrado de refinamento igual a 1,16 %, as fases cristalinas identificadas foram quantificadas sendo 70 % zeólita A, 29 % hidroxissodalita e 1 % quartzo todos com erros de Bragg abaixo de 10 % e coordenadas atômicas condizentes com a literatura apenas apresentando alguns graus de desordem na estrutura, evidenciando um bom rendimento de produção de zeólita A com apenas 1 % de impureza e 29 % de subproduto.

As análises térmicas forneceram informações importantes sobre os pontos ótimos para a calcinação de rejeito de caulim sendo confirmado tanto pelo DRX do metacaulim apresentado apenas quartzo como fase predominante e um elevado halo amorfo de metacaulim e nas análises térmicas do metacaulim que difere bastante das do rejeito de caulim, sem falar no ponto de calcinação para secagem e liberação dos sítios da zeólita sem causar danos na estrutura do adsorvente por volta dos 400 °C.

O pH-PCZ encontrado foi de 9,24, fornecendo um dado importante para otimizar a remoção de íons cobre, os ensaios de adsorção foram realizados em pH 5 e 10,5 na cinética em pH 5 a remoção máxima foi de 51,89%, já na cinética em pH 10 a remoção máxima foi de 80,98 % sendo o modelo de Elovich o que melhor descreveu os dados experimentais com os melhores valores das métricas estatísticas, indicando a presença de quimissorção no processo adsorptivo.

A isoterma de adsorção em pH 5 teve uma remoção máxima de 90,70 % e Sips foi o modelo que melhor se adequou, já na isoterma em pH 10,5 o perfil de dados mudou bastante com uma remoção máxima de 92,87 % e Freundlich sendo o modelo que melhor descreveu os dados experimentais. Sendo assim o hidróxido de amônio foi imprescindível para impedir a precipitação de cobre e possibilitando realizar experimento em pH alcalino para otimizar a adsorção.

REFERÊNCIAS

- ABBAR, B. *et al.* Experimental investigation on removal of heavy metals (Cu²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺) from aqueous solution by flax fibres. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 639-647, 2017.
- ABDEL-ALEEM, A. A. M.; ABDEL-TAWAB, M. Shaban; HASSOUNA, M. E. M. Phenol removal from aqueous environments by natural & chemically modified kaolin clay. **Environmental Quality Management**, v. 32, n. 4, p. 119-135, 2023.
- ABDULLAHI, T.; HARUN, Z.; OTHMAN, M. H. D. A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 8, p. 1827-1840, 2017.
- ABIODUN, O. O. *et al.* Remediation of heavy metals using biomass-based adsorbents: Adsorption kinetics and isotherm models. **Clean Technologies**, v. 5, n. 3, p. 934-960, 2023.
- ABUMELHA, H. M. *et al.* Evaluation of tetracycline removal by magnetic metal organic framework from aqueous solutions: adsorption isotherm, kinetics, thermodynamics, and Box-Behnken design optimization. **Journal of Saudi Chemical Society**, p. 101706, 2023.
- ADENIYI, F. I. *et al.* Characterization of raw and thermally treated Nigerian kaolinite-containing clays using instrumental techniques. **SN Applied Sciences**, v. 2, p. 1-14, 2020.
- AGBENDEH, Z. M. *et al.* SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITE Y FROM KANKARA CLAY USING ALKALINE FUSION METHOD. **Journal of Chemical Society of Nigeria**, v. 46, n. 6, 2021.
- AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. Relatório de segurança de barragens 2022, ANA, 2022.
- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. Anuário Mineral Brasileiro Interativo. ANM, 2024a. Disponível em:
<https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiZTRkNjI3MWEtMGI3My00ZTgzLWIyN2YtMzNjNDhjNTViM2Q2IiwidCI6ImEzMDgzZTIxLTc0OWItNDUzNC05YWZhLTU0Y2MzMTg4OTdiOCJ9&pageName=ReportSection99c5eaca1c0e9e21725a>. Acesso em: 02 de junho de 2024.
- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. Relatório de gestão 2023. ANM, 2024b.
- AIRES, U. R. V. *et al.* L. 2018. Changes in land use and land cover as a result of the failure of a mining tailings dam in Mariana, MG, Brazil. **Land Use Policy**, v. 70, p. 63-70 2018.
- AJALA, Oluwaseyi Aderemi *et al.* Concentrations, bioaccumulation, and health risk assessments of heavy metals in fishes from Nigeria's freshwater: a general overview. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 55, p. 82660-82680, 2022.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of hazardous materials**, v. 393, p. 122383, 2020.

ALGIERI, C.; DRIOLI, E. Zeolite membranes: Synthesis and applications. **Separation and purification technology**, 278: 119295, 2021.

ALI, N. S. *et al.* Applying MCM-48 mesoporous material, equilibrium, isotherm, and mechanism for the effective adsorption of 4-nitroaniline from wastewater. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 9837, 2023.

AL-JUBOURI, S. M.; WAISI, B. I.; HOLMES, S. M. Rietveld texture refinement analysis of linde type a zeolite from X-ray diffraction data. **J. Eng. Sci. Technol**, v. 13, p. 4066-4077, 2018.

ALMEIDA, R. A.; ALVES, J. B. Avaliação dos impactos socioambientais causados pela mineração de caulim em Municípios do estado da Paraíba e Rio Grande do Norte. **AGROPECUÁRIA CIENTÍFICA NO SEMIÁRIDO**, v. 16, n. 4, p. 205-212, 2020.

ALMEIDA, Robson Pereira de. **Desenvolvimento de membranas poliméricas baseadas em materiais híbridos de oxido de grafeno e zeólita para tratamentos de águas**. 2021. 119 f.. Dissertação (Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2021.

ALSUHAIBANI, A. M. *et al.* Synthesis and characterization of metal–organic frameworks based on thorium for the effective removal of 2, 4-dichlorophenylacetic pesticide from water: Batch adsorption and Box-Behnken Design optimization, and evaluation of reusability. **Journal of Molecular Liquids**, p. 124252, 2024.

AMALIN, D. M. *et al.* Effectiveness of kaolin clay particle film in managing *Helopeltis collaris* (Hemiptera: Miridae), a major pest of cacao in The Philippines. **Florida Entomologist**, v. 98, n. 1, p. 354-355, 2015.

AMONI, B. C. *et al.* Effect of coal fly ash treatments on synthesis of high-quality zeolite A as a potential additive for warm mix asphalt. **Materials Chemistry and Physics**, v. 275, p. 125197, 2022.

ARGAUER, Robert J.; LANDOLT, George R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. U.S. Patent No 3,702,886, 1972.

ARTILLO, F., *et al.* Moderate pressure boosts the aromatization activity of HZSM-5 zeolite during catalytic pyrolysis of lignocellulosic materials. **Industrial Crops and Products**, 194: 116313, 2023.

ASGAR, P. Z.; ALASSMY, Y. A.; SEBAKHY, K. O. A Survey on Zeolite Synthesis and the Crystallization Process: Mechanism of Nucleation and Growth Steps. **Crystals**, 13(6): 959, 2023.

ASTM. **D3860-20**: Standard practice for determining chlorinated organic solvent vapor degreasing efficiency of adsorbents. West Conshohocken: ASTM International, 2020.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of zeolite science and technology**. CRC press, 2003.

AYELE, L. *et al.* Synthesis of zeolite A using raw kaolin from Ethiopia and its application in removal of Cr (III) from tannery wastewater. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 93, n. 1, p. 146-154, 2018.

AZEVEDO, Gislaine Handrinelly de. **A produção mais limpa nas indústrias de extração e beneficiamento do caulim no Estado do Rio Grande do Norte**. 2019. 121f. Dissertação (Mestrado) -Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Natal, 2019.

AZIZI, D. *et al.* Microporous and macroporous materials state-of-the-art of the technologies in zeolitization of aluminosilicate bearing residues from mining and metallurgical industries: A comprehensive review. **Microporous and Mesoporous Materials**, 318: 111029, 2021.

BAHGAAT, A. K. *et al.* Synthesis and Characterization of Zeolite-Y from natural clay of Wadi Hagul, Egypt. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 63, n. 10, p. 3791-3800, 2020.

BAKIROV, L. Y *et al.* Research Of Physical And Mechanical Properties Of Heterocomposite Polymer Materials And Coatings Formed From Them Heliotechnological Method. **Theoretical aspects in the formation of pedagogical sciences**, v. 1, n. 6, p. 224-230, 2022.

BANDURA, L. *et al.* Zeolites in phenol removal in the presence of Cu(II) ions-comparison of sorption properties after chitosan modification. **Materials**, v. 13, n. 3, 2020.

BARBOSA, E. P. **Estudo da produção e caracterização de metacaulinita para utilização como material cimentício suplementar**. 2019. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2019.

BARRER, R. M.; DENNY, P. J. 201. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part IX. Nitrogenous aluminosilicates. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 971-982, 1961.

BARRER, Richard M. 33. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 127-132, 1948.

BELACHEW, Neway; HINSENE, Hirpo. Preparation of zeolite 4A for adsorptive removal of methylene blue: optimization, kinetics, isotherm, and mechanism study. **Silicon**, v. 14, n. 4, p. 1629-1641, 2021.

BELVISO, C. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 65, p. 109-135, 2018.

BENALIA, M. C. *et al.* Removal of heavy metals from industrial wastewater by chemical precipitation: mechanisms and sludge characterization. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 47, n. 5, p. 5587-5599, 2022.

BHAT, S. *et al.* Abundant cilantro derived high surface area activated carbon (AC) for superior adsorption performances of cationic/anionic dyes and supercapacitor application. **Chemical Engineering Journal**, v. 459, p. 141577, 2023.

BHATIA, S. K. Cleaning Water Bodies Using Geotextile Tubes: New Challenges and Opportunities. **Indian Geotechnical Journal**, p. 1-22, 2024.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 140, n. 2, p. 114-131, 2008.

BO, W. *et al.* Fabrication of high-quality SSZ-13 zeolite membranes for efficient SF6 recovery. **Journal of Membrane Science**, v. 690, p. 122200, 2024.

BORODIN, D. *et al.* Following the microscopic pathway to adsorption through chemisorption and physisorption wells. **Science**, v. 369, n. 6510, p. 1461-1465, 2020.

BOULAICHE, Khaled. Recycling and Valorisation of Industrial Wastes In the Formulation of a Sanitary Ceramic Body. 2023. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – University of Mohamed Seddik BenYahia, Jijel, 2023.

BRECK, D. W. Crystalline molecular sieves. 1964.

BRECK, D. W. Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use. **Wiley, N. York**, (ed.), 1974.

BRIGATTI, M.F. *et al.* Structure and mineralogy of layer silicates: recent perspectives and new trends. **the European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland**, 11, p 1-71, 2011.

BROUWER, D. H. *et al.* Solid-state ²⁹Si NMR spectra of pure silica zeolites for the International Zeolite Association Database of Zeolite Structures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 297, p. 110000, 2020.

BURDUHOS NERGIS, D. D. *et al.* XRD and TG-DTA study of new phosphate-based geopolymers with coal ash or metakaolin as aluminosilicate source and mine tailings addition. **Materials**, v. 15, n. 1, p. 202, 2021.

BUSCA, G. **Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour**. Elsevier 2014.

BUYONDO, K. A. *et al.* Optimization of production parameters for rice husk ash-based geopolymer cement using response surface methodology. **Case Studies in Construction Materials**, v. 13, p. e00461, 2020.

CACIATORI, Robson Antunes. **Efeito da temperatura e ativação alcalina sobre geopolimerização de um metacaulim modelo**. 2023. 82 p.; il. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2019.

CAETANO, A. L. A., *et al.* Obtenção de cerâmica de revestimento sustentável desenvolvida com resíduos industriais. **Cerâmica Industrial**, 2022, 26.1: 1-11.

CARNEIRO, B. S, ANGÉLICA. R. S, SHELLER. T, CASTRO. de. E. A. S, NEVES, R.F. Caracterização de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, 49: 237-244, 2003.

CARVALHO, Paulo Sergio da Silva. **Caracterização de Frações Segregadas de Catalisadores de Equilíbrio de FCC Por Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão**. 2021. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

CHEN, G. *et al.* Novel preparation of low-cost support for NaA zeolite membrane by utilizing natural clay. **Applied Water Science**, v. 11, p. 1-7, 2021.

CHERATA, I. D. **Caracterização da caulinita da região do rio capim, Pará**. 2016. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

CHU, K. H. Fixed bed adsorption of water contaminants: a cautionary guide to simple analytical models and modeling misconceptions. **Separation & Purification Reviews**, v. 52, n. 2, p. 75-97, 2023.

CLEMENTE, Maria Clara Hortencio. **Aplicação de catalisadores sólidos ácidos na conversão de xilose a furfural em meio aquoso**. 2022. xiv, 113 f., il. Tese (Doutorado em Química) — Universidade de Brasília, Brasília, 2022.

COELHO, Danilo dos Santos. **Síntese de sodalita para adsorção utilizando como fonte de calor a variação de entalpia de dissolução dos reagentes**. Orientador: José Antônio da Silva Souza. 2016. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

COLLINS, F. *et al.* A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. **Microporous and mesoporous Materials**, 291: 109667, 2020.

COOMBS, D. S. *et al.* Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. **Mineralogical Magazine**, v. 62, n. 4, p. 533-571, 1998.

CORDANI, U. G., & JULIANI, C. (2019). Potencial mineral da Amazônia: problemas e desafios. **Revista de estudos brasileiros**, 6(11), 91-108, 2019.

COSTA, Stefanny Di Samuel da Silva. **Caracterização mecânica à flexão em placas cimentícias reforçadas com tecidos de fibras de Malva e Juta**. 2021. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2021.

CRUZ, R. T. da; PEDRASSANI, J.; BRAGANCA, S. R. **Faianças, grês e porcelanas: matérias-primas, moagem, conformação, secagem, queima, esmaltação decoração, defeitos e propriedades gerais**. Porto Alegre: Científica, 2023.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **Chemical reviews**, v. 103, n. 3, p. 663-702, 2003.

DA SILVA, J. F.; FERRACINE, E. D. da S.; CARDOSO, D. Improved accessibility of Na-LTA zeolite catalytic sites for the Knoevenagel condensation reaction. **Microporous and Mesoporous Materials**, 331: 111640, 2022.

DA SILVA, M. R. C. *et al.* Valorization of kaolin mining waste from the Amazon region (Brazil) for the low-carbon cement production. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. e00756, 2021.

DE SANTANA, J. E. *et al.* Isotherms, kinetics and thermodynamics of industrial dye acid red 27 adsorption on Sugarcane Bagasse Ash. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-15, 2024.

DEWES, R. M., *et al.* Experimental and numerical investigation of the effect of ultrasound on the growth kinetics of zeolite A. **Ultrasonics Sonochemistry**, 82: 105909, 2022.

DRITS, V. A. *et al.* Determination of phase composition of partially dehydroxylated kaolinites by modeling their XRD patterns. **Clay Minerals**. 2019; v. 54(3), p. 309-322, 2019.

ECE, Ö. I.; ERCAN, H. Ü. Global Occurrence, Geology and Characteristics of Hydrothermal-Origin Kaolin Deposits. **Minerals**, v. 14, n. 4, p. 353, 2024.

EL-ZAHHARA, A. A. *et al.* Decontamination of copper (II) from aqueous solutions using synthesized polyaniline/montmorillonite composite. **Desalination And Water Treatment**, v. 248, p. 176-187, 2022.

FARIA, Willian Douglas Bonetti de *et al.* **Utilização da casca do maracujá amarelo como biossorvente para a remoção de atrazina de soluções aquosas**. 2023. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

FATIMAH, I.; RUBIYANTO, D.; YUDHA, S. P. Effect of KF Modification to Kaolinite Catalytic Activity in Microwave-Assisted Biodiesel Conversion. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 61, n. 1, p. 213-223, 2018.

FELTRIN, Ana Carolina. **Síntese e troca iônica de zeólitas produzidas a partir de caulim para separação de oxigênio do ar atmosférico**. 2019. 94 p.; il. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2019.

FENG, Z. *et al.* Preparation of composite hydrogel with high mechanical strength and reusability for removal of Cu (II) and Pb (II) from water. **Separation and Purification Technology**, v. 300, p. 121894, 2022.

FLANIGEN, Edith M.; PATTON, Robert L. **Silica polymorph and process for preparing same**. U.S. Patent n. 4,073,865, 14 fev. 1978.

FOROUGH, M.; SALEM, A.; SALEM, S. Characterization of phase transformation from low grade kaolin to zeolite LTA in fusion technique: Focus on quartz melting and

crystallization in presence of NaAlO₂. **Materials Chemistry and Physics**, v. 258, p. 123892, 2021.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1906.

FRÖJDH, E *et al.* Discrimination of aluminum from silicon by electron crystallography with the JUNGFRÄU detector. **Crystals**, v. 10, n. 12, p. 1148, 2020.

GAO, X. *et al.* Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives. **International journal of biological macromolecules**, v. 164, p. 4423-4434, 2020.

GERNAT, D. C. *et al.* Mass transfer limitations in binderless ZSM-5 zeolite granules during adsorption of flavour compounds from aqueous streams. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 95, n. 12, p. 3134-3148, 2020.

GHANBARIZADEH, P. *et al.* Performance enhancement of specific adsorbents for hardness reduction of drinking water and groundwater. **Water**, v. 14, n. 17, p. 2749, 2022.

GŁOWNIAK, S. *et al.* Recent Developments in Sonochemical Synthesis of Nanoporous Materials. **Molecules**, 28.6: 2639, 2023.

GÖKTAŞ, M. Effect of solid/ball ratio and grinding time on the mechanical activation of kaolin. **Sādhanā**, v. 48, n. 4, p. 267, 2023.

GRIM, R. E. CLAY MINERALOGY. New York: **McGRAW-HILL BOOK COMPANY**, 1953.

GUIZELLINI, F. C. *et al.* Thermal, morphostructural and spectrometric characterization of an antibacterial kaolinite-based filter modified with silver for water treatment. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 143, p. 47-60, 2021.

GUO, Y. *et al.* Recovery of copper from printed circuit board (PCB) acidic etching wastewater: Ammonia regulates the crystallization of high valued copper salt. **Surfaces and Interfaces**, v. 31, p. 101969, 2022.

HARTATI *et al.* A review on synthesis of kaolin-based zeolite and the effect of impurities. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 67, n. 6, p. 911-936, 2020.

HASEGAWA, K *et al.* A synchrotron powder diffraction study of Na-LTA. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 38, n. S1, p. 65, 1999.

HE, Y. *et al.* Research progress on green synthesis of various high-purity zeolites from natural material-kaolin. **Journal of Cleaner Production**, v. 306, p. 127248, 2021.

HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente.** Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2012.

HILL, A. V. The possible effects of the aggregation of the molecules of hemoglobin on its dissociation curves. *J. Physiol.*, v. 40, p. iv-vii, 1910.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources. Conservation and Recycling*, v. 25, n. 3-4, p. 171-193, ago. 1999.

HONG, W. Y.; PERERA, S. P.; BURROWS, A. D. Comparison of MIL-101 (Cr) metal-organic framework and 13X zeolite monoliths for CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 308, p. 110525, 2020.

HU, Q. *et al.* A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: Curve characteristics, site energy distribution and common controversies. *Journal of Environmental Management*, v. 329, p. 117104, 2023.

HU, Q. *et al.* Statistical analysis and application of binary breakthrough models developed by Gudermannian, error and hyperbolic tangent functions in a fixed-bed column. *Journal of Water Process Engineering*, v. 60, p. 105273, 2024.

HUANG, X. *et al.* Synthesis of Na-A zeolite loaded bentonite and its application for removal of Cu (II) from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, v. 56, p. 104359, 2023.

IBRAM. Relatório de anual de atividades: janeiro a dezembro de 2020. Brasília: Instituto Brasileiro de Mineração, 2021.

IBRAM. Relatório anual de atividades: janeiro a dezembro de 2023. Brasília: Instituto Brasileiro de Mineração, 2024a.

IBRAM. Setor Mineral 2023. Brasília: Instituto Brasileiro de Mineração, 2024b.

ICSD. Estruturas de acesso. In: CCDC: Cambridge Crystallographic Data Center. 12 Cambridge, Reino Unido, 2024. Disponível em: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>. Acesso em: 12 de junho de 2024.

IKEDA, T. *et al.* Crystal structures of zeolite linde type A incorporating K clusters: Dependence on the K atom loading density. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 46, p. 17709-17720, 2004.

IKEDA, T. *et al.* Structural study of sodium-type zeolite LTA by combination of Rietveld and maximum-entropy methods. *Chemistry of materials*, v. 10, n. 12, p. 3996-4004, 1998.

ISTUQUE, D. B. *et al.* Impedance spectroscopy as a methodology to evaluate the reactivity of metakaolin based geopolymers. *Materials*, v. 15, n. 23, p. 8387, 2022.

IZA. **Database of Zeolite Structures**. Structure Commission of the International Zeolite Association, 2024. Disponível em: <https://www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 20 de junho de 2024.

JASKULSKI, R. *et al.* Calcined clay as supplementary cementitious material. **Materials**, v.13, n.21, p.4734, 2020.

JOVANOVIC, D. S. Physical Adsorption Of Gases – II: Practical Application Of Derived Isotherms For Monolayer And Multilayer Adsorption. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere*, v. 235, n. 1, p. 1214-+, 1969.

KADHIM, A. *et al.* Developing one-part alkali-activated metakaolin/natural pozzolan binders using lime waste. **Advances in Cement Research**, v. 33, n. 8, p. 342-356, 2021.

KHALID, A. M. *et al.* Adsorptive elimination of heavy metals from aqueous solution using magnetic chitosan/cellulose-Fe (III) composite as a bio-sorbent. **Nanomaterials**, v. 13, n. 10, p. 1595, 2023.

KASSA, A. E.; SHIBESHI, N. T.; TIZAZU, B. Z. Kinetic analysis of dehydroxylation of Ethiopian kaolinite during calcination. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, n. 22, p. 12837-12853, 2022.

KERR, G. T. Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. I. Factors. Affecting The Formation of Zeolite A. J. **Phys. Chem.** 70, 1047-1050, 1966.

KHALIFA, Ahmed Z. *et al.* Advances in alkali-activation of clay minerals. **Cement and Concrete Research**, v. 132, p. 106050, 2020.

KHAN, A. R.; AL-WAHEAB, I. R.; AL-HADDAD, A. A generalized equation for adsorption isotherms for multi-component organic pollutants in dilute aqueous solution. *Environmental technology*, v. 17, n. 1, p. 13-23, 1996.

KIM, B.; LEE, S. Review on characteristics of metakaolin-based geopolymer and fast setting (Springer Link). **Journal of the Korean Ceramic Society**. Coreia do Sul, v. 57, p. 368-377, 2020.

KIM, H. *et al.* Gradual disordering of LTA zeolite for continuous tuning of the molecular sieving effect. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 12, p. 6807-6812, 2017.

KOKALJ, A. Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed?. **Corrosion Science**, v. 196, p. 109939, 2022.

KRESGE, C. T. *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, n. 6397, p. 710-712, 1992.

KRÓL, M. K.; JELEŃ, P. The effect of heat treatment on the structure of zeolite A. **Materials**, v. 14, n. 16, p. 4642, 2021.

KUMAR, V. *et al.* Copper bioavailability, uptake, toxicity and tolerance in plants: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 262, p. 127810, 2021.

KUMAR, A.; MAURYA, N. S. A Study of Isotherms and Kinetics of Mangifera Indica Bark Adsorbent Used for Fluoride Removal form Drinking Water. **Engineering, Technology & Applied Science Research**, v. 12, n. 5, p. 9233-9238, 2022.

KUO, J. C. W. **Conversion of methanol to gasoline components**. U.S. Patent n. 3,931,349, 6 jan. 1976.

KYOTANI, T. *et al.* Crystal structure of tubular Na⁺ ita zeolite membrane used for a vapor permeation process: unusual distribution of adsorbed water molecules. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 48, n. 24, p. 10870-10876, 2009.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LÈBRE, É. *et al.* The social and environmental complexities of extracting energy transition metals. **Nature communications**, v. 11, n. 1, p. 4823, 2020.

LEITE, G. V. *et al.* Análise a partir do uso dos resíduos de caulim na germinação da *Mimosa caesalpinifolia* Benth. **AGROPECUÁRIA CIENTÍFICA NO SEMIÁRIDO**, v. 19, n. 1, p. 31-34, 2023.

LI, J. *et al.* Curing process and pore structure of metakaolin-based geopolymers: Liquid-state ¹H NMR investigation. **Cement and Concrete Research**, v. 143, p. 106394, 2021.

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

LIANG, Z. *et al.* Removal and kinetics of cadmium and copper ion adsorption in aqueous solution by zeolite NaX synthesized from coal gangue. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 56, p. 84651-84660, 2022.

LIMA, Gisele de Aguiar *et al.* **Síntese hidrotermal por fusão alcalina de zeólita na-p1 de rejeitos de Caulim da Amazônia e sua aplicação na retenção de azul de metileno**. 2022. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Oeste do Pará, 2022.

LIMA, Haianny Beatriz Saraiva. **Produção de material zeolítico em escala semi piloto com o calor proveniente da dissolução de hidróxido de sódio**. 2025. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2025.

LIMA, R. C. *et al.* Zeolites: What Are They? In: *Environmentally Friendly Zeolites*. Switzerland: Springer. p. 1–19, 2019.

LIMA, R. C. O., (2010). Diagnóstico dos impactos ambientais decorrentes do beneficiamento de caulim no município de Equador - RN. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**. 10 (2), 91-96, 2010.

LIMA, Welton da Silva *et al.* Obtenção dos parâmetros de rede da célula unitária da zeólita ZSM-12 pelo método de Rietveld. 2022.

LIU, Y. *et al.* Fast and highly efficient removal of organic dyes from aqueous solution by attapulgite modified with different amino groups. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 133543, 2024.

LIU, Y. *et al.* Removal of Copper Ions from Wastewater: A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 20, n. 5, p. 3885, 2023.

LIU, Z. *et al.* Performance evaluation of silicoaluminophosphate with SFO topology for water-sorption-driven heating and cooling systems. **Applied Thermal Engineering**, 216: 119100, 2022.

LONGE, Clenildo de. **Desenvolvimento de materiais para captura de CO₂ com estrutura zeolítica empregando fonte de sílica alternativa**. Orientador: Sibebe Berenice Castellã Pergher. 2023. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2023.

LONGHI, M. A. *et al.* Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 115, p. 265-272, 2016.

LOPES, Glenda Cristina da Silva. **Síntese mecanoquímica de zeólita LTA a partir do caulim**. 2023. 194f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2023.

LUO, C.; HUANG, S. Solution characteristics for adsorption of copper ion with iron (III) hydroxide from aqueous ammonia solution. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 39, n. 3, p. 223-230, 1992.

MAÑOSA, J. *et al.* Kaolinite structural modifications induced by mechanical activation. **Applied Clay Science**, v. 238, p. 106918, 2023.

MARUOKA, L. M. A. *et al.* Effect of thermal annealing on kaolin from the Amazon region, aiming at the production of geopolymer. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 25, p. 2471-2485, 2023.

MARVILA, M. T.; AZEVEDO, A. R. G. de; VIEIRA, C. M. F. Reaction mechanisms of alkali-activated materials. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 14, p. e14309, 2021.

MAYS, R. L.; PICKERT, P. E. Molecular sieves. **Society of the Chemical Industry (London)**, p. 112, 1968.

MAZOUZ, F. *et al.* Removal of Cu (II) Ions from Aqueous Solutions Using Chitosan/Zeolite Composites: Effects of the Size of the Beads and the Zeolitic Content. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 31, n. 1, p. 193-209, 2023.

McBAIN, J. W. The sorption of gases and vapours by solids. 1 ed. London: **G. Routledge & Sons**, 577 p, 1932.

McCUSKER, L. B. *et al.* Rietveld refinement guidelines. **Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36-50, 1999.

- MELO, C.C.A. *et al.* Gibbsite-kaolinite waste from bauxite beneficiation to obtain FAU zeolite: Synthesis optimization using a factorial design of experiments and response surface methodology. **Applied Clay Science**, v. 170, p. 125-134, 2019.
- MENDOZA, H. R. *et al.* Effects of ultrasonic irradiation on crystallization kinetics, morphological and structural properties of zeolite FAU. **Ultrasonics Sonochemistry**, 64: 105010, 2020.
- MILTON, Robert M. **Molecular Sieve Adsorbents**, US Patent 2882243. 1959.
- MITTEMEIJER, E. J.; WELZEL, U. (Ed.). **Modern diffraction methods**. John Wiley & Sons, 2013.
- MLONKA-MEDRALA, A. Recent findings on fly ash-derived zeolites synthesis and utilization according to the circular economy concept. **Energies**,16(18): 6593, 2023.
- MODESTO, A. L. A. *et al.* **SÍNTESE DE ADSORVENTES A PARTIR DE REJEITOS INDUSTRIAIS EM SISTEMA DINÂMICO**, p. 797-809. In: *22º Enemet – Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas*, São Paulo, Brasil, 2024. ISSN: 2594-4711, DOI 10.5151/2594-4711-41559
- MORDKOVICH, Vladimir Z.; SINEVA, Lilia V. Water-Zeolite Interfaces for Controlling Reaction Routes in Fischer-Tropsch Synthesis of Alternative Fuels. **Current Catalysis**, v. 9, n. 1, p. 3-22, 2020.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, 2011.
- MORENO, J. D. L. *et al.* Estabilidade Hidrotérmica de Zeólitas Peletizadas com Diferentes Proporções de Bentonita. In: ANAIS DO XL CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 2022, Uberlândia. **Anais eletrônicos**. Campinas, Galoá, 2022.
- MOYA, J. S. *et al.* Significance of the formation of pentahedral aluminum in the reactivity of calcined kaolin/metakaolin and its applications. **Ceramics International**, v. 50, n. 1, p. 1329-1340, 2024.
- NASCIMENTO, Beatriz Oliveira. **Estudo da desativação de zeólitas em sistemas de secagem de gás natural**. 2020. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2020.
- NASCIMENTO, R. F. do *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020.
- NOVEMBRE, D.; GIMENO, D. Synthesis and characterization of analcime (ANA) zeolite using a kaolinitic rock. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 13373, 2021.

OKPARA, O.G. *et al.* Optimum isotherm by linear and nonlinear regression methods for lead (II) ions adsorption from aqueous solutions using synthesized coconut shell-activated carbon (SCSAC). **Toxin Reviews**, v. 40, n. 4, p. 901-914, 2021.

OLIVEIRA, A. N. *et al.* Acetylation of eugenol on functionalized mesoporous aluminosilicates synthesized from Amazonian flint kaolin. **Catalysts**, v. 10, n. 5, p. 478, 2020a.

OLIVEIRA, A. N. *et al.* Efficient esterification of eugenol using a microwave-activated waste kaolin. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 130, p. 633-653, 2020b.

OLIVEIRA, E. S. *et al.* Zeólita NaA sintetizada sobre fibra de vidro como estratégia para otimização do abrandamento de águas duras. **Quím. Nova**, v. 45, n. 1, p. 16–22, 2022.

OLIVEIRA, J. A.; CUNHA, F. A.; RUOTOLO, L. A. M. Synthesis of zeolite from sugarcane bagasse fly ash and its application as a low-cost adsorbent to remove heavy metals. **Journal of Cleaner Production**, v. 229, p. 956-963, 2019.

OLIVEIRA, Júlia Toffoli de. **Estimativa de parâmetros e seleção de modelos através da aplicação de técnicas Bayesianas ao processo de adsorção de cafeína: cinética, isoterma e curva de ruptura.** 2022. 179 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2022.

OLIVEIRA, Leandro Danilo. **Avaliação da utilização de resíduos grits da indústria de papel e celulose na produção de ligante álcali ativado.** 2022. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.

OLIVEIRA, M. R., *et al.* Microwave-Assisted Synthesis of Zeolite A from Metakaolinite for CO₂ Adsorption. **International Journal of Molecular Sciences**, 24.18: 14040, 2023.

OLIVEIRA, Manuela Silva Martins de. **Zeólitas hierarquicamente estruturadas: um estudo da inserção de Mesoporosidade via Mecanoquímica.** Orientador: Sibebe Berenice Castellã Pergher. 2022. 170f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.

OLIVEIRA, V. P. *et al.* Bases Ecológicas Para Restauração Florestal de Áreas Degradadas Pela Mineração de Caulim na Amazônia Oriental. Belém: Perspectivas e tendências das ciências florestais: uma visão interdisciplinar para Amazônia. Ed uepa, p. 56-59, 2021.

ONUTAI, S.; SATO, J.; OSUGI, T. Possible pathway of zeolite formation through alkali activation chemistry of metakaolin for geopolymer-zeolite composite materials: ATR-FTIR study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 319, p. 123808, 2023.

ORTEGA, P. *et al.* Use of cover crops in vineyards to prevent groundwater pollution by copper and organic fungicides. Soil column studies. **Chemosphere**, v. 303, p. 134975, 2022.

OSHIMA, K. *et al.* Adsorption and catalytic decomposition of dimethyl sulfide on H-BEA zeolite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 51, p. 27644-27652, 2020.

PARA, T. A.; SARKAR, S. K. Challenges in Rietveld Refinement. **Advanced Ceramic Materials**, p. 251, 2021.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. Boston, MA: Springer US, 2003.

PENG, Hong *et al.* The effect of leaching temperature on kaolinite and meta-kaolin dissolution and zeolite re-precipitation. **Minerals Engineering**, v. 170, p. 107071, 2021.

PENG, P. *et al.* Unraveling the Diffusion Properties of Zeolite-Based Multicomponent Catalyst by Combined Gravimetric Analysis and IR Spectroscopy (AGIR). **ACS Catalysis**, v. 10, n. 12, p. 6822–6830, 2020.

PEREZ-CARBAJO, J. *et al.* Effect of lattice shrinking on the migration of water within zeolite LTA. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 293, p. 109808, 2020.

PETROV, I.; MICHALEV, T. Synthesis of zeolite A: a review. **Научни трудове на русенския университет**, v. 51, p. 30-35, 2012.

PINHEIRO, Alice dos Prazeres. **Síntese de produto zeolítico a partir de resíduo de caulim: produção de leito adsorvente aplicado a adsorção de íon amônio e cobre**. Orientador: José Antônio da Silva Souza. 2021. 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2021.

PINHEIRO, Darllan do Rosário. **Rejeito de caulim e caulim estéril amazônicos como fontes de Si e Al na obtenção de SAPO-34: síntese, otimização, influência de impurezas e aplicação em adsorção de corantes**. Orientadora: Simone Patrícia Aranha da Paz. 2021. 214 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2021.

PRIYADARSHINI, B.; PATRA, T.; SAHOO, T. R. An efficient and comparative adsorption of Congo red and Trypan blue dyes on MgO nanoparticles: Kinetics, thermodynamics and isotherm studies. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 9, n. 2, p. 478-488, 2021.

PUSPITASARI, P.; SUKARNI, S.; HAMZAH, A. Effect of MnFe₂O₄ Nanoparticles to Reduce CO and HC Levels on Vehicle Exhaust Gas Emissions. **Journal of Mechanical Engineering Science and Technology**. 2. 27-37. 10.17977/um016v2i12018p027, 2018.

QU, J. *et al.* Application of functionalized biochar for adsorption of organic pollutants from environmental media: Synthesis strategies, removal mechanisms and outlook. **Journal of Cleaner Production**, p. 138690, 2023.

RAFYA, M. *et al.* Ceramic membrane support based on kaolin and solid waste from hydrodistillation of Rosmarinus officinalis L. **Materials Chemistry and Physics**, v. 295, p. 127030, 2023.

RAMOS, Lara Rocha. **Zeólita 4A crescida sobre fibra cerâmica para o abrandamento de águas**. 2022. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2022.

- RASZL, Regina Célia Modesto. **Estudo da adsorção de herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético em processo contínuo e descontínuo utilizando-se de carvão ativo granular**. 2021. 99 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba, 2021.
- REDDY, Y. S. *et al.* Sustainable mesoporous graphitic activated carbon as biosorbent for efficient adsorption of acidic and basic dyes from wastewater: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 9, p. 100214, 2023.
- REDLICH, O. J. D. L.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. *Journal of physical chemistry*, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.
- REED, T. B.; BRECK, D. W. Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 23, p. 5972-5977, 1956.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/carbon catalyst preparation. **University of Illinois**, Chicago, v. 1, p. 1-14, 2004.
- RHODES, C. J. Properties and applications of zeolites. **Science progress**, v. 93, n. 3, p. 223-284, 2010.
- RODA, N. de M. *et al.* The Advantages of Using Kaolin-Based Particle Films to Improve Coffee Production in the Minas Gerais Cerrado Biome. **Sustainability**, v. 14, n. 8, p. 4485, 2022.
- RODRIGUES, E. C. *et al.* 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, J. Die katalytische oxydation von kohlenmonoxyd auf mangandioxyd. **Acta Physicochima USSR**, v. 1, p. 554, 1934.
- ROTH, Wieslaw J. *et al.* Current state and perspectives of exfoliated zeolites. **Advanced Materials**, v. 36, n. 4, p. 2307341, 2024.
- ROZHKOVSKAYA, A.; RAJAPAKSE, J; MILLAR, G. J. Process engineering approach to conversion of alum sludge and waste glass into zeolite LTA for water softening. **Journal of Water Process Engineering**, 43: 102177, 2021.
- RUIVO, Alex Gabriel Oliveira. **TRATAMENTO TÉRMICO DE ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE REJEITO DE CAULIM COM APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE**. 2025. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Faculdade de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2025.
- SAHU, S. *et al.* Adsorption of methylene blue on chemically modified lychee seed biochar: Dynamic, equilibrium, and thermodynamic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 315, p. 113743, 2020.

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

SALEH, T. A.; MUSTAQEEM, M.; KHALED, M. Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 17, p. 100617, 2022.

SAMANTA, N. S., *et al.* Critical review on the synthesis and advancement of industrial and biomass waste-based zeolites and their applications in gas adsorption and biomedical studies. **Journal of the Indian Chemical Society**, 100761, 2022.

SAMPAIO, J. A., LUZ, A. B., LINS, F. A. F. **Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001.

SÁNCHEZ-SOTO, Pedro José *et al.* Study of a waste kaolin as raw material for mullite ceramics and mullite refractories by reaction sintering. **Materials**, v. 15, n. 2, p. 583, 2022.

SANTOS, C. P. F. *et al.* Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, p. 178-182, 2002.

SANTOS, Caio Lucas Silva dos. **Síntese e aplicação de zeólitas a partir do resíduo da produção de caulim visando o tratamento de biocombustíveis**. 2021. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Campus Universitário de Marabá, Campus Universitário de Marabá, Instituto de Geociências e Engenharias, Faculdade de Engenharia de Materiais, Curso de Engenharia de Materiais, Marabá, 2021.

SANTOS, E. A. 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.

SANTOS, Ernélison Angly da Silva. **Síntese e caracterização de zeólita tipo A obtida a partir de caulim natural da Amazônia**. 2020 87 f.: il. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós Graduação e Inovação Tecnológica, Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia. Santarém, 2020.

SANTOS, Filipa Amaro. **Síntese de estruturas orgânicas covalentes para a adsorção de metais pesados em meio aquoso**. 2021. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2021.

SANTOS, Giovana Magalhães dos. **Modificação de Zeólita *BEA com óxido de ferro (III)**. 2021. 99 f., il. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade de Brasília, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

SANTOS, Leonardo Leandro dos *et al.* **Valorização da cadeia produtiva do lítio: alternativas sustentáveis para extração de lítio do espodumênio**. Natal: EDUFRRN, 2020.

SANTOS, S. C. A. *et al.* Caulins amazônicos: possíveis materiais de referência. **Cerâmica** (São Paulo. Impresso), v. 59, p. 431-441, 2013.

SARAVANAN, A. *et al.* A comprehensive review on sources, analysis and toxicity of environmental pollutants and its removal methods from water environment. **Science of The Total Environment**, v. 812, p. 152456, 2022.

SAVKO, A. D. *et al.* Secondary Kaolins of the Central Devonian Field and Prospects of Searching for Kaolin Deposits within its Boundaries. **Geology of Ore Deposits**, v. 64, n. Suppl 1, p. 60-72, 2022.

SERAFIN, J.; DZIEJARSKI, B. Application of isotherms models and error functions in activated carbon CO₂ sorption processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 354, p. 112513, 2023.

SGB. Relatório Final – Avaliação econômica do Projeto Rio Capim. Ipixuna: Serviço Geológico do Brasil – CPRM, 2020. Disponível em: https://www.sgb.gov.br/publique/media/informacao_publica/leilao_rio_capim/anexo_ii_relato_rio_valoracao_rio_capim_10_20.pdf. Acesso em: 14 de janeiro de 2024.

SIGBM, Sistema de Gestão de Segurança de Barragem de Mineração. ANM, 2024. Disponível em: <https://app.anm.gov.br/SIGBM/Publico/Mapa>. Acesso em: 22 de janeiro de 2024.

SILVA, Andreza Miranda Barata da. **Modificação química de resíduos vegetais de *Inga edulis* Mart e sua aplicação na remoção de contaminantes orgânicos**. 2023. 60 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas, Itacoatiara (AM), 2023.

SILVA, E. N.; SOARES, I. A. Extração mineral de caulim: legislação, processo produtivo e impactos ambientais. **Revista Geotemas**, v. 11, p. e02115-e02115, 2021.

SILVA, Katia da Cruz. **Síntese de material zeolítico de valor agregado a partir de fontes alternativas de silício e alumínio**. 2019. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, University of São Paulo, São Paulo, 2019.

SILVA, Liliane Nogueira da. **Síntese conjunta de zeólita A-hidróxidos duplos lamelares a partir de rejeitos da indústria mineral como adsorvedor de corantes**. 2018. 75 f. Tese (Doutorado em Geologia e Geoquímica) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.

SILVA, Patrícia Venâncio da. **Compósitos com fibras de sisal e caroá com licor pirolhenoso em matriz cimentícia com metacaulim**. 2022. 118 fl. (Tese de Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande - Paraíba - Brasil, 2022.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. *The journal of chemical physics*, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SKWARCZYNSKA-WOJSA, A.; PUSZKAREWICZ, A. Removal of Acetaminophen from Aqueous Solutions in an Adsorption Process. **Materials**, v. 17, n. 2, p. 431, 2024.

SMITH, J. V., *et al.* Tschernichite, the mineral analogue of zeolite beta. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, 6: 363-364, 1991.

SOP-TAMO, B. *et al.* Effects of non-thermal plasma treatment on the geopolymerization of kaolin clay. **Silicon**, v. 14, n. 7, p. 3641-3652, 2022.

SOUSA, Anna Karoline Freires de. **Remoção de fármacos por adsorção utilizando argila organofílica comercial (cloisite 30b)**. 2023. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2023.

SOUSA, B. B. *et al.* Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de resíduo de caulim. **Cerâmica**, v. 66, p. 404-412, 2020.

SOUZA FILHO, J.D.V. de. **Desenvolvimento de protótipo para enriquecimento de biogás de aterro sanitário**. 2023. 151f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil - Recursos Hídricos) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2023.

SOUZA, Ítalo Paoli de. **Adição do rejeito de minério de ferro da Barragem Candonga na produção de geopolímeros com a utilização de caulim da região de Diamantina/MG**. 2021. 168 p. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2021.

SOUZA, Marcelo Tavares Gomes de. **Substituição parcial de metacaulim por resíduo de cerâmica hidrossanitária para produção de geopolímeros**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2021.

SOUZA, Márcio Rodrigo Nunes de. **Influência do resíduo do caulim tratado termicamente da região Amazônica e o seu potencial uso como material suplementar ao cimento Portland**. Orientador: Professor Marcelo de Souza Picanço. 2022. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2022.

SRILAI, S. *et al.* Synthesis of zeolite A from bentonite via hydrothermal method: The case of different base solution. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2020.

STALA, Ł.; ULATOWSKA, J.; POLOWCZYK, I. Copper (II) ions removal from model galvanic wastewater by green one-pot synthesised amino-hypophosphite polyampholyte. **Journal of Hazardous Materials**, v. 436, p. 129047, 2022.

SZCZEŚNIAK, B.; CHOMA, J.; JARONIEC, M. Major advances in the development of ordered mesoporous materials. **Chemical Communications**, v. 56, n. 57, p. 7836-7848, 2020.

TAHRAOUI, Z. *et al.* Influence of the compensating cation nature on the water adsorption properties of zeolites. **Molecules**, 25.4: 944, 2020.

TAYLOR, A. A. *et al.* Critical review of exposure and effects: implications for setting regulatory health criteria for ingested copper. **Environmental management**, v. 65, p. 131-159, 2020.

TEIXEIRA, G. K. **Caracterização mineralógica do Caulim: Aplicação em perfis dos depósitos do Rio Capim (PA)**. 2014. 68 f. Dissertação de mestrado (programa de pós-graduação em geociências), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2014.

TEIXEIRA, Rodrigo Geraldo. **Utilização de catodo reciclado de pilhas de íon lítio na adsorção do corante azul de metileno**. 2023. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São João del-Rei, Sete Lagoas, 2023.

TOLENTINO JUNIOR, Job. **Potencial dos depósitos de caulim halloysítico associados aos pegmatitos da região de Juiz de Fora visando o seu aproveitamento econômico**. 107f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2019.

TOME, S. *et al.* Structural and physico-mechanical investigations of mine tailing-calcined kaolinite based phosphate geopolymer binder. **Silicon**, v. 14, n. 7, p. 3563-3570, 2022.

TÓTH, J. State equation of the solid-gas interface layers. *Acta chim. hung.*, v. 69, p. 311-328, 1971.

TRAN, H. N. *et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. **Water research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY & ORIENTEERING S (Ed.). **Mineral commodity summaries, 2024**. Government Printing Office, 2024.

UDAYAKUMAR, M. *et al.* Synthesis of activated carbon foams with high specific surface area using polyurethane elastomer templates for effective removal of methylene blue. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 7, p. 103214, 2021.

VAREDA, J. P. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. **Journal of Molecular Liquids**, 121416, 2023.

VARMA V, G.; MISRA, A. K. Copper contaminated wastewater—an evaluation of bioremedial options. **Indoor and Built Environment**, v. 27, n. 1, p. 84-95, 2018.

VELÁSQUEZ-YÉVENES, L.; RAM, R. The aqueous chemistry of the copper-ammonia system and its implications for the sustainable recovery of copper. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 9, p. 100515, 2022.

VERMA, V. *et al.* Upcycling Spent Cathode Materials from Li-ion Batteries to Precursors: Challenges and Opportunities. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 110216, 2023.

VIEGAS, R. M. C. *et al.* Key factors for activated carbon adsorption of pharmaceutical compounds from wastewaters: A multivariate modelling approach. **Water**, v. 14, n. 2, p. 166, 2022.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**, v. 89, p. 31-59, 1963.

- WADHAWAN, S. *et al.* Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, p. 101038, 2020.
- WANG, Y. *et al.* Guideline for modeling solid-liquid adsorption: Kinetics, isotherm, fixed bed, and thermodynamics. **Chemosphere**, p. 140736, 2024.
- WEBER JR, W. J. Evolution of a technology. **Journal of environmental engineering**, v. 110, n. 5, p. 899-917, 1984.
- WEITKAMP, Jens. Zeolites and catalysis. **Solid state ionics**, v. 131, n. 1-2, p. 175-188, 2000.
- WILL, Ramón. **Incorporação da descarga catalítica do refino de petróleo em compostos cimentícios**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.
- WILSON, S. T. *et al.* Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 4, p. 1146-1147, 1982.
- WU, C. *et al.* Effects of chemical modification on physicochemical properties and adsorption behavior of sludge-based activated carbon. **Journal of Environmental Sciences**, v. 100, p. 340-352, 2021.
- WU, F. *et al.* Enhancing interfacial synergies for the preparation of high mechanical strength and interconnected porosity of alumina extrudates through pre-wetting method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 372, p. 113108, 2024.
- XANTHOPOULOS, P. *et al.* Recovery of copper from ammoniacal leachates by ion flotation. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 7, n. 4, p. 1552-1564, 2021.
- XIN, Y. *et al.* Continuous flow synthesis of porous materials. *Chinese Chemical Letters*, v. 31, n. 6, p. 1448–1461, 2020.
- YANG, X. *et al.* Hydroxyl ions: flexible tailoring of Cu₂O crystal morphology. **RSC advances**, v. 11, n. 60, p. 37760-37766, 2021.
- YOUCEF, L. D. *et al.* Synthesis and characterization of zeolite LTA by hydrothermal transformation of a natural Algerian palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 193, p. 105690, 2020.
- ZENG, X. *et al.* Microwave synthesis of zeolites and their related applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, 323: 111262, 2021.
- ZHANG, K. *et al.* Organotemplate-Free β Zeolites: From Zeolite Synthesis to Hierarchical Structure Creation. *ACS Omega*, v. 3, n. 12, p. 18935–18942, 2018.
- ZHANG, W. *et al.* The properties and hydration of a calcined coal series metakaolin-limestone-Portland cement system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1-11, 2024.

ZHANG, Y. *et al.* Excellent adsorption of Zn (II) using NaP zeolite adsorbent synthesized from coal fly ash via stage treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120736, 2020.