



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO ACADÊMICO EM ENGENHARIA QUÍMICA

HAIANNY BEATRIZ SARAIVA LIMA

**PRODUÇÃO DE MATERIAL ZEOLÍTICO EM ESCALA SEMI PILOTO COM O
CALOR PROVENIENTE DA DISSOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO**

BELÉM - PA

2025

HAIANNY BEATRIZ SARAIVA LIMA

**PRODUÇÃO DE MATERIAL ZEOLÍTICO EM ESCALA SEMI PILOTO COM O
CALOR PROVENIENTE DA DISSOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará - PPGEQ, do Instituto de Tecnologia - ITEC, da Universidade Federal do Pará - UFPA, como requisito necessário à obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos
Linha de Pesquisa: Engenharia de Processos Inorgânico

Orientador: Prof. Dr. Diego Cardoso Estumano
Orientador: Prof. Dr. Deibson Silva da Costa

BELÉM – PA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L732p Lima, Haianny Beatriz Saraiva.

Produção de material zeolítico em escala semi piloto com o calor proveniente da dissolução de hidróxido de sódio / Haianny Beatriz Saraiva Lima. — 2025.

119 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Diego Cardoso Estumano

Coorientador(a): Prof. Dr. Deibson Silva da Costa

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2025.

1. Adsorventes. 2. Estimativa de Parâmetros. 3. Poluentes. 4. Semi piloto. I. Título.

CDD 660.2

HAIANNY BEATRIZ SARAIVA LIMA

PRODUÇÃO DE MATERIAL ZEOLÍTICO EM ESCALA SEMI PILOTO COM O CALOR PROVENIENTE DA DISSOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração de Desenvolvimento de Processos.

Data da Aprovação: 05/02/2025

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **DIEGO CARDOSO ESTUMANO**
Data: 05/02/2025 16:24:43-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Diego Cardoso Estumano
(PPGEQ/UFPA - Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **DEIBSON SILVA DA COSTA**
Data: 05/02/2025 16:30:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Deibson Silva da Costa
(FEMAT/UFPA - Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **CRISTIANE MARIA LEAL COSTA**
Data: 05/02/2025 17:32:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr^a. Cristiane Maria Leal Costa
(PPGEQ/UFPA - Membro Interno)

Documento assinado digitalmente
 **EMERSON CARDOSO RODRIGUES**
Data: 05/02/2025 17:45:39-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Emerson Cardoso Rodrigues
(FEQ/ITEC/UFPA - Membro Externo)

Documento assinado digitalmente
 **ANA AUREA BARRETO MAIA**
Data: 05/02/2025 18:24:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr^a. Ana Àurea Barreto Maia
(FEQ/ITEC/UFPA - Membro Externo)

*“Na estrada da vida
Muitas coisas esquecidas
Dolorosas despedidas
Sem o sopro de um adeus*

*Mas a vida ainda é bonita
E precisa ser seguida
Na infinita amarga monotonia
Levo comigo o que se perdeu”*

Haianny Lima

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e ao meu bom amigo Jesus, por toda força concedida ao longo da minha trajetória, por me mostrar todos os dias o sentido da vida e a importância do renascer.

Aos meus amados pais, José Luis e Joelma Saraiva, por serem os melhores pais que eu poderia ter. Por todo o suporte, carinho e por serem meu porto seguro, sem eles nada seria possível. Ao meu amado irmão, Ranon Luis, que sinto falta todos os dias, por ser um pedacinho de mim e me fazer entender, mesmo à distância, a beleza do amar.

Ao meu namorado, Jeovan Ramos, por todo apoio, dedicação e paciência. Por ser, acima de tudo, meu melhor amigo e me mostrar o quão simples é a felicidade.

Agradeço a minha grande amiga, Ana Paula, a qual tive o privilégio de compartilhar a jornada acadêmica e com quem tanto aprendi ao longo desse caminho. Por dividir o peso do mestrado comigo e ter tornado tudo mais leve e possível. É um imenso prazer poder chamá-la de amiga.

Ao professor Emerson Rodrigues, por abrir as portas e me permitir fazer parte da equipe zeólita, por todos os ensinamentos ao longo da orientação, que foram fundamentais para meu crescimento. Ao professor Diego Estumano, sem negritos, sublinhados ou itálicos, pela imensa paciência ao longo da orientação, por me incentivar a sempre dar o melhor de mim e por toda dedicação com seus alunos. Ao professor Deibson Costa, por ser o maior incentivador dos seus alunos, por acreditar no meu trabalho e por, sem perceber, ser meu porto seguro no mundo acadêmico. Sua dedicação e trabalho são fonte de grande admiração e inspiração.

A toda equipe do Laboratório de Síntese e Adsorção (LSA), Laboratório de Simulação e Biologia Computacional (SIMBIC), Laboratório de Caracterização de Materiais (MATCAM), Laboratório de Catálise e Biocatálise (LABCAT) e Laboratório de Materiais Porosos e Sintetizados (LAMPS), com menção especial ao Felipe Brandão, Miguel Maia, Alex Ruivo, Leandro Vales, Rian Amorin e Antônio Modesto, por todo apoio e troca de conhecimento. Ao Dr. Hilton Costi do Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura do Museu Paraense Emílio Goeldi, por todo suporte e aprendizado. A toda equipe de professores do PPGEQ, pela oportunidade de aprendizado que me proporcionaram.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que perdi ao longo dessa trajetória acadêmica, com quem não posso compartilhar essa etapa importante da vida, mas que fizeram parte dela, em especial para meus tios Dimax (Francisco) e JP, meus avós Seu Alcides e Dona Santa (Maria) e meu amigo Igor Galvão, vocês jamais serão esquecidos.

RESUMO

A crescente demanda por materiais zeolíticos, devido à sua alta capacidade de adsorção, seletividade e troca iônica, ressalta a necessidade de métodos de produção mais eficientes e sustentáveis. Desse modo, o estudo objetivou a produção de zeólitas em escala semi piloto a partir do resíduo de caulim, utilizando calor reacional para síntese hidrotermal e a aplicação dessas zeólitas na adsorção de íons cobre. A metodologia envolveu a secagem, desagregação e calcinação do resíduo caulinítico, seguido pela síntese do material zeolítico. As caracterizações dos materiais foram realizadas por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TG), Termogravimétrica Diferencial (DTG) e Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC). Posteriormente, realizou-se isotermas de equilíbrio em temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C e 95 °C em conjunto com a estimativa de parâmetros para o estudo dos mecanismos de adsorção e interface adsorvato/adsorvente. Além disso, realizou-se a modelagem do processo de adsorção dos gases sulfeto de hidrogênio (H₂S) e dióxido de carbono (CO₂), utilizando dados experimentais provenientes da literatura e empregando modelos analíticos de curva de ruptura para descrever o fenômeno de adsorção em fluxo contínuo. Assim sendo, os resultados confirmaram a presença majoritária de caulinita no resíduo, a eficiência do processo de calcinação e a formação de material zeolítico, evidenciado pela composição mineralógica, química e pela morfologia cúbica característica da zeólita 4A e formas esféricas da sodalita. As análises térmicas elucidaram mudanças associadas à perda de água e transições de fase. Os testes de adsorção demonstraram que o material produzido foi eficaz na remoção de íons cobre, com uma quantidade máxima adsorvida de 782,76 mg/g a 95 °C indicando uma boa interação entre o adsorvente e o adsorvato. Ademais, a utilização de técnicas Bayesianas para estimativa de parâmetros de modelos de isotermas e curvas de ruptura, possibilitou melhor entendimento da dinâmica dos processos. Por fim, o presente trabalho demonstrou a viabilidade da produção de zeólitas a partir do resíduo de caulim em escala semi piloto com o calor reacional, oferecendo uma abordagem com menor nocividade ao meio ambiente e reduzindo custos, por meio da reutilização de resíduo industrial e otimização energética do processo.

Palavras-chave: Adsorventes; Estimativa de Parâmetros; Poluentes; Semi piloto.

ABSTRACT

The increasing demand for zeolitic materials, due to their high adsorption capacity, selectivity, and ion exchange, highlights the need for more efficient and sustainable production methods. Thus, the study aimed to produce zeolites on a semi pilot scale from kaolin waste, utilizing reactive heat for hydrothermal synthesis and applying these zeolites for copper ion adsorption. The methodology involved drying, disaggregation, and calcination of the kaolinitic waste, followed by the synthesis of the zeolitic material. Characterization of the materials was performed using X-ray Diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Thermogravimetric Analysis (DTG), and Differential Scanning Calorimetry (DSC). Subsequently, equilibrium isotherms were conducted at temperatures of 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C, and 95 °C, along with parameter estimation to study the adsorption mechanisms and the adsorbate/adsorbent interface. Additionally, modeling of the adsorption process for hydrogen sulfide (H₂S) and carbon dioxide (CO₂) gases was carried out, using experimental data from the literature and employing analytical breakthrough curve models to describe the adsorption phenomenon in continuous flow. The results confirmed the predominant presence of kaolinite in the waste, the efficiency of the calcination process, and the formation of zeolitic material, evidenced by the mineralogical and chemical composition, as well as the cubic morphology characteristic of zeolite 4A and the spherical shapes of sodalite. Thermal analyses elucidated changes associated with water loss and phase transitions. Adsorption tests demonstrated that the produced material was effective in removing copper ions, with a maximum amount adsorbed of 782,76 mg/g at 95 °C, indicating a good interaction between the adsorbent and the adsorbate. Furthermore, the use of Bayesian techniques for parameter estimation in isotherm and breakthrough curve models enabled a better understanding of the process dynamics. Finally, this study demonstrated the feasibility of producing zeolites from kaolin residue on a semi-pilot scale using reactional heat, offering an approach that is less harmful to the environment and reduces costs through the reuse of industrial waste and energy optimization of the process.

Keywords: Adsorbents; Parameter Estimation; Pollutants; Semi pilot.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Linha do tempo dos marcos históricos no estudo e desenvolvimento das zeólitas	19
Figura 2 - Estrutura das zeólitas onde: (a) tetraedro TO_4 e (b) tetraedros TO_4 compartilhando um átomo de oxigênio em um vértice comum	22
Figura 3 - Unidades secundárias de construção das zeólitas	22
Figura 4 - Unidades de construção composta (CBUs)	23
Figura 5 - Estruturas de quatro zeólitas (faujasita ou zeólitas X, Y; zeólita ZSM-12; zeólita ZSM-5 ou silicalita-1; zeólita Theta-1 ou ZSM-22) e seus sistemas e dimensões de microporos	23
Figura 6 - Estruturas das zeólitas	24
Figura 7 - Catálise seletiva por forma: (a) do reagente, (b) do produto e (c) do estado de transição	25
Figura 8 - Esquema base da síntese de zeólita	27
Figura 9 - Esquema representativo da formação de núcleos de cristal de zeólita em um gel hidratado	28
Figura 10 - Ilustração esquemática da célula unitária da zeólita 4A	30
Figura 11 - Cadeia β (a) e estrutura tridimensional da sodalita (b)	31
Figura 12 - Estrutura da caulinita, onde a folha verde indica a camada tetraédrica de sílica (T) e a folha amarela representa a camada octaédrica de alumina (O)	32
Figura 13 - Produção bruta de minério caulínítico (t) por ano	33
Figura 14 - Lagoas de sedimentação (resíduo de caulim) de uma empresa localizada no estado do Pará	34
Figura 15 - Modificação estrutural do caulim mediante aquecimento	37
Figura 16 - Processo de adsorção	38
Figura 17 - Tipos de ensaios em batelada: (a) em agitador magnético; (b) em banho termostático agitado e (c) em um reator batelada encamisado	40
Figura 18 - Esquema de adsorção em leito fixo	42
Figura 19 - Produção bruta de minério (t) por ano	46
Figura 20 - Formas possíveis de isotermas de adsorção	48
Figura 21 - Fluxograma das etapas de estimativa de parâmetros	61
Figura 22 - Processo de calcinação do resíduo de caulim	64
Figura 23 - Síntese do material zeolítico	65
Figura 24 - Difratoograma do resíduo de caulim	74

Figura 25 - Difratoograma do metacaulim	75
Figura 26 - Micrografias do resíduo de caulim (a-b)	77
Figura 27 - Micrografias do metacaulim (a-b)	78
Figura 28 - Análise térmica do resíduo de caulim.....	79
Figura 29 - Difratoograma do produto zeolítico.....	80
Figura 30 - Refinamento pelo método de Rietveld para quantificação de fases zeolíticas	81
Figura 31 - Micrografias das zeólitas sintetizadas (a-b).....	83
Figura 32 - Análise térmica do produto zeolítico	84
Figura 33 - Curva padrão para adsorção de íons cobre	85
Figura 34 - Isotermas de adsorção de íons cobre	86
Figura 35 - Comparação entre isotermas experimental e simulada nas temperaturas 45 °C (a), 65 °C (b), 75 °C (c), 85 °C (d) e 95 °C (e).....	92
Figura 36 - (a) curvas de ruptura para concentração de 1,327 mg/L e (b) concentração de 2,577 mg/L com q_s e N_0 estimado	96
Figura 37 - (a) curvas de ruptura para concentração de 1,327 mg/L e (b) concentração de 2,577 mg/L com q_s e N_0 determinístico.....	96
Figura 38 - (a) concentração de 18 mg/L, (b) concentração de 29 mg/L e (c) concentração de 35 mg/L com a estimativa de q_s e N_0	99
Figura 39 - (a) concentração de 18 mg/L, (b) concentração de 29 mg/L e (c) concentração de 35 mg/L com q_s e N_0 determinístico.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tamanhos de canais e cavidades das zeólitas e zeótipos	29
Tabela 2 - Características da adsorção física e química	39
Tabela 3 - Parâmetros dos modelos de isotermas a serem estimados.....	69
Tabela 4 - Condições operacionais estabelecidas nos trabalhos de Scheufele <i>et al.</i> (2021) e Al Mesfer <i>et al.</i> (2020)	71
Tabela 5 - Parâmetros dos modelos analíticos a serem estimados	72
Tabela 6 - Composição química do resíduo caulínico	75
Tabela 7 - Composição química do produto zeolítico	81
Tabela 8 - Custo energético para a produção de zeólita com base na literatura.....	84
Tabela 9 - Comparação da quantidade máxima adsorvida de íons cobre do adsorvente produzido com a literatura.....	87
Tabela 10 - Modelos de isotermas e parâmetros estimados	89
Tabela 11 - Parâmetros estimados para o modelo de Sips	91
Tabela 12 - Estimativa de parâmetros dos modelos analíticos para o gás H ₂ S	94
Tabela 13 - Estimativa de parâmetros dos modelos analíticos para o gás CO ₂	97

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Trabalhos utilizando o resíduo de caulim	35
Quadro 2 - Trabalhos utilizando zeólitas em adsorção	44
Quadro 3 - Modelos de isotermas de adsorção	52
Quadro 4 - Resumo dos modelos analíticos de curva de ruptura	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
Al-OH	Aluminol
ANM	Agência Nacional de Mineração
Ba	Bário
CBUs	Unidades de Construção Composta
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CO ₂	Dióxido de Carbono
Cs	Césio
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria Diferencial
FAGEO	Faculdade de Geologia
FAU	Faujasita
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
FRX	Fluorescência de Raios X
HS	Hidroxisodalita
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IZA	<i>International Zeolite Association</i>
K	Potássio
Li	Lítio
LDF	<i>Linear Diving Force</i>
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura
LTA	<i>Linde Type A</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Na	Sódio
OH	Hidroxila
PBUs	Unidades de Construção Primárias
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico

pm	Picômetros
RPM	Rotação por Minuto
SBU	Unidades de Construção Secundárias
Si-OH	Sianol
SOD	Sodalita
TG	Termogravimetria
UPC	Unidade Primitiva Cúbica
ZA	Zeólita A
ZTM	Zona de Transferência de Massa

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom
a_Y	Constante do Modelo de Yan
C_e	Concentração Inicial de Solute na Solução em Equilíbrio
C_0	Concentração Inicial de Adsorbato
H	Altura do Leito
k_{ba}	Constante de Adams-Bohart
K_f	Capacidade de Adsorção do Sólido
K_L	Constante de Interação Adsorbato/Adsorvente
K_{yn}	Constante Cinética do Modelo de Yoon-Nelson
k_{th}	Constante de Velocidade de Thomas
N_0	Máxima Capacidade Volumétrica de Adsorção
Q_{max}	Capacidade Máxima de Adsorção
q_e	Capacidade de Adsorção do Adsorvente
t_s	Saturação do Leito
t_r	Ponto de Ruptura
W	Massa do Adsorvente
t	Tempo de Fluxo
u	Velocidade Intersticial
τ	Tempo Necessário para Atingir 50 % de Ruptura
v	Taxa de Fluxo Linear
τ	Tempo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 JUSTIFICATIVA	16
1.2 OBJETIVO GERAL	18
1.2.1 Objetivos Específicos	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 ZEÓLITA	19
2.1.1 Estrutura Zeolítica	21
2.1.2 Propriedades das Zeólitas	24
2.1.3 Síntese do Material Zeolítico	25
2.1.4 Zeólita 4A	28
2.1.5 Zeólita Sodalita	30
2.2 CAULIM	31
2.2.1 Resíduo de caulim	33
2.2.2 Metacaulim	36
2.3 ADSORÇÃO	38
2.3.1 Tipos de Adsorção	39
2.3.1.1 Adsorção em Batelada	40
2.3.1.2 Adsorção em Leito Fixo	41
2.3.2 Aplicações de Zeólitas em Adsorção	43
2.3.3 Cobre em Águas Residuais	45
2.4 MODELOS DOS FENÔMENOS DE ADSORÇÃO: ISOTERMA E CURVA DE RUPTURA	47
2.4.1 Isotermas de Adsorção	47
2.4.1.1 Isoterma de Langmuir	49
2.4.1.2 Isoterma de Freundlich	49
2.4.1.3 Isoterma de Sips	50
2.4.1.4 Isoterma de Redlich-Peterson	51
2.4.2 Modelos Analíticos das Curvas de Ruptura	53
2.4.2.1 Modelo de Thomas	53
2.4.2.2 Modelo de Yoon-Nelson	54
2.4.2.3 Modelo de Adams-Bohart	55
2.4.2.4 Modelo de Yan	56
2.5 PROBLEMA INVERSO	58
2.5.1 Método Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) e Algoritmo Metropolis-Hastings	60

2.5.2 Seleção de Modelos: Métricas Estatísticas	61
3 MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1 PRODUÇÃO DO MATERIAL ZEOLÍTICO	63
3.1.1 Método de Caracterização dos Materiais.....	66
3.1.1.1 Difractometria de Raios X (DRX)	66
3.1.1.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	67
3.1.1.3 Caracterização Morfológica (MEV).....	67
3.1.1.4 Análise Termogravimétrica (TG) Termogravimetria Diferencial (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	68
3.1.2 Aplicação do Material Zeolítico na Adsorção de Íons Cobre	68
3.1.2.1 Estimativa de Parâmetros dos Modelos de Isotermas	68
3.1.2.2 Aplicação de Técnicas Bayesianas para Estimativa de Curvas de Equilíbrio.....	70
3.2 ESTIMATIVA DE PARÂMETROS DOS MODELOS DE CURVA DE RUPTURA.....	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CAULIM E METACAULIM.....	73
4.1.1 Difração de Raios X (DRX)	74
4.1.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X do Resíduo Caulínítico	75
4.1.3 Caracterização Morfológica (MEV).....	77
4.1.4 Análise Termogravimétrica (TG), Termogravimetria Diferencial (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	78
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO ZEOLÍTICO	79
4.2.1 Difração de Raios X (DRX)	80
4.2.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	81
4.2.3 Caracterização Morfológica (MEV).....	82
4.2.4 Análise Termogravimétrica (TG), Termogravimetria Diferencial (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	83
4.3 OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA DA SÍNTESE DE ZEÓLITAS	84
4.4 APLICAÇÃO DO MATERIAL ZEOLÍTICO EM ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	85
4.4.1 Análise das Isotermas de Adsorção: Modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.	89
4.4.2 Estimativa de Curvas de Equilíbrio	90
4.5 ANÁLISE DAS CURVAS DE RUPTURA: MODELOS DE THOMAS, YOON-NELSON, ADAMS-BOHART E YAN.....	93
5 CONCLUSÃO.....	102
REFERÊNCIAS	103

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas, aluminossilicatos microporosos cristalinos com estrutura tridimensional, destacam-se por sua capacidade de adsorver e trocar íons seletivamente. Esses atributos as tornam eficazes em diversas aplicações industriais, como no tratamento de águas residuais e purificação de gases, possibilitando a remoção de poluentes e compostos orgânicos. Desse modo, a adsorção, processo de transferência de massa em que os sólidos adsorventes atraem e concentram substâncias de fluidos líquidos ou gasosos em sua superfície, permitindo a separação dos componentes desses fluidos, tem se mostrado uma técnica eficaz para separação e purificação em diversos segmentos industriais (Breck, 1974; Ruthven, 1984; Liu; Yu, 2016; Nascimento, *et al.*, 2020).

Paralelo a isso, a síntese desses adsorventes zeolíticos geralmente requer altas temperaturas, resultando em um elevado consumo energético e, conseqüentemente, custos operacionais significativos, tornando a produção de zeólitas menos sustentável, especialmente em contextos industriais de larga escala. Um outro componente importante na etapa de síntese é o agente direcionador de estrutura, como o hidróxido de sódio (NaOH), que influencia diretamente a formação e a estabilidade da estrutura cristalina do material além de promover a dissolução dos precursores (Breck, 1974; Yao *et al.*, 2024).

Adicionalmente, também é necessária uma fonte de aluminossilicato, como o resíduo de caulim, que apesar de ser um subproduto industrial, é um bom material de partida para a produção de zeólitas devido ainda apresentar altas concentrações de caulinita em sua composição. Além disso, a maior parte desse resíduo é disposta em áreas a céu aberto, o que pode gerar impactos ambientais e, possivelmente, econômicos uma vez que a gestão de instalações para o armazenamento de rejeitos acarreta em despesas significativas e controle rigoroso (Menezes *et al.*, 2007; Kiventerä *et al.*, 2020). Assim, a utilização do resíduo industrial tem o potencial de reduzir os custos de produção e contribuir para uma abordagem mais sustentável.

A produção de zeólitas a partir do calor gerado pela dissolução de hidróxido de sódio em escala maior de produção, diminui a necessidade de fontes externas de energia, como caldeiras, reduzindo os custos operacionais e otimizando a síntese em maior escala. Essa abordagem aproxima a produção das condições industriais e atende à crescente demanda por esse material. Desse modo, o presente trabalho objetivou a produção de zeólitas, a partir do resíduo de caulim, com o calor reacional proveniente da dissolução de NaOH em escala semi piloto.

1.1 JUSTIFICATIVA

A crescente demanda por materiais zeolíticos, torna essencial a produção de maneira mais eficiente e sustentável. Esses materiais microporosos, têm se destacado como bons adsorventes para a captura de íons metálicos de efluentes, devido à sua alta capacidade de adsorção, seletividade e estabilidade química (Liu; Yu, 2016; Botella; Valencia; Rey, 2022).

Conforme a base de dados Scopus da Elsevier, houve um aumento gradativo nas pesquisas sobre a aplicação de zeólitas em processos de adsorção. Entre os anos de 2000 a 2005, foram publicados aproximadamente 3.293 estudos nessa área, esse número aumentou para cerca de 5.197 trabalhos no período de 2010 a 2015, e para aproximadamente 7.593 artigos entre 2020 e 2024, evidenciando o crescente interesse e a importância das zeólitas como materiais adsorventes no tratamento de fluidos (Elsevier, 2024).

Alguns parâmetros são importantes para sintetizar um material zeolítico como elevada temperatura, a presença de um agente direcionador de estrutura e uma fonte de aluminossilicato. Nesse sentido, a utilização de fontes energéticas alternativas pode reduzir custos operacionais associados à temperatura, tornando o processo mais eficiente e economicamente viável, uma vez que a possibilidade de não utilizar calor externo para a síntese reduz a dependência de fontes externas de energia, o que resulta em uma menor emissão de carbono, alinhando-se aos princípios da sustentabilidade (Bojaddayni *et al.*, 2023; Yao *et al.*, 2024).

Adicionalmente, a utilização de resíduo de caulim como fonte de aluminossilicato, representa uma boa alternativa para o reaproveitamento de resíduos e redução de custos. Apesar de ser um subproduto industrial, esse resíduo pode ser um excelente material de partida para a produção de zeólitas, por ainda apresentar altas concentrações de caulinita em sua composição (Hildebrando *et al.*, 2014).

Dados da Agência Nacional de Mineração (ANM) mostram que a produção anual de caulim no Brasil atingiu aproximadamente 3 milhões de toneladas em 2022, com o estado do Pará contribuindo com cerca de 1,9 milhões de toneladas. Dentre essa produção total, cerca de 1,19 milhões de toneladas foram beneficiadas no país no mesmo ano. Durante o processo de extração e tratamento do caulim, é gerado um subproduto (resíduo de caulim) sem valor comercial, composto majoritariamente de argila, sílica e mica, que é armazenado em grandes lagoas de sedimentação e, quando não manejado de forma adequada, pode causar impactos ambientais como a contaminação de solos, rios e lençóis freáticos (Menezes *et al.*, 2007; Agência Nacional de Mineração, 2023).

De forma complementar, grande parte dos estudos sobre a produção de zeólitas concentram-se em processos laboratoriais que, embora efetivos para pesquisa, nem sempre refletem as complexidades e demandas de um processo em escala industrial. A escalabilidade do processo de produção deve ser avaliada de modo que permita a análise da eficiência e viabilidade do processo em condições que simulam a produção industrial. Segundo Nascimento *et al.* (2020), esses estudos são essenciais para garantir que os processos de adsorção possam lidar com grandes volumes de efluentes e atender às necessidades do mercado.

Nessa perspectiva, a presença de metais tóxicos em águas residuais tem intensificado a busca por tecnologias capazes de reduzir esses elementos. A extração intensiva de cobre, um metal muito utilizado nas indústrias elétrica, automobilística e de construção civil, também resulta em impactos ambientais, devido a alta concentração de cobre em afluentes, que pode comprometer a qualidade da água e ameaçar a vida aquática. Apesar de ser um nutriente essencial para plantas e seres humanos, em concentrações elevadas, esse elemento pode tornar-se tóxico (Lacerda; Lima, 2009; Huang *et al.*, 2023; Sousa, 2023).

Diante disso, a técnica de adsorção tornou-se, portanto, uma área de grande interesse, devido à necessidade de desenvolver sistemas de purificação de fluidos mais eficazes. Esse processo envolve a adesão de átomos, moléculas ou íons de substâncias (adsorbatos) a uma superfície sólida (adsorvente), resultando na formação de uma camada molecular ou atômica sobre a superfície. Essa técnica é utilizada em diversas aplicações, incluindo purificação de água, separação de compostos químicos e a captura de gases poluentes (Berk, 2009; Fujiwara; Shibahara, 2019; Elgendy; Elmehasseb; Kandil, 2022).

A modelagem matemática desempenha um papel fundamental no estudo de processos de adsorção, permitindo a previsão e otimização de sistemas em diferentes condições. A partir da análise de isotermas, é possível compreender a interação entre o adsorvente e o adsorbato. Modelos matemáticos como Langmuir, Freundlich e Sips são amplamente utilizados para o ajuste aos dados experimentais, fornecendo parâmetros que auxiliam na caracterização do adsorvente. Essa abordagem não apenas auxilia no entendimento a dinâmica do processo como também prever o comportamento em condições ainda não testadas, além de fornecer informações importantes para processos de fluxo contínuo (Worch, 2021; Saleh, 2022).

Em processos dinâmicos, como os realizados em colunas de leito fixo, tem-se curvas que descrevem a concentração do adsorbato na saída da coluna ao longo do tempo, fornecendo informações sobre a eficiência do sistema em condições contínuas. Modelos analíticos permitem entender a dinâmica em escala maior, possibilitando ajustes no dimensionamento e no tempo de operação (Raulino *et al.*, 2020).

1.2 OBJETIVO GERAL

O trabalho propôs a síntese de zeólitas, a partir do resíduo de caulim, em escala semi piloto com o calor proveniente da dissolução de NaOH para subsequente aplicação em adsorção de íons cobre e utilização de técnicas de modelagem para compreensão das dinâmicas de adsorção.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Produzir zeólitas em escala semi piloto com calor reacional, visando a produção em maior escala e a otimização energética para redução de custos operacionais e um processo mais eficiente e sustentável;

- Caracterizar o material zeolítico por meio de técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TG), Termogravimétrica Diferencial (DTG) e Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC), para análise da composição química e mineralógica, identificação morfológica e compreensão dos eventos térmicos;

- Avaliar a eficácia das zeólitas produzidas na adsorção de íons cobre em diferentes temperaturas, por meio de isotermas de equilíbrio em processo em batelada, a fim de determinar a capacidade adsortiva do material;

- Aplicar técnicas Bayesianas para estimativa de parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção, visando a compreensão da dinâmica entre o adsorvato e adsorvente por meio do ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais;

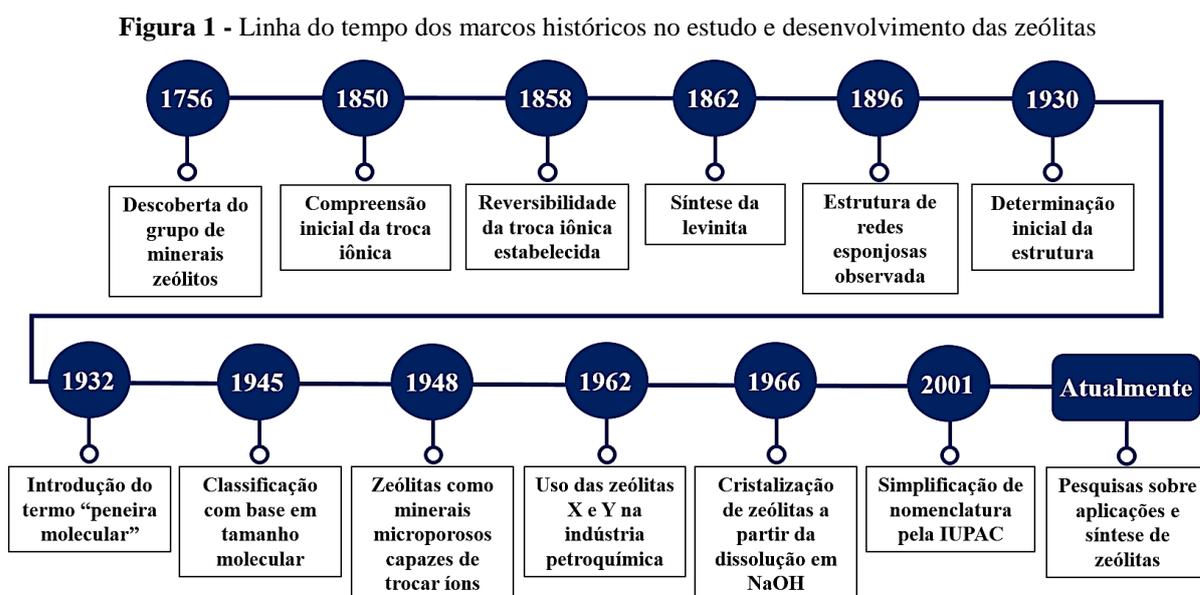
- Desenvolver um código computacional para estimativa de parâmetros de modelos analíticos de curva de ruptura, visando caracterizar o comportamento de adsorventes e sistema de adsorção de gases em leito fixo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção de revisão bibliográfica, foram abordados conceitos fundamentais e avanços relacionados aos principais temas deste trabalho. Inicialmente, explorou-se o campo das zeólitas, incluindo seu histórico, estrutura cristalina, propriedades físico-químicas e os métodos de síntese. Em seguida, discutiu-se sobre o caulim, com ênfase nos resíduos gerados em sua produção e o metacaulim, um produto de grande relevância para síntese zeolítica. A adsorção foi outro tópico central, onde foram descritos diferentes tipos de adsorção e as aplicações das zeólitas como adsorventes. Na sequência, o trabalho explora a presença do cobre em águas residuais, destacando os desafios ambientais ocasionados pelo seu descarte. Também foram apresentados os principais modelos que descrevem os fenômenos de adsorção, com destaque para as isotermas e curvas de ruptura. Por fim, foi abordado um tópico de problema inverso, com a implementação do Método Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) e o algoritmo de Metropolis-Hastings.

2.1 ZEÓLITA

As zeólitas, tiveram sua descoberta há mais de 200 anos em sua forma natural, a Figura 1 apresenta um resumo dos marcos históricos no estudo e desenvolvimento desses materiais.



Fonte: A autora (2024)

O grupo de minerais zeólitos foi descoberto em 1756 pelo mineralogista sueco Barão Axel Cronstedt, que descreveu variedades que se apresentavam como cristais bem definidos. O

termo zeólita foi escolhido por Cronstedt, derivado das palavras gregas *zeos* e *lithos*, que significam "pedras ferventes", em referência às suas notáveis propriedades de formação de espuma quando aquecidos em um tubo de ensaio aberto (Smart; Moore, 2020).

Em 1850, Way e Thompson contribuíram para uma compreensão mais clara da troca iônica nos solos. Posteriormente, em 1858, Eichhorn demonstrou a reversibilidade da troca iônica em minerais zeólitos. Claire-Deville alcançou um marco significativo ao relatar a primeira síntese hidrotermal de uma zeólita, conhecida como levinita, em 1862. Mais adiante, em 1896, Friedel avançou na teoria de que a estrutura das zeólitas desidratadas é composta por redes esponjosas e abertas, baseando-se na observação de que diversas substâncias, como álcool, benzeno e clorofórmio, podiam ser incorporadas por zeólitas desidratadas (Thompson, 1850; Eichhorn, 1858; Claire-Deville, 1862; Friedel, 1896; Flanigen 2001; Strawn, 2021; Day *et al.*, 2021).

A estrutura das zeólitas foi inicialmente determinada em 1930 por Taylor e Pauling. Posteriormente, em 1932, McBain estabeleceu o termo "peneira molecular" para descrever materiais sólidos porosos que funcionam como peneiras em nível molecular. Durante a metade da década de 1930, a literatura passou a abordar a troca iônica, a adsorção, o peneiramento e as propriedades estruturais dos minerais zeólitos, além de relatar diversas sínteses desses materiais (Taylor, 1930; McBain, 1932; Flanigen, 2001; Pérez-Botella, *et al.*, 2022).

Richard Barrer deu início às suas pesquisas sobre a adsorção e a síntese de zeólitas na década de 1930, continuando até a década de 1940. Em 1945, ele introduziu a primeira classificação das zeólitas conhecidas na época, considerando critérios de tamanho molecular. Em 1948, sua equipe relatou a primeira síntese definitiva de zeólitas (Barrer, 1945; Pérez-Botella, *et al.*, 2022).

Em 1948 Donald Breck, um mineralogista americano, descreve as zeólitas em seu livro *Zeolite Molecular Sieves*, como uma classe especial de minerais microporosos capazes de trocar íons, definindo-as como aluminossilicatos hidratados cristalinos que apresentam distribuição de poros e canais bem definidos (Breck, 1974).

Durante as décadas de 1950 e 1960, foram desenvolvidas e introduzidas no mercado várias zeólitas que continham níveis mais elevados de silício, com destaque para a zeólita Y. Posteriormente, em 1962, as zeólitas faujasitas (zeólitas X e Y) sintéticas, foram implementadas em larga escala na indústria, desempenhando um papel fundamental no processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) de destilados de petróleo bruto. Esse processo é reconhecido como um dos mais essenciais na indústria química global (Macedo, 2007).

A primeira exposição do mecanismo de síntese de zeólitas foi apresentada por Edith M. Flanigen e D. W. Breck em 1960 durante o Encontro Nacional de Química Inorgânica da American Chemical Society. Os autores esclareceram o processo de formação do aluminossilicato em forma de gel, bem como as etapas de nucleação e crescimento dos cristais zeolíticos. Assim, Kerr em 1966, deu continuidade aos estudos sobre a síntese de zeólitas, explorando a dissolução do gel em hidróxido de sódio e a cristalização de zeólitas a partir dessa solução contribuindo para o entendimento sobre a formação e síntese dessas estruturas (Kerr, 1966; Cundy; Cox, 2003; Ren *et al.*, 2020).

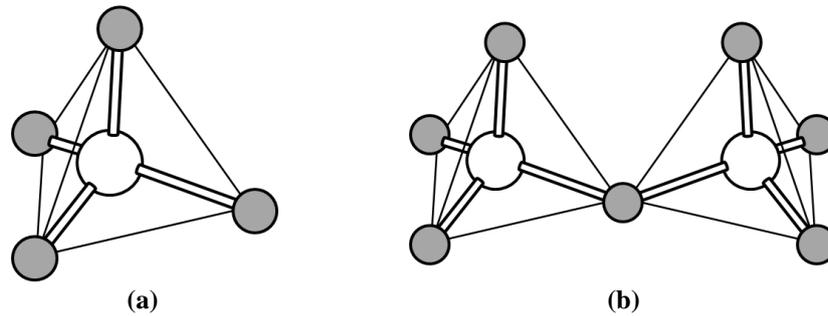
Em 2001, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) reafirmou a simplificação da nomenclatura das zeólitas de proposta em 1978, com a publicação do documento *Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts*, estabelecendo código de três letras para grupos de zeólitas de mesma estrutura (Mccusker; Liebau; Engelhardt, 2001).

De modo geral, a condução de pesquisas correlatas à classificação e desenvolvimento das zeólitas é de extrema importância, dada a sua versatilidade e relevância em diversas aplicações, devido suas propriedades singulares. Atualmente, muitos estudos estão em andamento para avaliar a aplicação e o potencial de várias zeólitas, bem como investigar o desenvolvimento de novas abordagens na síntese do material a partir de diferentes matérias primas (Melo, 2013).

2.1.1 Estrutura Zeolítica

As zeólitas podem ser conceituadas como aluminossilicatos microporosos cristalinos que são compostos por unidades primárias TO_4 coordenadas tetraedricamente, compartilhando os vértices, onde T é um átomo tetraédrico, ou seja, silício ou alumínio (Breck, 1974). A Figura 2 (a-b) ilustra a unidade estrutural fundamental das zeólitas, apresentando o tetraedro TO_4 (a), bem como dois tetraedros TO_4 que compartilham um átomo de oxigênio em um vértice comum (b).

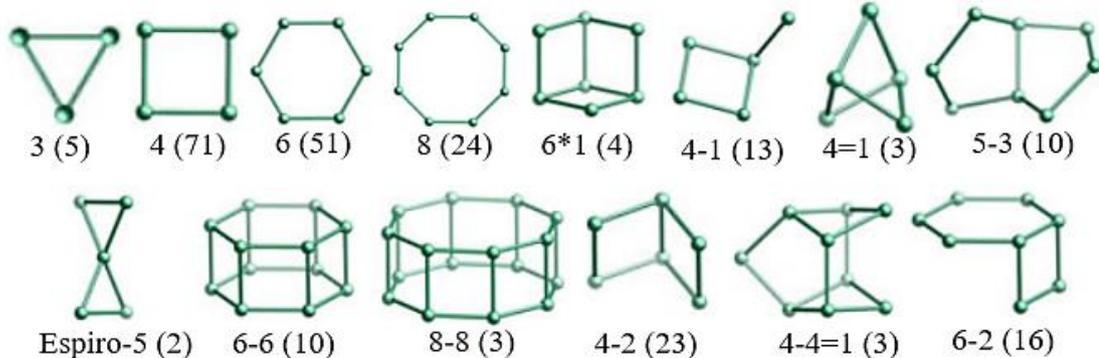
Figura 2 - Estrutura das zeólitas onde: (a) tetraedro TO_4 e (b) tetraedros TO_4 compartilhando um átomo de oxigênio em um vértice comum



Fonte: Adaptado de Xu *et al.* (2007)

As redes tridimensionais geradas pelas unidades de construção primária (PBUs) das zeólitas (TO_4), resultam na formação de estruturas mais elaboradas denominadas unidades de construção secundárias (SBUs – do inglês *Secondary Build Units*). Essas unidades podem dar origem a anéis simples ou duplos compostos por quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R) (Baerlocher; Meier; Olson, 2001). A Figura 3 apresenta as unidades secundárias de construção das zeólitas e entre parênteses a frequência de ocorrência.

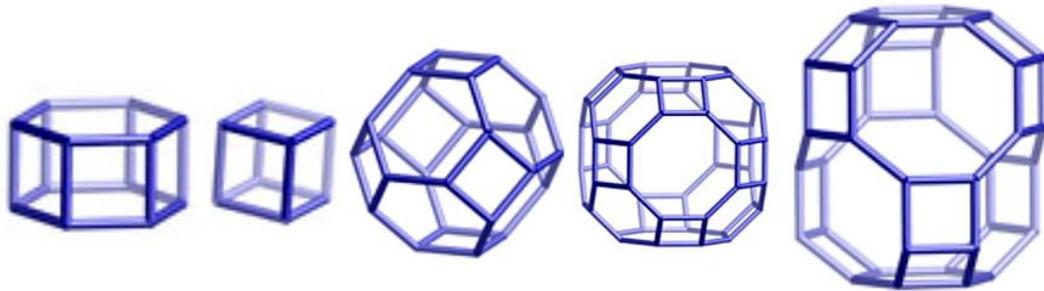
Figura 3 - Unidades secundárias de construção das zeólitas



Fonte: *International Zeolite Association* (2024)

Além das unidades de construção primária e unidades de construção secundária, as zeólitas podem conter unidades de construção composta (CBUs), mostradas na Figura 4, que são mais complexas, como prismas e gaiolas. Essas CBUs se interconectam para formar as estruturas cristalinas de diferentes zeólitas (Moshoeshoe; Nadiye-Tabbiruka; Obuseng, 2017).

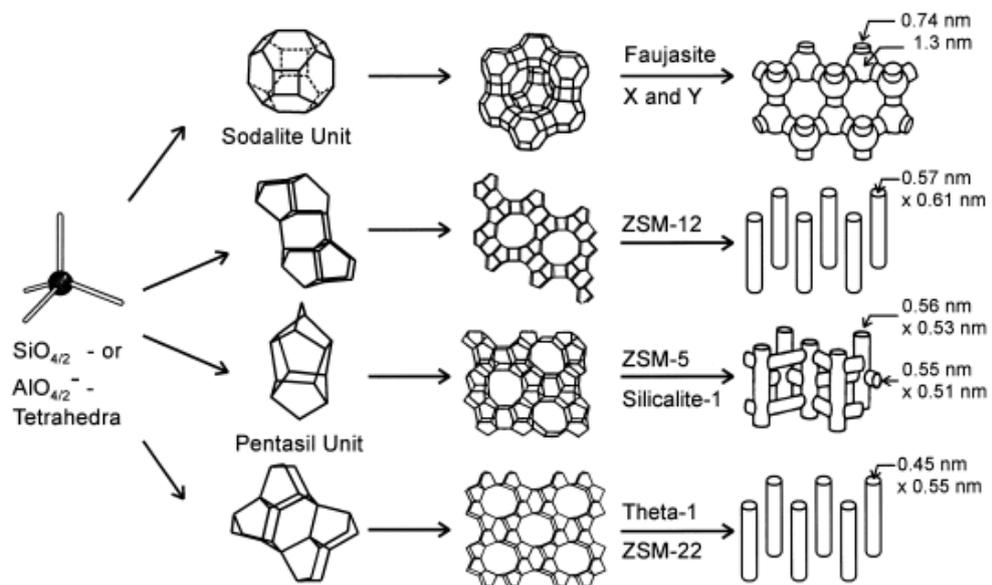
Figura 4 - Unidades de construção composta (CBUs)



Fonte: *International Zeolite Association* (2024)

Levando em consideração o tamanho de seus canais, as zeólitas podem ser definidas como materiais porosos ultravolumosos (anel >12 membros), volumosos (anel de 12 membros), médios (anel de 10 membros) e pequenos (anel de 8 membros) com base no menor número de átomos de oxigênio (O) ou tetraédricos (T) que delimitam a abertura do canal principal (Macedo, 2007). Esses canais possuem diâmetros que variam de 5 Å a 20 Å, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Estruturas de quatro zeólitas (faujasita ou zeólitas X, Y; zeólita ZSM-12; zeólita ZSM-5 ou silicalita-1; zeólita Theta-1 ou ZSM-22) e seus sistemas e dimensões de microporos

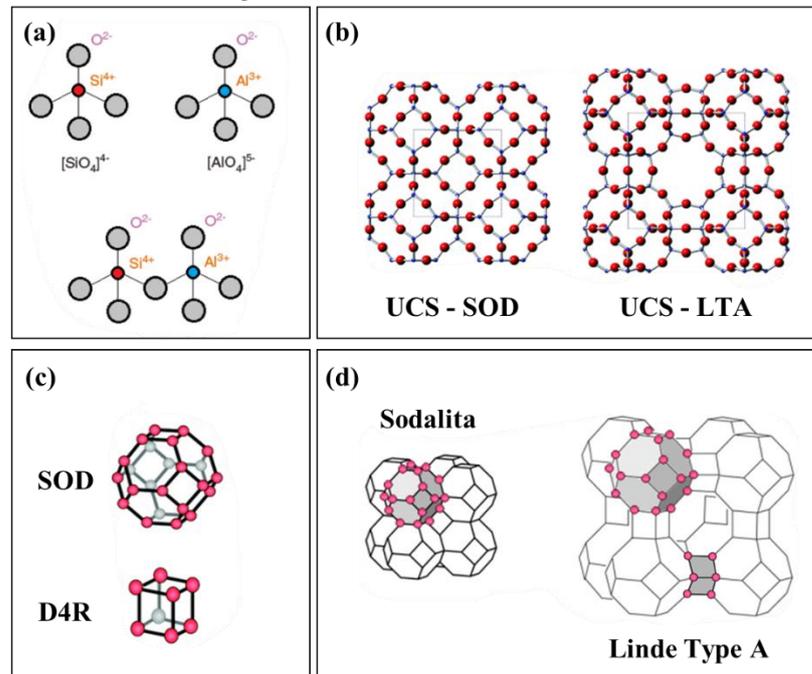


Fonte: Weitkamp (2000)

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos (< 4 Å), médios (4 - 6 Å), grandes (6 - 8 Å), ou supergrandes (> 8 Å). Peneiras

moleculares com poros maiores que 20 Å, com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas (Mccusker; Liebau; Engelhardt, 2001).

Figura 6 - Estruturas das zeólitas



Fonte: Adaptado de *International Zeolite Association* (2024)

2.1.2 Propriedades das Zeólitas

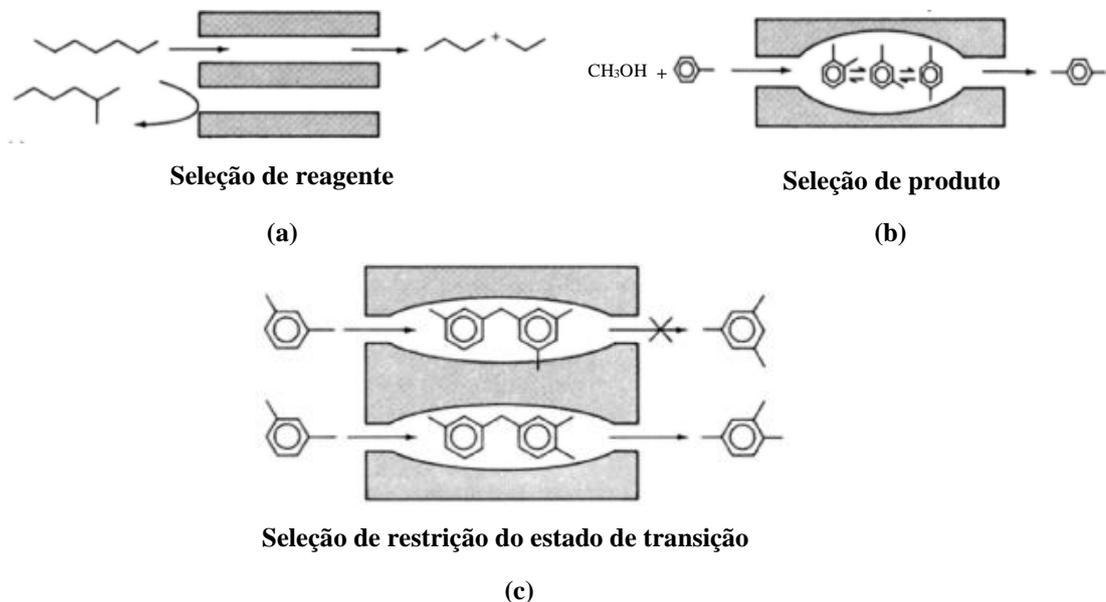
A uniformidade do tamanho dos poros das zeólitas é uma de suas principais características, derivada do alto grau de cristalinidade. Outrossim, são essenciais em catálise e como peneiras moleculares devido sua alta capacidade de adsorção, retendo uma ampla gama de gases e líquidos, viabilizando a fabricação de adsorventes (Breck, 1974; Aguiar; Novaes, 2002; Millini; Bellussi, 2017).

Além da uniformidade de tamanho dos poros, as zeólitas possuem alta capacidade de troca iônica, que deriva do desequilíbrio de cargas na estrutura cristalina, resultando na atração de cátions para manter a neutralidade. Isso é possível devido às substituições isomórficas e ligações químicas quebradas na estrutura. De forma complementar, a troca catiônica é influenciada pela relação Si/Al na estrutura e pode variar devido à natureza, tamanho e carga do cátion, concentração e ânion da solução, temperatura e estrutura da zeólita (Luz, 1995; Melo, 2009; Smeets; Zou, 2017).

As zeólitas como peneiras moleculares, controlam o acesso e a saída de moléculas nos sítios ativos, possibilitando a catálise seletiva por forma. Isso permite que elas selecionem

moléculas com formatos e tamanhos específicos, promovendo reações químicas mais precisas e controladas. A catálise seletiva do reagente permite apenas moléculas menores que um tamanho específico reagirem nos sítios catalíticos, como exemplificado na Figura 7 (a), onde um hidrocarboneto de cadeia linear pode reagir dentro do poro, mas um de cadeia ramificada não. Já a catálise seletiva do produto, ilustrada na Figura 7 (b), facilita apenas a saída de produtos menores de certas dimensões dos sítios ativos. Por fim, a catálise seletiva no estado de transição, mostrado na Figura 7 (c) para a transalquilação de dialquilbenzenos, evita reações, pois o estado de transição demanda mais espaço do que o disponível nas cavidades (Smart; Moore, 2020).

Figura 7 - Catálise seletiva por forma: (a) do reagente, (b) do produto e (c) do estado de transição



Fonte: Smart; Moore (2020)

2.1.3 Síntese do Material Zeolítico

A síntese de materiais zeolíticos é um processo importante na obtenção desses materiais porosos e cristalinos. As zeólitas podem ser encontradas naturalmente de forma variada, no entanto, para aplicações práticas, geralmente recorre-se às zeólitas sintéticas. Estas podem ser produzidas a partir de soluções aquosas alcalinas contendo compostos de silício e alumínio, sob condições hidrotermais (Worch, 2021).

O controle das condições de síntese, tais como pH, temperatura, tempo de reação e composição dos reagentes, permitem a caracterização e a denominação específica do tipo de zeólita, desempenhando um papel fundamental na obtenção de zeólitas com propriedades

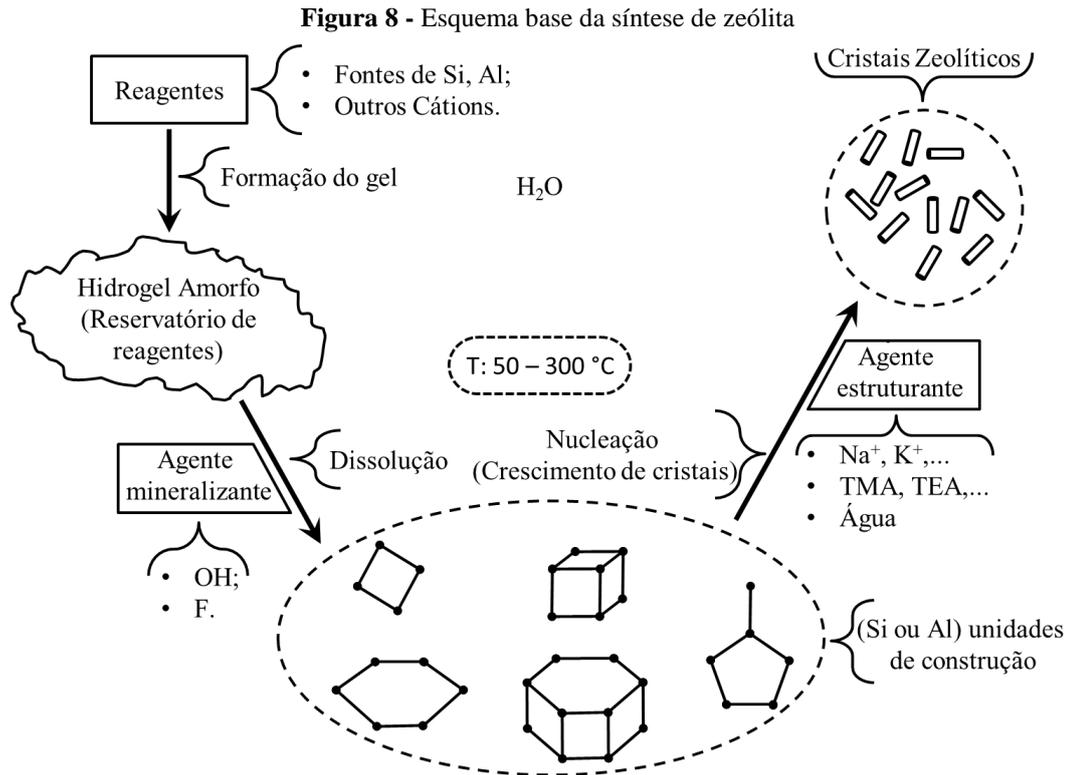
desejadas, incluindo o tamanho e a forma dos cristais, bem como a distribuição dos poros (Di Renzo, 1998; Strohmaier, 2017).

A síntese hidrotérmica, conforme evidenciada por Yu *et al.* (2007) e Braga *et al.* (2012), é um método que envolve a utilização de uma solução aquosa contendo sais de silício e alumínio, juntamente com aditivos, submetida a altas temperaturas e pressões em um recipiente fechado. Durante esse processo, os átomos de silício e alumínio se combinam em uma rede cristalina tridimensional, formando a estrutura porosa das zeólitas. Essa abordagem é essencial na obtenção desses materiais, uma vez que as condições hidrotérmicas aumentam a solubilização da água, melhoram a solubilidade dos reagentes e potencializam a reatividade dos elementos. Isso desencadeia a dissolução e rearranjo do gel primário, acelerando o processo de nucleação e cristalização.

Como a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3) têm baixa solubilidade em água, um agente mineralizante deve ser adicionado à mistura para solubilizá-las e permitir que formem ligações Si–O–Si e Si–O–Al por meio de reações de condensação. Além disso, essa sílica se dissolve extensivamente em pH acima de 10,5, desse modo, os hidróxidos de metais alcalinos (Li, Na, K, Rb e Cs) e de metais alcalino-terrosos (Sr e Ba) são os principais agentes estruturantes para permitir o transporte entre a fase de solução e os cristais em crescimento (Strohmaier, 2017).

De modo geral, a síntese de zeólitas envolve uma sequência de etapas: inicialmente, os reagentes contendo os elementos estruturais (como Si e Al) são misturados com um reagente que fornece cátions em um ambiente de pH elevado, resultando na formação de um gel pela dissolução dos reagentes iniciais. Esse gel é então aquecido em um recipiente fechado (autoclave), normalmente entre 50 °C e 300 °C, onde a pressão é autogerada. Durante o período inicial, os reagentes permanecem amorfos durante certo tempo e nesse período os primeiros núcleos cristalinos se formam. Gradualmente, o material amorfo se transforma em cristais de zeólita, os quais são submetidos à processos de filtração, lavagem e secagem (Costa, 2012).

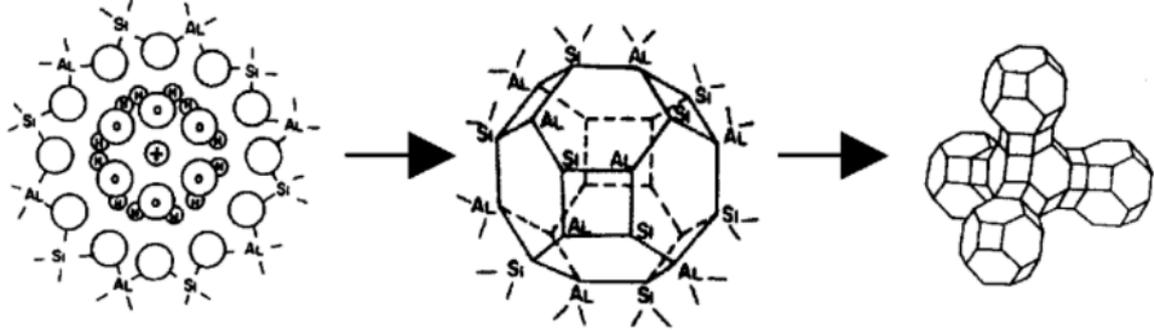
A Figura 8 apresenta a representação esquemática do processo de formação de uma zeólita, desde a combinação dos reagentes iniciais até a obtenção do produto final.



Fonte: Adaptado de Figueiredo (2007)

Durante o processo de formação de zeólitas em géis supersaturados, é observada uma extensa nucleação heterogênea. Os núcleos gerados nem sempre representam uma célula unitária, podendo ser compostos pelas unidades estruturais mais básicas de um poliedro. No período de indução, esses núcleos crescem até um tamanho específico, e então, expandem rapidamente, resultando na formação de pequenos cristais com dimensões uniformes, como ilustrado na Figura 9. Além disso, o crescimento do cristal prossegue principalmente por meio de processos de rearranjo, no qual ocorre a quebra (Si-O, Al-O) e rearranjo (Si-O-Al) das ligações. Esse processo é influenciado pelo excesso de íons hidroxila, afetando tanto as fases líquidas quanto as sólidas, embora a fase sólida pareça ter uma maior relevância nesse contexto (Breck, 1974; Moreira, 2018).

Figura 9 - Esquema representativo da formação de núcleos de cristal de zeólita em um gel hidratado



Fonte: Cundy; Cox (2005)

De acordo com Breck (1974), o caulim desempenha um papel fundamental em processos de síntese de zeólitas. Quando utilizado sem calcinação e combinado com hidróxido de sódio, o resultado pode consistir em feldspatóides hidratados. Esses compostos são, em termos qualitativos, semelhantes aos feldspatos, mas com deficiência em sílica, como a albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), a nefelina ($(\text{Na}, \text{K})_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ou a hidroxisodalita. No entanto, ao converter o caulim em metacaulim por meio de tratamento térmico e, posteriormente, reagir esse metacaulim com a mesma base, o resultado será a formação da zeólita A. Esse processo ilustra a importância do tratamento térmico prévio do caulim para a obtenção específica dessa zeólita a partir desse material precursor.

2.1.4 Zeólita 4A

A zeólita 4A ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$), apresenta uma proporção Si/Al de aproximadamente 1:1, essa razão proporciona uma alta capacidade de troca catiônica, estabilidade térmica, alta seletividade e boa resistência mecânica (Collins *et al.*, 2020).

De acordo com a nomenclatura estabelecida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a zeólita A é designada como LTA (*Linde Type A*), sua fórmula química é representada por $\text{M}_{12/m}[(\text{AlO})_{12}(\text{SiO})_{12}]n\text{H}_2\text{O}$, em que M é o cátion trocador de íons com carga m e n varia de 20 a 30. Essa fórmula também é abreviada como MA, e é por isso que a zeólita A, sintetizada na forma sódica, é conhecida como zeólita NaA (Maia, 2007; Mccusker; Liebau; Engelhardt, 2001).

Esse material possui poros pequenos de 4,1 Angstroms (Å) e tem capacidade de acomodar moléculas de cadeia linear, como álcoois e aminas primárias, no entanto, não conseguem acomodar moléculas de cadeia ramificada. Outrossim, por essa zeólita apresentar capacidade de troca iônica, pode ser efetuada a substituição de íons de sódio por íons de cálcio,

por exemplo, e assim aumentar o diâmetro dos poros para 5 Å (Smart; Moore, 2020). Os valores para tamanhos de canais e cavidades para várias zeólitas e zeótipos estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Tamanhos de canais e cavidades das zeólitas e zeótipos

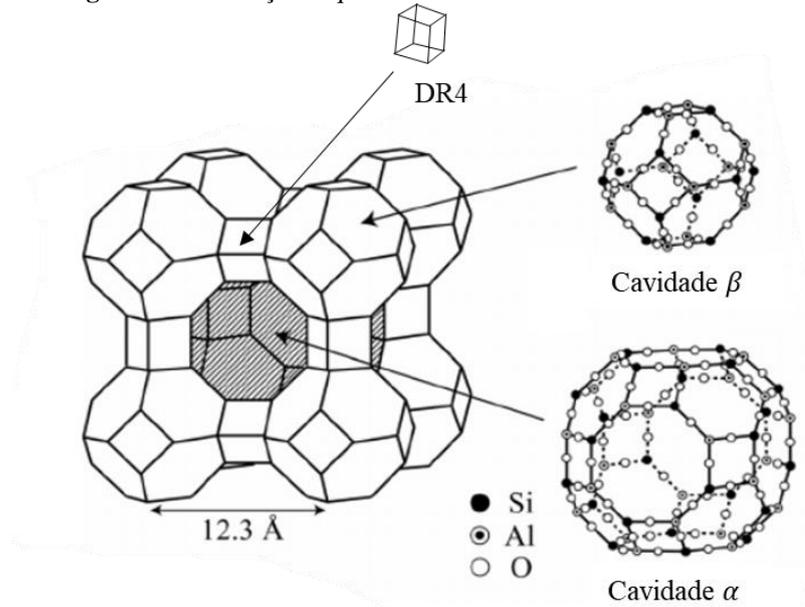
Zeólita-Zeótipo	Código do Tipo de Estrutura	Nº de Tetraedros no Anel	Diâmetro da Janela (pm)	Diâmetro da Cavidade (pm)
Sodalita	SOD	4	260	600
Zeólita A	LTA	8	410	1140
ZSM-5	IMF	10	510×550 540×560	-
Faujasita	FAU	12	740	1180
Zeólita-L	LTL	12	710	-
VPI-5	-	18	1200-1300	-

(pm) – 10^{-12} metros

Fonte: Smart; Moore (2020)

A zeólita A se destaca por ser a mais hidrofílica e a mais fácil de sintetizar, sendo a primeira entre as zeólitas sintéticas a ser comercializada. Esse grupo de zeólita é preferencialmente sintetizado com cátions de sódio, responsáveis por equilibrar as cargas durante o processo de síntese e direcionar a formação das unidades estruturais. Isso permite a formação de gaiolas de sodalita (ou gaiolas β) e LTA (ou gaiola α) com unidades de quatro anéis duplos (D4R), conforme ilustrado na Figura 10 (Shirazian; Ashrafizadeh, 2015; Cornelius *et al.*, 2019; Collins *et al.*, 2020).

Figura 10 - Ilustração esquemática da célula unitária da zeólita 4A



Fonte: Adaptado de Johnson; Arshad (2014)

Esse tipo de material foi amplamente utilizado em processos de adsorção para desidratação de gases refrigerantes e gás natural, além de atuar como substituto do tripolifosfato de sódio em detergente, uma vez que o material possui capacidade de reduzir a presença de fosfatos nos efluentes domésticos, evitando o processo de eutrofização em corpos d'água (Guisnet; Ribeiro, 2004).

2.1.5 Zeólita Sodalita

O mineral sodalita foi descoberto por Thomson, e sua estrutura inicialmente descrita por Pauling. Com o avanço das técnicas de síntese, foram obtidas sodalitas com variedades na sua composição, que se encaixam em categorias como clatratos, zeólitas e feldspatóides (Thomson, 1811; Pauling, 1930; Khajavi; Kapteijn; Jansen, 2007; Paz; Angélica; Neves, 2010).

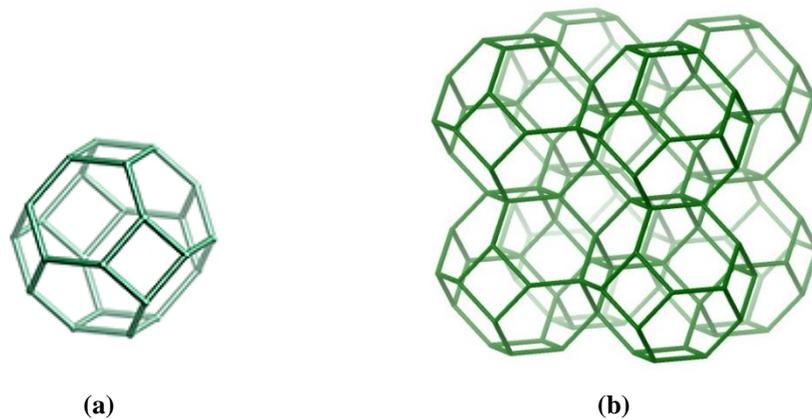
A sodalita natural é classificada como um feldspatóides, uma vez que possui cloro no lugar da água em suas cavidades. Esse mineral pode ser descrito pela fórmula geral $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$. Sua estrutura se baseia em uma rede tridimensional de octaedros truncados formados pela ligação entre átomos de Si e Al (Barrer; Cole, 1970; Weller, 2000; Khajavi; Kapteijn; Jansen, 2007).

No entanto, sodalitas sintetizadas sobre condições distintas das encontradas no ambiente natural apresentam outras composições, como a família hidroxissodalita (HS), também designada sodalita básica (BS) ou sodalita hidratada (ZH). Estas variedades contêm moléculas

de água nas cavidades e canais, caracterizando água zeolítica e, portanto, classificando-as como zeólitas (Smith, 2000; Cejka *et al.*, 2007).

A sodalita hidratada (hidroxisodalita), sintetizada em condições hidrotermais, possui cavidade formada por 6 anéis simples de 4 tetraedros e 8 anéis simples de 6 tetraedros. A estrutura da sodalita é fundamentada em poliedros octaédricos regulares, formando a chamada cavidade sodalita ou β -cavidade. A união dessas subunidades molda a estrutura da sodalita, com canais e cavidades entrelaçados, apresentando anéis de 6 membros com diâmetro cinético de 2,65 Å, o que permite a passagem de moléculas muito pequenas, tornando a sodalita um candidato promissor para a separação de moléculas de menor porte (Breck, 1974; Mccusker; Liebau; Engelhardt, 2001; Khajavi; Kapteijn; Jansen, 2007). A Figura 11 apresenta (a) a cadeia β e (b) a estrutura tridimensional da sodalita.

Figura 11 - Cadeia β (a) e estrutura tridimensional da sodalita (b)



Fonte: *International Zeolite Association* (2024)

2.2 CAULIM

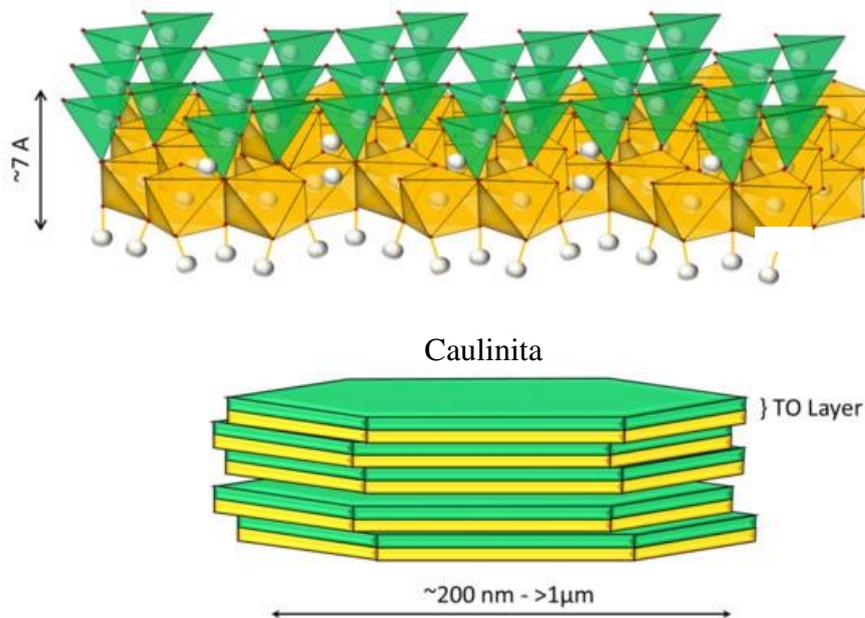
O caulim, frequentemente referido como “ouro branco”, é um mineral caracterizado pela sua aparência opaca e estrutura bastante homogênea. Essa matéria-prima, amplamente valorizada na fabricação de porcelana, também é empregada como agente de enchimento, revestimento de papel e produção de refratários. Isso se deve, em parte, às propriedades atrativas desse material para a indústria, uma vez que possui baixa condutividade térmica e elétrica, alta capacidade de cobertura (quando usado como pigmento), neutralidade, não abrasividade, versatilidade e resistência ao ataque de microrganismos (Zhang *et al.*, 2015; Dill, 2016; Maite *et al.*, 2020).

O termo caulim, faz referência ao grupo do filossilicato caulinita e é empregado ao grupo que engloba os minerais caulinita, dickita, nacrita e haloisita, esta pode ser definida como

politipo da caulinita, possuindo uma molécula a mais de água em sua estrutura e se diferenciando, a priori, pelo formato prismático/tubular (Murray; Keller, 1993; Joussein *et al.*, 2005; Cherata, 2016).

A caulinita de composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, possui estrutura composta por uma folha octaédrica de hidróxido de alumínio e uma folha tetraédrica de sílica unidas para formar uma unidade básica de 1:1 como ilustrado na Figura 12.

Figura 12 - Estrutura da caulinita, onde a folha verde indica a camada tetraédrica de sílica (T) e a folha amarela representa a camada octaédrica de alumina (O)



Fonte: Adaptado de Nieto *et al.* (2022)

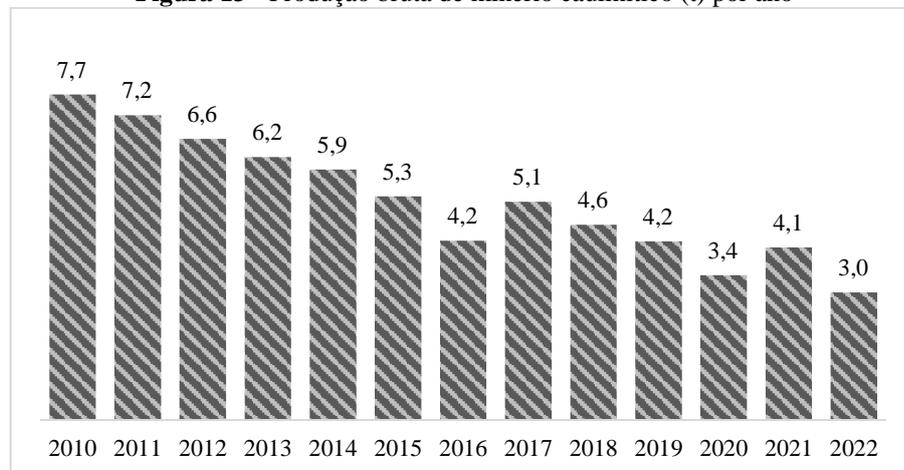
Essa mineralogia apresenta duas superfícies cristalograficamente diferentes: as faces, que possuem carga aniônica, e as arestas, que variam suas cargas (aniônica ou catiônica) em função do pH, produto da protonação ou desprotonação dos grupos aluminol (Al-OH) e silanol (Si-OH) nos planos expostos com terminação hidroxila (Herrington; Clarke; Watts, 1992).

De modo geral, o beneficiamento do caulim pode ser representado pelos processos de dispersão (*Blungers*), onde adiciona-se água, dispersantes químicos e ajustadores de pH em um misturador móvel *Bungler*; desareamento grosseiro (ciclomag), que visa remover impurezas utilizando tanques de sedimentação, classificadores hidráulicos ou peneiras para remoção de mica, quartzo e alguns óxidos de ferro e titânio; centrifugação, que inclui a separação das partículas por tamanho, utilização também de princípios de sedimentação; separação magnética para remoção de impurezas metálicas e filtragem para retirar impurezas solubilizadas (Barata; Angélica, 2012; Silva *et al.*, 2021).

Em 2015, o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) relatou que a produção mundial de caulim atingiu aproximadamente 36,8 milhões de toneladas. Os Estados Unidos lideraram a produção global, alcançando 6,3 milhões de toneladas, seguidos pela Índia com 4,77 milhões de toneladas. O Brasil posicionou-se como o sétimo maior contribuinte com 1,8 milhões de toneladas anuais. Dentro do território brasileiro, o estado do Pará se destacou, sendo o principal produtor de caulim beneficiado alcançando um volume de cerca de 1,67 milhões de toneladas (Departamento Nacional de Produção Mineral, 2016).

No ano de 2022, a produção total de caulim no Brasil aumentou para aproximadamente 3 milhões de toneladas. Desse montante, apenas no estado do Pará, registrou-se a quantidade de 1,9 milhões de toneladas. A Figura 13 apresenta um gráfico ilustrativo, abrangendo o período de 2010 a 2022, representando a quantidade de caulim bruto, sem qualquer processo de beneficiamento, produzido em território brasileiro. Durante esse período observou-se a produção acumulada de aproximadamente 67,33 milhões de toneladas (Agência Nacional de Mineração, 2023).

Figura 13 - Produção bruta de minério caulínítico (t) por ano



Fonte: Agência Nacional de Mineração (2023)

2.2.1 Resíduo de caulim

Durante o processo de extração e beneficiamento do caulim, gera-se um resíduo que não possui valor comercial composto por argila, sílica e mica. Menezes *et al.* (2007), afirmam que a maior parte desse resíduo é descartada em campo aberto em extensas lagoas de sedimentação conforme mostra a Figura 14.

Figura 14 - Lagoas de sedimentação (resíduo de caulim) de uma empresa localizada no estado do Pará



Fonte: A autora via Google Earth (2024)

A disposição inadequada desse material pode resultar em significativos impactos ambientais e, possivelmente, econômicos. Há um elevado risco de contaminação das águas (superficiais e subterrâneas) e degradação do solo. Conforme observado por Kiventerä *et al.* (2020), a administração de barragens de resíduos implica em custos substanciais e controle rigoroso, e exige a implementação de tecnologias sustentáveis e viáveis economicamente.

Pesquisas são realizadas visando destinação adequada para o resíduo. No Quadro 1, são destacados alguns estudos que exploram a utilização desse material, buscando alternativas sustentáveis e eficientes. Desse modo, é notável o esforço da comunidade científica em direção a soluções para mitigar os impactos ambientais associados aos resíduos.

Quadro 1 - Trabalhos utilizando o resíduo de caulim

(Continua)

ARTIGO	ESTUDO DE CASO	AUTORES	ANO
Hydrothermal synthesis by alkaline fusion of zeolite na-p1 of kaolin tailings from amazônia and its application in methylene blue retention	O artigo descreve um método de síntese hidrotermal por fusão alcalina da zeólita Na-P1 a partir de rejeitos de caulim da região amazônica e sua aplicação na retenção de azul de metileno. O processo envolve a transformação dos rejeitos de caulim em zeólitas por meio de uma reação de fusão alcalina.	Lima, G. A., <i>et al.</i>	2023
Adsorção de Cu (II) em solução utilizando zeólita tipo A sintetizada a partir de rejeito de beneficiamento de caulim do estado do Pará	O artigo descreve a síntese de zeólita tipo A a partir de rejeitos de beneficiamento de caulim e sua aplicação na adsorção de íons Cu ²⁺ em solução aquosa. Foram avaliadas isotermas de adsorção a partir de testes com solução de sulfato de cobre em concentrações variadas, aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich para descrever o equilíbrio de adsorção.	Santana, D. L., <i>et al.</i>	2024
Sustainable conversion of Brazilian Amazônia kaolin mining waste to zinc-based Linde Type A zeolites with antibacterial activity	O artigo descreve um método sustentável para a conversão de rejeitos de mineração de caulim da em zeólitas A à base de zinco, com atividade antibacteriana. O processo envolve o tratamento térmico do caulim e a otimização da síntese para obter materiais zeolíticos de fase pura, incluindo zeólitas LTA e sodalita.	Schwanke, A. J., <i>et al.</i>	2022
The use of red mud and kaolin waste in the production of a new building material: Pozzolanic pigment for colored concrete and mortar	O artigo descreve o desenvolvimento de novos materiais de construção a partir de resíduos de caulim e lama vermelha. A pesquisa foca na produção de pigmentos pozolânicos por meio da calcinação e moagem dessas misturas, visando melhorar a resistência mecânica e a estabilidade de cor de argamassas coloridas.	Arruda Junior, E. S.; Barata, M. S.; Secco, P.; Carvalho, E. S.	2022
Kaolin mining waste to produce geopolymers: Physicomechanical properties and susceptibility to efflorescence formation	Os pesquisadores investigaram as características dos geopolímeros produzidos a partir de resíduo de caulim, destacando suas propriedades mecânicas, resistência à compressão e microestrutura.	Longhi, M. A., <i>et al.</i>	2022

Quadro 1 - Trabalhos utilizando o resíduo de caulim

(Conclusão)

ARTIGO	ESTUDO DE CASO	AUTORES	ANO
Study of the use of kaolin waste as a partial substitute for fine aggregate in the production of concrete for pavers	O artigo investiga o uso de resíduos de caulim como substituto de agregados finos na produção de peças de calçadas intertravadas, abordando seu valor científico e socioambiental.	Souza, T. L., <i>et al.</i>	2021
Uso sustentável de resíduos de caulim do Seridó na formulação de concreto	O artigo explora a viabilidade do emprego de resíduos de caulim como componente na produção de concreto. Os resíduos de caulim foram estudados em diferentes proporções na mistura de concreto, avaliando suas propriedades físicas e mecânicas.	Almeida, k. M.; Vidal, F. W. H.; Castro, N. F. <i>et al.</i>	2023
Development of Eco-Friendly Mortars Produced with Kaolin Processing Waste: Durability Behavior Viewpoint	O estudo foca no desenvolvimento de argamassas ecologicamente corretas produzidas a partir de resíduos do processamento de caulim, analisando seu comportamento de durabilidade.	Rodrigues, A. M. <i>et al.</i>	2021

Fonte: A autora (2024)

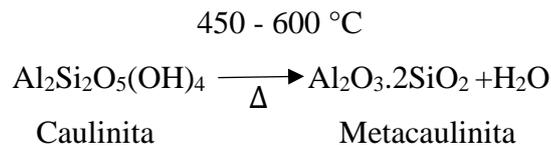
A síntese de zeólitas a partir do resíduo de caulim para estudos de remoção (adsorção) de contaminantes de efluentes industriais, também apresenta grande potencial para agregar valor ao resíduo. A utilização se justifica pelo elevado teor de caulinita ainda presente no material descartado. Desse modo, ao aplicar um tratamento térmico ocorre um aumento na reatividade do material, transformando a caulinita em metacaulinita por reação de desidroxilação, obtendo assim um material com estrutura amorfa e facilitando a conversão em zeólitas (Pinheiro, 2021).

2.2.2 Metacaulim

O metacaulim, derivado do mineral natural, geralmente é produzido por tratamento térmico, por meio da calcinação de argilas de caulim dentro de uma determinada faixa de temperatura (450-600 °C), esse processo de aquecimento remove a água do mineral caulinita e colapsa a estrutura cristalina do material, resultando em um aluminossilicato predominantemente amorfo a metacaulinita ($\text{AlO}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) (Brindley; Nakahira, 1959; Ilić;

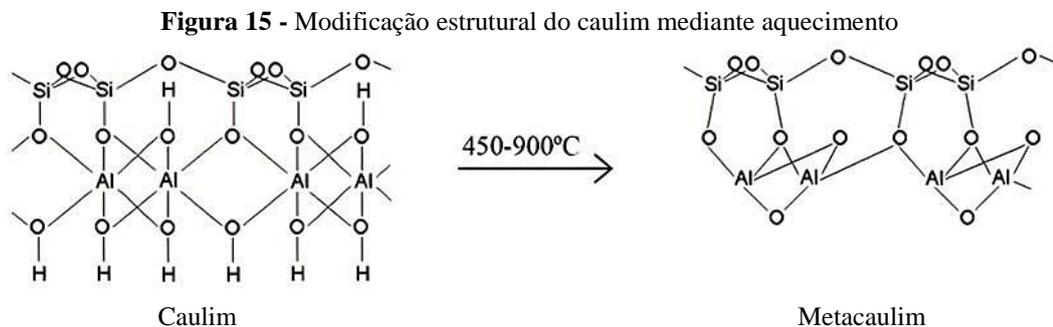
Mitrović; Miličić, 2010). De acordo com Alkan *et al.* (2005), a formação de metacaulinita a temperaturas inferiores a 600 °C não é adequada, uma vez que o produto obtido é relativamente reativo.

A desidroxilação do caulim envolve dois processos: reação de primeira ordem e difusão. A reação de primeira ordem gera água a partir de grupos hidroxila adjacentes, enquanto a difusão permite o transporte dessa água. A reação química que corresponde a decomposição térmica do caulim em metacaulinita pode ser representada por:



essa reação é um exemplo de uma decomposição térmica na qual um composto se decompõe em dois produtos quando submetido a altas temperaturas, resultando na formação de um novo composto, no caso, a metacaulinita, e na liberação de água (Dion, 1998; Johnson; Arshad, 2014).

Durante o processo de calcinação, ocorrem distorções nas estruturas dos átomos de silício devido à desidroxilação. Os átomos de alumínio passam de uma geometria octaédrica para uma geometria tetraédrica, resultando em uma desestruturação cristalina. Esse material amorfo é geralmente tratado com soluções aquosas de hidróxido de metais alcalino da composição da mistura reacional, próximas a 100 °C (Brindley; Nakahira, 1959; Breck, 1974). A Figura 15 mostra a representação esquemática do processo de metacaulinização.

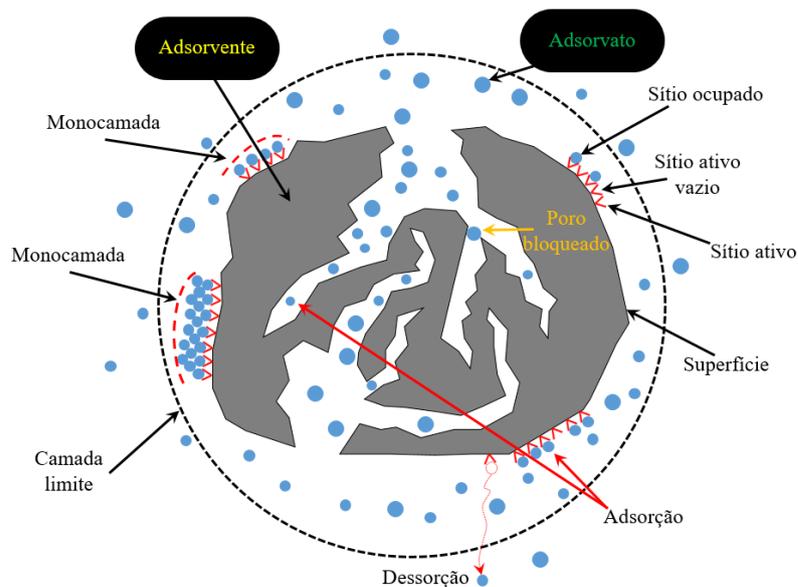


Fonte: Breck (1974)

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de massa essencial que estuda a capacidade de alguns sólidos em concentrar substâncias presentes em fluidos líquidos ou gasosos na sua superfície, possibilitando a separação de componentes. Desse modo quanto maior a área superficial por unidade de massa sólida do adsorvente, mais favorável será o processo de adsorção. Sendo assim, os materiais adsorventes frequentemente apresentam partículas porosas, ampliando sua área de superfície, vale ressaltar que o elemento que se acumula na interface do material é comumente denominado adsorvato ou adsorbato, já a superfície sólida onde ocorre a concentração do adsorvato é denominada adsorvente ou adsorbente (Ruthven, 1984; Tien, 2009; Saleh, 2022). A Figura 16 apresenta uma representação esquemática do processo de adsorção.

Figura 16 - Processo de adsorção



Fonte: Adaptado de Tran *et al.* (2017)

Com o progresso da indústria petroquímica, a técnica de adsorção emergiu como uma operação unitária essencial na engenharia química. Seu emprego abrange processos de purificação e separação, sendo uma boa estratégia para controlar a poluição ocasionada por metais pesados. Nesse sentido, diversos adsorventes têm se destacado, como as zeólitas sintéticas que tem sido testadas para a adsorção de distintos metais pesados presentes em efluentes industriais, em diferentes condições físico-químicas. A aplicação desse material se justifica por apresentarem estruturas controladas e ajustáveis, além de uma menor probabilidade

de contaminação por impurezas, característica que as tornam ideais para aplicações específicas, proporcionando eficiência em processos industriais complexos (Melo, 2009; Worch, 2021).

2.3.1 Tipos de Adsorção

A adsorção pode ser dividida em adsorção física e adsorção química, baseando-se na intensidade das forças de ligação envolvidas. Na adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente é resultado de interações relativamente fracas, associadas principalmente às forças de Van der Waals, que se assemelham às forças de coesão molecular. Por outro lado, na adsorção química, as ligações formadas são significativamente mais fortes do que na adsorção física, visto que envolvem novas ligações químicas decorrentes da troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. Ademais, os fenômenos de adsorção são influenciados por vários fatores, combinando as forças presentes na adsorção física e química. Dessa maneira, aspectos como a área superficial, propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio desempenham papéis importantes nesse processo (Vidal *et al.*, 2020).

A Tabela 2 apresenta as principais características da adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção).

Tabela 2 - Características da adsorção física e química

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Baixa entalpia de adsorção (< 20 kcal/mol)	Alta entalpia de adsorção (> 20 kcal/mol)
Formação de monocamada ou multicamadas	Somente formação de monocamada
Reversível	Irreversível
Ligações de Van der Waals	Formação de ligações químicas
Fácil dessorção	A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas
Energia de ativação baixa	A energia de ativação pode ser elevada
Adsorção ocorre somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato	A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas

Fonte: Adptado de Soares (1998); Andrades (2018) e Saleh, (2022)

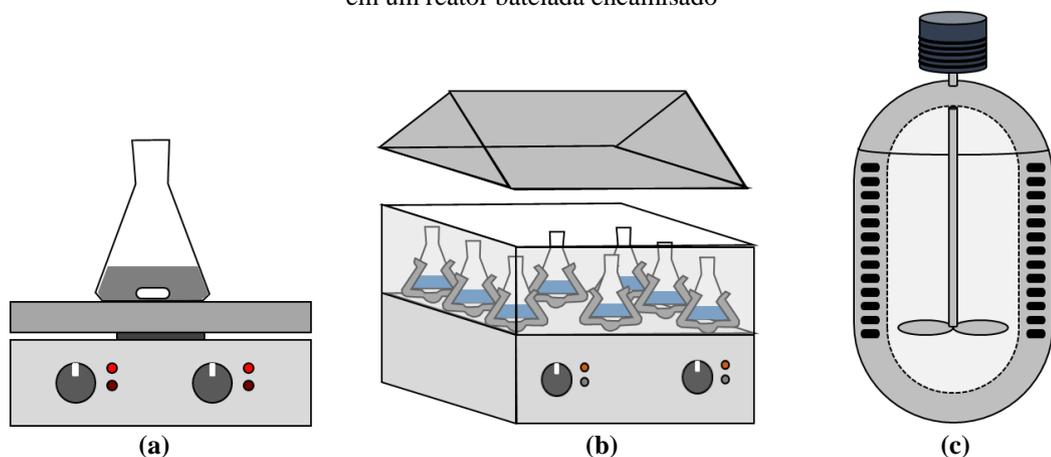
2.3.1.1 Adsorção em Batelada

De acordo com Raulino *et al.* (2020), a adsorção em batelada é um processo amplamente estudado na ciência da adsorção, uma vez que fornece uma abordagem mais simples para o desenvolvimento experimental e informações importantes que podem ser aplicadas em experimentos em colunas ou até mesmo em escala piloto. Nesse processo, a interação entre as substâncias e uma superfície sólida ocorre em um ambiente controlado, onde uma quantidade determinada de material adsorvente entra em contato com uma solução contendo a substância a ser adsorvida.

Durante o procedimento em batelada, a adsorção continua até que o equilíbrio seja alcançado entre a quantidade de substância adsorvida na superfície sólida e a quantidade restante na solução. A cinética descreve como a taxa de adsorção varia ao longo do tempo, enquanto as isotermas de equilíbrio fornecem informações sobre a quantidade de substância adsorvida em relação à concentração da substância na solução, uma vez que o equilíbrio é atingido. Além disso, esse processo possibilita o estudo da influência de variáveis, tais como pH, tempo de contato e temperatura (Kleinübing, 2006; Raulino *et al.*, 2020).

A decisão entre o modo de adsorção em batelada ou em coluna em uma escala industrial está associada ao volume a ser tratado e ao tempo de contato. Para volumes grandes e tempos de contato curtos, o sistema em coluna é mais adequado, uma vez que um sistema de agitação em batelada, para volumes grandes, pode aumentar consideravelmente os custos de implementação (Gaspar, 2003; Tien, 2019; Raulino *et al.*, 2020). A Figura 17 apresenta exemplos de arranjos experimentais para experimentos em batelada.

Figura 17 - Tipos de ensaios em batelada: (a) em agitador magnético; (b) em banho termostático agitado e (c) em um reator batelada encamisado



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

2.3.1.2 Adsorção em Leito Fixo

Os sistemas de leito fixo são amplamente utilizados em diversos setores devido à sua eficiência econômica e versatilidade. Estes sistemas são particularmente eficazes em aplicações como a descoloração de óleos vegetais e minerais, purificação de proteínas e remoção de poluentes orgânicos de efluentes líquidos. A técnica de adsorção em leito fixo é ideal para processos que exigem uma taxa de remoção constante e a capacidade de tratar grandes volumes de fluido. A escolha desse método é determinada por fatores como a composição e o tipo do fluido a ser tratado, além das condições necessárias para regenerar o material adsorvente (Treybal, 1980; Raulino *et al.*, 2020)

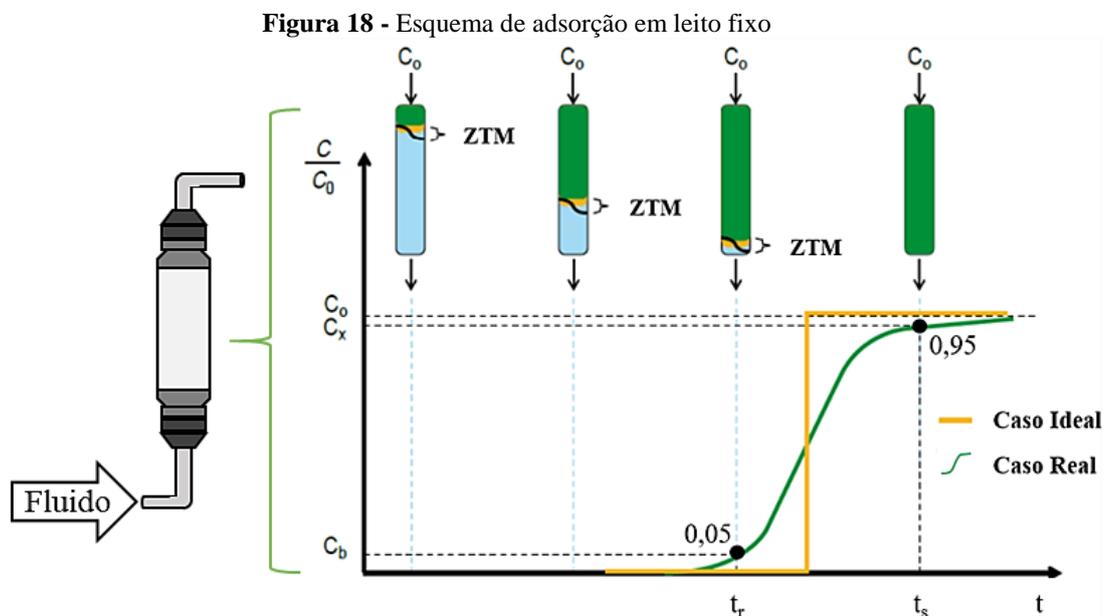
A adsorção em leito fixo é um fenômeno no qual a concentração de uma substância química se propaga por uma coluna preenchida com partículas de um sólido adsorvente. Nesse processo, a fase fluida passa pelo leito, interagindo com o material e realizando trocas de calor e massa até atingir o ponto de saturação, momento em que o processo é concluído indicando o fim da capacidade de adsorção, necessitando de regeneração (dessorção) ou substituição do material adsorvente (Cuevas, 2011; Raulino *et al.*, 2020).

O desempenho do processo não se restringe apenas aos efeitos termodinâmicos, mas também à interação complexa de vários fatores, tais como as taxas de transferência de massa, as limitações cinéticas e as condições hidrodinâmicas. Outrossim, a velocidade do fluido dentro da coluna e nos espaços entre as partículas pode criar um perfil de fluxo que resulta em dispersão ao longo do sentido de escoamento, essa variação de velocidade pode causar uma mistura indesejada e não uniforme dos componentes, afetando a eficiência do processo de adsorção em leito fixo (Perry; Green; Maloney, 1997).

A elaboração de um sistema de adsorção se fundamenta em princípios essenciais, nos quais se destaca a escolha criteriosa do material adsorvente. Essa seleção leva em conta não apenas a capacidade de adsorção, mas também a seletividade do adsorvente, garantindo uma boa retenção das substâncias desejadas. Além disso, é importante compreender o equilíbrio de adsorção entre o soluto presente na fase fluida e o sólido adsorvente (Franco, 2018).

No contexto de um sistema dinâmico de leito fixo, a determinação da curva de ruptura é um ponto importantes a ser analisado, e isso pode ser realizado por meio da avaliação da zona de transferência de massa e das curvas de equilíbrio. Essa curva é obtida ao determinar a concentração de adsorvato na saída da coluna e representa o avanço progressivo da zona de transferência de massa ao longo do leito (McCabe, Smith; Harriot, 2001).

Na Figura 18 é apresentado um esquema do processo de adsorção em leito fixo, onde o adsorvato, com fluxo volumétrico e concentração inicial C_0 passa pelo leito adsorvente e vai sendo transferido da solução para a superfície do sólido. Inicialmente a concentração na saída equivale a zero, mas aumenta gradualmente à medida que os sítios são ocupados, até a total saturação do leito. A curva de ruptura, que representa graficamente esse processo, é derivada da relação entre a concentração do componente na entrada e na saída da coluna (C/C_0) em intervalos de tempo determinados. A região em que é verificada a maior remoção do componente é chamada de zona de transferência de massa (ZTM), cujo valor depende da temperatura, da concentração do componente, da vazão e das taxas de transferência de massa durante o processo de adsorção (McCabe; Smith; Harriot, 2001; Worch, 2021).



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

A região de transferência de massa geralmente é limitada pelos valores entre 0,05 e 0,95 da concentração relativa (C/C_0). O ponto de ruptura representado por t_r , é comumente estabelecido em concentrações relativas de 0,05 ou 0,1. Se a adsorção continua após esse ponto, a concentração na saída aumenta até atingir cerca de 0,5, seguida por um crescimento gradual até igualar a concentração de entrada ($C/C_0 = 1,0$), indicando a saturação do leito (t_s) (McCabe; Smith; Harriot, 2001).

A quantidade máxima de adsorção ao longo da operação da coluna está diretamente relacionada à área sob a curva de ruptura, ou seja, essa quantidade varia com o tempo, já que a mesma é calculada a partir da concentração daquele determinado instante (Franco, 2018).

Assim, é possível determinar experimentalmente a capacidade máxima de adsorção do processo utilizando a Equação 1:

$$q_s = \frac{C_0 Q}{1000 W} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_s}{C_0}\right) dt \quad (1)$$

onde q_s é a capacidade máxima de adsorção do leito (mg/g); C_s é a concentração do soluto no tempo de saturação (mg/L); C_0 é a concentração inicial de adsorvente na entrada da coluna (mg/L); t_s é o tempo de saturação (min); W é a massa de adsorvente no leito (g) e Q é a vazão volumétrica da coluna (mL/min).

2.3.2 Aplicações de Zeólitas em Adsorção

As zeólitas apresentam uma ampla aplicabilidade devido às suas propriedades estruturais e composicionais, como estruturas porosas bem definidas, estabilidade térmica e capacidade de troca iônica, além de demonstrarem adaptabilidade em relação à polaridade, permitindo modificações em sua estrutura e composição química (Martucci *et al.*, 2012; Smeets; Zou, 2017).

Esses materiais são utilizados, principalmente, como adsorventes no processo de purificação de fluidos e desempenham papéis fundamentais como agentes para troca iônica, suporte para catalisadores e até mesmo catalisadores em indústrias químicas e petroquímicas (Luna; Schuchardt, 2001; Millini; Bellussi, 2017).

No Quadro 2 destacam-se alguns estudos presentes na literatura que abordam a aplicação das zeólitas em processos de adsorção.

Quadro 2 - Trabalhos utilizando zeólitas em adsorção

(Continua)

ARTIGO	ESTUDO DE CASO	AUTORES	ANO
Preparation of Zeolite 4A for Adsorptive Removal of Methylene Blue: Optimization, Kinetics, Isotherm, and Mechanism Study	O estudo destaca a eficiência da zeólita 4A na remoção do corante, explorando condições ideais de preparação, velocidade de adsorção, modelos de equilíbrio e mecanismos de remoção, oferecendo informações valiosas para aplicação de adsorventes na remediação de poluentes têxteis.	Belachew, N.; Hinsene, H.	2022
Microwave-Assisted Synthesis of Zeolite A from Metakaolinite for CO ₂ Adsorption	Os autores analisaram a irradiação de micro-ondas como uma alternativa ao aquecimento convencional para otimizar as condições de síntese da zeólita A para captura de dióxido de carbono (CO ₂).	Oliveira, M. R. <i>et al.</i>	2023
Valorization of fly ash as zeolite by hydrothermal process for dyes adsorption	Neste artigo, a zeólita foi preparada a partir da cinza volante por um processo hidrotérmico e aplicada como adsorvente de corantes.	Purbasari, A. <i>et al.</i>	2023
Mass transport, kinetic model, and application of CO ₂ adsorption on zeolite 5A granules	O texto discute a fabricação manual de grânulos de zeólita para reduzir emissões de CO ₂ e analisa a adsorção desse gás. Além disso, explora o efeito de variáveis como temperatura, quantidade de aglutinante e tamanho dos grânulos na eficiência da adsorção de CO ₂ pela zeólita 5A.	Sangsuradet, S.; Worathanakul, O.	2023
Adsorption and safe immobilization of Sr ions in modified zeolite matrices	Nesse estudo, a zeólita foi usada como adsorvente para remover íons de estrôncio de soluções aquosas. Notou-se que os íons de estrôncio adsorvidos foram imobilizados com sucesso na estrutura da zeólita, reduzindo significativamente a quantidade de estrôncio liberada durante os testes de retroextração.	Fayezi, M. <i>et al.</i>	2023

Quadro 2 - Trabalhos utilizando zeólitas em adsorção

(Conclusão)

ARTIGO	ESTUDO DE CASO	AUTORES	ANO
Aplicação de Zeólitas na Purificação de Biogás: Desafios e Possibilidades	O estudo foca na aplicação da zeólita 4A para remover CO ₂ do biogás no Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC), demonstrando a seletividade da zeólita para o metano e a capacidade de aumentar a remoção de CO ₂ com o aumento da massa de zeólita empregada no processo de purificação.	Demontier Filho, J. D.; Rollemberg, S.	2020
Remoção do corante violeta cristal utilizando zeólita produzida a partir de cinza de carvão como adsorvente	O estudo teve como objetivo sintetizar zeólitas a partir de cinzas de carvão e utilizá-las na remoção de corante violeta cristal em soluções aquosas via processo de adsorção. Para isso sintetizou-se zeólita a partir de cinzas de carvão de combustão em planta piloto de leito fluidizado.	Zen, B. P. <i>et al.</i>	2020
Análise quantitativa de adsorção de amônia através do uso de zeólitas	A pesquisa objetivou a avaliação do potencial de adsorção de Nitrogênio nas argilas, determinando os diferentes potenciais adsorptivos de amônio e análises do comportamento da bentonita em diferentes concentrações de amônio.	Magalhães, B. de S.; Pereira, G. do C.; De Campos, D. V. B.	2022

Fonte: A autora (2024)

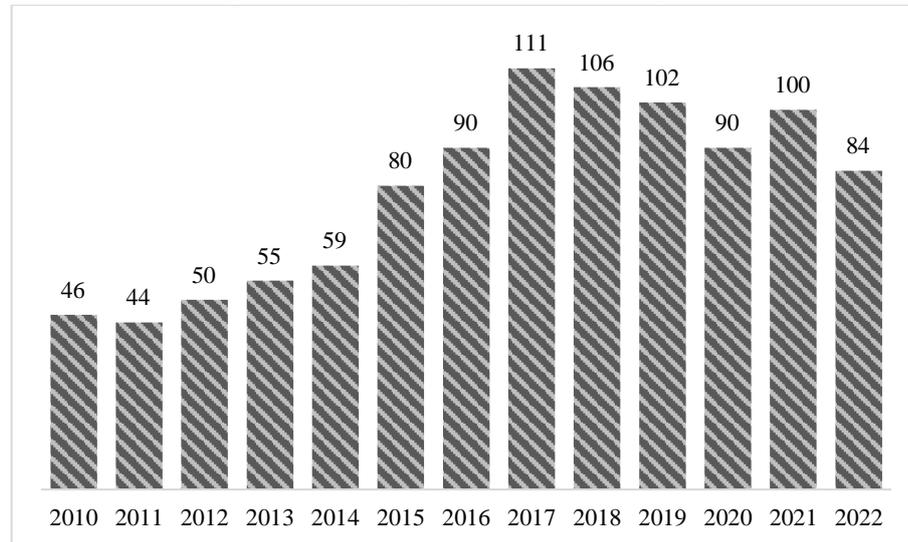
2.3.3 Cobre em Águas Residuais

Metais pesados em efluentes representam um risco elevado para a saúde humana e o meio ambiente. Elementos, como mercúrio, cádmio, chumbo, cobre e níquel, quando liberados em corpos d'água, podem causar uma série de impactos ambientais negativos devido à sua toxicidade e capacidade de se acumular em organismos vivos (Kanawade; Gaikwad, 2011; Sousa, 2023; Huang *et al.*, 2023).

Entre os metais pesados encontrados em efluentes, destaca-se o cobre devido ao seu uso extensivo em processos industriais, nas indústrias elétrica, automobilística e de construção civil. Segundo informações da Agência Nacional de Mineração (ANM), a produção total de cobre no Brasil atingiu a marca de 84 milhões de toneladas no ano de 2022. A Figura 19, que abrange o intervalo de 2010 a 2022, apresenta um gráfico com a quantidade de cobre bruto produzido no

território brasileiro, sem passar por qualquer processo de beneficiamento. Ao longo desse período, a produção acumulada atingiu aproximadamente 1.017 milhões de toneladas (Lacerda; Lima, 2009; Agência Nacional de Mineração, 2023).

Figura 19 - Produção bruta de minério (t) por ano



Fonte: Adaptado de Agência Nacional de Mineração (2023)

Embora o cobre seja um nutriente essencial para plantas e seres humanos, sendo sua ausência capaz de causar disfunções no organismo, em concentrações elevadas esse elemento pode adquirir propriedades tóxicas no corpo humano. Isso ocorre devido à sua atuação na formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas e sua interação com as membranas celulares. Essa interação resulta no bloqueio do transporte de substâncias essenciais, como os íons Na^+ e K^+ , e de substâncias orgânicas. De forma adicional, a elevada concentração desse metal, pode comprometer a qualidade de água e ameaçar a vida aquática, tornando sua remoção essencial para evitar a contaminação dos recursos hídricos (Jordão, *et al.* 1999; Lacerda; Lima, 2009, Sousa, 2023).

A Resolução CONAMA N° 430, de 13 de maio de 2011, estabelece limites para a concentração de cobre dissolvido em efluentes lançados diretamente em corpos d'água. De acordo com o Art.16, que define as condições e padrões para o lançamento de efluentes, o valor máximo permitido para o cobre dissolvido é de 1,0 mg/L. A resolução também reforça a necessidade de tratamento adequado dos efluentes antes de seu descarte, de forma a não comprometer a qualidade do corpo receptor. Isso significa que é essencial realizar um monitoramento rigoroso tanto dos efluentes quanto do corpo d'água receptor, para prevenir a toxicidade aos organismos aquáticos e assegurar que a água continue apropriada para os usos permitidos em sua classificação.

2.4 MODELOS DOS FENÔMENOS DE ADSORÇÃO: ISOTERMA E CURVA DE RUPTURA

A modelagem de isotermas de adsorção é uma ferramenta essencial para o entendimento da interface entre o adsorvato e adsorvente. Por meio do ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais, é possível prever como o adsorvato se comporta na superfície do adsorvente em diferentes condições. Estes modelos ajudam a descrever a capacidade de adsorção em função da concentração do adsorvato em equilíbrio com o adsorvente (Worch, 2021; Saleh, 2022).

Por outro lado, os modelos analíticos de curva de ruptura são igualmente importantes na descrição dos fenômenos de adsorção, especialmente em processos dinâmicos, como colunas de leito fixo, onde é possível compreender a dinâmica do sistema ao longo do tempo. Essa abordagem permite prever o desempenho de um sistema de adsorção em grande escala, auxiliando no dimensionamento de processos e na otimização do uso de materiais adsorventes (Raulino *et al.*, 2020).

2.4.1 Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção é um processo onde a massa de adsorvente é adicionada a um determinado volume de uma série de soluções com concentrações de soluto diferentes e conhecidas. À medida que a adsorção atinge o equilíbrio, determina-se a concentração inicial de soluto na solução em equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e). Após a separação da solução e do adsorvente, a concentração inicial do soluto pode ser determinada por meio de técnicas analíticas, como cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria ultravioleta ou visível, entre outras. Assim, obtém-se um gráfico q_e versus C_e , que representa uma curva de isoterma. A quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente pode ser calculada utilizando a Equação 2:

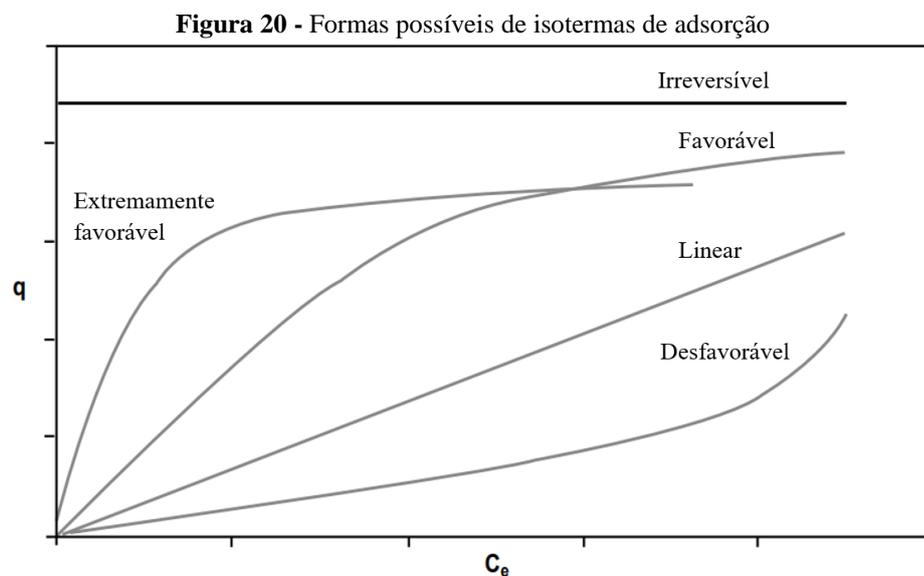
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w} \times V \quad (2)$$

onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g), C_0 a concentração inicial de adsorbato na solução (mg/L), C_e concentração de adsorbato na solução em equilíbrio (mg/L), V o volume da solução (L) e w massa do adsorvente (g) utilizada (Melo *et al.*, 2020; Worch, 2021).

De modo geral, as isothermas de adsorção representam, a uma determinada temperatura, as relações entre a quantidade de substância adsorvida e a concentração de equilíbrio em uma solução. Este equilíbrio de adsorção pode ser classificado como monocomponente ou multicomponente, de acordo com a quantidade de sorbatos (Melo, 2009; Worch, 2021).

O equilíbrio de adsorção monocomponente se estabelece pela interação entre um sorbato e um adsorvente sólido, sob temperatura e pressão específicas, resultando numa relação de equilíbrio entre a quantidade de sorbato adsorvido no sólido e a concentração do sorbato na fase fluida. Por outro lado, em sistemas nos quais dois ou mais sorbatos podem ocupar a mesma superfície adsorvente, a adsorção apresenta-se como multicomponente, tornando as isothermas mais complexas. Nestes casos, as interações entre as diferentes espécies de sorbato na fase fluida ganham uma importância fundamental (Schwanke, 2003; Melo, 2009).

As isothermas são agrupadas de acordo com as formas de suas curvas (Figura 20). Uma isoterma linear que parte da origem sugere que a quantidade adsorvida é diretamente proporcional à concentração do fluido. Isothermas com curvaturas côncavas são consideradas vantajosas, permitindo altas quantidades de adsorção mesmo com baixas concentrações de soluto no fluido. Por outro lado, as isothermas com curvaturas convexas são classificadas como desfavoráveis ou não vantajosas devido à sua menor eficiência de remoção em baixas concentrações (McCabe; Smith; Harriott, 2001; Melo *et al.*, 2020).



Fonte: Adaptado de Moreira (2008)

Na literatura, encontram-se diversos estudos que propõem diferentes modelos para interpretar os dados experimentais das isothermas de adsorção. Entre os mais prevalentes na

descrição dos processos de adsorção para fluidos líquidos estão os modelos de Langmuir, Redlich-Peterson, Sips e Freundlich.

2.4.1.1 Isoterma de Langmuir

A equação modelo de Langmuir é amplamente empregada na descrição de processos de adsorção. Ela se baseia em alguns princípios fundamentais: existência de um número definido de sítios; os sítios têm energia equivalente; as moléculas adsorvidas não interagem entre si; a adsorção ocorre em uma monocamada, e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. A Equação 3 representa a isoterma de Langmuir onde q_e é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); q_{max} a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g); K_L representa a constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg) e C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L) (Langmuir, 1916; Mckay; Blair; Gardner, 1982; Melo *et al.*, 2020).

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

2.4.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich, um modelo empírico, permite a adsorção em multicamadas, assumindo uma adsorção não uniforme numa superfície sólida heterogênea. A energia de adsorção diminui exponencialmente à medida que as moléculas do adsorvato cobrem a superfície do adsorvente. O modelo foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas (Foo; Hameed, 2010, Melo *et al.*, 2020).

A Equação 4 apresenta o modelo matemático da isoterma de Freundlich, onde K_f representa a capacidade de adsorção do sólido (mg/g (mg/L)^{-1/n}) e n está relacionado à heterogeneidade da superfície sólida. C_e (mg/L) e q_e (mg/g) referem-se à concentração de adsorvato no equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio, respectivamente. Ademais, a Equação 5 representa a linearização da Equação 4, onde $\frac{1}{n}$ é a constante relacionada a heterogeneidade da superfície (Foo; Hameed 2010; Malamis; Katsou, 2013).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\text{Log } q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

A adsorção costuma ser mais favorável quando o valor de n (a constante de Freundlich) está entre 1 e 10. Quanto maior esse valor (menor valor de 1/n), mais intensa se torna a ligação entre o adsorbato e o adsorvente. Por outro lado, um valor de 1/n igual a 1 indica uma adsorção linear, onde as energias são uniformes em todos os sítios de adsorção. Valores de 1/n superiores a 1 sugerem uma forte afinidade do adsorvente pelo solvente, indicando uma atração intermolecular significativa entre os dois (Delle-Site, 2001).

2.4.1.3 Isoterma de Sips

Em 1948, Robert Sips elaborou um modelo isotérmico, baseado nos trabalhos de Langmuir e Freundlich, que se tornou conhecido como o modelo isotérmico Langmuir-Freundlich. Sips generalizou as equações fundamentais de Freundlich e Langmuir, mantendo algumas premissas semelhantes às de Langmuir, como a ausência de interação entre as moléculas adsorvidas e a adsorção localizada. No entanto, ao contrário de Langmuir, Sips considerou os sítios de adsorção como energeticamente não homogêneos, introduzindo um método para calcular a distribuição das energias de adsorção nos locais de uma superfície adsorvente, desde que as isotermas de adsorção fossem conhecidas (Sips, 1950).

Desse modo, a isoterma de Sips, apresentada na Equação 6, considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente e as interações entre as moléculas adsorvidas, além disso em baixas concentrações de adsorbato, a equação se reduz a isoterma de Freundlich, enquanto que em concentrações elevadas, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada que é característica da isoterma de Langmuir (Tóth, 2001; Foo; Hameed, 2010).

$$q_e = \frac{q_{max} K_S C_e^\gamma}{1 + K_S C_e^\gamma} \quad (6)$$

Na Equação 6, q_e representa a quantidade de substância adsorvida no adsorvente no equilíbrio (mg/g); q_{max} é a quantidade máxima de adsorção (mg/g); K_S é a constante de Sips ((L/mg) $^\gamma$); C_e é a concentração do íon em equilíbrio (mg/L) e γ é o parâmetro empírico que

reflete a heterogeneidade do sistema. Quando γ for 1, o modelo se reduz à equação de Langmuir. Por outro lado, quando C_e ou K_s se aproximarem de zero, a equação se reduz a isoterma de Freundlich (Dwivedi *et al.*, 2011).

2.4.1.4 Isoterma de Redlich-Peterson

A equação empírica de Redlich-Peterson pode ser aplicada para processos adsorptivos em amplas faixas de concentração. Em relação a essa variável, o modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicado a sistemas homogêneos e heterogêneos. A equação de três parâmetros combina elementos das isotermas de Langmuir e Freundlich, dessa forma o comportamento inicial tende ao modelo de Langmuir, porém, ele não assume que a adsorção seja restrita a uma monocamada ideal, se aproximando da principal premissa do modelo de Freundlich (Redlich; Peterson, 1959; Foo; Hameed, 2010; Melo *et al.*, 2020).

A Equação 7 descreve a isoterma de Redlich-Peterson, em que q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g); C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L), K_{RP} (L/g) e a_{RP} (mg/L) as constantes de Redlich-Peterson e β expoente que pode variar de 0 a 1.

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + a_{RP}C_e^\beta} \quad (7)$$

O Quadro 3 apresenta as equações, parâmetros e hipóteses dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.

Quadro 3 - Modelos de isotermas de adsorção

MODELO	EQUAÇÕES	PARÂMETROS	HIPÓTESES	REFERÊNCIAS
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	<p>q_e - Quantidade do soluto adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);</p> <p>C_e - Concentração do adsorvato na solução em equilíbrio (mg/L);</p> <p>q_{max} - Quantidade máxima de adsorção (mg/g);</p> <p>K_L - Constante de Langmuir, relaciona a afinidade dos sítios e a energia de adsorção (L/mg).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Número fixo de sítios de adsorção, onde a energia é uniforme; - As moléculas adsorvidas não interagem entre si; - Considera que a adsorção acontece em uma única camada molecular (monocamada); - Cada sítio tem capacidade para apenas uma molécula adsorvida. 	Langmuir (1916); Melo <i>et al.</i> (2020)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	<p>q_e - Quantidade do soluto adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);</p> <p>C_e - Concentração do adsorvato na solução em equilíbrio (mg/L);</p> <p>K_F - Constante de Freundlich, indica a capacidade de adsorção ((mg/g).(L/mg)^{1/n});</p> <p>n - Constante que indica a intensidade da adsorção.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - O adsorvente não possui uma superfície homogênea; - Considera a interação entre as moléculas adsorvidas (sistema heterogêneo); - Cada sítio possui uma energia adsorvativa diferente, influenciando as interações entre adsorvato e sítios de adsorção; - Aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os sítios. 	Freundlich (1906); Melo <i>et al.</i> (2020)
Sips	$q_e = \frac{q_{max} K_S C_e^\gamma}{1 + K_S C_e^\gamma}$	<p>q_e - Quantidade do soluto adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);</p> <p>C_e - Concentração do adsorvato na solução em equilíbrio (mg/L);</p> <p>q_{max} - Quantidade máxima de adsorção (mg/g);</p> <p>K_S - Constante de Sips (L/mg)^γ;</p> <p>γ - Heterogeneidade do sistema.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Isoterma de Langmuir modificada; - São introduzidos os termos de heterogeneidade do modelo de Freundlich; - Ao aproximar o coeficiente γ de 1, a equação se assemelha à equação generalizada de Langmuir. Por outro lado, quando C_e ou K_S se aproximarem de zero, a equação se reduz a isoterma de Freundlich 	Sips (1948); Worch (2021)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$	<p>q_e - Quantidade do soluto adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);</p> <p>C_e - Concentração do adsorvato na solução em equilíbrio (mg/L);</p> <p>K_R e a_R - Constantes de Redlich-Peterson (L/g) e (mg/L)^β respectivamente;</p> <p>β - Expoente que varia de 0 a 1.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Sistemas homogêneos e heterogêneos; - Assume que a adsorção não é estrita a uma monocamada ideal, se aproximando da principal premissa do modelo de Freundlich. 	Redlich; Peterson (1959); Worch (2021)

Fonte: A autora (2024)

2.4.2 Modelos Analíticos das Curvas de Ruptura

O emprego de colunas de leito fixo para adsorção é preferido na indústria devido à sua capacidade de tratar grandes quantidades de poluentes em um sistema de fluxo contínuo, viabilizando sua implementação em larga escala. Essas colunas fornecem como resposta curvas de ruptura que descrevem a variação da concentração de poluentes ao longo do tempo (Páscoa, 2018; Juela *et al.*, 2021; Qian *et al.*, 2023).

Durante o processo, fatores como capacidade de adsorção, seletividade, taxa de adsorção, concentração inicial e velocidade dos fluidos podem influenciar significativamente a posição e a forma da curva de ruptura. Assim, a modelagem dessas curvas é essencial para prever variáveis e determinar condições ideais nas colunas, seja por meio de um modelo teórico que utilize coeficientes de transferência de massa e difusividade, ou de uma abordagem analítica que envolva experimentos com colunas de diferentes comprimentos e parâmetros (Páscoa, 2018; Franco, 2018; Raulino *et al.*, 2020).

2.4.2.1 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas foi introduzido em 1944 e aprimorado em 1948, em sua formulação original, a taxa de captura é considerada uma reação de troca iônica entre espécies iônicas “A” presentes em fase fluida e espécies iônicas “B” na fase adsorvente, sendo governada por constantes de taxa de reação para a troca iônica e regeneração (Thomas, 1944; Tien, 2019).

O modelo é uma representação do processo de adsorção de solutos em uma coluna de leito fixo, fundamentado na cinética de Langmuir para a adsorção-dessorção e não considera a dispersão axial resultante do processo. Além disso, a taxa de adsorção é governada por uma cinética de reação reversível de segunda ordem. O modelo também assume um fator de separação constante e é aplicável tanto a isothermas favoráveis quanto desfavoráveis (Thomas, 1944).

A Equação 8 representa o modelo de Thomas e a Equação 9 a linearização do mesmo, onde C_0 é a concentração inicial de adsorbato (mg/L), q_s capacidade máxima de adsorção (mg/g), t tempo de fluxo (min), Q vazão (L/min), W é a massa do adsorvente (g) e k_{th} a constante de velocidade de Thomas (L/min·mg).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{th}q_sW}{Q} - k_{th}C_0t\right)} \quad (8)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = \frac{k_{th}q_sW}{Q} - k_{th}C_0t \quad (9)$$

2.4.2.2 Modelo de Yoon-Nelson

O estudo conduzido por Yoon e Nelson em 1984 teve como objetivo a aplicação dos princípios da cinética de adsorção de gases para desenvolver um novo modelo teórico relacionado à adsorção e ruptura de vapores ou gases contaminantes em adsorventes sólidos, especificamente o carvão ativado (Yoon; Nelson, 1984).

O modelo de Yoon-Nelson se fundamenta no conceito de que a taxa, pela qual a probabilidade de adsorção de cada molécula de adsorbato diminui com o tempo, é proporcional tanto à probabilidade inicial de adsorção quanto à probabilidade de avanço do adsorbato no interior do adsorvente. Além disso, o modelo se destaca em relação às formulações mais complexas de balanço de massa ao longo do leito de adsorção, pois sua equação elimina a necessidade de informações detalhadas sobre as características do contaminante, o tipo de adsorvente ou as propriedades físicas do leito como vazão, altura e porosidade (Yoon; Nelson, 1984; Amador *et al.*, 2022).

A Equação 10 representa o modelo de Yoon-Nelson e a Equação 11 a linearização do mesmo. Assim, τ é o tempo necessário para atingir 50% de ruptura (min), t é o tempo de fluxo (min) e K_{yn} a constante cinética de Yoon-Nelson (1/min).

$$\frac{C}{C_0 - C} = \exp(k_{yn}t - \tau k_{yn}) \quad (10)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = K_{yn}t - \tau k_{yn} \quad (11)$$

Somado a isso, a Equação 10 também pode ser reescrita conforme apresentado na Equação 12.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp[K_{yn}(t - \tau)]}{1 + \exp[K_{yn}(t - \tau)]} \quad (12)$$

2.4.2.3 Modelo de Adams-Bohart

Este modelo foi desenvolvido com o objetivo de caracterizar a cinética de adsorção do gás cloro em colunas de leito fixo de carvão ativado. No âmbito deste modelo, assume-se que a taxa de adsorção está diretamente relacionada à capacidade remanescente do adsorvente e às concentrações das espécies adsorvidas. Além disso, reconhece-se que o equilíbrio de adsorção não ocorre instantaneamente e que não há dispersão axial no leito de adsorção (Bohart; Adams, 1920).

Adicionalmente, o modelo sugere que o adsorbato é adsorvido de forma irreversível, com uma taxa de remoção local que é proporcional tanto à capacidade residual do adsorvente quanto à concentração do adsorbato na fase gasosa. Isso implica que a taxa de adsorção flutua de acordo com a disponibilidade de sítios de adsorção no adsorvente e a concentração do adsorbato na fase gasosa (Bohart; Adams, 1920; Chu, 2020).

A Equação 13 representa o modelo de Adams-Bohart e a Equação 14 a linearização do modelo, onde C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mg/L), N_0 é a máxima capacidade volumétrica de adsorção (mg/L), v é a velocidade intersticial (L/min·cm²), t é o tempo de fluxo (min), H a altura do leito (cm) e k_{ba} a constante de Adams-Bohart (L/min·mg).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{ba} \times C_0 \times t)}{\exp\left(\frac{k_{ba} \times N_0 \times H}{v}\right) - 1 + \exp(k_{ba} \times C_0 \times t)} \quad (13)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = \frac{k_{ba} N_0 H}{v} - k_{ba} C_0 t \quad (14)$$

A velocidade intersticial (L/min·cm²) pode ser calculada por meio da Equação 15, onde Q é a vazão volumétrica (L/min) e A é a área da seção transversal da coluna (cm²).

$$v = \frac{Q}{A} \quad (15)$$

2.4.2.4 Modelo de Yan

O modelo concebido por Yan, conhecido como o "dose-resposta", surgiu com a finalidade de reduzir a imprecisão associada ao ajuste matemático do modelo de Thomas. Esse aprimoramento foi particularmente focado em situações que envolvem períodos de operação extremamente longos ou curtos. O modelo considera a ausência de dispersão axial, resistências de difusão interna e externa extremamente reduzidas, cinética de reação reversível de segunda ordem (pseudo-segunda ordem) e isoterma de Langmuir (Yan; Viraraghavan; Chen, 2001).

A Equação 16 representa o modelo e pode ser linearizada conforme a Equação 17. Desse modo, C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mg/L), W é a massa de adsorvente no leito (g), Q é a vazão de alimentação da coluna (L/min), q_y é a capacidade de adsorção (mg/g), t é o tempo de fluxo (min) e a_Y é a constante do modelo de Yan.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 * Q * t}{q_y * W} \right)^{a_Y}} \quad (16)$$

$$\ln \left(\frac{C}{C_0 - C} \right) = a_Y \ln(C_0 Q t) - a_Y \ln(q_y W) \quad (17)$$

O Quadro 4 apresenta um resumo dos modelos analíticos, com suas respectivas equações, parâmetros e hipóteses.

Quadro 4 - Resumo dos modelos analíticos de curva de ruptura

MODELOS	EQUAÇÕES	PARÂMETROS	HIPÓTESES	REFERÊNCIAS
THOMAS	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{th}q_s W}{Q} - k_{th}C_0 t\right)}$	C_0 - Concentração inicial de adsorbato (mg/L); q_s - Capacidade máxima de adsorção (mg/g); t - Tempo de fluxo (min); Q - Vazão (L/min); W - Massa do adsorvente (g); k_{th} - Constante de velocidade de Thomas (L/min·mg).	- Baseia-se na cinética de Langmuir para a adsorção-dessorção; - Não considera a dispersão axial resultante da adsorção; - A taxa de adsorção é governada por uma cinética de reação reversível de segunda ordem. - O modelo assume um fator de separação constante e é aplicável tanto a isotermas favoráveis quanto desfavoráveis.	Thomas (1944)
YOON-NELSON	$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp[K_{yn}(t - \tau)]}{1 + \exp[K_{yn}(t - \tau)]}$	τ - Tempo necessário para atingir 50% de ruptura (min); t - Tempo de fluxo (min); k_{yn} - Constante cinética de Yoon-Nelson (1/min).	- Considera que a probabilidade de adsorção de cada molécula de adsorbato diminui com o tempo é diretamente proporcional tanto à probabilidade inicial de adsorção quanto à probabilidade de progresso do adsorbato no interior do adsorvente.	Yoon; Nelson (1984)
ADAMS-BOHART	$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(k_{ba} \times C_0 \times t)}{\exp\left(\frac{k_{ba} \times N_0 \times H}{v}\right) - 1 + \exp(k_{ba} \times C_0 \times t)}$	C_0 - Concentração inicial de adsorbato (mg/L); N_0 - Máxima capacidade volumétrica de adsorção (mg/L); v - Velocidade intersticial (L/min·cm ²); t - Tempo de fluxo (min); H - Altura do leito (cm); k_{ba} - Constante de Adams-Bohart que representa a taxa de adsorção (L/min·mg).	- A taxa de adsorção está diretamente relacionada à capacidade remanescente do adsorvente e às concentrações das espécies adsorvidas. - O equilíbrio de adsorção não ocorre instantaneamente e que não há dispersão axial no leito de adsorção. - O adsorbato é adsorvido de forma irreversível, com uma taxa de remoção local que é proporcional tanto à capacidade residual do adsorvente quanto à concentração do adsorbato na fase gasosa.	Bohart; Adams (1920); Raulino <i>et al.</i> (2020)
YAN	$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 * Q * t}{q_s * W}\right)^{\alpha_Y}}$	C_0 - Concentração inicial de adsorbato (mg/L); W - Massa de adsorvente no leito (g); Q - Vazão de alimentação da coluna (L/min); q_s - Capacidade de adsorção (mg/g); t - Tempo de fluxo (min); α_Y - Constante do modelo de Yan.	- Ausência de dispersão axial; - Resistências de difusão interna e externa extremamente reduzidas; - Cinética de reação reversível de segunda ordem (pseudo-segunda ordem); - Isoterma de Langmuir.	Yan; Viraraghavan; Chen (2001)

Fonte: A autora (2024)

2.5 PROBLEMA INVERSO

De modo geral, experimentos são realizados com o propósito de adquirir informações sobre sistemas ou fenômenos. No entanto, frequentemente as medições são afetadas por ruídos ou a variável que se quer determinar não pode ser diretamente medida. Nesse contexto, o problema inverso na modelagem envolve a aplicação de técnicas de otimização, inferência estatística ou métodos computacionais para estimar parâmetros desconhecidos a partir dos dados disponíveis (Fox; Cui; Neumayer, 2020).

Os problemas inversos são caracterizados pela busca das causas a partir das medidas experimentais dos efeitos, e podem ser resolvidos com estimativa de parâmetros ou de estado. A solução desse problema é normalmente instável, ou seja, pequenas oscilações nos dados de entrada causam grandes oscilações na solução. Quando há alguma informação disponível sobre a forma funcional da variável desconhecida, o problema inverso pode ser reduzido à estimativa de certos parâmetros. Em contrapartida, na ausência de qualquer informação prévia sobre a forma funcional da variável desconhecida, o problema inverso é resolvido utilizando técnicas de estimativa de função em um espaço de dimensão infinita (Naveira-Cotta, 2009; Orlande *et al.*, 2011).

A estimação dos parâmetros dos modelos geralmente recorre a técnicas de regressão linear, incluindo o método dos mínimos quadrados (um dos mais utilizados), porém a utilização da função de mínimos quadrados pode ser considerada limitada, uma vez que admite implicitamente que todas as variáveis analisadas pertencem a um mesmo conjunto amostral, ou seja, são medidas de uma mesma variável, obtidas com a mesma precisão em qualquer condição experimental. Nem uma coisa nem outra são necessariamente verdadeiras, sendo importante observar que nem todo instrumento fornece um erro de medida aproximadamente constante em toda a faixa de utilização (Naveira-Cotta, 2009; Piradl; Shadrokh; Yarmohammadi, 2022).

A inferência Bayesiana emerge como uma alternativa promissora ao ajuste por mínimos quadrados, superando suas limitações, relacionando uma análise estatística de uma densidade de probabilidade a posteriori, que representa a probabilidade condicional dos parâmetros dadas as medidas, com a verossimilhança, que é a probabilidade condicional das medidas dados os parâmetros a priori, ou seja, o conhecimento prévio disponível (Naveira-Cotta, 2009).

A distribuição a priori codifica o conhecimento prévio (qualitativo ou quantitativo) sobre a solução buscada de maneira probabilística. Como os problemas inversos são mal-postos (quando pequenas incertezas ou erros nos dados observados podem resultar em grandes

incertezas nos parâmetros estimados) devido à falta de informações, é importante a incorporação de todo o conhecimento prévio disponível. Na abordagem Bayesiana esse conhecimento exerce o papel de regularização em um ambiente estocástico (Franklin, 1970; Ito; Jin, 2014; Ozisik; Orlande, 2021).

A estatística Bayesiana consiste essencialmente em utilizar toda a informação disponível a fim de reduzir a incerteza em problemas de inferência ou de tomada de decisão. À medida que novas informações se tornam disponíveis, elas são combinadas com as informações a priori para formar uma base dos processos estatístico, um mecanismo característico do Teorema de Bayes (Equação 18). No contexto da solução de problemas inversos, essa estatística se baseia nos seguintes princípios: todos os parâmetros dos modelos são modelados com variáveis aleatórias; o grau de informação dessas variáveis aleatórias é codificado em distribuições de probabilidade e a solução do problema inverso é uma distribuição de probabilidade a posteriori (Kaipio; Somersalo, 2008; Orlande *et al.*, 2011; Galagali; Marzouk, 2015).

$$\pi(\mathbf{P}|Y) = \frac{\pi(Y|\mathbf{P}) \pi(\mathbf{P})}{\pi(Y)} \quad (18)$$

De acordo com a Equação 18, os parâmetros a serem medidos são organizados na forma do vetor \mathbf{P}^t (Equação 19) e as medidas experimentais na forma do vetor Y^t (Equação 20),

$$\mathbf{P}^t = [\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_M] \quad (19)$$

$$Y^t = [Y_1, Y_2, \dots, Y_M] \quad (20)$$

onde M é a quantidade de medidas, $\pi(\mathbf{P}|Y)$ é a densidade de probabilidades posterior, $\pi(\mathbf{P})$ é a densidade a priori, $\pi(Y|\mathbf{P})$ a função de verossimilhança, que expressa a densidade de probabilidade das medidas Y dados os parâmetros \mathbf{P} , e $\pi(Y)$ a densidade de probabilidade marginal dos dados experimentais, que desempenha papel de constante de normalização e pode ser desconhecida. Como o cálculo de $\pi(Y)$ é difícil e, na prática, muitas vezes desnecessários, o teorema pode ser comumente descrito conforme a Equação 21 (Ozisik; Orlande, 2021).

$$\pi(\mathbf{P}|Y) \propto \pi(Y|\mathbf{P})\pi(\mathbf{P}) \quad (21)$$

2.5.1 Método Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) e Algoritmo Metropolis-Hastings

A preferência por adotar uma abordagem Bayesiana deriva da capacidade de integrar informações prévias sobre o problema e da eficácia do teorema de Bayes em atualizar o modelo com tais informações, resultando em uma solução mais precisa. Contudo, nem sempre é viável realizar um tratamento analítico da distribuição a posteriori, o que leva à utilização do Método Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC). Esse método emprega um processo de amostragem para gerar uma sequência de distribuições a posteriori que converge para uma posição de equilíbrio, satisfazendo assim o problema inverso. Além disso, para que sua posição de equilíbrio seja única o método exige que a cadeia seja homogênea, ou seja, as probabilidades de transição entre estados sejam invariantes; irredutível, permitindo que cada estado seja alcançado a partir de qualquer outro em um número finito de iterações; e aperiódica, sem a presença de estados absorventes (Orlande *et al.*, 2011; Gelman *et al.*, 2014).

A ideia central consiste em: dada uma distribuição-alvo complexa $p(x)$ constrói-se uma cadeia de Markov aperiódica e irredutível no espaço de estados, de modo que sua distribuição estacionária seja $p(x)$. Executando a cadeia por um tempo suficientemente longo, os valores simulados podem ser considerados como amostras dependentes da distribuição-alvo $p(x)$, que podem ser usadas para calcular estatísticas resumidas (Ito; Jin, 2014).

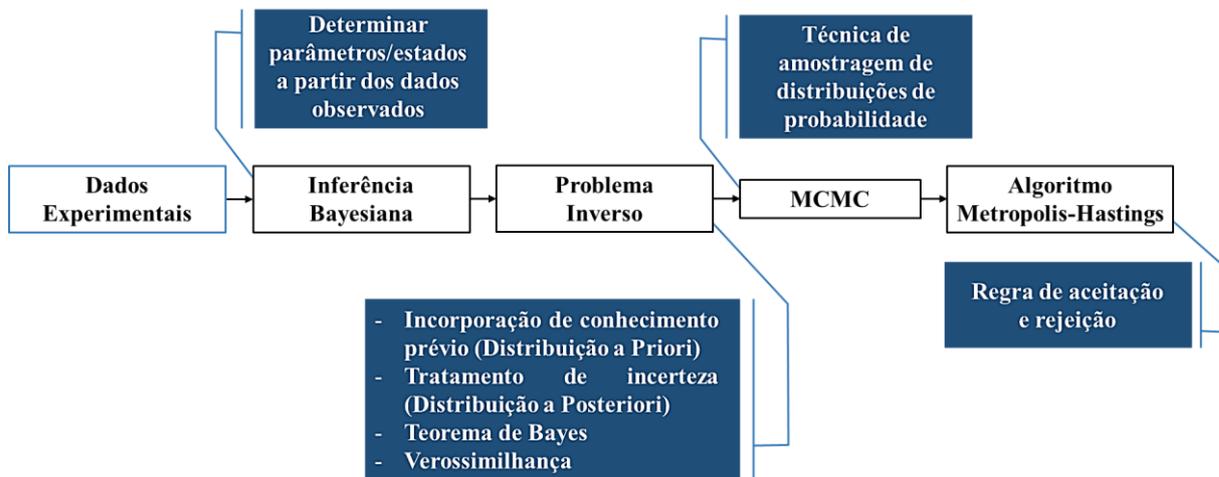
Um dos algoritmos mais empregados na implementação do MCMC é o de Metropolis-Hastings. Publicado pela primeira vez por Metropolis *et al.* em 1953 e posteriormente generalizado por Hastings em 1970, o algoritmo foi desenvolvido para gerar cadeias de Markov reversíveis (Ozisik; Orlande, 2021).

O método abrange uma variedade de técnicas de simulação de cadeias de Markov que são úteis para a amostragem de distribuições a posteriori Bayesianas, sendo eficaz quando trata-se de distribuições de probabilidade complexas e intratáveis diretamente. Esse método de simulação estocástica, no qual o processo de amostragem de dados ou eventos é influenciado pela aleatoriedade, possibilita a amostragem aleatória de qualquer distribuição de probabilidades (Gilks *et al.*, 1998; Gelman *et al.*, 2014).

Em geral, o algoritmo de Metropolis é uma adaptação de um processo estocástico com uma regra de aceitação/rejeição projetada para convergir para uma distribuição alvo especificada. No entanto, o algoritmo de Metropolis-Hastings é uma técnica mais flexível permitindo que as regras de salto não sejam mais simétricas e introduzindo uma correção para a assimetria na regra de transição por meio de uma razão de aceitação. Quando as regras de salto não são simétricas, isso implica que a probabilidade de aceitar uma nova proposta não

precisa ser igual à probabilidade de retornar ao estado anterior. Essa flexibilidade pode ser explorada para melhorar a eficiência do processo de amostragem (Gelman *et al.*, 2014). A Figura 21 apresenta um fluxograma das principais etapas referente ao processo de estimativa de parâmetros.

Figura 21 - Fluxograma das etapas de estimativa de parâmetros



Fonte: A autora (2024)

2.5.2 Seleção de Modelos: Métricas Estatísticas

Durante o processo de regressão linear dos dados experimentais, podem surgir alguns erros, especialmente devido à linearização de equações que originalmente não são lineares, uma vez que, as suposições implícitas dos modelos de isotermas não lineares indicam que as variáveis dependentes como q_e não depende linearmente da variável independente, por exemplo C_e . No entanto, tanto a regressão linear como o uso do coeficiente de determinação - R^2 (Equação 22) continuam sendo o método mais utilizado para determinação do ajuste das isotermas em experimentos (Shikuku; Kowenje; Kengara, 2018).

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (22)$$

A aplicação do coeficiente de determinação (R^2) nem sempre é apropriada para avaliar o ajuste e a comparação de modelos, uma vez que esse coeficiente pode ser sensível a pontos de dados extremos, prejudicando a avaliação da qualidade do ajuste. Esse fato se agrava quando os pontos de dados são submetidos a linearização e também é afetado de maneira proporcional

pelo intervalo da variável independente (faixa de estudo), ou seja, o R^2 tende a aumentar com o aumento do intervalo da variável independente e a diminuir com a sua redução. Além disso, o coeficiente tende a ser maior quando o modelo possui mais parâmetros (menor grau de liberdade) (França, 2020; Lima, 2020).

Portanto, o emprego isolado do R^2 , para comparar ajustes entre modelos de isotermas contendo dois, três ou até quatro parâmetros, por exemplo, gera incorreções, sugerindo que modelos com maior número de parâmetros representam melhor os dados, o que nem sempre é verdade. Assim, alguns autores sugerem outros indicadores além do R^2 para comparação de modelos com diferentes números de parâmetros, como o $R^2_{Ajustado}$ (Equação 23) e o Critério de Informação Bayesiana (BIC) (Equação 24) que levam em consideração o número de parâmetros do modelo aplicado (N_p) penalizando a complexidade excessiva (França, 2020).

$$R^2_{Ajustado} = 1 - \left(\frac{n - 1}{N_{obs} - (N_p + 1)} \right) \frac{SSE}{SST} \quad (23)$$

$$BIC = -2 \ln[p(Y_{meas}|\mathbf{P})] + N_p \ln(N_{obs}) \quad (24)$$

Nas equações dos coeficientes de determinação (23-24), SSE representa a soma dos quadrados dos resíduos (pontos da curva de regressão), SST a soma de quadrados total, Y os dados observados de $i=1$ até o número de observações da amostra (N_{obs}), \hat{Y} os dados estimados, \bar{Y} a média dos dados observado e N_p o número de parâmetros a ser estimado pelo modelo.

Na Equação 24 do critério de informação bayesiana $p(Y_{meas}|\mathbf{P})$ representa a verossimilhança, Y_{meas} média dos dados observados, N_p o número de parâmetros e N_{obs} o número de observações da amostra.

O Critério de Informação Bayesiana (BIC) é um método estatístico e está relacionado ao logaritmo da verossimilhança de um modelo linear. Levando em consideração o número de parâmetros do modelo, desse modo, mais parâmetros induzem uma penalização natural da complexidade, isso ajuda a proteger contra *overfitting*, ou seja, quando um modelo se ajusta bem aos dados de treinamento, mas não generaliza bem para novos dados, capturando ruídos ou variações aleatórias nos dados de treinamento, em vez de identificar padrões reais. Assim a penalização do BIC por complexidade do modelo ajuda a evitar que um modelo se torne excessivamente complexo (McElreath, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, descreveu-se o processo de produção, caracterização e aplicação do material adsorvente. Inicialmente, detalhou-se o procedimento de síntese, abordando os métodos e condições experimentais empregados. Em seguida, foram descritos os métodos de caracterização utilizados para analisar as propriedades do material, incluindo Difração de Raios X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Termogravimetria (TG), Termogravimetria Diferencial (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Essas técnicas forneceram informações importantes sobre a composição mineralógica, química, morfológica e o comportamento térmico dos materiais analisados.

A aplicação do material produzido na adsorção de íons cobre em diferentes temperaturas (25 °C, 35 °C e 55 °C) foi abordada, com foco nos experimentos realizados para avaliar a eficácia do material na remoção desses íons. Foram discutidos os métodos de estimativa dos parâmetros dos modelos de isothermas de adsorção, que permitiram a compreensão da capacidade de adsorção e a interação adsorvato/adsorvente. Além disso, trabalhou-se na recuperação de curvas de equilíbrio, por meio de técnicas Bayesianas, nas temperaturas onde os dados experimentais obtiveram elevada incerteza (45 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C e 95 °C).

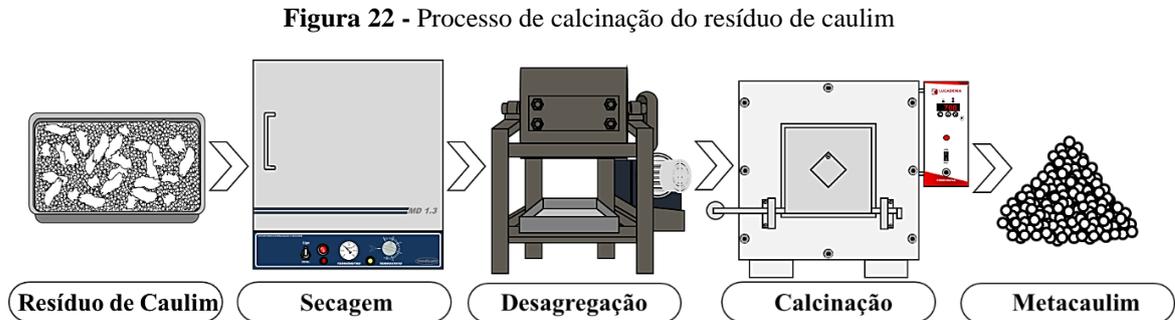
Adicionalmente, com o intuito de desenvolver um código computacional para estimativa de parâmetros de modelos analíticos de curva de ruptura, visando caracterizar o comportamento de adsorventes em sistema de adsorção de gases em leito fixo, utilizou-se dados experimentais provenientes da literatura para o ajuste e, posterior validação dos modelos. Essa abordagem teve como objetivo a futura aplicação da zeólita produzida no presente trabalho em uma maior escala de adsorção de líquidos e gases.

3.1 PRODUÇÃO DO MATERIAL ZEOLÍTICO

O material de partida utilizado para o processo de produção das zeólitas, oriundo de rejeitos do processo de beneficiamento do caulim, foi fornecido por uma empresa localizada no estado do Pará.

O método de síntese do produto zeolítico seguiu as condições estabelecidas no trabalho de Rodrigues (2019). Desse modo, para sintetizar as zeólitas, o resíduo de caulim foi submetido a uma etapa de secagem em estufa a aproximadamente 100 °C por 24 horas para eliminar a umidade. Em seguida, passou por um processo de desagregação em moinho de bolas durante

30 minutos para reduzir a granulometria e aumentar a área de superfície. Posteriormente, o resíduo foi calcinado em um forno mufla a 700 °C durante 2 horas, a fim de obter um material com estrutura predominantemente amorfa (metacaulinita). A Figura 22 apresenta um fluxograma ilustrando o processo de calcinação.

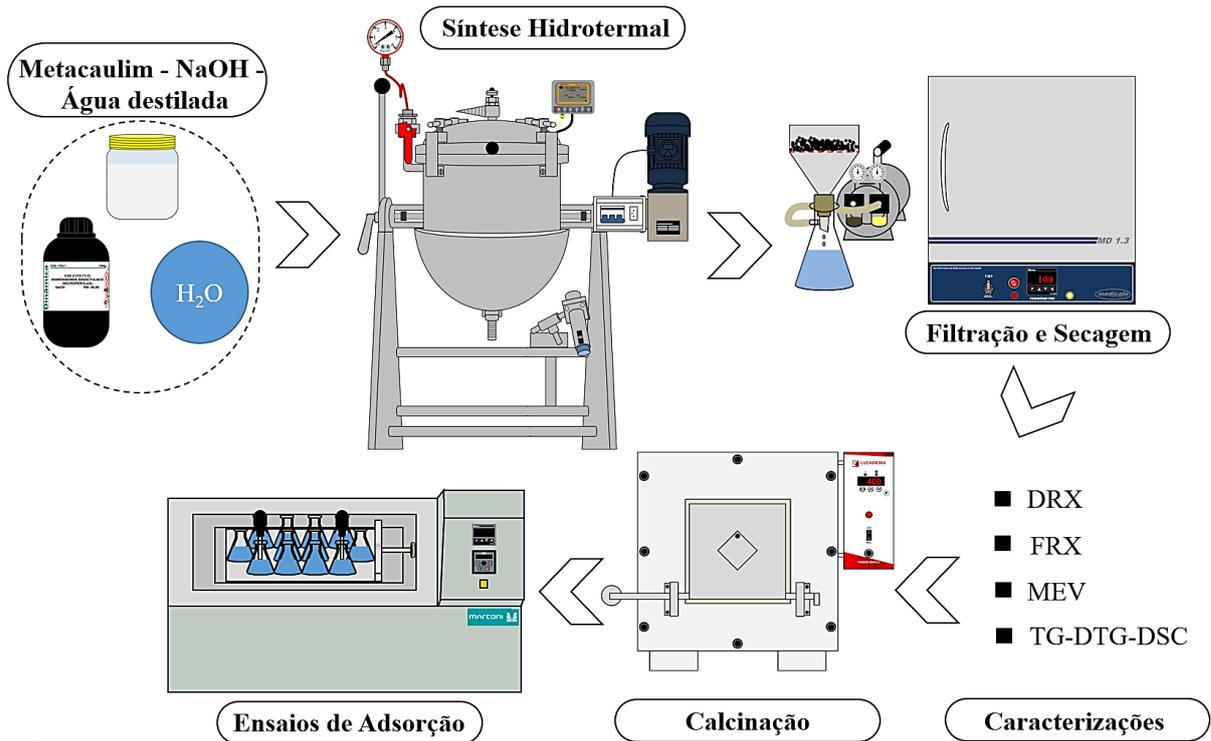


De forma complementar, para realização da síntese hidrotermal em escala semi piloto com o calor da reação, foi utilizado um reator de aço inoxidável com capacidade de 18 litros (18000 cm³) e taxa de rotação de 25 RPM. O reator foi devidamente isolado com uma manta de lã de vidro com a finalidade de minimizar a transferência de calor com o ambiente externo. A pressão interna do equipamento foi monitorada por meio de um manômetro acoplado ao sistema, enquanto a temperatura da reação foi medida com auxílio de um termopar.

Com o intuito de estabelecer uma relação molar Al/Na igual a 0,57 no reator conforme indicado por Rodrigues (2019), o procedimento adotado consistiu na adição de 3,215 kg de metacaulim e 3 kg de hidróxido de sódio (NaOH) na forma de microperolas, com uma pureza de 98% fornecendo uma concentração de aproximadamente 7 Molar. Em seguida, o reator foi fechado e iniciou-se uma rotação por cerca de 1 minuto para homogeneizar os componentes.

Logo após, 11 litros de água destilada foram introduzidos no reator para iniciar a reação, induzida pelo calor gerado pela própria reação, seguindo o procedimento descrito por Coelho (2016). A Figura 23 apresenta um fluxograma com as principais etapas do processo de trabalho.

Figura 23 - Síntese do material zeolítico



A síntese foi conduzida ao longo de 2 horas, e durante esse período, a pressão registrada no manômetro atingiu 0,5 kgf/cm². Em aproximadamente 5 minutos a síntese obteve uma temperatura reacional de 100 °C, um valor considerado ideal para a formação de zeólitas. Após 12 minutos de síntese, a temperatura alcançou 106 °C, e, ao completar 30 minutos, a temperatura se estabilizou em torno de 103,14 °C, permanecendo próxima a 100 °C por aproximadamente 45 minutos, corroborando as orientações do trabalho de Rodrigues (2019). Ademais, com 1 hora e meia de síntese, a temperatura diminuiu para cerca de 90,4 °C, devido à troca de calor com o meio. Ao final das 2 horas de síntese, a temperatura atingiu 86 °C.

Com a etapa de síntese finalizada, o material retido no reator passou por um processo de filtração a vácuo com o objetivo de separar a solução de hidróxido de sódio (NaOH) excedente, do material zeolítico. Após isso, a solução foi armazenada em um recipiente específico para ser reutilizada nas próximas sínteses de outros trabalhos, enquanto o material adsorvente foi submetido a um processo de neutralização do pH e secagem a 100 °C durante 24 horas para posteriores caracterizações. Para aplicação em processo de adsorção em banho termostático, as zeólitas foram submetidas a um processo de calcinação em um forno tipo mufla a 400 °C durante 2 horas para remoção de umidade e liberação dos sítios zeolíticos.

3.1.1 Método de Caracterização dos Materiais

A caracterização dos materiais desempenha um papel fundamental na compreensão de suas propriedades. Nesse estudo, empregou-se técnicas de Difração de Raios X (DRX) para determinar a composição mineralógica por meio das estruturas cristalinas, Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) para análise da composição química possibilitando a identificação elementar das amostras e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para visualização e identificação das microestruturas características das amostras de resíduo de caulim, metacaulim e produtos zeolíticos.

Para investigação das propriedades térmicas dos materiais, recorreu-se à Análise Termogravimétrica (TG), Termogravimétrica Diferencial (DTG) e Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC) no resíduo de caulim e nos produtos zeolíticos para verificar transformações térmicas associadas a processos como perda de água, decomposição e transições de fase.

3.1.1.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Para avaliar a composição mineralógica do material de partida (resíduo de caulim) e metacaulim empregou-se a técnica de Difração de Raios X (DRX) que foi conduzida no Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA/Marabá). A técnica foi realizada por meio do equipamento modelo Miniflex 600, fabricado pela Rigaku Corporation, equipado com uma Goniômetro (Theta/Theta) e um tubo de raios-x cerâmico de ânodo de Cu ($K\alpha_1=1,54060\text{Å}$). A faixa angular de varredura abrangida foi de 5° a 80° (2θ), com um incremento de $0,02^\circ$ (2θ) por passo, e um tempo de aquisição de 1 segundo por passo. Além disso, uma fenda divergente de 1° e uma máscara de 10 mm foram utilizadas no processo.

A análise difratométrica do material adsorvente foi realizada no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da UFPA, com a utilização do difratômetro de Raios X de modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e tubo de raios X cerâmico de ânodo de Cu ($K\alpha_1=1,540598\text{Å}$), além da utilização de filtro $K\beta$ de Ni. Utilizou-se uma faixa angular de varredura de 5° a 70° (2θ), tamanho do passo de $0,02^\circ$ 2θ , tempo/passo de 5s, fenda divergente de $1/2^\circ$ e anti espalhamento de 1° , máscara de 10 mm e movimento da amostra Spinning com 1 rotação/s. Para determinar quantitativamente as fases presentes nos produtos sintetizados,

aplicou-se a metodologia de refinamento pelo método de Rietveld, possibilitando a quantificação das fases cristalinas presentes no material e os parâmetros da célula unitária de cada fase cristalina.

Por fim, os dados obtidos foram tratados por meio do software *X Pert High Score* da PANalytical e processados de acordo com o banco de dados *Powder Diffraction File* (PDF) do *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

3.1.1.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química das amostras foi determinada utilizando a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (UFPA). Para isso, empregou-se um espectrômetro WDS sequencial, modelo *Axios Minerals* da PANalytical, equipado com um tubo de raios X cerâmico, ânodo de ródio (Rh) e potência máxima de 2,4 kW.

Para a preparação das amostras (resíduo de caulim e adsorvente) 1 grama da respectiva amostra foi misturada com 6 gramas de tetraborato de lítio (fundente) e 3 mililitros de brometo de lítio (desmoldante). A mistura resultante foi fundida a 1000 °C para obter a pastilha fundida. Por fim os dados foram adquiridos e tratados utilizando o software SuperQ Manager, versão 5.3, também da PANalytical.

3.1.1.3 Caracterização Morfológica (MEV)

A análise morfológica foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LME) - parte do conjunto de Laboratórios Institucionais do Museu Paraense Emílio Goeldi. Utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo Tescan Mira3, com canhão de elétrons tipo FEG (*field emission gun*).

Nesse sentido, as amostras do presente trabalho foram submetidas a metalização com ouro por meio de uma máquina de revestimento por pulverização catódica (metalizadora) durante 3 minutos. Esse método funciona sob vácuo inferior em comparação com a evaporação térmica, o baixo vácuo é obtido por uma bomba rotativa e, além disso, a espessura do revestimento depende da aplicação da corrente e a duração do revestimento (Ul-Hamid, 2008). As micrografias foram realizadas por meio da emissão de elétrons secundários com uma voltagem de 10 e 15 kV.

3.1.1.4 Análise Termogravimétrica (TG) Termogravimetria Diferencial (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A caracterização térmica foi conduzida no Laboratório de Caracterização de Materiais (MATCAM) da Universidade Federal do Pará por meio das análises termogravimétrica, termogravimétrica diferencial e calorimetria exploratória diferencial, com o objetivo de identificar o comportamento apresentado pelo material durante o processo de aquecimento. As análises foram efetuadas em um equipamento da marca Hitachi, operando na faixa da temperatura ambiente a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio e cadinho de platina como referência.

3.1.2 Aplicação do Material Zeolítico na Adsorção de Íons Cobre

A adsorção foi conduzida utilizando soluções de sulfato de cobre, contendo os íons de cobre, com concentrações de 250 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm, 800 ppm, 1200 ppm, 1600 ppm, 2000 ppm e 2500 ppm, pH ajustado para 5 e em temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C e 95 °C levando em consideração o trabalho de Rodrigues (2019).

Cada solução contendo o adsorbato foi preparada e adicionada a um frasco Erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL de solução, ao qual foram adicionados 0,1 g do material zeolítico em cada frasco. O recipiente foi fechado para evitar a volatilização do adsorbato e levado a uma mesa agitadora a 150 RPM por um período de 2 horas.

Após o processo de adsorção, as alíquotas de cada Erlenmeyer foram filtradas e armazenadas para medição da absorvância em um espectrofotômetro UV-Vis (comprimento de onda de 800 nm) da Shimadzu Corporation, com o objetivo de determinar a quantidade de íons cobre adsorvida pelo material zeolítico.

3.1.2.1 Estimativa de Parâmetros dos Modelos de Isotermas

Com os dados experimentais provenientes do ensaio de adsorção em batelada de íons cobre a partir do adsorvente produzido no presente trabalho, gerou-se curvas de isotermas que apresentam a capacidade de adsorção (q) do material zeolítico em relação à concentração de equilíbrio (C_e) para a compreensão da dinâmica a partir do estudo da interface adsorvente/adsorbato (temperaturas de 25 °C, 35 °C e 55 °C). Posteriormente, utilizou-se modelos de isotermas para descrever esses mecanismos, uma vez que possibilita uma

interpretação sobre a dinâmica do processo a partir dos dados experimentais. Desse modo, estimou-se os parâmetros dos modelos de isotermas (Quadro 3) que não podem ser obtidos experimentalmente. A Tabela 3 exibe os modelos de isotermas com os parâmetros a serem estimados. Os parâmetros foram inferidos por inferência Bayesiana utilizando o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) com o algoritmo Metropolis-Hastings. Além disso, o método foi implementado por meio do software MATLAB.

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos de isotermas a serem estimados

Modelos	Parâmetros
Langmuir	$\mathbf{P}^T = [k_L \ Q_{max}]$
Freundlich	$\mathbf{P}^T = [k_F \ n]$
Sips	$\mathbf{P}^T = [k_s \ \gamma \ Q_{max}]$
Redlich-Peterson	$\mathbf{P}^T = [K_R \ a_R \ \beta]$

Método Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) e Algoritmo Metropolis-Hastings

Na estimativa de parâmetros pelo método MCMC com o algoritmo Metropolis-Hastings, utilizou-se uma distribuição de probabilidade a priori uniforme tendo como limite inferior zero (fisicamente todos os parâmetros devem ser positivos), enquanto o limite máximo foi escolhido um valor que se considera elevado (10 vezes o valor da literatura), como descrito na Equação 25. Essa escolha se justifica por não se ter conhecimento a priori de tais parâmetros, portanto escolhe-se a distribuição de probabilidade a priori uniforme por esta ser equiprovável.

$$Prior = Uniform(0, 10\mathbf{P}^{ref}) \quad (25)$$

Em relação a verossimilhança admite-se que os dados experimentais satisfaçam uma distribuição de probabilidade gaussiana e que as informações experimentais não são correlacionadas (Equação 26):

$$p(Y_{meas}|\mathbf{P}) = \frac{1}{(2\pi\sigma_T^2)^{\frac{-n}{2}}} \exp\left(-\frac{(Y_{meas} - F(\mathbf{P}))^T (Y_{meas} - F(\mathbf{P}))}{2\sigma_T^2}\right) \quad (26)$$

sendo: σ_T^2 a variância da incerteza da medida; F é a solução do modelo direto calculado com os parâmetros a serem estimados; Y_{meas} o valor medido e \mathbf{P} o valor dos parâmetros de interesse.

O algoritmo de aceitação/rejeição de amostras utilizado foi o de Metropolis-Hastings. Desse modo, o número de estados (n) é definido e, então, inicia-se o contador de interações $i = 0$ e define-se um valor inicial $\mathbf{P}^{(0)}$. Um valor candidato \mathbf{P}^* é gerado a partir da distribuição $\mathbf{P}(\mathbf{P}^*|\mathbf{P}^{(i)})$, conforme a Equação 27, sendo w o passo de procura (Orlande *et al.*, 2011; Gelman *et al.*, 2014; Tavares *et al.*, 2022; Cardoso *et al.*, 2023).

$$\mathbf{P}^* \sim N(\mathbf{P}^{(i)}, w\mathbf{P}^{(i)}) \quad (27)$$

Posteriormente, calcula-se a probabilidade de aceitação $\alpha(\mathbf{P}^{(i)}|\mathbf{P}^*)$ do valor candidato, conforme a Equação 28. Uma amostra aleatória auxiliar é gerada a partir de uma distribuição uniforme $u \sim U(0,1)$, de modo que, se $u \leq \alpha(\mathbf{P}^*|\mathbf{P}^{(i)})$, aceita-se o novo valor e faz-se $\mathbf{P}^{(i+1)} = \mathbf{P}^*$ e, caso contrário faz-se $\mathbf{P}^{(i+1)} = \mathbf{P}^{(i)}$. Por fim, incrementa-se o contador de i para $i + 1$ e volta-se para o terceiro passo, onde é gerado um valor candidato \mathbf{P}^* da distribuição $\mathbf{P}(\mathbf{P}^*|\mathbf{P}^{(i)})$.

$$\alpha(\mathbf{P}^{(i)}|\mathbf{P}^*) = \min \left[1, \frac{\pi(\mathbf{P}^*|Y)p(\mathbf{P}^{(i)}|\mathbf{P}^*)}{\pi(\mathbf{P}^{(i)}|Y)p(\mathbf{P}^*|\mathbf{P}^{(i)})} \right] \quad (28)$$

Para a seleção dos modelos com melhor concordância aos dados experimentais, foram aplicadas métricas de estatística clássica, como o coeficiente de determinação - R^2 (Equação 22) e o coeficiente de determinação ajustado - R^2_{Ajustado} (Equação 23), além do Critério de Informação Bayesiana - BIC (Equação 24). Assim sendo, um bom ajuste é indicado por valores de R^2 próximos de 1, refletindo uma alta capacidade do modelo em representar os dados experimentais, enquanto valores menores de BIC sugerem uma melhor adequação do modelo.

3.1.2.2 Aplicação de Técnicas Bayesianas para Estimativa de Curvas de Equilíbrio

Durante o experimento de adsorção, as isotermas de 25 °C, 35 °C e 55 °C apresentaram leituras estáveis. No entanto, devido a limitações no equipamento utilizado para medir a absorvância, as leituras das isotermas de 45 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C e 95 °C mostraram-se com elevada incerteza, especialmente em baixa concentração (menor que 200 mg/L). Devido a esta dificuldade foram aplicadas técnicas Bayesianas (combinação de informações experimentais e de modelo matemático), com o intuito de inferir as curvas de equilíbrio em cenários que não se tenha dados experimentais.

Na etapa de recuperação das curvas de isotermas foi aplicada técnicas de estimativa de parâmetros empregando o Método Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) com o Algoritmo Metropolis-Hastings e o modelo de Sips. Além disso, baseado na métrica estatística de coeficiente de determinação (R^2 e R^2_{Ajustado}), foi avaliada a capacidade de o modelo prever a dinâmica do perfil de isoterma.

3.2 ESTIMATIVA DE PARÂMETROS DOS MODELOS DE CURVA DE RUPTURA

Com o intuito de entender a dinâmica da adsorção de gases (H_2S e CO_2) em leito fixo, utilizou-se os dados experimentais dos trabalhos de Scheufele *et al.* (2021) que analisaram a eficiência do biochar de babassu como adsorvente para a remoção de sulfeto de hidrogênio (H_2S) do ar em condições de baixa pressão em uma coluna de leito fixo, e Al Mesfer *et al.* (2020), que conduziram um estudo experimental e de simulação utilizando uma coluna de leito fixo para adsorção de dióxido de carbono (CO_2), usando carvão ativado.

Os autores utilizaram o modelo *Linear Driving Force* (LDF), o qual baseia-se em um sistema de equações diferenciais parciais que exige maior complexidade para a resolução das equações e posterior estimativa. Em contrapartida, o presente trabalho utilizou modelos analíticos (Quadro 4), que permite a redução do esforço computacional em comparação aos modelos baseados em equações diferenciais complexas, além de serem vantajosos quando se trabalha com grandes conjuntos de dados, ou quando múltiplas simulações são necessárias. Na Tabela 4 constam as condições operacionais utilizadas no processo de adsorção.

Tabela 4 - Condições operacionais estabelecidas nos trabalhos de Scheufele *et al.* (2021) e Al Mesfer *et al.* (2020)

Concentração inicial (mg/L)	H_2S		CO_2		
		1,327	2,577	18	29
Massa do adsorvente (g)	18,4052	18,3893		230	
Capacidade máxima de adsorção (mg/g)		20,61	7,2616	10,4303	12,1467
Vazão (L/min)		1,8		5	

Fonte: Al Mesfer *et al.* (2020) e Scheufele *et al.* (2021)

Assim como nos modelos de isotermas, os modelos de curva de ruptura também envolvem parâmetros desconhecidos que não podem determinados experimentalmente. Dessa

forma, esses parâmetros foram inferidos por inferência Bayesiana utilizando o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) com o algoritmo Metropolis-Hastings. A Tabela 5 apresenta os modelos de curva de ruptura com os parâmetros a serem estimados.

Tabela 5 - Parâmetros dos modelos analíticos a serem estimados

Modelos	Parâmetros
Thomas	$\mathbf{P}^T = [k_{th} \quad q_s]$
Yoon-Nelson	$\mathbf{P}^T = [k_{yn} \quad \tau]$
Adams-Bohart	$\mathbf{P}^T = [k_{ba} \quad N_0]$
Yan	$\mathbf{P}^T = [a_y \quad q_s]$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No tópico de resultados e discussão foi apresentado os resultados provenientes das técnicas de caracterizações (DRX, FRX, MEV, TG, DTG e DSC), bem como sua comparação com a literatura para validação da eficácia dos métodos utilizados. A seção prosseguiu com a discussão sobre otimização energética da síntese com o calor reacional, seguida pela discussão sobre isotermas de equilíbrio, obtidas a partir dos dados experimentais provenientes da sorção de íons cobre em batelada. A aplicação de técnicas Bayesianas permitiu o ajuste aos modelos de isotermas de adsorção para compreensão da capacidade adsortiva e da interface adsorvato/adsorvente, bem como a inferência de curvas de equilíbrio em cenários que não se teve dados experimentais.

Além disso, com a análise das curvas de ruptura geradas pela adsorção de gases em leito fixo, utilizando dados experimentais da literatura para estimativa dos parâmetros dos modelos analíticos, foi possível compreender a dinâmica do sistema ao longo do tempo, bem como evidenciar a capacidade de ajuste dos modelos empregados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CAULIM E METACAULIM

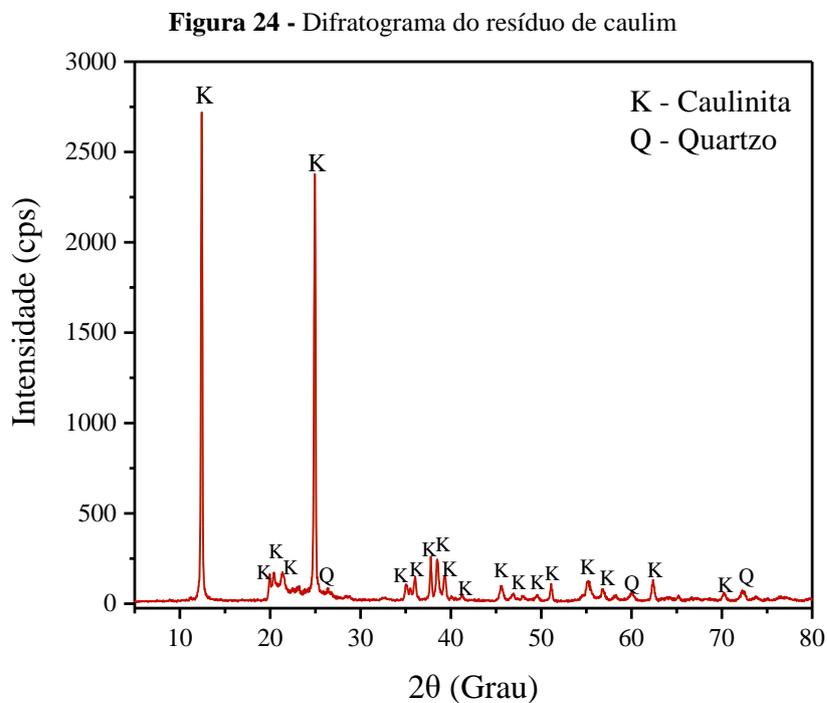
Nesta seção, foi discutida a caracterização mineralógica e química do resíduo de caulim (material de partida), bem como a caracterização morfológica do resíduo caulinítico e metacaulim, a partir da aplicação das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que permitiram a identificação das estruturas, elementos e transformações estruturais, comprovando o potencial uso do resíduo e a eficácia do tratamento térmico empregado visando o aumento da reatividade do mesmo.

Em seguida, foram analisados os dados obtidos por Termogravimetria (TG), Termogravimetria Diferencial (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do resíduo. Essas análises comprovaram a eficácia do tratamento térmico aplicado e permitiram melhor compreensão das transformações de fases.

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Resíduo de Caulim

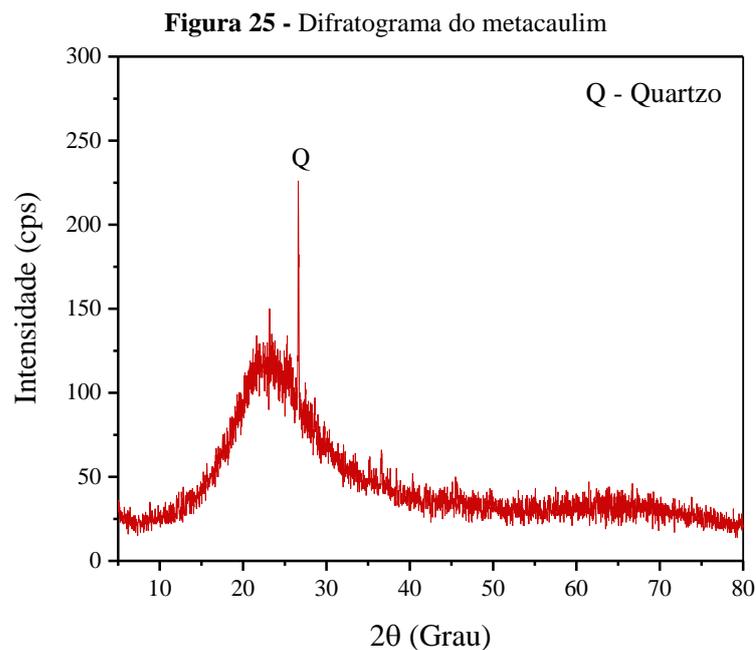
A análise por difração de Raios X do resíduo de caulim evidenciou a presença predominante de caulinita, identificada pela ficha PDF 96-900-9231. Posteriormente, identificou-se a presença de quartzo (PDF 96-900-5021), onde sua presença, embora em menor proporção em comparação com a caulinita, é relevante para compreender a composição do resíduo caulínico (Shi; Ran; Liu, 2022). A Figura 24, apresenta o difratograma do material de partida.



Metacaulim

O metacaulim, obtido a partir da calcinação do caulim, passa por uma transformação estrutural durante o processo de desidroxilação. Esse fato é frequentemente refletido no difratograma por meio de uma elevação no *background*, característico de materiais amorfos. Durante o processo de calcinação, a estrutura cristalina da caulinita presente no resíduo de caulim é modificada para formar a metacaulinita, resultando na perda de grupos de hidroxila (Santos, 1992; Ilić; Mitrović; Miličić, 2010).

Desse modo, a partir do difratograma apresentado na Figura 25, notou-se a eficácia do tratamento térmico aplicado ao resíduo de caulim para desestruturação da estrutura cristalina da caulinita, visando produzir um material predominantemente amorfo (metacaulim) com o propósito de aumentar sua reatividade e viabilizar a síntese zeolítica. No entanto, o quartzo (PDF 01-085-0798) ainda foi detectado, visto que, a temperatura empregada (700 °C) não é suficiente para sua degradação (Araújo, 2017).



4.1.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X do Resíduo Caulínico

A Tabela 6 apresenta a composição química do resíduo de caulim analisada por fluorescência de raios X e sua respectiva comparação com a composição teórica da caulinita.

Tabela 6 - Composição química do resíduo caulínico

Composição										PF	Total
Óxidos	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl		
Concent. (%)	41,8	0,3	36,2	0,47	0,29	0,12	3,8	1,8	0,56	14,7	100
Compos. Teórica (%)	46,54	-	39,50	-	-	-	-	-	-	13,96	

PF – Perda ao Fogo

Com base na análise dos dados da Tabela 6, os principais componentes do resíduo de caulim são os dióxidos de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3), com concentrações de 41,8% e 36,2%, respectivamente, valores estes próximos aos encontrados em caulins típicos da região. No entanto, além da sílica proveniente da caulinita, o teor total de dióxido de silício inclui também uma pequena quantidade de sílica originária do quartzo, que pode ser evidenciado na análise mineralógica por difração de raios X. A predominância desses constituintes (SiO_2 e Al_2O_3) favorece a utilização do resíduo em processos de zeolitização, uma vez que são componentes essenciais para a formação das estruturas zeolíticas (Breck, 1974; Hildebrando, 2012; Sousa *et al.*, 2020; *International Zeolite Association*, 2024).

Ao comparar os valores obtidos durante a análise com o teórico, a concentração dos óxidos de SiO_2 e Al_2O_3 no resíduo é compatível com a composição típica da caulinita, com algumas variações de impurezas (TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , Na_2O , SO_3 e Cl) somando um percentual de 7,34%, sugerindo que, apesar da elevada impureza quando comparado ao caulim de enchimento (1,14%), por exemplo, a amostra ainda é predominantemente composta por caulinita (Murray, 2007; Pinheiro, 2021).

Os teores de óxido de ferro (Fe_2O_3) e de dióxido de titânio (TiO_2) com valores de 0,47% e 0,3% respectivamente, embora em menor proporção, ainda são relevantes para caracterização mineralógica do resíduo. Esses elementos estão associados a minerais como anatásio e hematita, que podem influenciar nas propriedades do caulim, como a sua coloração. Substâncias à base de ferro podem causar problemas durante as reações de sínteses, uma vez que tendem a permanecer insolúveis durante a cristalização, resultando na precipitação de compostos indesejados, como silicatos insolúveis (Carneiro *et al.*, 2003; Hildebrando, 2012).

Embora tenha sido detectado um percentual de 0,47% de óxido de ferro (Fe_2O_3) na análise por fluorescência de raios X, não foi possível identificar fases cristalinas relacionada a esse óxido na difração de raios X, o que pode ser associado a presença de um composto de ferro não cristalino ou à baixa concentração de minerais ferrosos, como a hematita e goethita (Rodrigues, 2019). Além disso, segundo Maia (2011), o Fe_2O_3 pode estar presente como uma substituição isomórfica na estrutura da caulinita o que dificulta sua identificação na análise difratométrica.

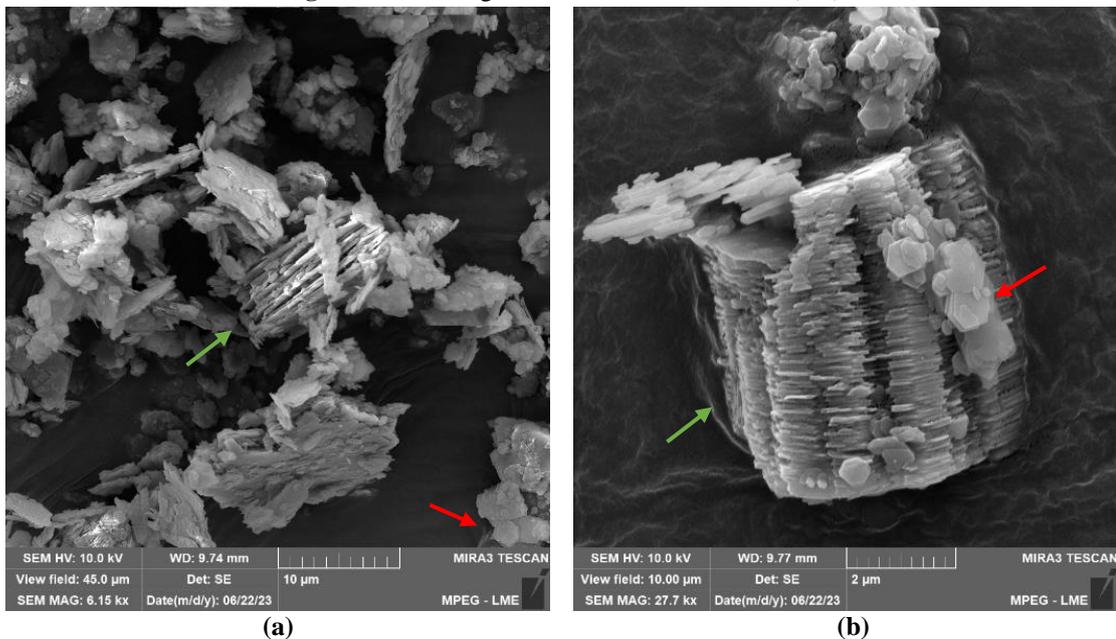
A perda ao fogo (PF) é um parâmetro importante que reflete a quantidade de água e outras substâncias voláteis presente na amostra. O valor encontrado de 14,7% indica a presença de material volátil, o que é esperado em caulins de modo geral, possivelmente associado ao processo de desidroxilação da caulinita o que também pode ser evidenciado na análise térmica do resíduo (García *et al.*, 2024).

4.1.3 Caracterização Morfológica (MEV)

Resíduo de Caulim

Nas Figuras 26 (a-b) são apresentadas as micrografias do material de partida, resíduo de caulim. Notou-se que sua morfologia apresenta uma forma pseudo-hexagonal (indicado em vermelho). Verificou-se que o material é constituído, em grande parte, de partículas aglomeradas, denominadas de empilhamento tipo *booklets* (indicado em verde), que são como pequenos livretos empilhados uns sobre os outros, característicos do mineral caulinita (Moraes, 2014).

Figura 26 - Micrografias do resíduo de caulim (a-b)



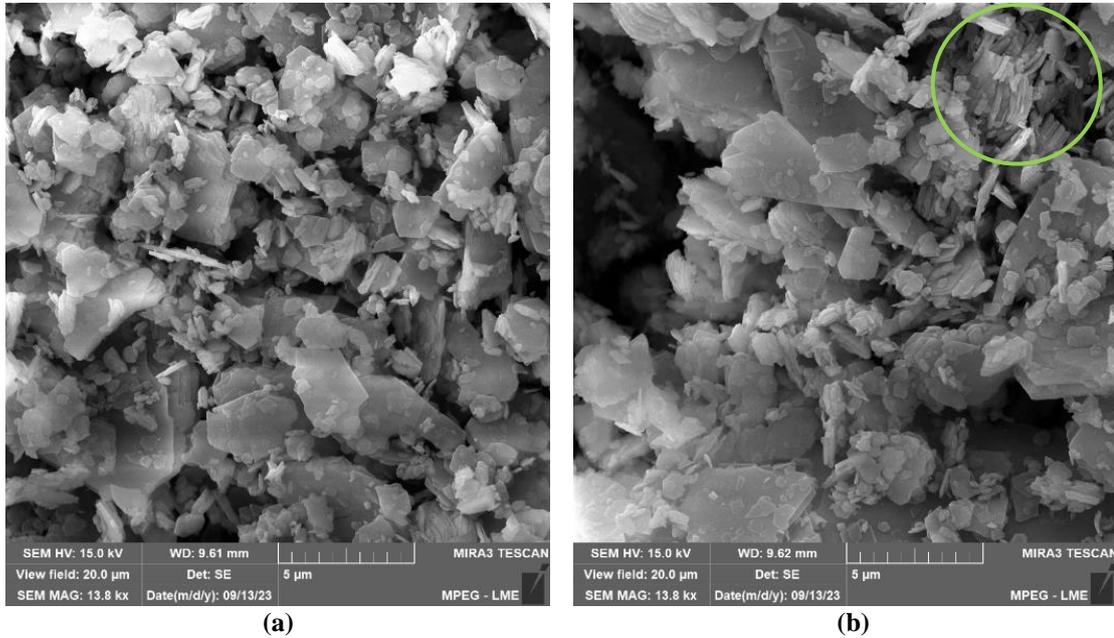
Metacaulim

Em contraste com o resíduo de caulim, o metacaulim apresentou uma notável redução no empilhamento tipo *booklets*. A estrutura em forma de livreto ainda foi encontrada, no entanto em uma condição deteriorada (indicado em verde), visto que as camadas de partículas empilhadas estão menos definidas, com bordas irregulares e menor organização.

Ademais, observou-se regiões amorfas, ou seja, que não possuem estrutura cristalina ordenada. Durante o processo de calcinação, ocorrem distorções nas estruturas dos átomos de silício devido à desidroxilação. Os átomos de alumínio passam de uma geometria octaédrica

para uma geometria tetraédrica, resultando em uma amorfização da estrutura. Assim, o material torna-se altamente reativo, o que é importante para etapa de zeolitização (Breck, 1974; Wypych; Freitas, 2022). As micrografias referentes ao metacaulim são mostradas nas Figuras 27 (a-b).

Figura 27 - Micrografias do metacaulim (a-b)



4.1.4 Análise Termogravimétrica (TG), Termogravimetria Diferencial (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

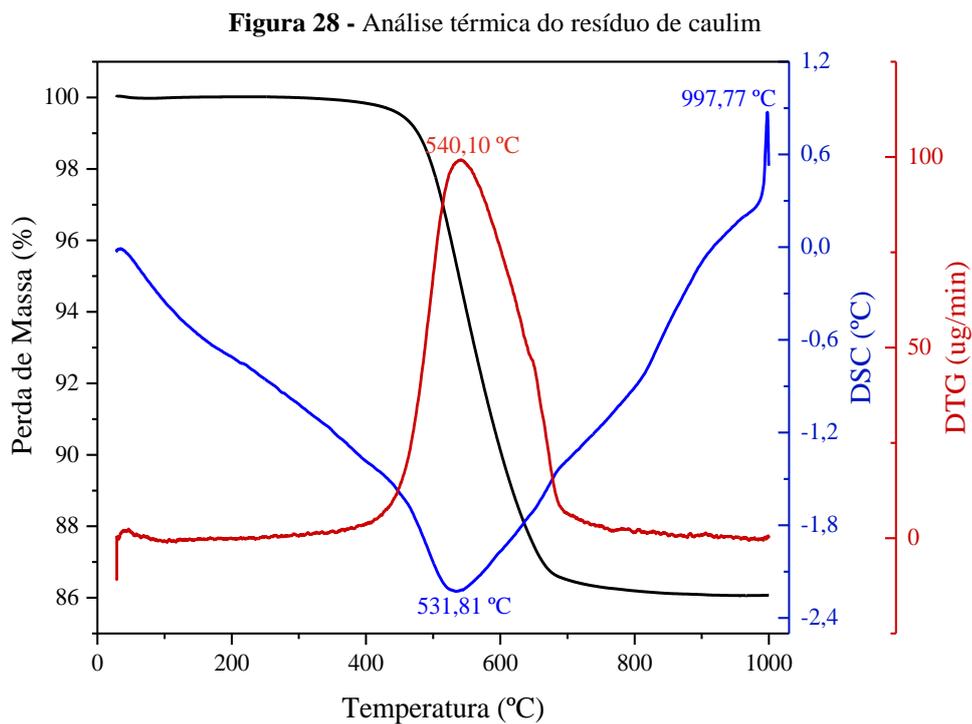
Resíduo de caulim

Na Figura 28 é apresentada a análise térmica do resíduo de caulim. Ao analisar a curva calorimétrica exploratória diferencial (DSC), representada pela linha azul, notou-se um pico endotérmico intenso na faixa de 447 °C e 658 °C, com o máximo em 531 °C. Esse evento também é corroborado pela curva termogravimétrica (TG) (linha preta), na qual constatou-se uma perda de massa de 13,93% com temperatura máxima de perda em torno de 540 °C, conforme evidenciado pela curva termodiferencial (DTG) em vermelho. Esse valor está próximo da perda de massa teórica da caulinita (13,96%) assim como indicado por Santana (2010) e Hildebrando (2012).

O pico endotérmico observado nessa faixa de temperatura (447 °C - 658 °C) corresponde à desidroxilação da caulinita, resultando na transformação da estrutura do resíduo de caulim em metacaulim, causando colapso da estrutura e maior capacidade de reação (Huang, *et al.*, 2019;

Pinheiro, 2021). Sendo assim, é possível afirmar que a temperatura de calcinação de 700 °C do resíduo, por um período de 2 horas, mostrou-se adequada para a produção de metacaulim.

Posteriormente, a 997 °C, observou-se um evento exotérmico na curva de DSC, o qual caracteriza a liberação de calor durante a transformação de fase indicando possivelmente a decomposição da metacaulinita e a cristalização de microconstituintes como a mulita e espinélio, fases ricas em alumínio (Martelli, 2006).

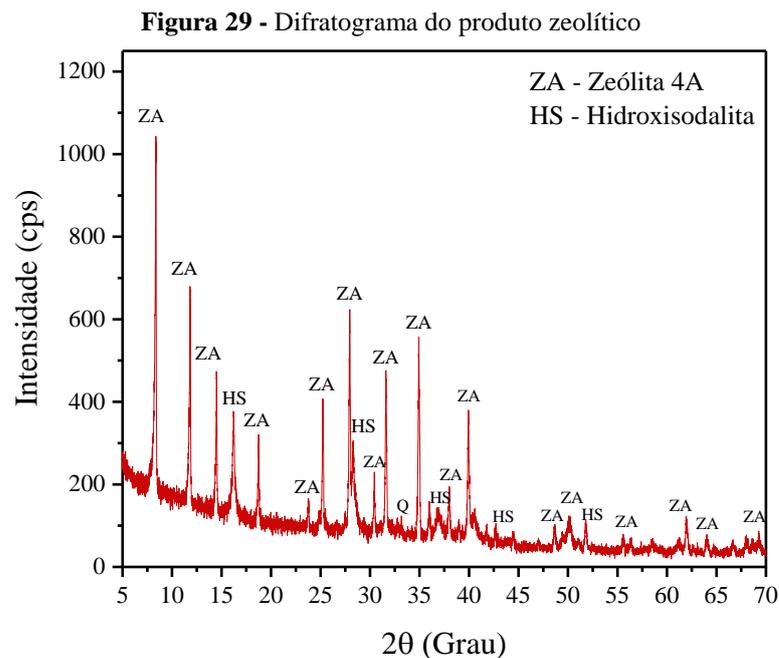


4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO ZEOLÍTICO

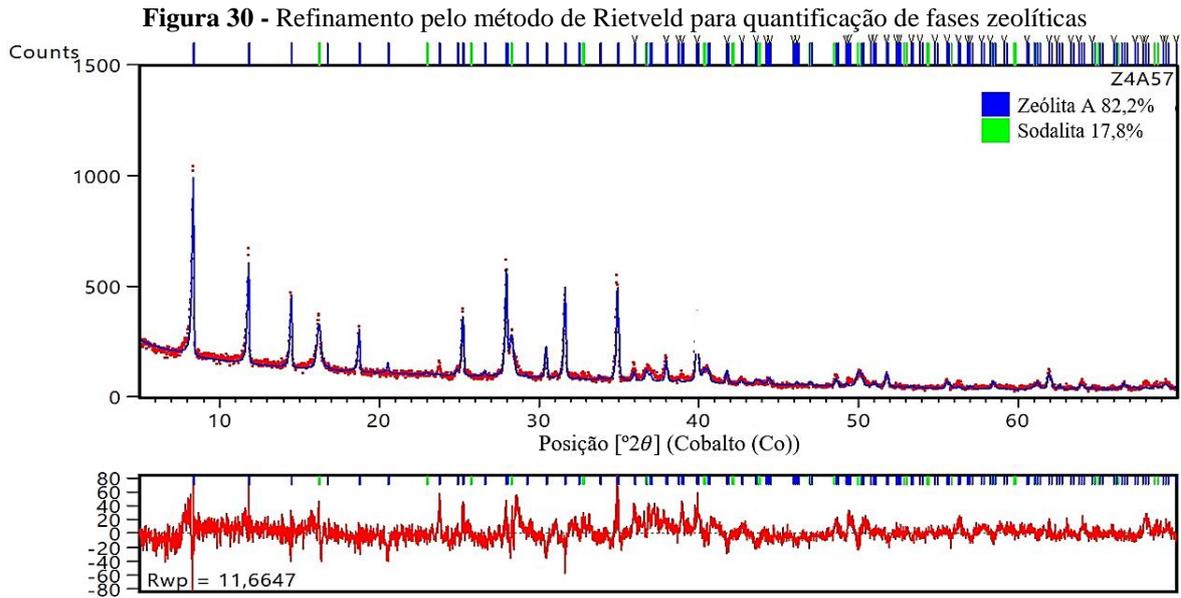
Nesta seção, foi discutido a caracterização mineralógica, química e morfológica do material zeolítico, a partir da aplicação das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que possibilitaram a identificação dos elementos, suas propriedades e transformações, comprovando a eficácia da zeolitização. Posteriormente, foram analisados os dados obtidos pelas análises térmicas (TG-DTG-DSC) que proporcionaram a compreensão dos eventos térmicos associados ao produto zeolítico.

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Ao analisar o difratograma ilustrado na Figura 29, foi possível observar picos distintos e estreitos associados às zeólitas 4A (PDF 01-073-2340) e à hidroxisodalita (PDF 01-081-0704), evidenciando a eficácia do processo de síntese sob condições específicas de calor reacional durante o período de 2 horas e com uma relação molar Al/Na de 0,57. Apesar de a temperatura de 100 °C não ter sido mantida de forma constante ao longo dessas 2 horas, o processo ainda se mostrou eficaz, pois foi possível manter a temperatura próximo desse valor. Esses parâmetros foram fundamentais para a obtenção das zeólitas desejadas no processo de síntese. Além disso, notou-se um pico referente ao quartzo (PDF 01-079-1914), que permaneceu insolúvel durante o processo de cristalização do material, permanecendo na composição final.



A fim de quantificar as fases presentes no produto sintetizado, aplicou-se a metodologia de refinamento pelo método de Rietveld (Figura 30), onde indentificou-se que o produto final continha 82,2% de zeólita 4A, o que evidencia a eficácia do método de síntese utilizado em escala semi piloto. Em paralelo, constatou-se também uma fase secundária, denominada sodalita, com cerca de 17,8%. Esta formação pode estar associada às condições de síntese, como temperatura, tempo de reação e/ou concentração dos reagentes.



Além disso, a zeólita 4A apresentou um comprimento das arestas de suas células unitárias em torno de 24,59 Å, característico da estrutura tipo A, enquanto a sodalita apresentou um valor de 8,98 Å, evidenciando uma estrutura mais compacta e poros menores.

4.2.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 7 apresenta a composição química do produto zeolítico analisado por fluorescência de raios X.

Tabela 7 - Composição química do produto zeolítico

	Composição								PF	Total
Óxidos	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SO ₃	Cl		
Concent. (%)	32,7	0,26	27,4	0,4	0,18	21,9	2,1	1,1	13,9	100

PF – Perda ao Fogo

A partir da análise dos dados da Tabela 7, constatou-se elevadas concentrações de dióxido de silício (SiO₂) com 32,7% e óxido de alumínio (Al₂O₃) com cerca de 27% sugerindo que o material possui uma base para formação de zeólitas, já que esses componentes são essenciais para a formação da rede tridimensional típica das zeólitas (Strohmaier, 2017).

Observou-se a presença de impurezas como TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , SO_3 e Cl , em torno de 4%. O teor de óxido de ferro (0,4%) e dióxido de titânio (0,26%) é semelhante ao encontrado no resíduo caulínítico. Essas impurezas não participam diretamente no processo de síntese, permanecendo na composição final do material (Ugal; Hassan; Inam, 2010).

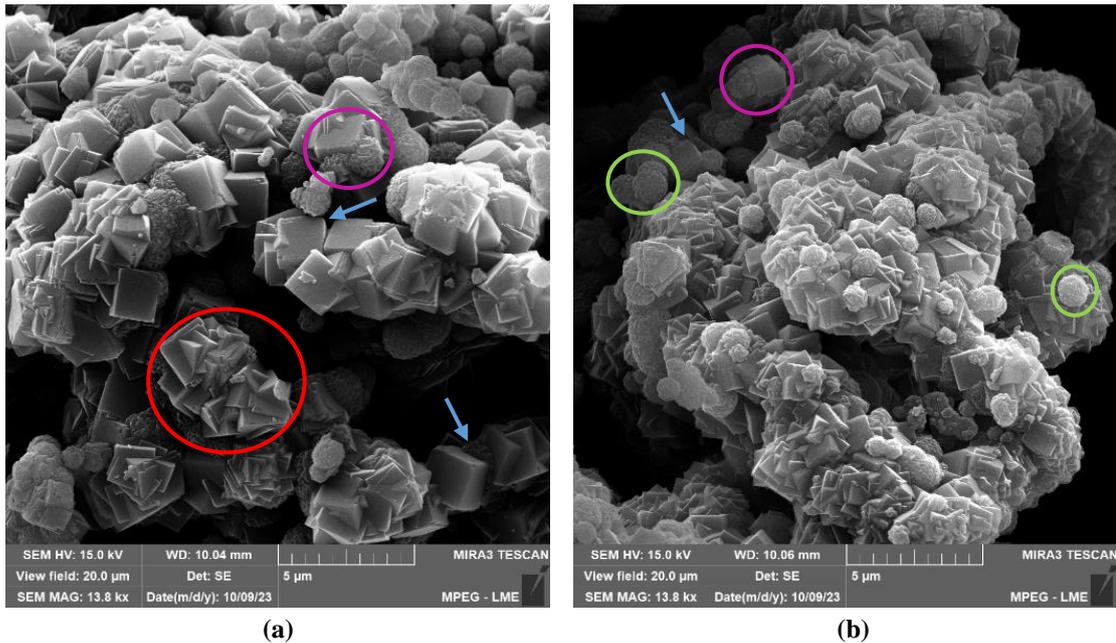
Além disso, o elevado percentual de óxido de sódio (Na_2O) foi evidenciado, podendo ser associado ao agente direcionador de estrutura utilizado na etapa de produção da zeólita. Dessa forma, a presença de Na_2O , SiO_2 e Al_2O_3 , componentes principais da estrutura base da zeólita A, sugerem a formação do material zeolítico. Por fim, o percentual de 13,9% relacionado a perda ao fogo (PF) está associado a reações de volatilização (Coelho, 2016).

4.2.3 Caracterização Morfológica (MEV)

Nas micrografias do material sintetizado (Figura 30 a-b), notou-se que houve a formação de cristais cúbicos (indicado em azul) com faces lisas, característicos da zeólita 4A, corroborando com os resultados obtidos por difração de raios X. De forma adicional, foi possível observar a existência de cristais ainda em fase de intercrescimento (indicado em vermelho), como destacado por Rigo *et al.* (2009).

Ademais, foi observada uma morfologia semelhante ao novelo de lã (indicado em verde), típica da sodalita. A elevada concentração de hidróxido de sódio na solução reacional desempenhou um papel importante na formação da sodalita. Isso se deve à conversão da caulinita, presente no caulim, para uma fase mais reativa (Rios; Williams, Fullen, 2009).

A sodalita por ser considerada uma fase mais reativa em comparação com outras zeólitas, sua formação pode preceder a formação de outras fases zeolíticas mais estáveis como a Zeólita 4A (Payra; Dutta, 2003). Esse fato pode ser observado nas micrografias da Figura 31 (a-b) (indicado em rosa).

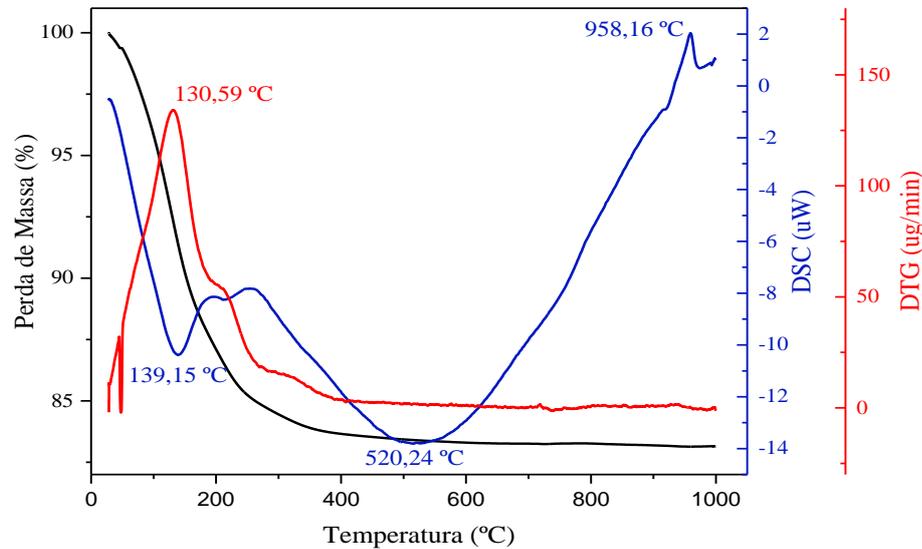
Figura 31 - Micrografias das zeólitas sintetizadas (a-b)

4.2.4 Análise Termogravimétrica (TG), Termogravimetria Diferencial (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A partir da análise termodiferencial do material zeolítico (Figura 32) sintetizado em sistema dinâmico durante 2 horas, notou-se com base na análise da curva calorimétrica exploratória diferencial (indicada em azul) um evento endotérmico em torno de 139 °C indicando, possivelmente, a eliminação de água superficial e adsorvida pelos poros da zeólita (Coelho, 2016). Ademais, destacou-se outro pico endotérmico de maior intensidade em cerca de 520 °C relacionado a amorfização da sua estrutura.

Posteriormente, notou-se um pico exotérmico a aproximadamente a 958 °C relacionado à mudança de fase zeolítica, sugerindo a cristalização de microconstituintes como mulita, espinélio, beta-cristobalita e nefelina, sendo esta resultante da decomposição da hidroxisodalita com o aquecimento. Essas observações estão em concordância com os resultados obtidos nas análises difratométrica (Figura 29) e morfológica (Figuras 31), que confirmaram a presença de hidroxisodalita nos produtos da síntese (Breck, 1974; Khajavi; Kapteijn; Jansen, 2007; Hildebrando, 2012; Maia; Angélica; Neves, 2008; Pinheiro, 2021).

Além disso, constatou-se uma perda de massa total de 17% indicada pela curva termogravimétrica – TG (linha preta), tendo como temperatura máxima de decomposição aproximadamente 130 °C indicado pela DTG (linha vermelha).

Figura 32 - Análise térmica do produto zeolítico

4.3 OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA DA SÍNTESE DE ZEÓLITAS

A partir das caracterizações do material zeolítico, constatou-se que a produção de zeólitas utilizando calor reacional proveniente da dissolução de NaOH foi uma abordagem eficaz. O uso do calor reacional diminui a necessidade de fontes externas de energia, gerando benefícios tanto ambientais quanto econômicos.

Tradicionalmente, caldeiras são empregadas para gerar calor, sendo frequentemente alimentadas por óleo diesel, o qual emite poluentes e contribui para emissão de gás carbônico. A partir do trabalho de Rodrigues (2019), no qual foi utilizada uma caldeira para geração de calor à síntese zeolítica, pode-se concluir que a caldeira em questão consumiria 276,49 kWh de energia para fornecer o calor necessário à síntese zeolítica, evidenciando o elevado consumo energético e os custos associados. A Tabela 8, ilustra o custo energético para a produção de zeólitas em 2 horas de síntese de acordo com o trabalho de Rodrigues (2019).

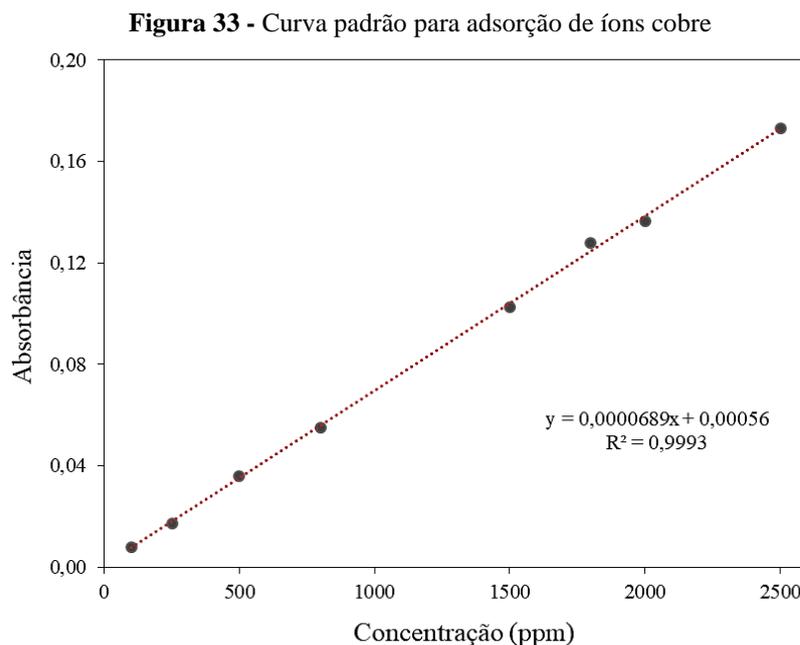
Tabela 8 - Custo energético para a produção de zeólita com base na literatura

Tempo (h)	Consumo de óleo diesel (kg)	Energia liberada (kWh)	Valor tarifário da energia do Norte (R\$/kWh)
2	22	276,49	259,47

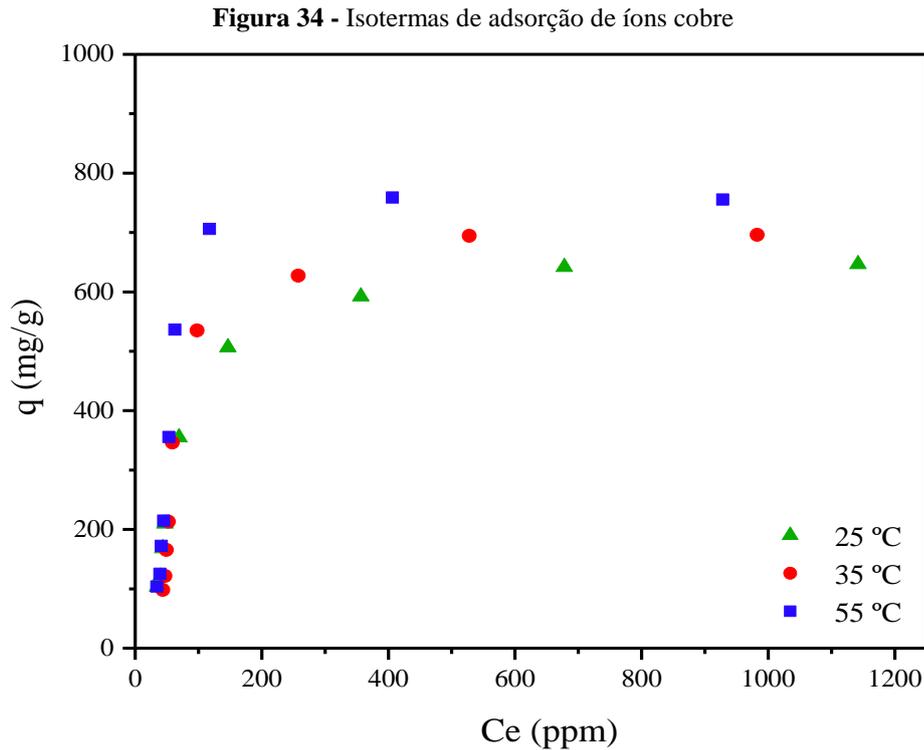
Desse modo, a síntese de zeólitas com o calor proveniente da dissolução de NaOH desenvolvida no presente trabalho, não apenas representou uma inovação técnica, como também uma abordagem mais sustentável e econômica em comparação à processos que dependem de fontes externas de energia. Esse método permitiu uma economia de 276,49 kWh de energia para a produção de aproximadamente 8 kg de material adsorvente.

4.4 APLICAÇÃO DO MATERIAL ZEOLÍTICO EM ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A Figura 33 apresenta a curva padrão com as concentrações de 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 800 ppm, 1500 ppm, 1800 ppm, 2000 ppm e 2500 ppm de sulfato de cobre, utilizada para auxiliar na interpretação dos mecanismos de sorção em estudo nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 55 °C.



A Figura 34 apresenta a capacidade de sorção (q) do material zeolítico em relação à concentração de equilíbrio (C_e) da solução de sulfato de cobre. Observou-se que as curvas de equilíbrio exibiram uma etapa inicial de aumento em relação a capacidade de sorção, seguida de um platô, representando a saturação do adsorvato no adsorvente. Essa alta capacidade de sorção em baixas concentrações, pode estar relacionada à maior quantidade de sítios ativos na superfície do adsorvente no início do processo. No entanto, à medida que a concentração de sulfato de cobre aumenta, a quantidade de sítios disponíveis diminui até a saturação do adsorvente (Rodrigues, 2019).



Assim sendo, as isotermas podem ser classificadas como favoráveis, indicando que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (Melo *et al.*, 2020).

Um outro sistema de classificação para as isotermas de adsorção divide-as em quatro grupos principais e quatro subdivisões. Desse modo, de acordo com a Figura 33 a isoterma apresentada é côncava em relação ao eixo da concentração, sendo classificando como do tipo L que indica uma rápida adsorção devido a fortes interações entre adsorvente e o adsorvato, e subgrupo 2 sugerindo que a saturação ocorre devido o adsorvato ter maior afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas (Giles, 1960).

De modo geral, notou-se um leve aumento na quantidade sorvida com o aumento da temperatura, especialmente ao comparar a temperatura inicial de 25 °C com a final de 55 °C, resultando em um aumento de aproximadamente 16,85%. Esse aumento pode estar relacionado com à maior mobilidade das moléculas de adsorvato, facilitando a difusão para os sítios de adsorção. Uma elevação da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido a diminuição na viscosidade da solução (Vidal *et al.*, 2020; Worch, 2021).

De forma adicional, ao comparar a temperatura de 25 °C para 35 °C o aumento da quantidade sorvida foi cerca de 7,63% e de 35 °C para 55 °C o aumento foi de 8,56%, constatou-se então que o material zeolítico manteve boa estabilidade em relação a quantidade sorvida.

Esse comportamento sugere que, em temperaturas mais altas, o material zeolítico mantém sua estabilidade, sem sofrer grandes alterações em sua capacidade sorviva. Além disso, essa menor variação pode indicar a aproximação ao equilíbrio termodinâmico do sistema, onde a contribuição entálpica adicional se torna menos significativa.

A boa estabilidade térmica do material zeolítico é interessante para aplicações industriais, pois indica que não é necessário submeter o adsorvato a temperaturas extremamente elevadas para obter uma boa capacidade de sorção. O bom desempenho do material zeolítico em temperaturas moderadas pode resultar em economia de energia e custos operacionais, tornando o processo mais sustentável e economicamente viável.

A Tabela 9 apresenta uma comparação da quantidade máxima sorvida de íons cobre pela zeólita produzida neste trabalho, com outros adsorventes encontrados na literatura. Desse modo, foi possível constatar que o produto zeolítico produzido apresentou uma capacidade de sorção maior em comparação com outros adsorventes mencionados na literatura, com ênfase na temperatura de 55 °C, destacando a eficiência do material sintetizado para a remoção de íons cobre, mostrando-se promissor para aplicações industriais.

Tabela 9 - Comparação da quantidade máxima adsorvida de íons cobre do adsorvente produzido com a literatura (Continua)

Adsorvente	Quantidade máxima adsorvida (mg/g)	Concentração de equilíbrio (mg/L)	Temperatura (°C)	Referência
Zeólita 4A	646,67	1142	25	Este trabalho
Zeólita 4A	696,03	982,65	35	Este trabalho
Zeólita 4A	755,64	928,26	55	Este trabalho
Zeólita natural (<i>Clinoptilolite</i>)	4,688	166,6	20	Zendelska <i>et al.</i> , 2015
Cinzas de fundo de incineração de medicamentos vencidos	13,33	82,5	24	Benzaoui; Slatnia; Djabali, 2018
Zeólita NaP	42,9	230	25	Küçük <i>et al.</i> , 2023
Zeólita LTA	140,1	450	25	Küçük <i>et al.</i> , 2023

Tabela 9 – Comparação da quantidade máxima adsorvida de íons cobre do adsorvente produzido com a literatura (Conclusão)

Adsorvente	Quantidade máxima adsorvida (mg/g)	Concentração de equilíbrio (mg/L)	Temperatura (°C)	Referência
Zeólita derivada de cinzas volantes	53,5	700	25	Buema; Trifas; Harja, 2021
Zeólita 4A	70,22	200	28	França <i>et al.</i> , 2021
Alumina de transição	20,31	1796,9	30	Pinheiro, 2015
Zeólita ZSM-5	50	250	NI	Cantão <i>et al.</i> , 2010
Zeólita ZSM-5	717	250	NI	Cantão <i>et al.</i> , 2010
Cinza volante de carvão	58,2	160	NI	Wu; Tang; Cai, 2018
Carvão ativado da casca do fruto da palmeira-de-açúcar (<i>Arenga pinnata</i>)	44,91	300	NI	Yulia; Husin; Zaki, 2024
Biossorvente de algodão e carvão ativado	43	50	55	Kidwe <i>et al.</i> , 2024
Alumina de transição	19,9	1801	50	Pinheiro, 2015

NI – Não informado

As concentrações de equilíbrio (C_e) alcançadas pelo material produzido (zeólita 4A) foram superiores, evidenciando sua eficácia em soluções mais concentradas, uma vez que também foram utilizadas concentrações iniciais elevadas ($C_0 = 2500$ ppm), diferindo assim dos outros adsorventes, que apresentaram concentrações de equilíbrio menores, reforçando a capacidade das zeólitas em ambientes com altas cargas de contaminantes.

4.4.1 Análise das Isotermas de Adsorção: Modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros estimados dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, bem como os respectivos coeficientes de determinação (R^2 e R^2_{Ajustado}) e o Critério de Informação Bayesiana (BIC). O número de estados da cadeia (n) de Markov foi designado em uma faixa de 2000 a 10000 e o passo de procura (w) utilizado foi entre 0,003 a 0,03, garantindo a estabilização das cadeias. Para as incertezas aplicou-se uma variância de 1% do máximo da medida a qual está relacionada com a quantidade adsorvida de adsorvato por grama de adsorvente.

Tabela 10 - Modelos de isotermas e parâmetros estimados

Modelos	Parâmetros	25 °C	35 °C	55 °C
Langmuir	Q_{max} (mg/g)	755,3167	863,2487	919,3361
	K_L	0,0087	0,0075	0,0045
	R^2	0,9398	0,8739	0,8226
	R^2_{Ajustado}	0,9197	0,8319	0,7635
	BIC	$2,6834 \times 10^8$	$7,2767 \times 10^8$	$1,3302 \times 10^9$
Freundlich	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	48,5891	56,1257	81,5616
	n	2,5625	2,5821	2,8823
	R^2	0,8382	0,7928	0,7348
	R^2_{Ajustado}	0,7843	0,7238	0,6464
	BIC	$8,0782 \times 10^8$	$1,3182 \times 10^9$	$2,2266 \times 10^9$
Sips	Q_{max} (mg/g)	651,3271	709,9699	780,1777
	K_s (L/mg) ^{γ} (10 ⁻³)	$5,7839 \times 10^{-4}$	$2,2126 \times 10^{-4}$	$1,8869 \times 10^{-5}$
	γ	1,7254	1,9436	2,6700
	R^2	0,9827	0,9389	0,9565
	R^2_{Ajustado}	0,9770	0,9186	0,9420
Redlich-Peterson	BIC	$7,3490 \times 10^7$	$3,2810 \times 10^8$	$2,8066 \times 10^8$
	K_R (L/g)	7,0569	5,0247	9,7486
	a_R (L/mg) ^{β}	0,0104	$4,7292 \times 10^{-4}$	0,0087
	β	0,9865	1,3790	1,0342
	R^2	0,9344	0,9025	0,8253
R^2_{Ajustado}	0,9126	0,8700	0,7671	
BIC	$2,9372 \times 10^8$	$5,4500 \times 10^8$	$1,3055 \times 10^9$	

De acordo com a Tabela 10, as capacidades máximas de adsorção (Q_{max}) estimadas pelos modelos (Langmuir e Sips) aumentaram com a elevação da temperatura. De modo geral, os

valores de Q_{\max} estimados foram superiores aos valores obtidos experimentalmente de 646,67 mg/g para a temperatura de 25 °C, 696,03 mg/g para 35 °C e 755,64 mg/g para a de 55 °C. No modelo de Langmuir, a 55 °C, o Q_{\max} estimado foi aproximadamente 21,66% superior ao valor experimental. Essa superestimação pode afetar a descrição física da dinâmica de adsorção (Oliveira; Estumano; Féris, 2024).

Analisando os demais parâmetros de ajuste, observa-se que o modelo de Langmuir apresentou uma diminuição no valor de K_L com o aumento da temperatura, especificamente a 55 °C, o que pode ser atribuído a mudanças na energia de ativação relacionada à afinidade dos sítios de adsorção com o adsorvato. No modelo de Freundlich, os valores de n variam entre 1 e 10, confirmando o comportamento das isotermas, uma vez que a adsorção tende a ser mais favorável quando n (constante de Freundlich) está dentro do intervalo. O modelo de Redlich-Peterson, atende à restrição para o parâmetro β , cujo expoente está próximo de 1 em todas as temperaturas, indicando um comportamento semelhante ao modelo de Langmuir. Por fim, o parâmetro γ do modelo de Sips aumenta com a elevação da temperatura, indicando menor heterogeneidade da superfície da zeólita (Melo *et al.*, 2020; Delle-Site, 2001; Oliveira *et al.*, 2024; Zare *et al.*, 2024).

Ao analisar as métricas de seleção, observou-se que o modelo de Sips demonstrou o melhor ajuste a 25 °C, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9827, R^2_{Ajustado} de 0,9770 e um BIC de $7,3490 \times 10^7$. Em contrapartida, o modelo de Freundlich foi o que menos conseguiu descrever o processo de adsorção para as três temperaturas. Fato este, evidenciado tanto pelo menor coeficiente de determinação ($R^2 = 0,7348$ e $R^2_{\text{Ajustado}} = 0,6464$) a 55 °C, quanto por apresentar os maiores valores de BIC em todas as temperaturas.

Os modelos de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson apresentaram ajustes próximos na temperatura de 25 °C, com valores de R^2 de 0,9398, 0,9827 e 0,9344, respectivamente, e R^2_{Ajustado} igual a 0,9197, 0,9770 e 0,9126. A 35 °C, apenas os modelos de Sips e Redlich-Peterson mantiveram ajustes semelhantes, com R^2 de 0,9389 e 0,9025, e R^2_{Ajustado} igual a 0,9186 e 0,8700. Em 55 °C, os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson apresentaram valores próximos de R^2 , em torno de 0,82, e R^2_{Ajustado} igual a 0,7635 para Langmuir e 0,7671 para Redlich-Peterson.

4.4.2 Estimativa de Curvas de Equilíbrio

Na etapa de recuperação das curvas de equilíbrio o modelo de Sips foi selecionado com base na análise das estimativas realizadas nas isotermas que apresentaram maior confiabilidade

nos dados experimentais (25 °C, 35 °C e 55 °C). Essa escolha foi fundamentada na observação de que o modelo apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. A Tabela 11 apresenta as estimativas dos parâmetros e as métricas estatísticas (coeficiente de determinação R^2 e R^2_{Ajustado}) utilizadas para avaliar a capacidade do modelo em prever a dinâmica do perfil de isoterma.

Assim sendo, os dados experimentais foram utilizados na estimativa de parâmetros do modelo da isoterma (Sips) e, baseado na métrica estatística coeficiente de determinação (R^2 e R^2_{Ajustado}), foi avaliada a capacidade do modelo prever a dinâmica do perfil de isoterma. A Tabela 11 apresenta as estimativas dos parâmetros e as métricas estatísticas.

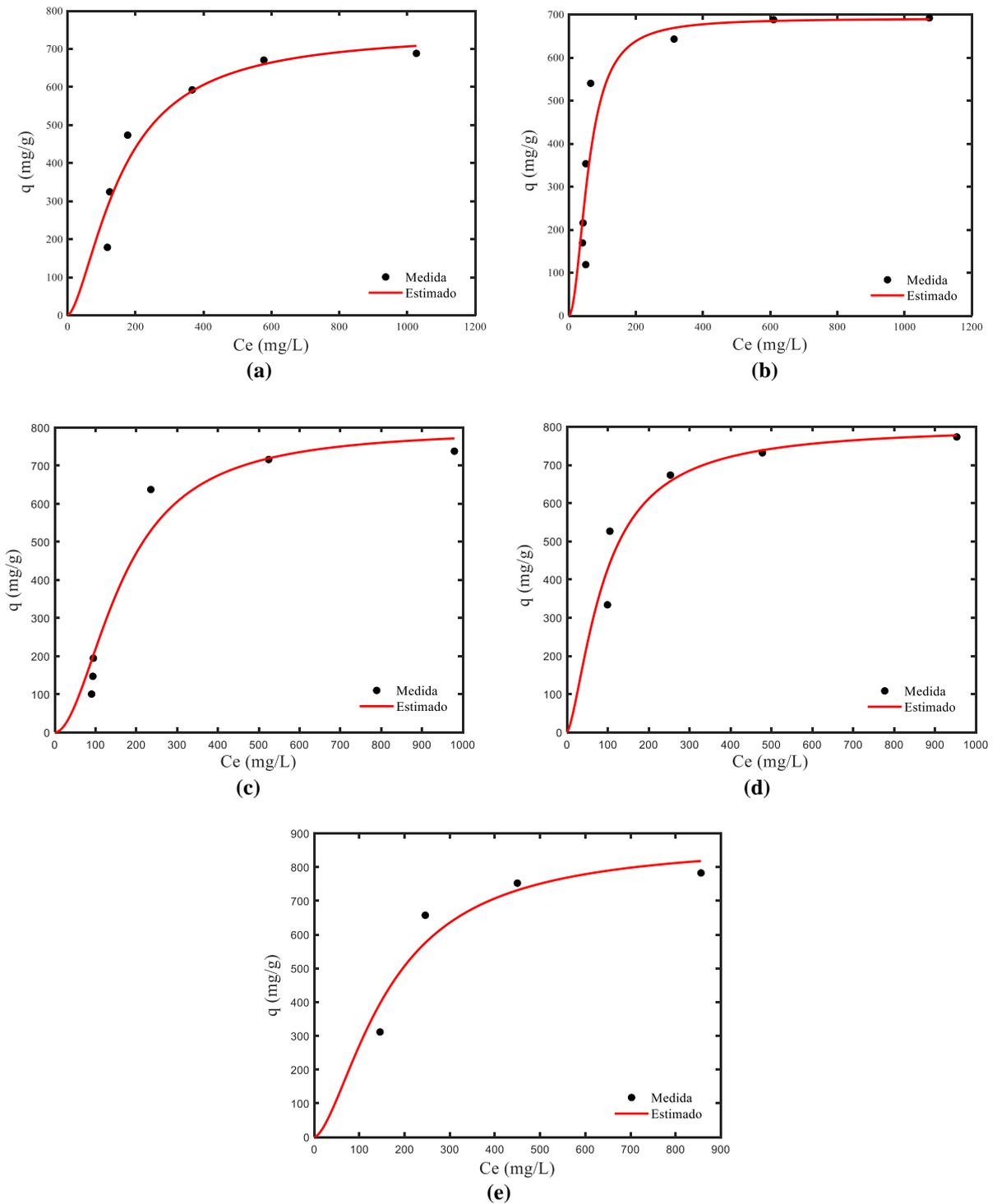
Tabela 11 - Parâmetros estimados para o modelo de Sips

Parâmetros	45 °C	65 °C	75 °C	85 °C	95 °C
Q_{max} (mg/g)	745,8018	691,1394	795,3967	801,6315	875,2642
K_s (L/mg) $^{\gamma}$ (10 $^{-3}$)	$3,3845 \times 10^{-4}$	$2,3681 \times 10^{-4}$	$4,9822 \times 10^{-5}$	0,0012	$2,6788 \times 10^{-4}$
γ	1,5762	2,0449	1,9405	1,4833	1,6141
R^2	0,9232	0,8667	0,9514	0,8908	0,8999
R^2_{Ajustado}	0,8720	0,8134	0,9190	0,7815	0,6997

De acordo com a Tabela 11, as capacidades máximas de adsorção (Q_{max}) estimadas pelo modelo de Sips na faixa de 65 °C a 95 °C apresentaram uma tendência de aumento com a elevação da temperatura. Além disso, os valores de Q_{max} estimados foram superiores aos valores obtidos experimentalmente de 688,38 mg/g para a temperatura de 45 °C, 692,3 mg/g para 65 °C e 738,1 mg/g para a de 75 °C, 773,4 mg/g para a de 85 °C e 782,76 mg/g para a de 95 °C. Com destaque para as temperaturas de 45 °C e 95 °C, onde os valores desse parâmetro foram superestimados em 8,34% e 11,82%, respectivamente.

Ao analisar as métricas de seleção, observou-se que o modelo demonstrou o melhor ajuste a 75 °C, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9514 e R^2_{Ajustado} de 0,9190. Em contrapartida, a isoterma na temperatura de 65 °C foi a que apresentou menor ajuste aos dados experimentais com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,8667 e R^2_{Ajustado} de 0,8134. As Figuras 35 (a-e) apresentam a comparação entre as dinâmicas dos perfis das isotermas experimental e simuladas.

Figura 35 - Comparação entre isotermas experimental e simulada nas temperaturas 45 °C (a), 65 °C (b), 75 °C (c), 85 °C (d) e 95 °C (e)



Notou-se que, qualitativamente, o modelo representa a tendência de todos os dados experimentais utilizados. A capacidade do modelo em simular os dados é corroborada com a avaliação do coeficiente de correlação (R^2 e R^2_{Ajustado}), visto que o valores estiveram no intervalo 0,86 – 0,95. Apesar destes valores serem inferior a 0,95 a simulação com o modelo de Sips está coerente com os dados experimentais. Vale ressaltar que com o procedimento

experimental adotado não foi possível obter os dados de isotermas com concentração de equilíbrio (C_e) inferior a 200 mg/L. Desse modo, uma vez que o modelo é validado (procedimento realizado ao comparar dados simulados e experimentais) este pode ser utilizado para inferir dados de isoterma em cenários experimentais não realizados. Neste trabalho a calibração do modelo de Sips foi importante para simular a capacidade máxima de adsorção da zeólita 4A (q mg/g) em qualquer concentração de equilíbrio (C_e) na faixa em estudo.

Além disso, assim como observado nas temperaturas de 25 °C, 35 °C e 55 °C, as demais temperaturas também seguem, de modo geral, o padrão de aumento na capacidade máxima de adsorção com a elevação da temperatura. No entanto, é importante destacar que, embora esse aumento ocorra, há uma estabilização nos valores em temperaturas mais altas. Uma vez que, a 55 °C o valor de q_{max} foi de 755,64 mg/g, enquanto a 95 °C alcançou 782,76 mg/g. Isso demonstra que, embora exista um crescimento há uma indicação de certa estabilidade do adsorvente em temperaturas maiores.

4.5 ANÁLISE DAS CURVAS DE RUPTURA: MODELOS DE THOMAS, YOON-NELSON, ADAMS-BOHART E YAN

A Tabela 12 apresenta as estimativas dos parâmetros dos modelos analíticos para a adsorção do gás sulfeto de hidrogênio (H_2S) com e sem estimativa da capacidade máxima de adsorção. Assim sendo, o número de estados da cadeia (n) de Markov foi designado em uma faixa de 2000 a 10000 e o passo de procura (w) utilizado foi entre 0,003 a 0,03 garantindo a estabilização das cadeias. Para as incertezas aplicou-se uma variância de 1% do máximo da medida experimental a qual está relacionada com a razão entre as concentrações (C/C_0) das curvas de ruptura.

Tabela 12 - Estimativa de parâmetros dos modelos analíticos para o gás H₂S

Modelos	Parâmetros	(q _s , N ₀) Estimado (Presente trabalho)		(q _s , N ₀) Determinístico (Scheufele <i>et al.</i> , 2021)	
		1,327	2,577	1,327	2,577
Thomas	C ₀ (mg/L)	18,9861	17,8316	20,61	20,61
	q _s (mg/g)	0,0306	0,0204	0,0278	0,0168
	k _{th} (L/min.mg)	0,9937	0,9700	0,9746	0,9488
	R ²	0,9932	0,9673	0,9728	0,9443
	R ² _{Ajustado}	249,1613	1,09×10 ³	1,2473×10 ³	1,9488×10 ³
	BIC	-	-	0,0412	0,0534
Yoon-Nelson	k _{yn} (min)	-	-	145,7883	69,9294
	τ (min)	-	-	0,9936	0,9698
	R ²	-	-	0,9732	0,9672
	R ² _{Ajustado}	-	-	251,3955	1,0958×10 ³
	BIC	3,0840	2,0333	2,4615	1,4473
Adams-Bohart	k _{ba} (10 ⁵)	4,8053	4,5456	5,5729	5,5729
	N ₀ (10 ⁻⁴)	0,9937	0,9701	0,9331	0,9293
	R ²	0,9932	0,9675	0,9284	0,9232
	R ² _{Ajustado}	249,2162	1,0845×10 ³	3,6145×10 ³	2,7708×10 ³
	BIC	18,5658	16,9291	20,61	20,61
Yan	q _s	5,7419	3,3525	5,8802	3,3550
	a _y	0,9982	0,9899	0,9671	0,9479
	R ²	0,9981	0,9890	0,9648	0,9434
	R ² _{Ajustado}	11,2732	316,4672	1,6493×10 ³	1,9835×10 ³
	BIC				

Na análise de ajuste dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson, Adams-Bohart e Yan para a adsorção do gás H₂S, observou-se que todos os modelos, exceto Yoon-Nelson, apresentaram boa concordância ao estimar a capacidade máxima de adsorção (q_s, N₀) para a menor concentração inicial (C₀) de H₂S (1,327 mg/L). Embora o modelo de Yoon-Nelson não inclua q_s em sua equação para realizar essa estimativa, ele também demonstrou um bom ajuste para a respectiva concentração.

Entre os modelos analisados, o modelo de Yan apresentou melhor ajuste utilizando a estimativa de q_s, com R² de 0,9982, R²_{Ajustado} de 0,9981 e BIC de 11,2732. Por outro lado, o modelo de Adams-Bohart foi o que menos ajustou sem a estimativa de N₀, com R² e R²_{Ajustado} de 0,9331 e 0,9284, respectivamente, e um BIC de 3,6145×10³.

O modelo de Thomas, frequentemente utilizado para descrever a adsorção em sistemas de leito fixo, apresentou um q_s estimado mais alto para a menor concentração (1,327 mg/L) sugerindo que o modelo é mais eficiente para descrever o processo de adsorção do H₂S em concentrações mais baixas. A constante cinética do modelo (k_{th}) diminuiu com o aumento da concentração, indicando que a velocidade de adsorção diminuiu à medida que a concentração inicial aumenta. Com a estimativa de q_s, o modelo apresentou altos valores de R² e R²_{Ajustado}, sugerindo um bom ajuste aos dados experimentais. Os valores de BIC foram relativamente

baixos e os coeficientes de determinação ainda permaneceram altos sem a estimativa de q_s , mas inferiores ao caso com a estimativa do mesmo.

O modelo de Yoon-Nelson também apresentou um bom ajuste com elevados valores de R^2 para as duas concentrações, embora o modelo não apresente o parâmetro q_s , o mesmo demonstrou uma boa representação dos dados de adsorção. A constante k_{yn} foi maior para a maior concentração (2,577 mg/L) indicando uma probabilidade de adsorção por unidade de tempo mais elevada, enquanto o τ foi menor em concentrações mais altas, sugerindo uma saturação mais rápida do leito adsorvente.

No modelo de Adams-Bohart, observou-se que a constante k_{ba} diminuiu com o aumento de C_0 (estimando e não estimando N_0). Esse comportamento sugere que a velocidade de adsorção tende a ser maior em concentrações mais baixas, o que pode ser explicado pela saturação dos sítios de adsorção, uma vez que em concentrações iniciais mais baixas, os sítios disponíveis para adsorção ficam ocupados mais rapidamente, aumentando a taxa de adsorção representada por k_{ba} (Tien, 2019; Raulino *et al.*, 2020; Jurado-Davila *et al.*, 2023). Ademais, ao estimar N_0 , a constante k_{ba} ajustou-se para refletir a mudança de C_0 , o que reforça a relação inversa entre a constante cinética e a concentração inicial do adsorvato.

No modelo de Yan, notou-se que o a_y diminuiu com o aumento da concentração inicial de adsorvato, esse comportamento está relacionado com a possibilidade de que, para a adsorção de H_2S , a capacidade máxima de adsorção diminui à medida que a concentração inicial aumenta. Somado a isso, observou-se uma diminuição do q_s com o aumento de C_0 , o que pode ocorrer devido à competição entre as moléculas do adsorvato pelos sítios de adsorção (Giles, 1960).

A Figura 36 (a-b) apresenta as curvas de ruptura simuladas usando a estimativa da capacidade máxima de adsorção para os modelos de Thomas (q_s), Adams-Bohart (N_0) e Yan (q_s). A Figura 37 (a-b) apresenta as curvas de ruptura simuladas com o q_s e N_0 determinístico, ambas incluindo a curva correspondente aos dados experimentais para os modelos de Thomas, Yoon-Nelson, Adams-Bohart e Yan.

Figura 36 - (a) curvas de ruptura para concentração de 1,327 mg/L e (b) concentração de 2,577 mg/L com q_s e N_0 estimado

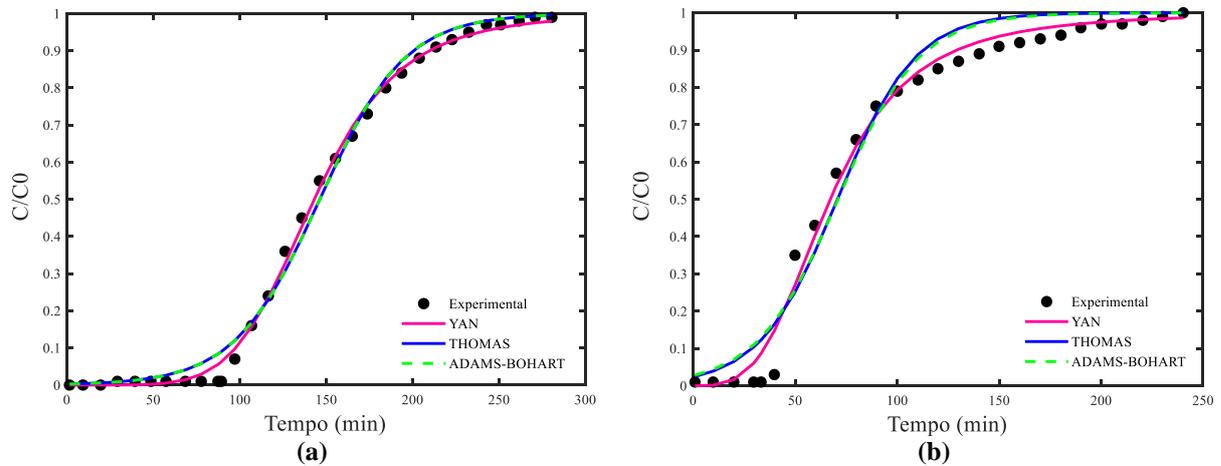
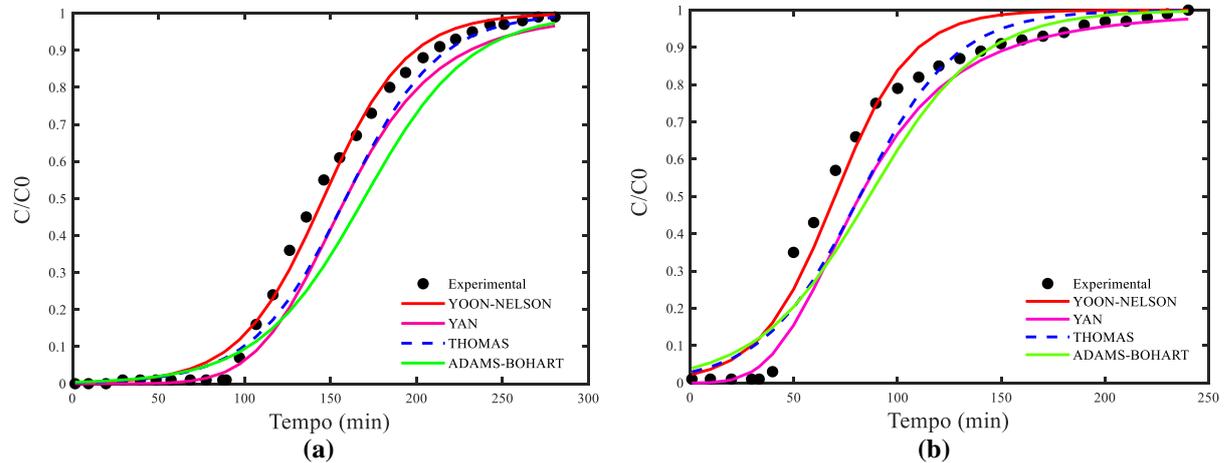


Figura 37 - (a) curvas de ruptura para concentração de 1,327 mg/L e (b) concentração de 2,577 mg/L com q_s e N_0 determinístico



De modo geral, os modelos mostraram um melhor ajuste ao estimar a capacidade máxima de adsorção, refletindo uma melhor descrição do comportamento de adsorção. Entre os modelos analisados, o modelo de Yan destacou-se por proporcionar o melhor ajuste. Esse modelo foi desenvolvido para reduzir a imprecisão associada ao modelo de Thomas, sendo particularmente eficaz em situações que envolvem períodos de operação extremamente longos ou curtos. O modelo de Yan considera a ausência de dispersão axial, resistências de difusão interna e externa extremamente reduzidas, cinética de reação reversível de segunda ordem (pseudo-segunda ordem) e isoterma de Langmuir (Yan; Viraraghavan; Chen, 2001).

Outrossim, a Tabela 13 apresenta as estimativas dos parâmetros dos modelos analíticos para a adsorção do gás dióxido de carbono (CO_2) com e sem a estimativa da capacidade máxima de adsorção (q_s , N_0).

Tabela 13 - Estimativa de parâmetros dos modelos analíticos para o gás CO₂

Modelos	Parâmetros	(q _s , N ₀) Estimado (Presente trabalho)			(q _s , N ₀) Determinístico (Al Mesfer <i>et al.</i> , 2020)			
		C ₀ (mg/L)	18	29	35	18	29	35
Thomas	q _s (mg/g)		8,3085	12,7695	13,2735	7,26165	10,43037	12,14676
	k _{th} (L/min.mg)		0,0642	0,0789	0,0684	0,0206	0,0098	0,0213
	R ²		0,9809	0,9938	0,9954	0,6660	0,7059	0,8223
	R ² _{Ajustado}		0,9797	0,9934	0,9950	0,6451	0,6863	0,8062
	BIC		557,3434	277,3124	155,4094	1,6583×10 ⁴	2,4228×10 ⁴	1,0195×10 ⁴
Yoon-Nelson	k _{yn} (min)		-	-	-	1,1786	2,4047	2,4369
	τ (min)		-	-	-	21,2326	20,2542	17,4444
	R ²		-	-	-	0,9809	0,9939	0,9955
	R ² _{Ajustado}		-	-	-	0,9797	0,9935	0,9951
	BIC		-	-	-	557,3952	274,7637	153,3095
Adams-Bohart	k _{ba}		6,5143×10 ⁻⁵	8,0666×10 ⁻⁵	6,9077×10 ⁻⁵	8,8843×10 ⁻⁶	5,7670×10 ⁻⁶	4,9524×10 ⁻⁶
	N ₀ (mg/L)		18073	27765	28867	5954,553	8552,9034	9960,3432
	R ²		0,9809	0,9940	0,9955	0,2020	0,3307	0,3665
	R ² _{Ajustado}		0,9797	0,9936	0,9951	0,1522	0,2861	0,3089
	BIC		557,0773	269,2309	153,3305	1,3121×10 ⁵	1,1801×10 ⁵	8,2006×10 ⁴
Yan	q _s		9,4822	10,8195	13,0776	7,26165	10,43037	12,14676
	a _y		5,7085	5,2521	5,0477	7,4564	5,4475	5,4355
	R ²		0,9750	0,9891	0,9937	0,9747	0,9891	0,9937
	R ² _{Ajustado}		0,9734	0,9884	0,9932	0,9731	0,9884	0,9932
	BIC		763,9848	559,1478	236,2296	774,8180	559,1616	236,2395

Para a adsorção de CO₂, os modelos de Thomas, Adams-Bohart e Yan exibiram bons ajustes ao estimar a capacidade máxima de adsorção, para a maior concentração (35 mg/L), conforme indicado pelos coeficientes de determinação (R² e R²_{Ajustado}) e pelo Critério de Informação Bayesiana (BIC). O modelo de Yoon-Nelson, embora não estime q_s também mostrou um ajuste satisfatório para essa concentração.

Ao analisar as métricas de seleção (R² e R²_{Ajustado} e BIC), os modelos de Adams-Bohart (estimando N₀) e de Yoon-Nelson (sem estimativa de q_s) apresentaram os melhores ajustes para a concentração de 35 mg/L, com R² e R²_{Ajustado} 0,9951 e BIC variando entre 153,3194 e 153,3209. Em contraste, o modelo de Adams-Bohart, sem a estimativa de N₀, exibiu o pior ajuste para a menor concentração (18 mg/L), com R² de 0,2020 e R²_{Ajustado} de 0,1522.

De modo geral, a capacidade máxima de adsorção para as 3 concentrações de CO₂ aumentaram com a elevação de (C₀), Meng *et al.* (2013) afirmam que o gradiente de concentração entre o adsorvato e o soluto é maior em elevadas concentrações, aumentando a transferência de massa e, conseqüentemente a capacidade de adsorção.

O modelo de Thomas forneceu estimativas de q_s próximas aos valores do q_s determinístico. Além disso, observou-se que, no geral, a constante cinética (k_{th}) diminuiu com o aumento de C₀, sugerindo que a velocidade de adsorção tende a diminuir em concentrações mais altas devido à saturação do adsorvente, uma dinâmica também relatada por Jurado-Davila *et al.* (2024).

Por outro lado, no modelo de Yoon-Nelson, a constante k_{yn} aumentou com o aumento de C₀. Desse modo, foi possível constatar uma diminuição do parâmetro τ, indicando um tempo de contato menor necessário para a adsorção atingir a metade de sua capacidade, relacionando a um comportamento mais dinâmico do adsorvente em concentrações mais altas.

No modelo de Adams-Bohart, ao estimar N₀, notou-se que a constante k_{ba} apresentou um comportamento não linear em relação à C₀. Esse comportamento pode ser devido a fatores como a dinâmica de adsorção em diferentes concentrações e a possível interferência de interações entre moléculas do CO₂ em altas concentrações. Ademais, o modelo de Yan apresentou estimativas de capacidade máxima de adsorção similar às do modelo de Thomas, também indicando maior q_s em concentrações mais altas. Observou-se que a constante a_y diminuiu com o aumento da concentração, tanto estimando q_s quanto utilizando q_s determinístico.

A Figura 38 (a-c) apresenta as curvas de ruptura simuladas utilizando a estimativa da capacidade máxima de adsorção para os modelos de Thomas (q_s), Adams-Bohart (N₀) e Yan (q_s). Já a Figura 39 (a-c) mostra as curvas de ruptura estimadas com o valor determinístico de

q_s e N_0 , abrangendo os modelos de Thomas, Yoon-Nelson, Adams-Bohart e Yan, incluindo a curva correspondente aos dados experimentais para a devida comparação.

Figura 38 - (a) concentração de 18 mg/L, (b) concentração de 29 mg/L e (c) concentração de 35 mg/L com a estimativa de q_s e N_0

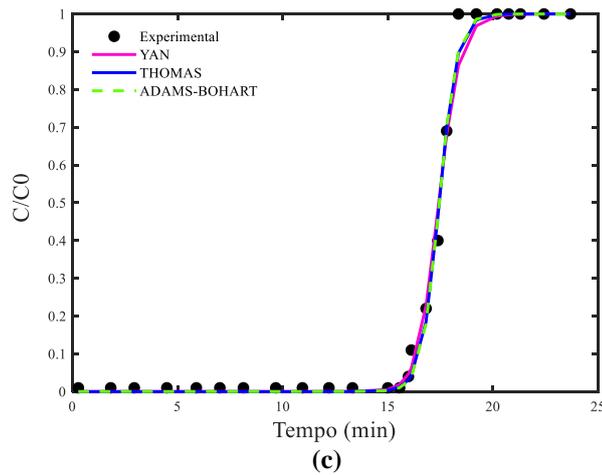
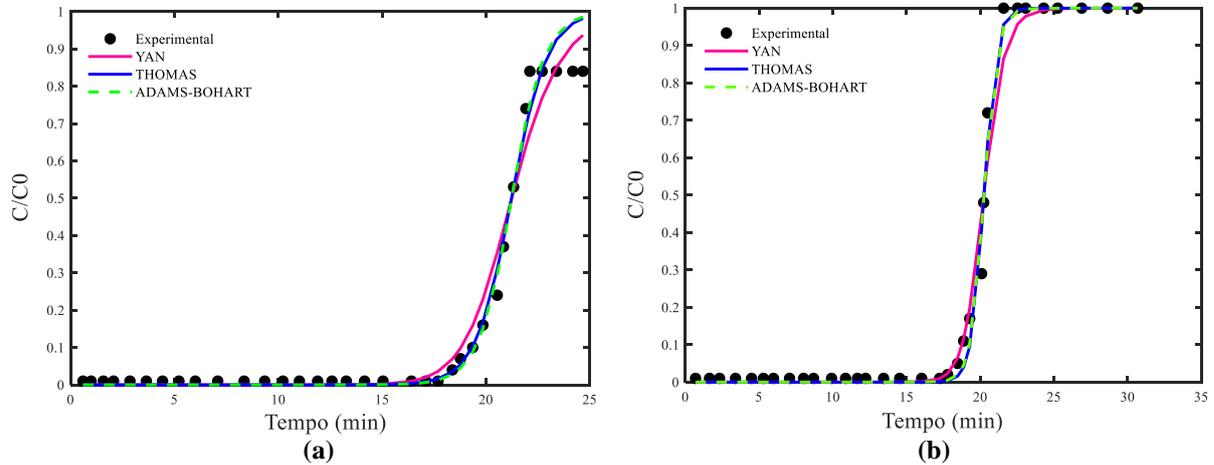
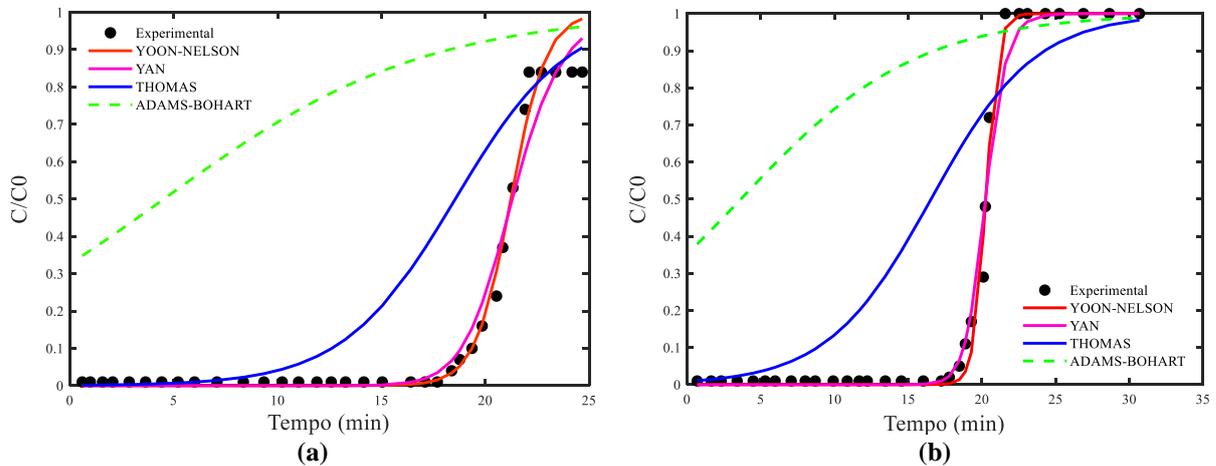
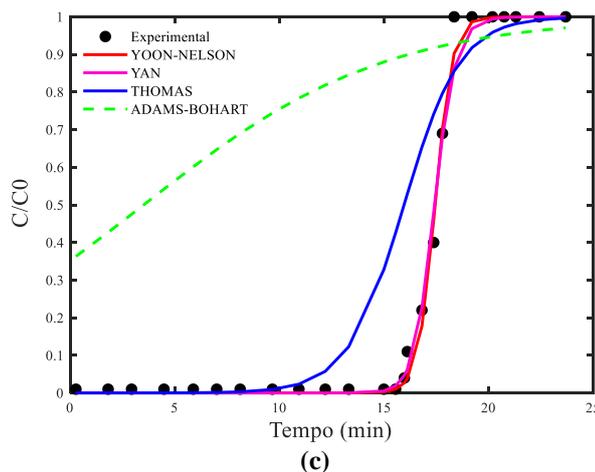


Figura 39 - (a) concentração de 18 mg/L, (b) concentração de 29 mg/L e (c) concentração de 35 mg/L com q_s e N_0 determinístico





Assim como na análise para o gás H_2S , as curvas de ruptura para adsorção do gás CO_2 também mostraram um ajuste superior ao estimar a capacidade máxima de adsorção. Entre os modelos analisados, o modelo de Adams-Bohart destacou-se por proporcionar o melhor ajuste com a estimativa da capacidade máxima de adsorção para a maior concentração (35 mg/L). No entanto, esse modelo apresentou o pior desempenho ao descrever o processo de adsorção sem essa estimativa.

O modelo de Adams-Bohart assume que a taxa de adsorção está diretamente relacionada à capacidade residual do adsorvente e às concentrações das espécies adsorvidas, reconhecendo que o equilíbrio de adsorção não ocorre instantaneamente e que não há dispersão axial no leito de adsorção. Além disso, o modelo sugere que o adsorbato é adsorvido de forma irreversível, com uma taxa de remoção local proporcional à capacidade residual do adsorvente e à concentração do adsorbato na fase gasosa. Desse modo, a taxa de adsorção varia de acordo com a disponibilidade dos sítios de adsorção do adsorvente e a concentração do adsorbato na fase gasosa (Bohart; Adams, 1920; Chu, 2020).

Embora o modelo de Adams-Bohart tenha se destacado, o modelo de Thomas também apresentou um bom ajuste para a concentração de 35 mg/g. Este modelo assume que a cinética de adsorção segue uma reação de primeira ordem em relação à concentração do adsorbato e que a isoterma de adsorção segue o modelo de Langmuir, implicando uma superfície de adsorção homogênea com sítios de adsorção energeticamente equivalentes. Além disso, o modelo de Thomas despreza resistências de transferência de massa internas e externas, assumindo que a taxa de adsorção é limitada pela reação de adsorção no sítio ativo (Thomas, 1964; Raulino *et al.*, 2020).

Ao comparar o processo de adsorção dos dois gases H_2S e CO_2 , os modelos que consideraram a estimativa da capacidade máxima de adsorção forneceram uma boa descrição

dos processos de adsorção em colunas de leito fixo, refletindo melhor a dinâmica das colunas. Em contrapartida, ao tratar este parâmetro como determinístico, a diferença entre os valores estimados e os experimentais tende a ser maiores. Essa diferença ocorre porque a estimativa como variável aleatória permite um ajuste mais flexível, proporcionando um ajuste matemático otimizado que melhor representa a realidade do sistema de adsorção (Oliveira *et al.*, 2024).

Ademais, observou-se que a precisão dos modelos pode ser influenciada pelas concentrações iniciais dos adsorbatos. Durante a adsorção de H_2S em baixas concentrações, os modelos apresentaram um ajuste mais preciso, enquanto que, na adsorção de CO_2 em baixas concentrações, os modelos mostraram um ajuste inferior aos dados experimentais. Isso pode ocorrer porque os modelos analíticos dependem de suposições simplificadas, como a uniformidade do leito, a ausência de interações entre as moléculas adsorvidas e a ausência de dispersão axial, o que pode não capturar totalmente a complexidade dos sistemas reais.

5 CONCLUSÃO

Em síntese, este trabalho demonstrou a viabilidade da produção de zeólitas a partir do resíduo de caulim em escala semi piloto, utilizando o calor reacional, oferecendo uma abordagem sustentável e econômica por meio da reutilização de resíduo industrial e otimização energética do processo.

As técnicas de caracterização, incluindo difração de raios X, espectrometria de fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análises térmicas (TG-DTG-DSC), permitiram a análise da composição mineralógica, química, morfológica e comportamento térmico dos materiais que confirmaram a presença majoritária de caulinita no resíduo, além da eficácia do processo de calcinação, bem como a formação de zeólitas evidenciada pelos picos difratométricos e a morfologia cúbica.

As isotermas de adsorção comprovaram a boa capacidade do material na remoção de íons cobre em diferentes temperaturas. A aplicação de técnicas Bayesianas, permitiu a estimativa dos parâmetros dos modelos de isotermas empregados, bem como a inferência de curvas de equilíbrio que obtiveram elevada incerteza, especialmente em baixas concentrações (menor que 200 mg/L).

O desenvolvimento de um código computacional para a estimativa dos parâmetros de modelos analíticos de curva de ruptura, possibilitou a análise do comportamento de adsorventes em sistemas contínuos de adsorção de gases, além de confirmar a eficácia dos modelos analíticos na representação dos processos de adsorção em leito fixo, oferecendo uma alternativa viável e menor esforço computacional em comparação com modelos baseados em equações diferenciais complexas.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM).** Anuário Mineral Brasileiro (2023). Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiZTRkNjI3MWEtMGI3My00ZTgzLWlYyN2YtMzNjNDhjNTViM2Q2IiwidCI6ImEzMDgzZTIxLTc0OWItNDUzNC05YWZhLTU0Y2MzMTg4OTdiOCJ9&pageName=ReportSection99c5eaca1c0e9e21725a>. Acesso em: 03 de janeiro de 2024.
- AGUIAR, M. R. P. A.; NOVAES, A C. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, nº 6B, 2002.
- AL MESFER, M. K.; AMARI, A.; DANISH, M.; AL ALWAN, B. A.; SHAH, M. Simulation study of fixed-bed CO₂ adsorption from CO₂/N₂ mixture using using activated carbon. **Chemical Engineering Communications**, 2020.
- ALKAN, M.; HOPA, Ç.; YILMAZ, Z.; GÜLER, H. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, n. 1-3, 2005.
- ALMEIDA, K. M.; VIDAL, F. W. H.; CASTRO, N. F. Uso sustentável de resíduos de caulim do Seridó na formulação de concreto. **Observatório de la economía latinoamericana**, v. 21, n. 12, p. 23995-24010, 2023.
- AMADOR, I. C. B.; NUNES, K. G. P.; FRANCO, M. A. E.; VIEGAS, B. M.; MACÊDO, E. N.; FÉRIS, L. A.; ESTUMANO, D. C. Application of Approximate Bayesian Computational technique to characterize the breakthrough of paracetamol adsorption in fixed bed column. **International Communications in Heat and Mass Transfer**. v. 132, 2022.
- ANDRADES, R. C. **Sínteses de zeólita A e aplicação em adsorção de metais pesados.** Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2018.
- ARAÚJO, L. C. C. **Potencialidade adsorvente da zeólita A derivada de rejeito de caulim na remoção de corantes.** 2017. Dissertação (Mestrado), Programa de pós-graduação em geologia e geoquímica. Universidade Federal do Pará, Belém-PA, 2017.
- ARRUDA JUNIOR, E. S.; BARATA, M. S.; SECCO, P.; CARVALHO, E. S. The use of red mud and kaolin waste in the production of a new building material: pozzolanic pigment for colored concrete and mortar. **Matéria**. Rio de Janeiro, v. 27, 2022.
- BAERLOCHER, C. H.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H. Atlas of Zeolite Framework Types. **Elsevier**, New York, 2001.
- BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica**, v. 58, p. 36-42, 2012.
- BARRER, R. M. Zeolites as molecular sieves. **Trans. Soc. Chem. Ind**, v. 64, p. 130, 1945.

BARRER, R. M.; COLE, J. F. Chemistry of soil minerals. Part VI. Salt entrainment by sodalite and cancrinite during their synthesis. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, p. 1516-1523, 1970.

BELACHEW, N.; HINSENE, H. Preparation of zeolite 4A for adsorptive removal of methylene blue: optimization, kinetics, isotherm, and mechanism study. **Silicon**, v. 14, n. 4, 2022.

BENZAOU, T.; SELATNIA, A.; DJABALI, D. Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration. **Adsorption Science & Technology**, v. 36, n. 1-2, 2018.

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 42, n. 3, p. 523-544, 1920.

BOJADDAYNI, I.; KÜÇÜK, M. E.; EL OUARDI, Y.; JILAL, I.; EL BARKANY, S.; MORADI, K.; OUAMMOU, A. A review on synthesis of zeolites from natural clay resources and waste ash: Recent approaches and progress. **Minerals Engineering**, v. 198, 2023.

BOTELLA, E. P.; VALENCIA, S.; REY, F. Zeolites in adsorption processes: state of the art and future prospects. **Chemical Reviews**, v. 122, p. 17647-17695, 2022.

BUEMA, G.; TRIFAS, L. M.; HARJA, M. Removal of toxic copper ion from aqueous media by adsorption on fly ash-derived zeolites: Kinetic and equilibrium studies. **Polymers**, v. 13, n. 20, 2021.

BRAGA, A. N. S.; SIMÕES, V. N.; NEIVA, L. S.; GAMA, L. Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.3, p. 215–220, 2012.

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

BRINDLEY, GW; NAKAHIRA, M. The kaolinite-mulite reaction series: II, metakaolin. **Jornal da Sociedade Americana de Cerâmica**, v.2, n. 7, p.314–318, 1959.

CANTÃO, F. O.; MELO, W. C.; CARDOSO, M. G.; ANJOS, J. P.; OLIVEIRA, L. C. A. Avaliação e remoção de cobre em aguardentes de cana pela utilização dos aluminossilicatos: zeólita e bentonita. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, 2010.

CARDOSO, A. C.; DIAS, C. S.; MOURA, C. H. R. D.; FERREIRA, J. L.; RODRIGUES, E. C.; MACÊDO, E. N.; ESTUMANO, D. C.; VIEGAS, B. M. Use of Bayesian Methods in the Process of Uranium Bioleaching by Acidithiobacillus ferrooxidans. **Applied Science**. v. 14, n. 1, p. 109, 2023.

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

CEJKA, J.; AVELINO, C., HERMAN, V. B.; FERDI, S.; Introduction to zeolite science and Practice, **Elsevier**, 2007.

CHERATA, I. D. **Caracterização da caulinita da região do Rio Capim, Pará.** 2016. Dissertação (Mestrado) - Programa de pós-graduação em geociências, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul - Instituto De Geociências, Porto Alegre, 2016.

CHU, K. H. Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart-Adams model. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, 2020.

CLAIRE-DEVILLE, H. de St. Reproduction de la levye. **Comptes Rendus**, v. 54, n. 1862, p. 324-327, 1862.

COELHO, D. S. **Síntese de sodalita para adsorção utilizando como fonte de calor a variação de entalpia de dissolução dos reagentes.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Pará, 2016.

COLLINS, F.; ROZHKOVSKAYA, A.; OUTRAM, J. G.; MILLAR, G. J. Microporous and Mesoporous Materials A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, 2020.

BRASIL. Conselho Nacional Do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução Conama N° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, DF. 2011.

CORNELIUS, M. L. U.; PRICE, L.; WELLS, S. A.; PETRIK, L. F.; SARTBAEVA, A. The steric influence of extra-framework cations on framework flexibility: An LTA case study. *Zeitschrift fur Kristallographie - Crystalline Materials*, v. 234, n. 7–8, p. 461–468, 2019.

COSTA, T. P. M. **Síntese da Zeólita ZSM-12 com utilização de duas fontes de sílica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2012.

CUEVAS, L. A. S. **Adsorção de corantes em turfa de origem magalhânica.** 2011. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2011.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 1–78, 2005.

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

DAY, G. S.; DRAKE, H. F.; ZHOU H. C.; RYDER, M. R. Evolution of porous materials from ancient remedies to modern frameworks. **Communications Chemistry**. v. 4, n. 1. 2021.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 187- 439, 2001.

DEMONTIER FILHO, J.; ROLLEMBERG, S. Aplicação de Zeólitas na Purificação de Biogás: Desafios e Possibilidades. **Ver. Tecnol. Fortaleza**, v. 41, n. 1, 2020.

DI RENZO, F. Zeolites as tailor-made catalysts: control of the crystal size. **Catalysis today**, v. 41, 1998.

DILL, H. G. Kaolin: Soil, rock and ore: From the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments. **Earth-Science Reviews**, v. 161, 2016.

DION, P.; ALCOVER, J. F.; BERGAYA, F.; ORTEGA, A.; LLEWELLYN, P. L.; ROUQUEROL, F. Kinetic study by controlled-transformation rate thermal analysis of the dehydroxylation of kaolinite. **Clay Minerals**, v. 33, n. 2, p. 269-276, 1998.

DWIVEDI, A. D.; DUBEY, S. P.; GOPAL, K.; SILLANPÄÄ, M. Strengthening adsorptive amelioration: Isotherm modeling in liquid phase complexation of Pb (II) and Cd (II) ions. **Desalination**, v. 267, p. 25-33, 2011.

EICHHORN, H. Ueber die einwirkung verdünnter salzlösungen auf silicate. **Annalen der Physik**, v. 181, n. 9, 1858.

ELGENDY, K.; ELMEHASSEB, I.; KANDIL, S. Efficient removal of common organic pollutants from water by Zn-doped TiO₂ nanoparticles with different applications. **Karbala International Journal of Modern Science**. v. 8, n. 2, p. 98-111, 2022.

Engenharia e Tecnologia de Processos Alimentares. In: BERK, Zeki. Adsorption and Ion Exchange. P. 279-294, 2009.

FAYEZI, M.; SHIRI-YEKTA, Z.; SEPEHRAN, H.; HEYDARI, M.; RAHGHOSHAY, M.; ZOLGHADRI, S. Adsorption and safe immobilization of Sr ions in modified zeolite matrices. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 19087, 2023.

FIGUEIREDO, F. R. R. **Catálise heterogênea**. 2 ed. [s.l]: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves: An historical perspective. Introduction to Zeolite Science and Practic. **Elsevier**, p. 11-35. 2001.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, 2010.

FOX, C.; CUI, T.; NEUMAYER, M. Randomized reduced forward models for efficient Metropolis-Hastings MCMC, with application to subsurface fluid flow and capacitance tomography. **GEM - International Journal on Geomathematics**, v. 11, n. 1, 2020.

FRANCO, M. A. E. **Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura**. 2018. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande Do Sul. Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

FRANKLIN, J. N. Well-posed stochastic extensions of ill-posed linear problems. **Journal of mathematical analysis and applications**, v. 31, n. 3, p. 682-716, 1970.

FRANÇA, A. M. M.; SANTOS, B. A.; VIDAL, C. B.; DUARTE, I. J. M.; NASCIMENTO, R. F. **Principais erros de ajuste aos modelos teóricos**. In: NASCIMENTO, R. F., *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2 ed. Imprensa Universitária, p. 197-257, 2020.

FRANCA, A. M. M.; SOUSA, F. W.; LOIOLA, A. R.; LUNA, F. M. T.; VIDAL, C. B.; NASCIMENTO, R. F. Study of Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Zn^{2+} competitive adsorption on synthetic zeolite: an experimental and theoretical approach. **Desalination and water treatment**, 2021.

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

FRIEDEL, G. Sur quelques propriétés nouvelles des zéolithes. **Bulletin de Minéralogie**, v. 19, n. 3, 1896.

FUJIWARA, K., SHIBAHARA, M. Atomic-scale thermal manipulation with adsorbed atoms on a solid surface at a liquid-solid interface. **Scientific Reports**. v. 9, n. 1, 2019.

GALAGALI, N.; MARZOUK, Y. M., Bayesian inference of chemical kinetic models from proposed reactions. **Chem. Eng. Sci.** v. 123, p. 170-190, 2015.

GARCÍA, F. L.; SIERRA, J. V.; URBIOLA, E. A. C.; CARDONA, M. R.; CRUZ, V. E. R.; LABRA, M. P. Análisis de la transformación del caolín de Hidalgo en zeolita cancrinita y fases secundarias por el método hidrotermal. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 2024.

GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna estratora**. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal do Pará, 2003.

GELMAN, A.; CARLIN, J.; STERN, H.; DUNSON, D.; VEHTARI, A.; RUBIN, D. B. **Bayesian Data analysis**. 3 ed. CRC Press, 2014.

GILES, C. H. Studies in adsorption, Part XI. A system of classification of solutions adsorption isotherms, and its uses in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p.3973-3993, 1960.

GILKS, W. R.; ROBERTS, GARETH O.; SAHU, SUJIT K. adaptive Markov Chain Monte Carlo through regeneration. **Journal of the American statistical association**, v. 93, n. 443, 1998.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

HASTINGS, W. Monte Carlo Sampling Methods using Markov Chains and their applications. **Biometrika**, v. 57, n. 1, p. 97-109, 1970.

HERRINGTON, T. M.; CLARKE, A. Q.; WATTS, J. C. The surface charge of kaolin. **Colloids and Surfaces**, v. 68, n. 3, p. 161-169, 1992.

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) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

HILDEBRANDO, E. A.; ANDRADE, C. G. B.; ROCHA JUNIOR, C. A. F. D.; ANGÉLICA, R. S.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; NEVES, R. D. F. Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum. **Materials Research**, v. 17, p.174-179, 2014.

HUANG, T.; SHAOMIN, L.; LIU, Y.; LI, B. Optimization for the COD reduction and thermodynamics research of coal-series kaolin. **Environmental Earth Sciences**, China, v. 78, n. 363, p. 1-10, 2019.

HUANG, X.; LANG, L.; LI, J. S.; POON, C. S. 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.

ILIĆ, B. R.; MITROVIĆ, A. A.; MILIČIĆ, L. R. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin. **Hemijaska industrija**, v. 64, n. 4, p. 351-356, 2010.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). Banco de Dados de Estruturas das Zeólitas. Disponível em: < <http://www.iza-online.org/> > Acesso em: 10 de Out. de 2024.

ITO, K.; JIN, B. Inverse problems: Tikhonov theory and algorithms. **World Scientific**, v.12, 2014.

JOHNSON, E. B. G.; ARSHAD, S. E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. **Applied Clay Science**, v. 97, p. 215-221, 2014.

JORDÃO, C. P.; PEREIRA, J. L.; JHAM, G. N.; BELLATO, C. R. Distribution of heavy metals in environmental samples near smelters and mining areas in Brazil. **Environmental technology**. 20(5), 489-498, 1999.

JOUSSEIN, E.; PETIT, S.; CHURCHMAN, J.; THENG, B.; RIGHI, D.; DELVAUX, B. J. C. M. Halloysite - A Review. **Clay Minerals**, vol. 40, n. 4, p. 383–426, 2005.

JUELA, D.; VERA, M.; CRUZAT, C.; ALVAREZ, X.; VANEGAS, E. Mathematical modeling and numerical simulation of sulfamethoxazole adsorption onto sugarcane bagasse in a fixed-bed column. **Chemosphere**. v. 280, 2021.

JURADO-DAVILA, V.; OSHIRO, G. P.; ESTUMANO, D. C.; FÉRIS, L. A. Immobilization of Marbofloxacin for Water Treatment by Adsorption in Batch Scale and Fixed-Bed Column: Applying of Monte Carlo Bayesian Modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 63, 2024

KAIPIO, J.; SOMERSALO, E. Statistical and computational inverse problems. USA: Springer, 2008.

KANAWADE, S. M.; GAIKWAD, R. W. Lead Ion removal from industrial effluent by using Biomaterials as an Adsorbent. **International journal of chemical engineering and applications**, v. 2, n. 3, p. 196, 2011.

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

KHAJAVI, S.; KAPTEIJN, F.; JANSEN, J. C. Synthesis of thin defect-free hydroxy sodalite membranes: New candidate for activated water permeation. **Journal of Membrane Science**, v. 299, n. 1-2, p. 63-72, 2007.

KIDWE, Y.; RAPHAËL, D.; BAGAMLA, W.; SALI, M.; DAOUDA, A.; CONSTANT, T.; MASSAI, H. Adsorptive performance of cottonseed cakes biosorbent and derived activated carbon towards Cu^{2+} ions removal from aqueous solution: Kinetics modelling, isotherms analysis and thermodynamics. **Next Sustainability**, v. 4, p. 100052, 2024.

KIVENTERÄ, J.; PERUMAL, P.; YLINIEMI, J.; ILLIKAINEN, M. Mine tailings as a raw material in alkali activation: A review. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 27, p. 1009-1020, 2020.

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo.** Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.

KÜÇÜK, M. E.; MAKARAVA, I.; KINNARINEN, T.; HÄKKINEN, A. Simultaneous adsorption of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Pb (II) from synthetic wastewater using NaP and LTA zeolites prepared from biomass fly ash. **Heliyon**, v. 9, n. 10, 2023.

LACERDA, R.; LIMA, T. **Cobre: avaliação do ciclo de vida.** 2009. Disponível em: < <https://materioteca.paginas.ufsc.br/cobre/> >. Acesso em: 02 de Dez. 2023.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, abr./jun. 1916.

LIMA, A. C. A. SANTOS, B. A.; MELO, D. Q.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. Ferramentas estatísticas para experimentos de adsorção. In: NASCIMENTO, *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 2 ed. Imprensa Universitária, p. 197-257, 2020.

LIMA, A. C. A. **Adsorção de ânions presente em efluente usando pó da casca de coco verde modificado.** Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Ceará, 2009.

LIMA, G. A. FIGUEIRA, B. A. M., ARAUJO, C. S. S., SOARES, A. M. S. hydrothermal synthesis by alkaline fusion of zeolite na-p1 of kaolin tailings from amazon and its application in methylene blue retention. **Holos**, 2023.

LIU, J.; YU, J. Toward greener and designed synthesis of zeolite materials. *In*: SELS, B. F.; KUSTOV, L. M. **Zeolites and zeolite-like materials**. Amsterdam: Elsevier Science, 2016. p. 1-32.

LONGHI, M. A.; RODRIGUEZ, E. D.; ZHANG, Z.; TORRES, S. M.; BARATA, M. S.; KIRCHHEIM, A. P. Kaolin mining waste to produce geopolymers: Physicomechanical properties and susceptibility to efflorescence formation. **Case Studies in Construction Materials**, v. 16, p. e00846, 2022.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n.6, 2001.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. In: CETEM/CNPp - Série Tecnologia Mineral, 68. 1995. Rio de Janeiro. Disponível em: < www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM_STM_68.PDF>. Acesso em 25 Nov de 2023.

MACEDO, J. L. **Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para aplicação em catálise**. 2007. Tese (Doutorado) - Curso de Química. Departamento de Instituto de Química. Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2007.

MAGALHÃES, B. de S.; PEREIRA, G. do C.; de CAMPOS, D. V. B. Análise quantitativa de adsorção de amônia através do uso de zeólitas Quantitative analysis of ammonia adsorption using zeolites. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 5, p. 33189-33199, 2022.

MAIA, A. A. B. **Desenvolvimento do processo de síntese da Zeólita A e da sodalita a partir de rejeitos de caulim da Amazônia com aplicações em adsorção**. 2011. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. Universidade Federal do Pará, Belém - Pa, 2011.

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

MAIA, A. A. B. Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém. 2007.

MAITE, G. V.; PURA, A.; SALVADOR, M.; NÚRIA, R. Mineralogical and thermal characterization of kaolinitic clays from terra alta (catalonia, spain). **Minerals**, v. 10, p. 142, 2020.

MALAMIS, S.; KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. **Journal of Hazardous Materialsazardous materials**, 2013.

MARTELLI, M. C. **Transformações Térmicas e Propriedades Cerâmicas de Resíduos de Caulins das Regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil**. 2006. Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia), Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

MARTUCCI, A.; PASTI, L.; NASSI, M.; ALBERTI, A.; ARLETTI, R.; BAGATIN, R.; STICCA, R. Adsorption mechanism of 1,2-dichloroethane into an organophilic zeolite mordenite: A combined diffractometric and gas chromatographic study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, 2012.

MCBAIN, J. W. **The sorption of gases and vapors by solids: Rutledge and Sons**. London, 1932.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5th ed. McGraw-Hill, New York, 2001.

MCCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). **Química Pura e Aplicada**, v. 73, n. 2, p. 381-394, 2001.

MCELREATH, R. **Statistical rethinking: A Bayesian course with examples in R and Stan**. Chapman and Hall-CRC, 2016.

MCKAY, G., BLAIR, H. S., GARDNER, J. R. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. **Journal of applied Polymer Science**, Vol. 27, p. 3043-3057, 1982.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 4A a partir de resíduo proveniente do processo de polpamento de papel branco**. 2013. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MELO, D. Q.; FRANÇA, A. M. M.; BARROS, A. L.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F.; SOUZA NETO, V. O. **Equilíbrio de adsorção**. In: NASCIMENTO, *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2 ed. Imprensa Universitária, 2020. p. 14-24.

MENEZES, R.; ALMEIDA, R. R.; SANTANA, L. N. L.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. **Revista Materia**, v. 12, 2007.

MENG, M.; FENG, Y.; ZHANG, M.; LIU, Y.; JI, Y.; WANG, J.; YAN, Y. Highly efficient adsorption of salicylic acid from aqueous solution by wollastonite-based imprinted adsorbent: A fixed-bed column study. **Chemical Engineering Journal**. v. 225, p. 331–339, jun. 2013.

METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. **Journal of Chemical Physics**, v. 21, p. 1087-1092, 1953.

MILLINI, R.; BELLUSSI, G. Zeolite science and perspectives. *In*: CEJKA, J.; MORRIS, TIGALL, P. (ed.). **Zeolites in catalysis: properties and applications**. 2. ed. Royal Society of Chemistry, 2017. p. 1-36.

MORAES C. G. **Desenvolvimento de processo de zeólita A utilizando o caulim da Amazônia e aplicação na adsorção de Cu+2**. 2014. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2014.

MOREIRA, A. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. Dissertação (Mestrado), Curso de pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Ceará, 2008.

MOREIRA, J. C. **Síntese de nanocristais de zeólita 4A a partir da técnica de microemulsão inversa**. 2018. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

MOSHOESHOE, M.; NADIYE-TABBIRUKA, M. S.; OBUSENG, V. A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. **Am. J. Mater. Sci**, v. 7, n. 5, p. 196-221, 2017.

MURRAY, H. H., KELLER, W. D. **Kaolin Genesis and Utilization**, A Collection of Papers presented at the Keller '90 kaolin Symposium, 1993.

MURRAY, H. **Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite and common clays**. 1ª ed. v. 2. Elsevier Science, 2007. 188 p.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**, 2nd ed. Imprensa Universitária: Lisbon, Portugal, 2020.

NAVEIRA-COTTA, C. P. **Problemas inversos de condução de calor em meios heterogêneos: análise teórico-experimental via transformação integral, inferência bayesiana e termografia por infravermelho**. 2009. 257 f. Tese (doutorado) – COPPE/Programa de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

NIETO, S.; TORO, N.; ROBLES, P.; GÁLVEZ, E.; GALLEGOS, S.; JELDRES, R. I. Flocculation of Clay-Based Tailings: Differences of Kaolin and Sodium Montmorillonite in Salt Medium. **Materials**, v. 15, n. 3, 2022.

OLIVEIRA, M. R.; CECILIA, J. A.; BALLESTEROS-PLATA, D.; BARROSO-MARTÍN, I.; NÚÑEZ, P. Microwave-Assisted Synthesis of Zeolite A from Metakaolinite for CO₂ Adsorption. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 18, p. 14040, 2023.

OLIVEIRA, J. T.; ESTUMANO, D. C.; FÉRIS, L. A. Resolution methods for adsorption models, batch and continuous mode, and its impact on process implementation: An experimental and statistical comparison. **Journal of Water Process Engineering**, v. 58, p. 104888, 2024.

OLIVEIRA, O. T.; NUNES, K. G. P.; ESTUMANO, D. C.; FÉRIS, L. A. Applying the bayesian technique, statistical analysis, and the maximum adsorption capacity in a deterministic way for caffeine removal by adsorption: Kinetic and isotherm modeling. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 63, p. 1530-1545, 2024.

ORLANDE, H. R. B.; COLAÇO, M. J.; COTTA, C. P.; GUIMARÃES, G.; BORGES, V. **Problemas Inversos Em Transferência de Calor**. CRC Press; Boca Raton, 2011.

OZISIK, M. N.; ORLANDE, H. R. B. **Inverse heat transfer: fundamentals and applications**. CRC press, 2021.

PÁSCOA, A. P. C. **Modelação e Simulação Matemática da Adsorção em Leito Fixo. Aplicação à Adsorção de CO₂ em Zeólito 4A**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Politécnico de Bragança. 2018.

PAULING, L. The Structure of Sodalite and Helvite. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 74, n. 1-6, 1930.

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

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. Zeolites: a primer. In: AUERBACH, S.M; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of zeolite science and technology**. New York: Marcel Dekker, 2003.

PÉREZ-BOTELLA, E.; VALENCIA, S.; REY, F. Zeolites in adsorption processes: State of the art and future prospects. **Chemical Reviews**, v. 122, n. 24, p. 17647-17695, 2022.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Chemical Engineers. Handbook**. 7^a ed. v. 27. McGraw-Hill, 1997.

PINHEIRO, A. P. **Síntese de produto zeolítico a partir de resíduo de caulim: produção de leito adsorvente aplicado a adsorção de íon amônio e cobre**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém-Pa, 2021.

PINHEIRO, D. do R. **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 corante**. 2021. Tese (Doutorado) - PRODENA (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia), Universidade Federal do Pará, Belém-Pa, 2021.

PINHEIRO, D. do R. **Adsorção de CU²⁺ em alumina de transição obtida a partir da mistura de gibbsita e hidróxido de alumínio gel**. 2015. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém-Pa, 2015.

PIRADL, S.; SHADROKH, A; YARMOHAMMADI, M. A robust estimation method for the linear regression model parameters with correlated error terms and outliers. **Journal of Applied Statistics**, v. 49, n. 7, p. 1663-1676, 2022.

PURBASARI, A.; PURWANTO, P.; ALFIZHARI, A. E. P.; DEASARI, L. Valorization of fly ash as zeolite by hydrothermal process for dyes adsorption. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2023. p. 012007..

QIAN, W.; HU, M.; SU, Y.; SHAN, S.; ZHANG, Z.; HU, L.; LIN, X. Insight into mass transfer during adsorption of geniposidic acid onto a fixed-bed column by numerical simulation considering influence of operating conditions on column adsorption performance. **Separation and Purification Technology**. v. 319, 2023.

RAULINO, G. S. C.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R. F. **Adsorção em leito fixo**. In: NASCIMENTO, R. F., *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2 ed. Imprensa Universitária, 2020. p. 14-24.

RAULINO, G. S. C.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R. F. **Metodologia experimental**. In: NASCIMENTO, R. F., *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2 ed. Imprensa Universitária, 2020. p. 176-196.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1959.

REN, X.; QU, R.; LIU, S.; ZHAO, H.; WU, W.; SONG, H.; GAO, X. Synthesis of zeolites from coal fly ash for the removal of harmful gaseous pollutants: A review. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 20, n. 5, p. 1127-1144, 2020.

RIGO, R. T.; PERGHER, S. B.; PETKOWICZ, D. I.; DOS SANTOS, J. H. Um novo procedimento de síntese de zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, v. 32, 2009.

RÍOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; FULLEN, M. A. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. **Applied Clay Science**, v.42, pp.446-454, 2009.

RODRIGUES, A. M.; COSTA, F. P. D.; BELTRÃO, S. L. D.; FERNANDES, J. V.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. D. A. Development of Eco-Friendly Mortars Produced with Kaolin Processing Waste: Durability Behavior Viewpoint. **Sustainability**. v. 12, 2021.

RODRIGUES, E. C. **Produção de material zeolítico a partir de caulim da Amazônia em escala semi piloto: aplicação na adsorção de cobre**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption & Adsorption Process. **New York**: John Wiley & Sons, 1984.

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

SANGSURADET, S. WORATHANAKUL, P. Mass transport, kinetic model, and application of CO₂ adsorption on zeolite 5A granules. **CLEAN–Soil, Air, Water**, 2023.

SANTANA, D. L. **Utilização da zeólita a sintetizada a partir de rejeito de beneficiamento de caulim do estado do Pará como material adsorvedor do metal Cu^{2+} em solução** Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 2010.

SANTANA, D. L.; MORAES, C. G.; NEVES, R. F.; SILVA, D. L.; FARIA, L. J. G. **Adsorção de Cu (II) em solução utilizando zeólita tipo a sintetizada a partir de rejeito de beneficiamento de caulim do estado do Pará.** *In: Processamento sustentável de produtos naturais amazônicos: transformação de matérias-primas e resíduos na economia circular.* Editora Científica Digital, 2024. p. 8-27.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** 2. ed. vol. 2. São Paulo: Edgard Blucher, 1992.

SCHEUFELE, F. B.; SILVA, E. S.; CAZULA, B. B.; MARINS, D. S.; SEQUINEL, R.; BORBA, C. E.; PATUZZO, G. S.; LOPEZ, T. F. M.; ALVES, H. J. Mathematical modeling of low-pressure H_2S adsorption by babassu biochar in fixed bed column. **Journal of Environmental Chemical Engineering.** v. 9, p. 2213-3437, 2021.

SCHWANKE, A. J.; SILVEIRA, D. R.; PUTON, B. M. S.; CANSIAN, R. L.; BERNARDO-GUSMÃO, K. Sustainable conversion of Brazilian Amazon kaolin mining waste to zinc-based Linde Type A zeolites with antibacterial activity. **Journal of Cleaner Production,** v. 338, p. 130659, 2022.

SCHWANKE, R. O. **Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas Y por métodos cromatográficos.** 2003. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Universidade Federal de Santa Catarina, 115p, 2003.

SCOPUS. Scopus database. Elsevier. 2024. Disponível em: <https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic#basic>>. Acesso em: 27 jun. 2024.

SHI, Z.; RAN, B.; LIU, L. Determining the interaction energy of a quartz–kaolinite system at different pH levels by atomic force microscopy and extended DLVO theory. **Powder Technology,** v. 409, p. 117842, 2022.

SHIKUKU, V. O.; KOWENJE, C. O.; KENGARA, F. O. Errors in parameters estimation using linearized adsorption isotherms: sulfadimethoxine adsorption onto kaolinite clay. **Chemical science international journal,** v. 23, n. 4, p. 1-6, 2018.

SHIRAZIAN, S.; ASHRAFIZADEH, S. N. LTA and ion-exchanged LTA zeolite membranes for dehydration of natural gas. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry,** v. 22, p. 132–137, 2015.

SILVA, A. L. S.; CAMPOS, E. P. C.; PANTOJA, J. M. G.; ARAÚJO, L. L. F.; COSTA, M. H. C.; SILVA, W. W. P. Aproveitamento de Rejeitos de Caulim. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará. **Departamento Nacional De Produção Mineral.** Sumário Mineral - 2016. Brasília, 2021.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface ii. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, p. 1024–1026, 1950.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry: na introduction**. 5 ed. CRC Press, 2020.

SMEETS, S.; ZOU, X. Zeolite Structures. *In*: CEJKA, J.; MORRIS, R. E.; NACHTIGALL, P. (ed.). **Zeolites in catalysis: properties and applications**. 2 ed. Royal Society of Chemistry, 2017. p. 1-36.

SMITH, J. V.; Microporous and other Framework Materials with Zeolitetype structures, **Springer**: New York, v. 14. p.29, 2000.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 100p, 1998.

SOUSA, B. B.; REGO, J. A. R.; BRASIL, D. S. B.; MARTELLI, M. C. Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de resíduo de caulim. **Cerâmica**, v. 66, p. 404-412, 2020.

SOUSA, G. C. Contaminação por metais pesados: a ameaça dos poluentes ao oceano e à saúde humana. **Jornal da USP**. São Paulo, 2023. Disponível em:<<https://jornal.usp.br/atualidades/contaminacao-por-metais-pesados-a-ameaca-dos-poluentes-aos-oceanos-e-a-saude-humana/>>. Acesso em: 01 set. 2024.

SOUZA, T. L.; GUALBERTO FILHO, A. L.; LIMA ARAUJO, D. K.; SILVA, M. A. L.; OLIVEIRA, M. A. A.; LIMA, G. F.; ANDRADE, S. S. F. Study of the use of kaolin waste as a partial substitute for fine aggregate in the production of concrete for pavers. **South Florida Journal of Development**, v. 2, n.2, p. 2474-2489, 2021.

STRAWN, D. G. Sorption mechanisms of chemicals in soils. **Soil Systems**, v. 5, n.1, 2021.

STROHMAIER, K. G. Synthesis of Zeolites. *In*: CEJKA, J.; MORRIS, R. E.; NACHTIGALL, P. (ed.). **Zeolites in catalysis: properties and applications**. 2. ed. Royal Society of Chemistry, 2017. p. 73-102.

SUMÁRIO MINERAL. Brasília: DNPM - Departamento Nacional da Produção Mineral, v. 36, p. 131. 2018.

TAVARES, R.; SANTANA, C. D.; RODRIGUES, C. H. M; RODRIGUES, E. C.; VIEGAS, B. M. ESTUMANO, D. C. Parameter Estimation in Mass Balance Model Applied in Fixed Bed Adsorption Using the Markov Chain Monte Carlo Method. **Journal of Heat and Mass Transfer Research**, v. 9, n. 2, p. 219-232, 2022.

TAYLOR, W. H. I. The structure of analcite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$). **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 74, 1930.

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American chemical society**, v. 66, n. 10, 1944.

THOMPSON, H. S.; ROY, J. **Agr. Soc. Engl.**, 11 (1850) 68; J.T. Way, *ibid.*

THOMSON, T.; *Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts*. v. 29, 1811.

TIEN, C. Introduction to adsorption: Basics, analysis and applications. **Elsevier**, 2019.

TÓTH, J. **Adsorption, Theory, Modeling, and Analysis**, Marcel Dekker Inc., 1st ed. 2001.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

TREYBAL, R. E. Mass transfer operations. **New York**, v. 466, p. 493-497, 1980.

UGAL, J. R.; HASSAN, K. H.; ALI, I. H. Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: Characterization and properties measurements. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 9, n. 1, p. 2-5, 2010.

UL-HAMID. A Beginner's Guide to Scanning Electron Microscopy. **Cham**: Springer International Publishing, 2018.

VIDAL, C. B.; FRANÇA, A. M. M.; LIMA, A. C. A.; RAULINO, G. C.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R. F. **Adsorção: Princípios básicos**. In: NASCIMENTO, R. F., *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2 ed. Imprensa Universitária, 2020. p. 13-24.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid state ionics**, v. 131, n. 1-2, p. 175-188, 2000.

WELLER, M. T. Where zeolites and oxides merge: semi-condensed tetrahedral frameworks. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 23, 2000.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling**. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2021.

WU, P.; TANG, Y.; CAI, Z. Dual role of coal fly ash in copper ion adsorption followed by thermal stabilization in a spinel solid solution. **RSC advances**, v. 8, n. 16, 2018.

WYPYCH, F.; FREITAS, R. A. Clay minerals: Classification, structure, and properties. In: Clay Minerals and Synthetic Analogous as Emulsifiers of Pickering Emulsions. **Elsevier**, v. 10, 2022.

XU, R.; PANG, W.; YU, J., HUO, Q.; CHEN, J. Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure. **John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd**, p. 117–118, 2007.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. **Adsorption Science & Technology**, v. 19, n. 1, 2001.

YAO, Q.; PENG, Y.; CHEN, M.; WANG, Y.; DING, J.; MA, B.; LU, S. One-step high efficiency synthesis of zeolite from fly ash by mechanochemical method as a low-cost adsorbent for cadmium removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 1, p. 111877, 2024.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of gas adsorption kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. **American industrial hygiene association journal**. v. 45, n. 8, 1984.

YU, J. Synthesis of Zeolites. *In*: CEKJA J.; BEKKUM, H. V.; CORMA, A.; SCHUTH, F. **Introduction to zeolite Science and practice**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 168, p. 39 – 103.

YULIA, R.; HUSIN, H.; ZAKI, M. Study of adsorption isotherms on removal of Cu (II) solution using activated carbon of sugar palm fruit shell (*Arenga pinnata*). *In*: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. **IOP Publishing**, 2024.

ZARE, M. R.; MENGELIZADEH, N.; AGHDAVODIAN, G.; ZARE, F.; ANSARI, Z.; HASHEMI, F.; MORADALIZADEH, S. Adsorption of acid red 18 from aqueous solutions by GO-COFe₂O₄: Adsorption kinetic and isotherms, adsorption mechanism and adsorbent regeneration. **Desalination and Water Treatment**, v. 317, p. 100219, 2024.

ZEN, B. P.; SOUSA, G.; SOUZA, F. S.; MARCÍLIO, N. R.; FÉRIS, L. A. Remoção do corante violeta cristal utilizando zeólita produzida a partir de cinza de carvão como adsorvente. Conference: **Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**, 2020.

ZENDELSKA, A.; GOLOMEOVA, M.; BLAZEV, K.; KRSTEV, B.; GOLOMEOV, B.; KRSTEV, A. Adsorption of copper ions from aqueous solutions on natural zeolite. **Environment Protection Engineering**, v. 41, n. 4, 2015.

ZHANG, H.; QU, J.; LIU, J.; LI, Y. Preparation and characterization of kaolin clay with high whiteness. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 111-117, 2015.