



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

ANA PAULA SOUZA DE SOUSA

**INSERÇÃO DA TEMPERATURA NO MODELO DE LANGMUIR APLICADO NA
ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE POR ZEÓLITA 5A: EXPERIMENTAL E
ESTATÍSTICA BAYESIANA**

BELÉM - PA
2025

ANA PAULA SOUZA DE SOUSA

**INSERÇÃO DA TEMPERATURA NO MODELO DE LANGMUIR APLICADO NA
ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE POR ZEÓLITA 5A: EXPERIMENTAL E
ESTATÍSTICA BAYESIANA**

Dissertação submetida 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 Inorgânicos

Orientador: Prof. Dr. Diego Cardoso Estumano
Orientador: Prof. Dr. Emerson Cardoso Rodrigues

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)

S725i Sousa, Ana Paula Souza de.

Inserção da temperatura no modelo de Langmuir aplicado na adsorção de íons cobre por zeólita 5A : Experimental e estatística Bayesiana / Ana Paula Souza de Sousa. — 2025. 119 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Diego Cardoso Estumano
Coorientador(a): Prof. Dr. Emerson Cardoso Rodrigues
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2025.

1. Adsorventes zeolíticos. 2. Águas residuais. 3. Inferência bayesiana. I. Título.

CDD 660.2

ANA PAULA SOUZA DE SOUSA

INSERÇÃO DA TEMPERATURA NO MODELO DE LANGMUIR APLICADO NA
ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE POR ZEÓLITA 5A: EXPERIMENTAL E ESTATÍSTICA
BAYESIANA

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 15:42:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

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/UFGA – Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **CRISTIANE MARIA LEAL COSTA**
Data: 05/02/2025 16:24:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Cristiane Maria Leal Costa
(PPGEQ/UFGA – Membro Interno)

Documento assinado digitalmente
 **DEIBSON SILVA DA COSTA**
Data: 05/02/2025 16:17:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Deibson Silva da Costa
(FEMAT/UFGA – Membro Externo)

Documento assinado digitalmente
 **LETICIA REGGIANE DE CARVALHO COSTA**
Data: 05/02/2025 16:05:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr^a. Letícia Reggiane de Carvalho Costa
(DEQUI/UFRGS – Membro Externo)

*“Se a educação sozinha não transforma a sociedade,
sem ela tampouco a sociedade muda”*

Paulo Freire

AGRADECIMENTOS

Eu, primeiramente, sou grata a Deus pela graça de me permitir viver e concluir mais uma etapa da minha vida profissional e, principalmente, por me permitir vê-lo em cada fase do mestrado. Poder aprender um pouquinho mais sobre a ciência infinita que Ele criou é uma dádiva, afinal, tudo é sobre Ele.

Agradeço aos meus pais Manuel e Rosilene Sousa por toda dedicação com a minha educação e pelo apoio constante e incansável durante todos esses anos. Ao meu pai por ser o meu maior incentivador e admirador e à minha mãe por todo zelo, amor e carinho. Há uns anos atrás vocês me obrigavam a estudar e hoje me obrigam a dormir mais cedo. Sem vocês, eu jamais teria chegado até aqui e, com vocês, tenho certeza que posso ir muito mais longe.

Sou grata à minha dupla e amiga Haianny por ter vivido o mestrado comigo, por nunca ter soltado a minha mão, por ter sido meu apoio e minha companhia. Somente você sabe e entende tudo o que passei durante esses anos, as dificuldades, os choros no banheiro, os excelentes suados, as noites sem dormir, os almoços compartilhados, os trabalhos apresentados e os dias intermináveis no laboratório. Ter te conhecido foi um presente, ter com quem contar para absolutamente tudo no mestrado fez total diferença. Serei eternamente grata pela tua amizade e pela confiança em mim.

Agradeço ao Pedro Rocha por ser meu melhor amigo e a pessoa que me traz paz, que desacelera os meus dias caóticos e me traz de volta. Durante esse período, eu precisei disso quase todos os dias e você esteve comigo. Obrigada pela paciência, atenção constante, carinho e cuidado. À minha irmã Aryanne Souza e segunda mãe Maria Deusodeth por serem pessoas que torcem pelo meu sucesso e minha felicidade e por, independentemente de qualquer situação, sempre me receberem com brilho nos olhos. À minha amiga Juliana Guimarães por sempre estar presente, pelas experiências compartilhadas de mestradas e pela amizade de tantos anos. Vocês sempre serão imprescindíveis pra mim.

Quero também prestar minha gratidão ao meu orientador Diego Estumano por todos os ensinamentos, pela paciência, disposição infinita em ensinar, pelos conselhos e pela insistência. Com o senhor, aprendi a errar, corrigir e acertar, mas principalmente, aprendi a permanecer, afinal, *this is Science*. Ao meu orientador Emerson Rodrigues por ter me permitido fazer parte de seu grupo de pesquisa e ter confiado a mim um trabalho tão importante, agradeço pelos ensinamentos, por sempre estar disposto a ouvir e pela paciência. Ao professor Deibson da Costa por me acompanhar desde a graduação, por nunca ter me abandonado, pela confiança no

meu trabalho, pelo apoio e incentivo diário, por se fazer presente e por ter sido um grande ouvinte das minhas inseguranças acadêmicas.

À equipe zeólita por todo o trabalho que fizemos juntos. Ao Alex Ruivo, Rian Amorin e Antônio Modesto por todo tempo dedicado ao nosso trabalho e pela amizade. Serei eternamente grata por tudo o que pude aprender com vocês. Ao Miguel Maia por ter se tornado um grande amigo e por compartilhar e me ensinar um mundo de coisas novas, você foi um grande facilitador no meu mestrado. Ao Felipe Brandão pela amizade, pelas boas conversas e principalmente pelos “pitacos” tão necessários que colocavam minha cabeça pra pensar melhor.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) por todos os ensinamentos compartilhados, à equipe do Laboratório de caracterização de Materiais (MATCAM), do Laboratório de Síntese e Adsorção (LSA), Laboratório de Catálise e Biocatálise (LABCAT) e do Laboratório de Simulação e Biologia Computacional (SIMBIC) por toda a ajuda dada para realização do meu trabalho e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

RESUMO

O tratamento de águas residuais contaminadas por metais pesados representa um grande desafio ambiental, sendo a adsorção uma das principais abordagens para a remoção desses contaminantes, uma vez que apresenta alta eficiência na separação de moléculas. A compreensão da interação entre adsorvente e adsorvato é fundamental para prever a dinâmica em diferentes condições operacionais. Dessa forma, a utilização de técnicas de modelagem na predição de isotermas permite estimar o desempenho adsorptivo, reduzindo a necessidade de experimentação intensiva, além de promover a otimização do processo. Considerando esses fatores, o presente trabalho objetivou o desenvolvimento de um modelo preditivo, capaz de estimar isotermas de adsorção de íons cobre por zeólita 5A em diferentes temperaturas. A metodologia envolveu a produção e caracterização do resíduo de caulim, metacaulim e produto zeolítico, utilizando técnicas de caracterização de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análises térmicas de material por Termogravimetria (TG), Termogravimetria Diferencial (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para obtenção da composição química, mineralógica, morfologia e estabilidade térmica do material. Experimentos de isotermas de adsorção de íons cobre foram realizadas nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C e 95 °C e, visando o estudo dos mecanismos de adsorção e da interação adsorvente/adsorvato, utilizou-se o Método de Monte Carlo Via Cadeia de Markov (MCMC) com o algoritmo Metropolis-Hastings para estimativa dos parâmetros de modelos e posterior ajuste aos dados experimentais. Com base nesses dados, o modelo de Langmuir foi adaptado para incorporação da temperatura na faixa de 25 °C a 150 °C por meio das etapas de calibração, validação e predição da dinâmica de adsorção. Os resultados das caracterizações confirmaram o potencial uso do resíduo caulínico para síntese de zeólitas, bem como a formação da zeólita 5A por meio de suas composições química, mineralógica e morfologia. As isotermas revelaram que a capacidade de remoção de cobre aumentou proporcionalmente com a temperatura obtendo quantidade máxima de sorção de 754,85 mg/g a 95 °C. A estimativa dos parâmetros validou a adaptação do modelo de Langmuir para diferentes condições térmicas, o qual mostrou-se eficaz na previsão das isotermas, otimizando o processo de adsorção em diferentes temperaturas, além de proporcionar uma boa estimativa do modelo e possibilitar a redução de extensas atividades experimentais.

Palavras-chave: Adsorventes zeolíticos, Águas residuais, Inferência bayesiana.

ABSTRACT

The treatment of wastewater contaminated by heavy metals represents a significant environmental challenge, with adsorption being one of the main approaches for removing these contaminants, as it exhibits high efficiency in molecular separation. Understanding the interaction between adsorbent and adsorbate is essential for predicting dynamics under different operational conditions. Thus, the use of modeling techniques in isotherm prediction allows for estimating adsorption performance, reducing the need for intensive experimentation, while promoting process optimization. Considering these factors, this work aimed to develop a predictive model capable of estimating adsorption isotherms of copper ions by zeolite 5A at different temperatures. The methodology involved the production and characterization of kaolin waste, metakaolin, and the zeolitic product, utilizing characterization techniques such as X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and thermal analyses, including Thermogravimetry (TG), Differential Thermogravimetry (DTG), and Differential Scanning Calorimetry (DSC), to determine the chemical and mineralogical composition, morphology, and thermal stability of the material. Adsorption isotherms of copper ions were performed at temperatures of 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C, and 95 °C. To study the adsorption mechanisms and the adsorbent/adsorbate interaction, the Markov Chain Monte Carlo (MCMC) method with the Metropolis-Hastings algorithm was used to estimate model parameters and subsequently fit them to the experimental data. Based on these data, the Langmuir model was adapted to incorporate temperature, in the range of 25 °C to 150 °C, followed by the calibration, validation, and prediction of adsorption dynamics. The characterization results confirmed the potential use of kaolinitic waste for zeolite synthesis, as well as the successful formation of zeolite 5A through its chemical composition, mineralogy, and morphology. The isotherms revealed that copper removal capacity increased proportionally with temperature, obtaining a maximum adsorption capacity of 754.85 mg/g at 95 °C. The parameter estimation validated the adaptation of the Langmuir model for different thermal conditions, which proved effective in predicting the isotherms, optimizing the adsorption process at different temperatures, and providing a good model estimate, thus enabling the reduction of extensive experimental activities.

Keywords: Zeolitic adsorbents, Wastewater, Bayesian inference

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tipos de isotermas de adsorção.....	29
Figura 2 - Métodos de catálise seletiva com relação ao reagente (a), em relação à forma do produto (b) e à forma do estado de transição (c)	41
Figura 3 – Troca catiônica da zeólita FAU	42
Figura 4 – Relação das estruturas de base com o tamanho dos poros das zeólitas	43
Figura 5 – Tamanhos de anéis presentes em zeólitas	44
Figura 6 – Gaiolas das zeólitas Cancrinita e Sodalita	44
Figura 7 – Cadeias das zeólitas MFI e LTA	45
Figura 8 – Cavidade da zeólita LTA	45
Figura 9 – Unidade de construção secundária SOD	46
Figura 10 - Organização cúbica composta por unidades de SOD	47
Figura 11 – Estrutura cúbica da zeólita A (LTA)	47
Figura 12 – Lagoa de sedimentação de resíduo de caulim.....	51
Figura 13 – Fluxograma do processamento do resíduo de caulim	65
.....	65
Figura 14 - Fluxograma da obtenção da zeólita 5A	66
Figura 15 – Processo de adsorção em batelada de íons cobre por zeólita 5A	70
Figura 16 – Fluxograma do Algoritmo Metropolis-Hastings	73
Figura 17 – Difração de raios X do resíduo de caulim.....	78
Figura 18 – Difração de raios X do metacaulim.....	79
Figura 19 – Micrografias do resíduo de caulim (a) e (b).....	80
Figura 20 – Micrografias do metacaulim (a) e (b)	81
Figura 21 – Análise térmica do resíduo de caulim	82
Figura 22 – Difração de Raios X da Zeólita 5A e Hidroxisodalita	85
Figura 23 – Comparação da difração da zeólita 4A e 5A.....	86
Figura 24 – Micrografias do material da zeólita 4A (a) e zeólita 5A (b).....	87
Figura 25 – Análise térmica da zeólita 5A	88
Figura 26 – Curva padrão da adsorção de íons cobre.....	90
Figura 27 – Isotermas de adsorção de íons cobre.....	90
Figura 28 - Isotermas de adsorção simuladas e experimentais nas temperaturas de 45 °C (a), 55 °C (b), 65 °C (c), 75 °C (d), 85 °C (e) e 95 °C (f).....	98

Figura 29 – Análise de sensibilidade dos parâmetros K_L e Q_{max} nas temperaturas de 45 °C (a), 55 °C (b), 85 °C (c) e 95 °C (d).....	99
Figura 30 - Regressão linear dos dados de Q_{max} em função da temperatura.....	101
Figura 31 – Ajuste das isotermas utilizadas para calibração do modelo nas temperaturas de 45 °C (a), 55 °C (b), 85 °C (c) e 95 °C (d).....	101
Figura 32 – Estimação das isotermas utilizadas para validação do modelo nas temperaturas de 65 °C (a) e 75 °C (b)	102
Figura 33 – Predição de isotermas de adsorção em diferentes temperaturas	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do resíduo de caulim	77
Tabela 2 – Composição química da zeólita 5A.....	84
Tabela 3 – Elementos fundamentais utilizados na estimativa de parâmetros	97
Tabela 4 - Estimativa dos parâmetros de isothermas de Langmuir em diferentes temperaturas	97

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Distinções entre a quimissorção e fisissorção	25
Quadro 2 – Distinções entre as operações de adsorção.....	26
Quadro 3 – Estudos de isothermas com aplicação de modelos de adsorção.....	37
Quadro 3 – Estudos de isothermas de adsorção com diferentes adsorvatos e adsorventes.....	38
Quadro 4 – Trabalhos que utilizam o resíduo de caulim para produção de adsorventes zeolíticos	53
Quadro 5 – Resumo dos modelos de isothermas de adsorção utilizados	71
Quadro 6 – Quantidade máxima adsorvida de íons cobre pelos por zeólita 5A em comparação com a literatura	92
Quadro 7 – Estimativa dos parâmetros dos modelos de isoterma.....	94

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

AIC	Critério de Informação de Akaike
Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	xido de alumínio
ANM	Agência Nacional de Mineração
BIC	Critério de Informação Bayesiana
CAN	Cancrinita
Ca	Cálcio
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
CBUs	Unidades de Construção Composta
Cl	Cloro
CO ₂	Dióxido de Carbono
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratrria Diferencial
DTG	Termogravimetria Diferencial
FAGEO	Faculdade de Geologia
FAU	Faujasita
Fe ₂ O ₃	xido de ferro III
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
HS	Hidroxisodalita
ICDD	International Center for Diffraction Data
IUPAC	Uno Internacional de Química Pura e Aplicada
IZA	Associação Internacional de Zeólitas
K ₂ O	xido de potássio
LCM	Laboratório de Caracterização Mineral
LDF	<i>Linear Driving Force</i>
Li	Lítio
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura
LTA	<i>Linde Type A</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MgO	xido de magnésio
SO ₃	Trióxido de enxofre
Na ₂ O	xido de sódio

NaOH	Hidróxido de sódio
NO ₂	Dióxido de Nitrogênio
N _p	Número de parâmetros
OH	Hidroxila
PDF	Powder Diffraction File
PPM	Parte por milhão
RPM	Rotação por Minuto
SBU _s	Unidades de Construção Secundárias
Si	Silício
SiO ₂	Dióxido de silício
SOD	Sodalita
TG	Termogravimetria
TiO ₂	Dióxido de titânio
UFPA	Universidade Federal do Pará
Z5A	Zeólita 5A

LISTA DE SÍMBOLOS

\AA	Angstrom
a_R	Parâmetro da isoterma de Redlich-Peterson
a_T	Constante da isoterma de Temkin
b_T	Constante da isoterma de Toth
C_e	Concentração inicial de Solute na solução em equilíbrio
C_0	Concentração inicial de adsorbato
ε	Potencial de Polianyi
K_L	Constante de interação adsorbato/adsorvente de Langmuir
K_S	Constante da isoterma de Sips
K_R	Constante da isoterma de Redlich-Peterson
n	Constante de heterogeneidade
n_T	Constante adimensional da isoterma de Toth
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
q_{exp}	medida experimental
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção
R	Constante universal dos gases
R^2	Coefficiente de determinação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 JUSTIFICATIVA	19
1.2 OBJETIVO GERAL	22
1.2.1 Objetivos específicos	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 ADSORÇÃO	23
2.1.1 Mecanismos de adsorção	24
2.1.2 Isotermas de adsorção	27
2.1.2.1 Modelos de isotermas	30
2.2 ADSORVENTES ZEOLÍTICOS	39
2.2.1 Propriedades das zeólitas	40
2.2.2 Tipos de zeólitas	42
2.2.2.1 Zeólita 5A	48
2.2.3 Síntese de zeólitas	49
2.2.3.1 Resíduo de caulim	50
2.3 PROBLEMAS INVERSOS	55
2.3.1 Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC)	58
2.3.2 Métricas de seleção de modelos	59
2.3.3 Análise de sensibilidade	62
3 MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1 OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS DE PARTIDA	64
3.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS ZEOLÍTICOS	65
3.2.1 Obtenção de zeólita 5A por troca iônica	65
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	66
3.3.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)	67
3.3.2 Difração de Raios X (DRX)	67

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	68
3.3.4 Análise Termogravimétrica, Termogravimetria Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial (TG, DTG e DSC)	68
3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	68
3.4.1 Estimativa de Parâmetros dos modelos de isotermas	70
3.4.2 Inserção da temperatura no modelo de Langmuir para predição de isotermas	74
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA	76
4.1.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	76
4.1.2 Difração de Raios X (DRX)	78
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	79
4.1.4 Análise Termogravimétrica, Termogravimetria Diferencial e Calorimetria exploratória diferencial (TG, DTG e DSC)	81
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ZEOLÍTICOS	83
4.2.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	83
4.2.2 Difração de Raios X (DRX)	85
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	86
4.2.4 Análise Termogravimétrica, Termogravimetria Diferencial e Calorimetria exploratória diferencial (TG, DTG e DSC)	88
4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	89
4.3.1 Estimativa de Parâmetros dos modelos de isotermas	93
4.3.2 Inserção da temperatura no modelo de Langmuir para predição de isotermas	96
5 CONCLUSÃO.....	104
REFERÊNCIAS	105

1 INTRODUÇÃO

A presença de altas concentrações de metais pesados em águas residuais industriais se tornou uma preocupação devido ao impacto negativo na qualidade da água e nos ecossistemas aquáticos. A toxicidade e a persistência desses materiais no ambiente podem resultar na bioacumulação em organismos aquáticos e na contaminação de fontes de água potável, o que contribui para o desequilíbrio ecológico e representa um risco à saúde humana. Dessa forma, tem-se a necessidade de estratégias eficazes para sua remoção com o intuito de minimizar tais impactos ambientais (Huang *et al.*, 2023; Sousa, 2023).

Desse modo, dentre as técnicas disponíveis para remoção de poluentes, a adsorção se destaca por sua simplicidade operacional e alta eficiência, onde sólidos adsorventes têm a capacidade de concentrar em sua superfície substâncias presentes em fluidos, promovendo a separação dos componentes e tornando-se uma alternativa para a purificação dessas matrizes (Vidal *et al.*, 2020; Roy; Moharir, 2019).

Dentre os tipos de adsorção, destaca-se o processo em batelada, o qual fornece dados necessários para a caracterização de novos adsorventes e, conseqüentemente, informações importantes para operações em grande escala. Nesse processo, em que geralmente são realizadas isotermas de equilíbrio, tem-se algumas variáveis que podem ser estudadas como: temperatura, massa do adsorvente, concentração do adsorbato e pH da solução, que são essenciais para o estudo da interface entre o adsorvente e o adsorbato, permitindo a determinação das condições ideais para o processo (Raulino *et al.*, 2020; Tien, 2019).

A compreensão da interação entre adsorventes e adsorbatos permite uma análise e previsão do comportamento adsorptivo em diferentes condições operacionais. Desse modo, um bom ajuste de modelos de isotermas aos dados experimentais pode fornecer uma interpretação da dinâmica do processo. Entretanto, os modelos apresentam parâmetros que não podem ser medidos de forma experimental, tornando necessário a utilização de técnicas de estimativas que permitam inferir os valores desconhecidos com base em observações disponíveis (Saleh, 2022; Gelman, 2014; Orlande *et al.*, 2011).

Nesse sentido, a estatística Bayesiana mostra-se uma abordagem eficaz para técnicas de estimativa, uma vez que considera as incertezas das medições e informações prévias sobre os parâmetros. Essa técnica permite fazer conclusões sobre os dados desconhecidos em termos de distribuições de probabilidades, incorporando informações prévias e atualizando o entendimento à medida que mais dados são obtidos. Para isso, dentre os métodos de estimação, o de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) apresenta uma abordagem computacional

que explora o espaço de parâmetros do modelo gerando amostras representativas da distribuição de probabilidade dos parâmetros desconhecidos, mostrando-se uma técnica eficiente para aplicar em contextos onde as relações entre os parâmetros são não-lineares ou quando as incertezas são significativas (Orlande *et al.*, 2011; Carlin; Louis, 2009; Gelman *et al.*, 2014).

Assim, visando a utilização de técnicas de modelagem para promover a predição em processos de adsorção, o presente trabalho objetivou realizar uma adaptação ao modelo de Langmuir de isothermas de equilíbrio para promover a predição em diferentes temperaturas a partir de dados experimentais da adsorção de íons cobre por zeólita 5A, obtida a partir de um resíduo caulínico.

1.1 JUSTIFICATIVA

O descarte de águas residuais inadequadamente tratadas tem agravado a poluição das águas superficiais e subterrâneas, afetando a disponibilidade de água de qualidade para consumo e uso agrícola. Estima-se que cerca de 80% das águas residuais industriais sejam liberadas no meio ambiente sem qualquer tratamento (UNESCO, 2021; UNESCO, 2017). A infiltração de efluentes industriais não tratados ou parcialmente tratados no solo também ameaça as águas subterrâneas, especialmente devido à contaminação por produtos químicos industriais e metais pesados oriundos de atividades de mineração (UNESCO, 2022).

Nesse contexto, a contaminação de águas residuais por metais pesados se tornou uma problemática ambiental, visto que grandes quantidades desses materiais são liberadas anualmente em corpos d'água devido a atividades industriais, como mineração, galvanoplastia e fabricação de baterias. Esses poluentes são altamente tóxicos e tendem a se acumular nos organismos aquáticos, resultando em bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar, o que pode comprometer os ecossistemas aquáticos e a saúde humana, incluindo efeitos neurotóxicos, hepáticos e renais (Kanawade; Gaikwad, 2011; Ranade; Bhandari, 2014; Sousa, 2023).

Dentre os metais pesados, o cobre destaca-se tanto por sua elevada aplicação industrial quanto por sua elevada toxicidade para os organismos vivos, uma vez que é muito empregado como componente primário em sistemas de fiações elétricas, tubulações e sistemas de refrigeração, devido às suas propriedades como condutividade térmica e elétrica, resistência à corrosão, facilidade de fabricação e reciclabilidade. Embora seja um nutriente essencial, em grandes quantidades, torna-se um material de alta toxicidade (Özer, 2004; Lacerda; Lima, 2009; Darweesh *et al.*, 2022).

Os métodos convencionais de remoção, como precipitação química e tratamento com membranas, apresentam várias limitações, incluindo altos custos operacionais e eficiência variável, especialmente em concentrações baixas de contaminantes (Varma; Misra, 2018; Darweesh *et al.*, 2022). Assim, a adsorção emerge como uma alternativa devido à sua simplicidade operacional, alta eficiência em captar também pequenas quantidades de poluentes e viabilidade econômica, uma vez que permite a remoção seletiva de moléculas e a sua flexibilidade para tratar efluentes de diferentes composições químicas faz do processo uma boa alternativa para aplicações em larga escala (Huang *et al.*, 2023; Ranade; Bhandari, 2014; Worch, 2021).

Paralelo a isso, segundo o relatório da *Markets and Markets* (2023), o valor do mercado global de zeólitas atingiu US\$ 12,1 bilhões em 2021 e a previsão é que alcance US\$ 14,1 bilhões até 2026, com uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 3,1% entre 2021 e 2026. Esse crescimento é impulsionado, em grande parte, pela demanda por catalisadores zeolíticos na indústria petroquímica, tratamento de águas residuais por zeólitas, purificação e separação de gases, além do aumento na procura por fertilizantes à base de zeólitas.

Assim, define-se por zeólitas materiais porosos compostos por aluminossilicatos, que possuem uma estrutura tridimensional. Essas características conferem a elas propriedades de alta área superficial, tamanho de poro controlado e capacidade de troca iônica, tornando-as materiais versáteis e adequados para uma ampla gama de aplicações, incluindo adsorção e troca iônica. O processo de síntese de zeólitas, envolve a utilização de uma fonte de aluminossilicato com um agente direcionador de estrutura, como hidróxido de sódio (NaOH), em uma solução aquosa, sendo o tempo e a temperatura parâmetros importantes para a formação do material (Breck, 1974; Strohmaier, 2017).

A preocupação com a disposição inadequada e o acúmulo de resíduos industriais têm impulsionado a busca por soluções sustentáveis que minimizem os impactos ambientais gerados por essas práticas. Assim, destaca-se o resíduo de caulim, um subproduto proveniente da etapa de beneficiamento do caulim descartado em extensas lagoas de sedimentação com um monitoramento intensivo. Devido a presença de caulinita em sua composição, o resíduo apresenta grande potencial de utilização na síntese de materiais adsorventes, o que favorece a redução do impacto ambiental e a valorização de um subproduto negligenciado (Longhi *et al.*, 2022; Maia; Angélica; Neves, 2011; Pinheiro, 2021).

Paralelo a isso, a modelagem matemática tem se estabelecido como uma importante área científica capaz de traduzir processos físicos, químicos e biológicos em representações matemáticas que permitem uma maior compreensão dos fenômenos em estudo. Em adsorção, a modelagem permite a análise e predição do comportamento de sistemas complexos, facilitando a identificação de parâmetros que influenciam a eficiência dos processos, além de permitir a otimização de condições operacionais e a simulação de cenários experimentais, reduzindo a necessidade de testes laboratoriais extensivos e custosos, tornando-se indispensável para o estudo de tratamento de efluentes e desenvolvimento de novos materiais adsorventes (Tien, 2019).

Grande parte dos estudos referentes a isotermas de adsorção se restringem a utilização de técnicas de modelagem para estimativa dos parâmetros de diferentes modelos, visando descrever a dinâmica da adsorção por meio do melhor ajuste aos dados experimentais (Din *et*

al., 2024; Gyawali *et al.*, 2023; Huang *et al.*, 2023; Rasheed *et al.*, 2024). Todavia, o desenvolvimento de um modelo capaz de prever isotermas de adsorção em diferentes temperaturas sem a necessidade de experimentação extensa representa um avanço significativo em termos de custo-benefício, especialmente em aplicações industriais, uma vez que testes experimentais para cada condição térmica demanda tempo, recursos e insumos, tornando o processo mais oneroso. Ao inserir a variável temperatura em um modelo de isotermas, é possível estimar a dinâmica do adsorvente sob diferentes condições por meio de simulações, o que reduz a necessidade da realização de muitos experimentos, contribuindo para uma melhor gestão de recursos e planejamento de processos industriais.

1.2 OBJETIVO GERAL

O trabalho propôs uma adaptação ao modelo de Langmuir para predição de isotermas em diferentes temperaturas a partir da adsorção de íons cobre por zeólita 5A obtida por troca iônica.

1.2.1 Objetivos específicos

- Obtenção de zeólita 5A por meio de troca catiônica com o intuito de determinar sua capacidade adsortiva na remoção de íons cobre;
- Caracterizar os materiais utilizados para síntese e o produto zeolítico obtido partir das técnicas de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análises térmicas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Diferencial (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) com o intuito de validar a formação da zeólita 5A e determinar sua composição, morfologia e estabilidade térmica;
- Realizar isotermas de adsorção com zeólita 5A visando a obtenção da capacidade de adsorção da zeólita em diferentes temperaturas, avaliando sua eficácia no processo de remoção de íons cobre;
- Utilizar técnica de estimativa de parâmetros dos modelos de isotermas para compreensão da dinâmica da adsorção de íons cobre por meio do estudo da interação entre o adsorvente e adsorvato.
- Propor a adaptação de modelo para predição de isotermas a partir da análise dos dados experimentais de adsorção, visando a previsão de isotermas em temperaturas não realizadas experimentalmente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresenta uma abordagem do fenômeno de adsorção, discutindo os principais mecanismos que conduzem esse processo, como interações físicas e químicas entre adsorvente e adsorbato. São apresentados os principais modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Temkin, Dubinin-Radushkevich e Toth com ênfase na descrição de cada um a partir de suas hipóteses para compreensão da interface adsorvente/adsorbato. A seção sobre adsorventes zeolíticos aborda as propriedades estruturais e funcionais das zeólitas, destacando as variações entre seus diferentes tipos, com foco na zeólita do tipo A. Foi explorado ainda o processo de síntese de zeólitas a partir de resíduos de caulim, enfatizando o potencial do resíduo como fonte de aluminossilicato para síntese de zeólitas, corroborando com a sustentabilidade e eficiência do processo. Por fim, tem-se uma abordagem referente a problemas inversos e sua aplicação na modelagem de isotermas de adsorção, com ênfase no Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) utilizando o algoritmo Metropolis-Hastings, que são fundamentais para a predição de isotermas em condições variáveis de temperatura.

2.1 ADSORÇÃO

A contaminação de efluentes por poluentes orgânicos e inorgânicos, como metais tóxicos, tem levado à busca por tecnologias capazes de eliminar esses agentes de águas residuais. Muitos desses compostos são persistentes e resistem aos métodos convencionais de degradação, o que torna difícil sua completa remoção por tratamentos tradicionais. Nesse contexto, a adsorção surge como uma boa alternativa, destacando-se por sua capacidade de remover uma variedade de contaminantes e por ser um processo de fácil aplicação em larga escala. Em comparação com outros processos de purificação, como precipitação química e tratamento com membranas, a adsorção oferece maior flexibilidade na remoção de poluentes em baixas concentrações e menor custo de operação, o que a torna um método de alta relevância para a purificação de águas residuais (Vidal *et al.*, 2020; Tien, 2019).

Além disso, a adsorção é utilizada em outros processos industriais, como catálise e fracionamento de hidrocarbonetos, onde facilita a separação de gases e torna o processo mais eficiente e econômico. A adsorção seletiva, por exemplo, permite a separação de substâncias específicas, aplicada na purificação de enzimas, isolamento de proteínas e na purificação de produtos farmacêuticos, em que a pureza dos produtos finais é de extrema importância. No

campo da biotecnologia, é utilizada para capturar produtos desejados de caldos de fermentação, aumentando a eficiência dos processos fermentativos. É utilizada também na remoção de compostos orgânicos refratários e gases poluentes, como o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2), contribuindo para o controle da poluição (Melo, 2009; Saleh, 2022).

Nesse contexto, a adsorção representa um processo de transferência de massa muito empregado para a separação de substâncias fluidas, seja no estado gasoso ou líquido. De modo geral, a adsorção se refere à capacidade de determinados sólidos em depositar substâncias em suas superfícies, como íons e moléculas contidas em fluidos (Ruthven, 1984; Tien, 2019; Saleh, 2022). O sólido que contém a superfície para o processo de adsorção é designado como adsorvente ou adsorbente, enquanto as substâncias que são retidas na superfície são chamadas de adsorbatos ou adsorvatos. Ao modificar as características da fase fluida (como concentração de poluentes, temperatura e pH), é possível liberar as espécies adsorvidas da superfície, transferindo-as de volta para a fase fluida, processo chamado de dessorção (Worch, 2021).

À medida que as substâncias adsorvidas se concentram na superfície externa, a eficácia da adsorção aumenta com o aumento da superfície por unidade de massa sólida, ou seja, quanto maior a área superficial disponível em relação à quantidade de material sólido, mais eficiente será a capacidade do material em reter substâncias adsorvidas e, devido a isso, a porosidade é a característica de maior relevância dos adsorventes escolhidos para cada processo (Ruthven, 1984; Vidal *et al.*, 2020).

2.1.1 Mecanismos de adsorção

Os mecanismos de adsorção são fundamentados na interação superficial entre os sítios do adsorvente e as moléculas presentes no fluido resultando em abordagens distintas com base nas forças envolvidas no processo. Desse modo, a adsorção física, influenciada pelas forças de Van der Waals, e a quimissorção, caracterizada por ligações químicas, são dois mecanismos de interação seletiva entre sólido e fluido (Saleh, 2022; Pinheiro, 2021).

Na adsorção física ocorre uma ligação menos intensa do adsorvato à superfície do adsorvente. Em contrapartida, a quimissorção envolve ligações químicas mais fortes, resultantes da troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente (Vidal *et al.*, 2020).

Embora os conceitos de quimissorção e fisissorção sejam distintos, é importante notar que esses mecanismos não são completamente independentes. Assim, o Quadro 1 apresenta as principais características entre quimissorção e fisissorção.

Quadro 1 – Distinções entre a quimissorção e fisissorção

QUIMISSORÇÃO	FISSORÇÃO
Muito seletiva, ocorrendo exclusivamente em superfícies sólidas que possuem sítios ativos adequados.	Apresenta um grau de especificidade relativamente baixo.
A energia envolvida na quimissorção é aproximadamente da mesma magnitude que a mudança de energia em uma reação química semelhante.	A energia envolvida geralmente não é muito superior à energia de condensação do adsorvente.
Ocorre em locais específicos, ou seja, está restrita aos sítios ativos.	A adsorção física é generalizada, ocorrendo em toda a superfície adsorvente.
As moléculas quimissorvidas estão conectadas a regiões reativas da superfície, e a adsorção é sempre restrita a uma única camada molecular.	A fisissorção pode ocorrer em várias camadas de moléculas adsorvidas.
Se uma molécula que passou por quimissorção sofre reação ou dissociação, ela perde sua identidade e não pode ser recuperada pelo processo de dessorção.	Uma molécula que passou por fisissorção preserva sua identidade e, durante a dessorção, volta à fase fluida em sua forma original.
A quimissorção frequentemente requer uma energia de ativação, e em baixas temperaturas, o sistema pode não ter energia térmica suficiente para alcançar o equilíbrio termodinâmico.	Geralmente, sistemas de fisissorção alcançam o equilíbrio rapidamente, mas a velocidade de ajuste pode ser lenta se o processo de transporte for o fator determinante.

Fonte: Adaptado de Rouquerol *et al.* (2013) e Saleh (2022)

Além dos diferentes tipos de adsorção, a escolha do método de operação dos processos para promover o contato fluido/sólido é de grande importância para maximizar a eficiência e a efetividade desses sistemas. Diante disso, o Quadro 2 apresenta tais tipos de abordagens e suas características.

Quadro 2 – Distinções entre as operações de adsorção

OPERAÇÕES DE ADSORÇÃO	CARACTERÍSTICAS
Adsorção em recipientes agitados (adsorção em batelada)	Nesse método de operação, uma quantidade fixa de adsorvente, em um estado conhecido, é introduzida em um recipiente fechado contendo uma solução com uma concentração conhecida de soluto. A agitação é assegurada por agitadores rotativos para garantir a suspensão total das partículas dos adsorventes, enquanto a concentração do adsorbato é mantida uniforme na solução. Embora essa abordagem não seja adequada para tratar grandes volumes de solução, como no caso de abastecimentos de água, dados de testes de adsorção em lote são imprescindíveis na caracterização de novos adsorventes para aplicações específicas.
Adsorção em tanques de fluxo contínuo	Essa prática é comum no tratamento de águas residuais, em que adsorventes em forma de pó, como o carvão ativado e zeólitas, são diretamente inseridos em uma etapa específica de um processo de tratamento (biológico ou fisicoquímico). Esse processo é realizado com o propósito de eliminar uma determinada espécie de contaminante.
Adsorção em leito fixo	A adsorção em leito fixo envolve a passagem de uma solução por uma coluna empacotada com adsorventes, sendo comumente utilizada para remover contaminantes de soluções líquidas ou vapores tóxicos e voláteis de correntes de gases. Este método ocorre em lote e, os adsorventes em operações de leito fixo, gradualmente se saturam com adsorbato até atingirem o ponto onde a dessorção é necessária, encerrando a operação. Contudo, ao empregar diversas colunas idênticas e organizar devidamente a sequência de adsorção/reação, é possível estabelecer uma operação contínua.
Adsorção em leito móvel	O método de adsorção em leito móvel envolve a movimentação tanto da fase sólida (adsorvente) quanto da fase fluida. Os movimentos podem ser paralelos, contracorrente ou perpendiculares, sendo o padrão contracorrente comum na prática. Esse método assemelha-se à adsorção de gás em leitos empacotados e proporciona uma utilização eficiente da força motriz para transferência de massa. No entanto, a manutenção de uma circulação constante de sólidos apresenta desafios, sendo superados por meio de um design que utiliza uma válvula rotativa e um dessorvente para simular o comportamento de leito móvel da adsorção em leito fixo.

Fonte: Adaptado de Tien (2019)

2.1.2 Isotermas de adsorção

A análise do equilíbrio de adsorção é um fator essencial para obtenção de informações pertinentes sobre o desenvolvimento de adsorventes e avaliação dos processos de adsorção. Nesse sentido, informações sobre o equilíbrio permite, por exemplo, a caracterização da adsorção de poluentes na água, a seleção de um adsorvente adequado e o planejamento de adsorventes em operações em leito fixo (Staudt; Keller, 2005; Worch, 2021).

Nesse contexto, quando uma quantidade específica de um sólido (adsorvente) entra em contato com um volume de líquido que contém um soluto adsorvível (adsorvato), a adsorção prossegue até que o equilíbrio seja atingido sob uma determinada temperatura. Em outras palavras, as moléculas ou íons do adsorvato têm a tendência de migrar do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que o equilíbrio seja estabelecido, mantendo constante a concentração de soluto na fase líquida. Nesse estágio, é possível determinar a capacidade de adsorção, visto que o sistema alcançou o estado de equilíbrio (Tien, 2019; Melo *et al.*, 2020).

Uma curva de equilíbrio é uma representação gráfica que descreve a relação entre a quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente sólido e a concentração de equilíbrio do adsorbato em solução após o processo de adsorção em batelada sob uma determinada temperatura. Essa relação é tipicamente expressa como a quantidade adsorvida q (mg/g) determinada pelo balanço de massa (Equação 1), em função da concentração de equilíbrio C_e (mg/L) (Worch, 2021; Oliveira, 2022).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

De acordo com a Equação 1, C_0 representa a concentração inicial de adsorbato na solução (mg/L), C_e a concentração de adsorbato na solução em equilíbrio (mg/L), V o volume da solução (L) e W a massa de adsorvente utilizada (g).

Todavia, outros parâmetros experimentais podem modificar a capacidade e a dinâmica de adsorção e, portanto, também podem ser variáveis de interesse em estudos de adsorção em batelada. A massa de adsorvente, por exemplo, pode ser ajustada para verificar seu impacto na capacidade de adsorção, uma vez que uma maior quantidade de adsorvente pode aumentar a adsorção total, mas não necessariamente a adsorção específica por unidade de massa (Saleh, 2022).

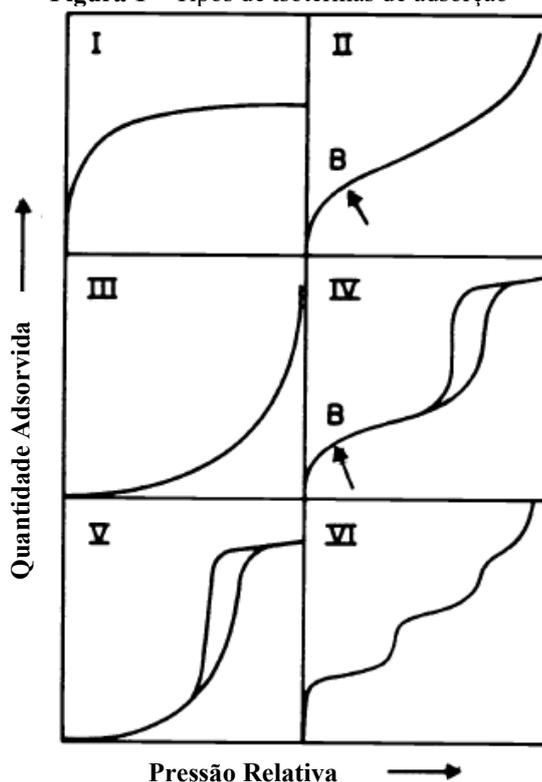
As características do adsorvente como área superficial específica, porosidade, densidade, distribuição e tamanho de poros, bem como a presença de grupos funcionais na superfície, são determinantes para a capacidade de adsorção. Materiais com alta área superficial e porosidade, oferecem maior acessibilidade e capacidade de retenção de moléculas de adsorvato. Por outro lado, as propriedades do adsorvato, como polaridade, tamanho molecular e solubilidade, também afetam a interação. Por exemplo, compostos orgânicos hidrofóbicos apresentam maior afinidade por superfícies apolares, enquanto adsorvatos iônicos interagem mais fortemente com superfícies carregadas, dependendo do tipo de carga presente (Vidal *et al.*, 2020; Worch, 2021).

A temperatura é outro fator de estudo no processo de adsorção, uma vez que, em sistemas endotérmicos, um aumento na temperatura pode favorecer a adsorção ao intensificar a mobilidade molecular, reduzir a viscosidade da solução e aumentar a taxa de difusão intrapartícula e, assim, promover interações mais eficazes entre adsorvente e adsorvato. Por outro lado, em sistemas exotérmicos, temperaturas elevadas podem reduzir a capacidade de adsorção devido à competição entre a energia térmica e as forças de adsorção (Vidal *et al.*, 2020; Worch, 2021).

O pH da solução é particularmente importante em sistemas aquosos, pois regula a carga superficial do adsorvente e a forma predominante do adsorvato. Através do conceito de ponto de carga zero (PCZ), é possível determinar o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. Em valores inferiores ao PCZ, a superfície tende a ser positivamente carregada, favorecendo a adsorção de ânions. Já em pH superior, ocorre o inverso, com maior afinidade para cátions (Vidal *et al.*, 2020; Worch, 2021).

Visando categorizar o comportamento da adsorção de substâncias de diferentes tipos, a União Internacional de Química Aplicada (IUPAC) (1985) classificou as isotermas de adsorção em seis tipos principais de isotermas, as quais são numeradas de I a VI. Cada categoria representa padrões específicos de adsorção e está relacionada a diferentes interações entre o adsorbato e o adsorvente. Desse modo, essas classificações desempenham um papel importante na caracterização de uma variedade de materiais, envolvendo desde os microporosos até os mesoporosos (Staudt; Keller, 2005). A Figura 1 apresenta os tipos de isotermas classificadas pela IUPAC.

Figura 1 – Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: União Internacional de Química Aplicada (1985)

As isotermas do Tipo I, apresentam um patamar horizontal, indicando um valor limite para a massa adsorvida, mantendo-se mesmo em pressões de gás elevadas. Esse comportamento é característico de materiais microporosos, nos quais a adsorção ocorre principalmente pelo preenchimento dos microporos, sem a formação de camadas múltiplas de moléculas adsorvidas na superfície. Já as isotermas do Tipo II descrevem a adsorção em materiais mesoporosos, apresentando adsorção monomolecular em baixas pressões e, em pressões mais altas, próximo à saturação, ocorre adsorção em camadas múltiplas e condensação de poros (Staudt; Keller, 2005; Melo *et al.*, 2020).

As isotermas do Tipo III ocorrem em sistemas em que a interação entre adsorbato e adsorvente é reduzida em comparação com a interação entre moléculas de adsorbato, indicando uma associação forte entre as moléculas. Já as isotermas do Tipo IV, descrevem o padrão de adsorção em materiais mesoporosos específicos, evidenciando a condensação de poros atrelada a um comportamento de histerese que é a diferença entre as curvas de adsorção (quando o gás é adsorvido) e de dessorção (quando o gás é desorvido) (Staudt; Keller, 2005; Tien, 2019).

As isotermas do Tipo V se desviam das curvas do Tipo IV por porções quase perpendiculares no meio dos ramos de adsorção e dessorção, frequentemente próximas a pressões relativas de gás, indicando a existência de mesoporos nos quais mudanças de fase

como condensação de poros podem ocorrer. As isotermas do Tipo VI revelam a presença de adsorbatos organizados em camadas multicomponentes, sendo essas camadas mais evidentes em baixas temperaturas (Staudt; Keller, 2005; Tien, 2019).

2.1.2.1 Modelos de isotermas

Em isotermas de adsorção, o estudo da interface entre o adsorvente e o adsorbato é fundamental, pois possibilita a determinação das condições ideais para o processo. Assim, os modelos de isotermas de adsorção são ferramentas essenciais para compreender e prever o comportamento dos sistemas de adsorção, visto que descrevem como os adsorventes interagem com os adsorbatos fornecendo informações sobre a eficiência do processo e as propriedades específicas dos materiais adsorventes como a capacidade de adsorção (Worch, 2021; Saleh, 2022).

Desse modo, a análise dos modelos de isotermas em comparação com dados experimentais permite uma interpretação da dinâmica de adsorção, ou seja, uma boa concordância entre os modelos e os dados experimentais valida o modelo utilizado e proporciona uma compreensão mais clara dos mecanismos envolvidos no processo a partir das premissas do melhor modelo ajustado (Saleh, 2022).

Isoterma de Langmuir

A equação de Langmuir, é um modelo muito empregado na descrição de processos de adsorção, o qual é fundamentado em hipóteses, as quais incluem a presença de um número fixo de locais de adsorção, onde a energia é uniforme e as moléculas adsorvidas não interagem entre si. Além disso, o modelo assume que a adsorção ocorre em uma única camada molecular (monocamada), e cada local de adsorção tem capacidade para apenas uma molécula adsorvida, ou seja, as moléculas do adsorbato se ligam aos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente, preenchendo esses locais um por um até que todos os sítios de adsorção estejam ocupados (Langmuir, 1916; Melo *et al.*, 2020).

Quando uma solução entra em contato com o adsorvente e o sistema atinge o equilíbrio, esse estado é caracterizado pela igualdade na taxa de adsorção/dessorção de moléculas/íons na superfície do adsorvente. Esse conceito de equilíbrio sugere que, caso a taxa de adsorção seja diretamente proporcional à concentração do adsorbato no fluido e à fração da área de superfície do adsorvente que permanece vazia, a taxa de adsorção e dessorção podem ser definidas (Sohn;

Kim, 2005), assim como as relações para obtenção da isoterma de Langmuir de acordo com Melo *et al.* (2020) e Tien (2019), onde:

$$\text{Taxa de adsorção} = K_1 C_e (1 - \theta) \quad (2)$$

sendo K_1 a constante para a adsorção, C_e a concentração do adsorbato no fluido e θ a fração da superfície ocupada.

Dessa forma, considerando que todos os sítios na superfície do adsorvente possuem a mesma energia, o parâmetro K_1 assume um valor uniforme para todos esses sítios. Ao assumir que a cobertura da superfície ocorre em monocamada, a taxa de adsorção é diretamente proporcional a $1 - \theta$, o que sugere que a adsorção total estará completa quando $\theta = 1$. De forma semelhante à análise da taxa de adsorção, considerando que o sistema se encontra em equilíbrio, a taxa de dessorção é:

$$\text{Taxa de dessorção} = K_2 \theta \quad (3)$$

onde K_2 é a constante para a dessorção. Uma vez que o sistema está em equilíbrio, as duas taxas podem ser igualadas de forma:

$$K_1 C_e (1 - \theta) = K_2 \theta \quad (4)$$

isolando θ e considerando K_L como a razão então K_1 e K_2 , tem-se a Equação 5.

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Por fim, trabalhando em termos da quantidade de soluto adsorvido (q_e) por massa de adsorvente, sabendo que q e θ são proporcionais, tem-se a equação de Langmuir:

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

onde q é 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).

Isoterma de Freundlich

A proposta feita por Freundlich representou um dos primeiros esforços em estabelecer uma equação para a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração desse material na solução. Esse modelo é adaptável a sistemas não ideais, sendo um marco inicial na compreensão da adsorção em diversas condições podendo ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (Melo *et al.*, 2020).

A equação é empregada como a equação de equilíbrio em modelos cinéticos e nas curvas de ruptura mais comuns, além de ser comumente utilizada em modelos para a adsorção de múltiplos componentes. Sua formulação é simples e abrange uma variedade de valores de concentração (Worch, 2021; Tien, 2019).

Nesse contexto, o modelo considera que o sólido adsorvente não possui uma superfície homogênea, ou seja, a superfície sólida que contém os sítios de adsorção é diferente em termos de energia adsortiva e características de interação com as moléculas do adsorbato, o que reflete na variação das interações entre as moléculas do adsorbato e os sítios de adsorção. Para representar essa heterogeneidade, o modelo utiliza uma distribuição exponencial para caracterizar os diversos tipos de sítios presentes no sólido (Freundlich, 1906). A Equação 7 representa o modelo de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

A Equação 7 pode ser expressa na forma linearizada tomando o logaritmo de cada lado, obtendo-se:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

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

À medida que $1/n$ aumenta, a afinidade entre o adsorbato e o adsorvente também aumenta, o que indica que há uma atração intermolecular significativa entre o adsorvente e o adsorbato. Logo, um valor elevado de $1/n$ indica uma ligação mais forte. Por outro lado, $1/n$ igual a 1 indica que a adsorção ocorre de forma uniforme em todos os sítios de adsorção e as energias de adsorção são uniformes (Delle-Site, 2001).

Isoterma de Sips

Em 1948, Robert Sips desenvolveu um modelo isotérmico teórico que se baseou nos modelos previamente criados por Langmuir e Freundlich. O modelo proposto generalizou as equações desses dois modelos, dando origem a uma isoterma conhecida como modelo isotérmico Langmuir-Freundlich ou, também, modelo generalizado de Freundlich (Sips, 1950).

Algumas hipóteses adotadas para o modelo eram, até determinado ponto, as mesmas de Langmuir. A ausência de interação entre as moléculas adsorvidas e a adsorção localizada são hipóteses comuns entre os dois modelos. Ao contrário de Langmuir, Sips propôs que os sítios de adsorção não eram energeticamente homogêneos, ou seja, diferentes sítios de adsorção na superfície do adsorvente podem ter energias de adsorção distintas sendo uns com afinidade maior e outros com afinidade menor pela molécula de adsorbato. A partir disso, Sips desenvolveu um método que permite calcular a distribuição de energias de adsorção nos locais da superfície adsorvente, desde que as isotermas de adsorção sejam conhecidas (Sips, 1948).

Em 1950, o modelo foi revisado quanto às considerações feitas anteriormente, passando assim por algumas modificações, as quais tornaram a isoterma mais flexível, introduzindo um coeficiente γ de heterogeneidade para a superfície adsorvente. Ao aproximar o coeficiente de 1, a equação se assemelha à equação generalizada de Langmuir e ao diminuir o coeficiente, a equação se simplifica para a equação generalizada de Freundlich (Sips, 1948; Dwivedi *et al.*, 2011). Dessa forma, a Equação 9, que descreve o modelo de isoterma de Sips é definida por:

$$q_e = \frac{q_{max} K_S C_e^\gamma}{1 + K_S C_e^\gamma} \quad (9)$$

onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g), q_{max} a capacidade máxima de adsorção (mg/g), K_S a constante de Sips $(L/mg)^\gamma$, C_e a concentração do adsorbato na solução em equilíbrio (mg/L), γ o coeficiente de heterogeneidade da superfície do adsorvente.

Isoterma de Redlich-Peterson

No estudo de Redlich e Peterson foram conduzidos experimentos que mostram a versatilidade do modelo em descrever dados de adsorção em uma variada faixa de concentração e, em termos dessa variável, o modelo exibe uma função exponencial no denominador e uma dependência linear no numerador, permitindo sua aplicação em sistemas tanto homogêneos quanto heterogêneos. Essa flexibilidade do modelo ao combinar características de ambas as isotermas, torna-o particularmente útil em estudos de adsorção mais complexos, onde a superfície do adsorvente pode apresentar tanto regiões homogêneas quanto heterogêneas (Redlich; Peterson, 1959).

A isoterma de Redlich-Peterson, apresentada na Equação 10, é um modelo que utiliza três parâmetros e apresenta características das isotermas de Langmuir e Freundlich. Seu mecanismo de adsorção é híbrido, visto que quando o expoente β tende a 1, a dinâmica tende ao modelo de Langmuir, porém não têm a restrição da adsorção a uma monocamada, tendendo assim, para o modelo de Freundlich quando o expoente β tende a zero em elevadas concentrações (Redlich; Peterson, 1959; Foo; Hameed, 2010; Melo *et al.*, 2020). Assim, o modelo é descrito como:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (10)$$

onde, q_e quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g) C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L), K_R a constante de Redlich-Peterson (L/g), a_R (mg/L) e β , expoente que varia de 0 a 1, são parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson.

O Quadro 3 apresenta estudos de isotermas de adsorção com ajustes de modelos utilizados para descrever os processos de interação entre adsorbatos e superfícies adsorventes. Esses trabalhos reforçam a importância do estudo de isotermas de equilíbrio atrelada à modelagem para compreensão e otimização dos mecanismos de adsorção em diferentes sistemas, destacando sua relevância em aplicações ambientais e industriais.

Isoterma de Tempkin

O modelo de Tempkin, apresentado na Equação 11, foi inicialmente, conduzido com o intuito de descrever a adsorção de hidrogênio sobre eletrodos de platina em meio ácido. O

modelo assume que a adsorção ocorre em multicamadas e leva em consideração a distribuição uniforme de energias de ligação, ou seja, a energia com que as moléculas se ligam ao adsorvente é distribuída de forma uniforme. Essa abordagem sugere que, ao ignorar situações em que as concentrações das moléculas são muito baixas ou muito altas, o calor liberado durante a ligação das moléculas à superfície do adsorvente tende a diminuir de forma linear à medida que a cobertura do adsorvente aumenta, em vez de diminuir de forma logarítmica, onde a redução se tornaria menos acentuada com o aumento da cobertura (Saleh, 2022; Temkin; Pyzhev, 1940).

Adicionalmente, devido o modelo não considerar alguns fatores de processos em sistemas líquidos, como o pH, a organização molecular na superfície do adsorvente e a solubilidade do soluto no meio, ele se mostra mais adequado para processos de adsorção de gases (Melo *et al.*, 2020).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_e) \quad (11)$$

Na Equação 11, q_e representa a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g), C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L), R a constante universal dos gases (J/mol.K), T a temperatura (K), b a constante de Temkin relacionada ao calor de sorção, a_T a constante da isoterma de Temkin (L/mg).

Isoterma de Dubinine-Radushkevich

A isoterma de Dubinin-Radushkevich foi desenvolvida para descrever a adsorção de vapores subcríticos em sólidos adsorventes para compreensão a adsorção em sólidos com superfícies não homogêneas a partir de uma adaptação à teoria do potencial de Polanyi para sistemas com microporos. A teoria do potencial de Polanyi ajuda a explicar como as moléculas se ligam de forma mais intensa em determinadas regiões do adsorvente e descreve que a adsorção compreende um “espaço de adsorção”, em que as moléculas perdem energia potencial. Essa energia é independente da temperatura e aumenta nos espaços próximos ao adsorvente. A maior energia potencial é alcançada nas fissuras ou poros dentro do adsorvente, onde as forças de atração são mais intensas (Dubinin; Radushkevich, 1947; Polanyi, 1932; Saleh, 2022).

Geralmente o modelo é aplicado para descrição de mecanismos de adsorção considerando que a distribuição das energias de adsorção segue uma distribuição gaussiana. No entanto, assim como modelo de Temkin, a isoterma de Dubinin-Radushkevich também é mais

adequada para sistemas gasosos, visto que o modelo não leva em conta fatores importantes como pH, equilíbrios iônicos e interações soluto-solvente, que são importantes para a adsorção em fase líquida (Febrianto *et al.*, 2009).

Dessa forma, a Equação 12 representa o modelo de Dubinin-Radushkevich e sua forma linearizada apresentada na Equação 13.

$$q_e = q_{max} \exp(-k\varepsilon^2) \quad (12)$$

$$\ln q_e = \ln q_{max} - k\varepsilon^2 \quad (13)$$

Nas Equações 12 e 13, q_e representa a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mol/g), ε o potencial de Polianyi e k a constante associada à energia de adsorção (mol²/kJ²). A Equação 14 apresenta a energia de adsorção E (kJ/mol) e o potencial ε é descrito em 15.

$$E = \frac{1}{\sqrt{k}} \quad (14)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (15)$$

Na Equação 15, R representa a constante universal dos gases (J/mol.K), T a temperatura (K) e C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio (mol/L).

Isoterma de Toth

O modelo foi desenvolvido para sistemas de adsorção de gases por sólidos porosos, é aplicável em uma variada faixa de concentrações e é útil na descrição de sistemas onde a energia de adsorção varia entre os sítios de adsorção. Assim, o modelo considera a heterogeneidade dos sistemas de adsorção, sendo termodinamicamente consistente em baixas pressões e capaz de captar a saturação do adsorbato em altas pressões. Ao incorporar a variação das energias de adsorção, o modelo de Toth amplia as aplicações do modelo de Langmuir, adaptando-se melhor a processos heterogêneos onde as energias de adsorção dos sítios são, em sua maioria, menores que a energia média (Toth, 1971; Oliveira *et al.*, 2019; Saleh, 2022).

A Equação 16 representa o modelo de Toth, onde o termo T, que indica a heterogeneidade do processo, se reduz ao modelo de Langmuir quando T é igual a 1. Em outras palavras, quanto mais o valor de T se afasta de 1, maior é a heterogeneidade da adsorção (Tien, 2019).

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

Na Equação 16, q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g), q_{max} a capacidade máxima de adsorção (mg/g), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L), b_T a constante de adsorção de Toth (L/mg) e n_T a constante adimensional de Toth.

O Quadro 1 apresenta estudos de isotermas de adsorção com ajustes de modelos utilizados para descrever os processos de interação entre adsorbatos e superfícies adsorventes. Esses trabalhos reforçam a importância do estudo de isotermas de equilíbrio atrelada à modelagem para compreensão e otimização dos mecanismos de adsorção em diferentes sistemas, destacando sua relevância em aplicações ambientais e industriais.

Quadro 3 – Estudos de isotermas com aplicação de modelos de adsorção

(Continua)

ARTIGO	ESTUDO DE CASO	REFERÊNCIA
Carvão residual derivado da pirólise assistida por micro-ondas de lodo como adsorvente para a remoção de azul de metileno de soluções aquosas	O trabalho investiga o uso de carvão residual produzido a partir de lodo ativado via pirólise para a adsorção de azul de metileno em soluções aquosas. O estudo avalia o impacto da temperatura e do tempo de pirólise, além de parâmetros de adsorção, como temperatura e tempo de contato. Modelos cinéticos, modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich e termodinâmicos são aplicados para interpretar o mecanismo de adsorção. Os resultados mostram que a adsorção é favorecida por temperaturas de pirólise mais altas (até 603 °C), segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentando o melhor ajuste, destacando ser um processo químico e endotérmico.	Cheng <i>et al.</i> , 2020

Quadro 3 – Estudos de isotermas de adsorção com diferentes adsorvatos e adsorventes

(Continua)

ARTIGO	ESTUDO DE CASO	REFERÊNCIA
Dados de isotermas para adsorção de amoxicilina, ampicilina e doripenem em bentonita	O artigo aborda o estudo de isotermas de adsorção de amoxicilina, ampicilina e doripenem por bentonita, com foco na avaliação do desempenho do material como adsorvente para mitigação da poluição ambiental por antibióticos. A metodologia consistiu na utilização da bentonita para remoção de impurezas orgânicas por meio de adsorção em batelada, ajustando os dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich, Toth e Dubinin-Radushkevich. Os resultados indicaram que a bentonita apresentou uma capacidade adsorvente elevada, especialmente em temperaturas mais altas, permitindo a identificação de mecanismos de adsorção e destacando a eficiência do material para remoção de antibióticos.	Yeo <i>et al.</i> , 2023
Adsorção de íons de cádmio (II) por óxido de ferro derivado de resíduo líquido industrial carregado com quitosana: Otimização de parâmetros, isotermas, cinética e termodinâmica	O estudo avaliou a adsorção de íons Cd(II) por óxido de ferro derivado de resíduo industrial, carregado com quitosana (FOLWC). A otimização das condições experimentais se deu pela metodologia de superfície de resposta com o planejamento Box-Behnken, considerando pH inicial, tempo de contato e dosagem de adsorvente. Os resultados mostraram eficiência máxima de remoção em pH 6,77, 15,27 min e 1,71 g/L de FOLWC. A cinética ajustou-se ao modelo pseudo-segunda ordem, sugerindo quimissorção, enquanto os dados de equilíbrio seguiram o modelo de Langmuir, indicando adsorção em monocamada com capacidade aumentada em temperaturas mais altas.	Yuan <i>et al.</i> , 2024
Investigações estéricas e energéticas das isotermas de adsorção de azul de metileno em novo material polimérico multicamada baseado em κ -carragenina e alginato	O estudo investigou o mecanismo de adsorção do corante azul de metileno (MB) por um adsorvente a base de polímeros, utilizando modelagem em isotermas de adsorção. Materiais à base em alginato e κ -carragenina foram sintetizados por deposição e, posteriormente caracterizados. O modelo permitiu explorar parâmetros como moléculas por sítio, densidade de sítios e a energia de adsorção. O processo revelou menor capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, consistindo com um processo exotérmico. Além disso, comparações com adsorventes naturais mostraram a alta eficiência do material desenvolvido.	Sakly <i>et al.</i> , 2024

Quadro 3 – Estudos de isotermas de adsorção com diferentes adsorvatos e adsorventes

(Conclusão)		
ARTIGO	ESTUDO DE CASO	REFERÊNCIA
Aplicando a técnica bayesiana, análise estatística e a capacidade máxima de adsorção de forma determinística para a remoção de cafeína por adsorção: modelagem cinética e de isotermas	O estudo avaliou o método de estatística bayesiana em estudos de adsorção, cinética e isotermas para estimar parâmetros, integrando dados experimentais da capacidade máxima de adsorção de cafeína (CAF) em carvão ativado granular (GAC). Experimentos foram realizados em cinco temperaturas variando pH, concentração de GAC e tempo de contato. A remoção de 90% de CAF foi alcançada em pH 6, 120 minutos e 10 g/L de GAC. O modelo Elovich foi o mais adequado para cinética, enquanto o modelo de Redlich-Peterson se ajustou melhor às isotermas, destacando que a adsorção foi influenciada pela temperatura. A abordagem bayesiana mostrou-se confiável para selecionar modelos e validar a estimativa.	Oliveira <i>et al.</i> , 2024

2.2 ADSORVENTES ZEOLÍTICOS

Os materiais adsorventes podem ser utilizados nas suas duas formas, os adsorventes naturais como exemplo minerais argilosos, zeólitas naturais e óxidos e os sintetizados como carbonáceos, poliméricos, à base de óxidos ou zeólitas sintetizadas (Tien, 2019).

Os adsorventes naturais, destacam-se por exigir menos recursos durante a produção, ter facilidade de obtenção e apresentar menor incidência de impactos ambientais, resultando em um custo mais acessível de produção. No entanto, a variabilidade na composição desse material pode dificultar a consistência nas propriedades adsorventes, influenciando na seletividade ou capacidade de adsorção específica. Por outro lado, os adsorventes sintetizados apresentam estruturas controladas e ajustáveis, permitindo otimização para tamanho de poro e área superficial específicos, além de apresentar menor probabilidade de contaminação por impurezas. Essa característica os torna ideais para aplicações específicas, proporcionando eficiência em processos industriais complexos (Millini; Bellussi, 2017; Worch, 2021).

Dessa forma, as zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos com estrutura cristalina tridimensional e microporosa que permite a passagem de moléculas com tamanho e forma adequados, conferindo a esses materiais elevada área superficial, alta capacidade de adsorção, seletividade molecular, estabilidade térmica e alta capacidade de troca iônica. Devido a essas propriedades, as zeólitas são muito aplicadas em processos que incluem adsorção de gases e líquidos, separação de moléculas, catálise, troca iônica, tratamento de água e remoção

de contaminantes em diversos setores, como a indústria química, petroquímica, farmacêutica, alimentícia e ambiental (Breck, 1974; Liu; Yu, 2016; Nada *et al.*, 2019; Botella; Valencia; Rey, 2022).

Em zeólitas sintetizadas, a água presente durante a síntese ocupa os vazios internos do material. A fase sorvida e os cátions orgânicos fora da estrutura podem ser removidos por intermédio de tratamento térmico, deixando o espaço intracristalino livre. Esses materiais retêm sua integridade estrutural após a perda de água, o que os tornam diferentes de outros hidratos porosos. Adicionalmente, a natureza cristalina da estrutura garante que o diâmetro dos poros sejam uniformes em todo o material e possam facilmente reter moléculas de diferentes dimensões de acordo com o tipo de zeólita, o que caracteriza esse material como peneiras moleculares (Payra; Dutta, 2003).

2.2.1 Propriedades das zeólitas

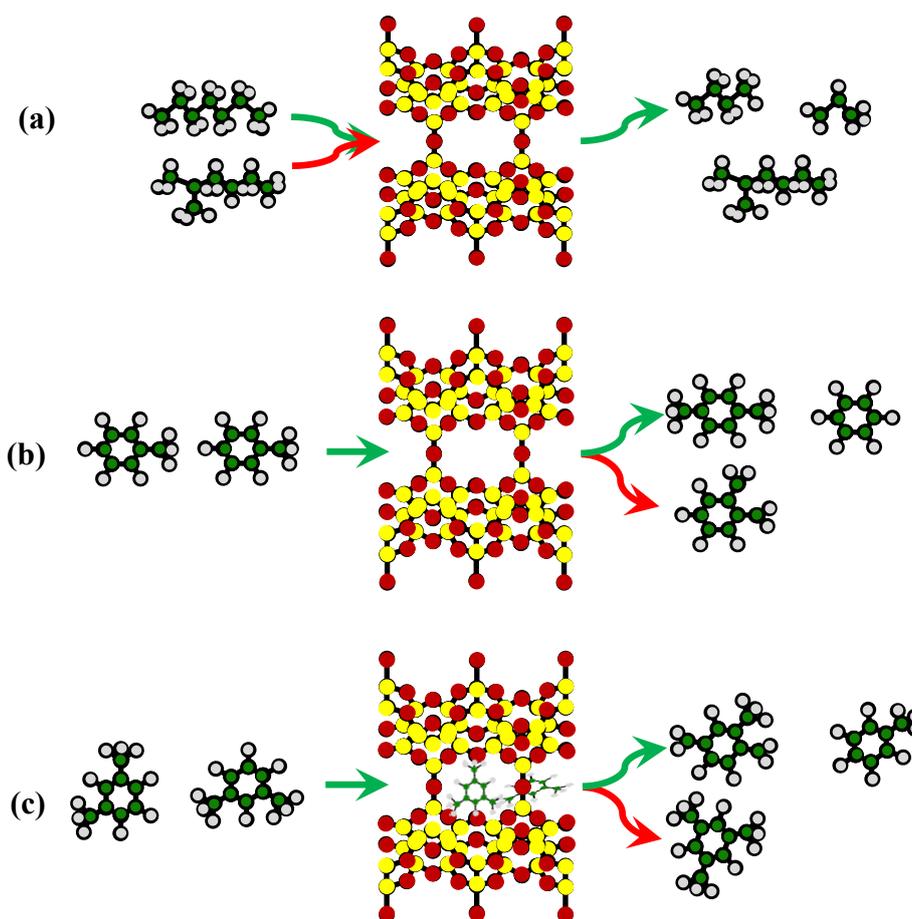
As zeólitas são consideradas excelentes catalisadores visto que apresentam propriedades que não são observadas em catalisadores amorfos convencionais. Enquanto os catalisadores amorfos são normalmente preparados em um estado específico para garantir uma área superficial significativa e, conseqüentemente, uma grande quantidade de sítios catalíticos, as zeólitas oferecem uma abordagem distinta. A presença de cavidades proporciona uma área superficial interna considerável, capaz de acomodar até 100 vezes mais moléculas em comparação com a mesma quantidade de um catalisador amorfo (Smart; Moore, 2020).

Somado a isso, a natureza cristalina desses materiais permite criar catalisadores com locais ativos concentrando-se nos microporos com tamanhos uniformes, influenciando diretamente o curso das reações químicas. A capacidade de agir como uma peneira molecular é explorada para controlar o acesso de moléculas aos locais ativos, resultando na chamada catálise seletiva por formato (Millini; Bellussi, 2017).

A catálise seletiva por formato se dá por diferentes métodos, os quais são: catálise seletiva com relação ao reagente, à forma do produto e à forma do estado de transição apresentados na Figura 2. Em relação ao reagente, apenas moléculas com dimensões inferiores a um tamanho crítico podem acessar os poros e chegar aos sítios catalíticos (Figura 2 (a)), o que possibilita que hidrocarbonetos de cadeia reta reajam nos poros, enquanto os de cadeia ramificada não conseguem. Já na catálise em relação à forma do produto, somente produtos com dimensões menores que um limite específico podem sair dos sítios ativos e se difundir pelos canais durante a preparação de xileno (Figura 2 (b)). Além disso, na catálise em relação

à forma do estado de transição, algumas reações são impedidas porque o estado de transição demanda mais espaço do que o disponível nos poros, para a transalquilação de dialquilbenzenos (Figura 2 (c)) (Millini; Bellussi, 2017; Smart; Moore, 2020).

Figura 2 - Métodos de catálise seletiva com relação ao reagente (a), em relação à forma do produto (b) e à forma do estado de transição (c)



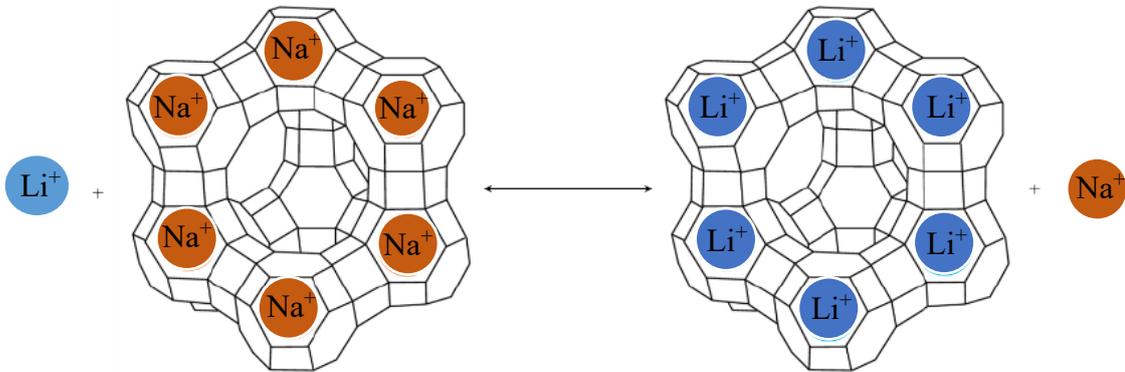
Fonte: Adaptado de Millini e Bellussi (2017)

Além da aplicação em catálise, tem-se a troca iônica em zeólitas, a qual é um fenômeno resultante da presença de íons em sua estrutura cristalina, que são geralmente trocados por outros íons presentes no meio circundante. Essa propriedade ocorre devido à presença de cátions metálicos em sítios específicos da zeólita, que são substituíveis por íons de cargas semelhantes presentes na solução em contato (Freni *et al.*, 2015).

O processo de troca iônica em zeólitas pode ser compreendido em várias etapas. Primeiramente, os cátions presentes na solução interagem com a superfície externa do material. Em seguida, ocorre a difusão dessas espécies para o interior dos canais e cavidades, onde encontram os sítios de troca iônica. Nesse ponto, os íons presentes na estrutura zeolítica são liberados para a solução, enquanto os íons provenientes da solução são incorporados na

estrutura cristalina da zeólita (Tien, 2019). Dessa forma, a Figura 3 apresenta o processo de troca catiônica da zeólita FAU (a qual apresenta a troca do íon sódio, pelo íon lítio).

Figura 3 – Troca catiônica da zeólita FAU



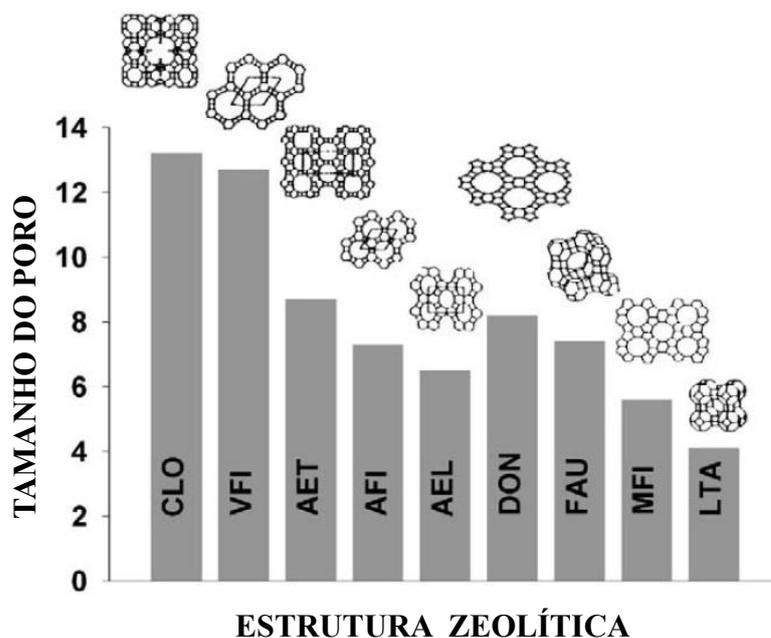
Fonte: Feltrin (2019)

2.2.2 Tipos de zeólitas

Em zeólitas, o tamanho dos poros está diretamente relacionado ao tipo específico desse material. Isso significa que diferentes zeólitas apresentam características estruturais únicas que determinam o tamanho e a forma dos poros. Essa variação estrutural influencia diretamente em suas propriedades, tornando-as adequadas para diferentes aplicações (Payra; Dutta, 2003).

A Comissão de Estrutura da Associação Internacional de Zeólitas (IZA) realiza revisões periódicas em publicações que abordam novas estruturas tetraédricas. Cada estrutura recebe um código de três letras, conhecido como tipo de estrutura de base visando a identificação e compreensão sistemática das propriedades específicas de cada tipo de estrutura zeolítica. Assim, a Figura 4 apresenta algumas estruturas de base das zeólitas e suas relações com as dimensões dos poros, destacando as estruturas mais comuns.

Figura 4 – Relação das estruturas de base com o tamanho dos poros das zeólitas



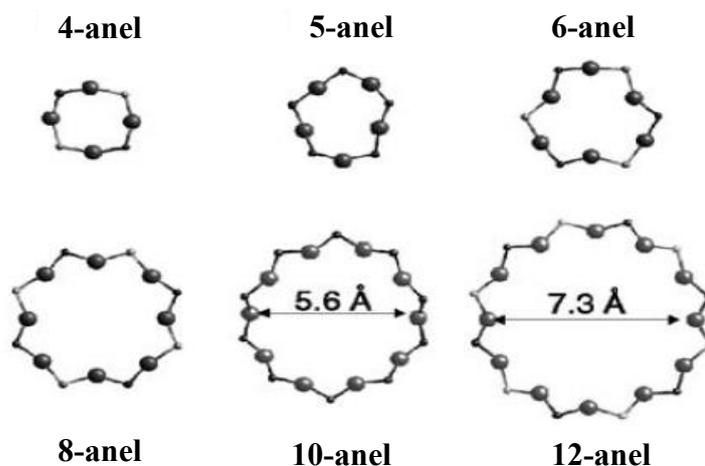
Fonte: Payra e Dutta (2003)

Visando a compreensão da formação das estruturas zeolíticas, tem-se a unidade básica de construção, conhecida como Tetraedro (T), a qual consiste em átomos de baixa eletronegatividade, no centro, cercados por ânions de oxigênio (O_2^-) nos vértices (Xu *et al.*, 2007; Pinheiro, 2021). Para a construção de esqueletos zeolíticos, os tetraedros são conectados por meio de oxigênio apical, fornecendo um arranjo consideravelmente flexível, o que permite a formação de anéis e outras unidades de construção mais complexas, a partir das quais os materiais zeolíticos são desenvolvidos (Smart; Moore, 2020; Payra; Dutta, 2003).

Tem-se ainda as unidades básicas de construção secundária (SBUs), as quais consistem em componentes finitos, como cadeias e camadas, que se assemelham a unidades de componentes infinitos dentro da estrutura zeolítica. Dessa maneira, a diversidade estrutural das zeólitas também é observada por meio das diferentes SBUs, que podem compor um tipo de estrutura. A estrutura LTA, por exemplo, abrange cinco tipos de SBUs, destacando a variedade de configurações possíveis (Xu *et al.*, 2007; Baerlocher; Meier; Olson, 2001).

Na formação das estruturas zeolíticas, tem-se também a formação de anéis, a qual se dá pela conexão entre os tetraedros. Esses anéis, em sua grande parte são constituídos por 4, 5, 6, 8, 10 e 12 tetraedros e podem ser planares ou ter formas mais complexas, como anéis alongados ou distorcidos. A Figura 5 apresenta os tamanhos relativos de alguns anéis mais comuns encontrados em zeólitas (Mccusker; Baerlocher, 2007).

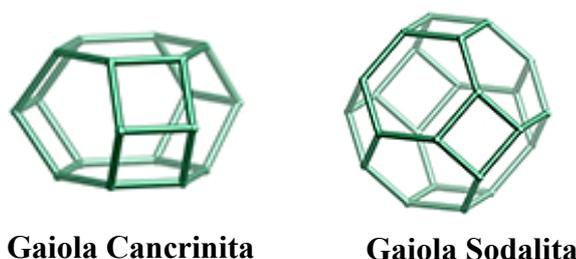
Figura 5 – Tamanhos de anéis presentes em zeólitas



Fonte: Lobo (2003)

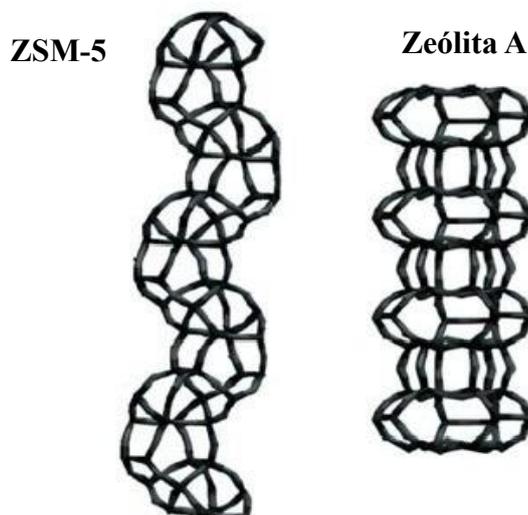
Ao conectar anéis de diferentes tamanhos, formam-se Unidades de Construção Compostas (CBUs), como Gaiolas. As gaiolas são poliedros que podem conter diferentes tamanhos de anéis e são fundamentais para a estrutura de zeólitas como CAN (Cancrinita) e SOD (Sodalita), mostradas na Figura 6. Nesse caso, as estruturas da gaiola de cancrinita e da gaiola de sodalita são geradas pela ligação de anéis com 4 e 6 membros, dispostos de maneiras distintas (Xu *et al.*, 2007).

Figura 6 – Gaiolas das zeólitas Cancrinita e Sodalita



Fonte: Associação Internacional de Zeólitas (2024)

As zeólitas podem ainda apresentar cadeias, unidades poliédricas unidimensionais formadas por anéis conectados. Como exemplo, a Figura 7 apresenta as cadeias das zeólitas ZSM-5 (MFI) e zeólita L (LTA). A zeólita ZSM-5 apresenta cadeias que consistem, exclusivamente, em anéis de 5 átomos e a zeólita L (LTA) possui cadeias contendo anéis de 4, 6 e 8 átomos, com inclusão de gaiolas semelhantes às da cancrinita (Lobo, 2003).

Figura 7 – Cadeias das zeólitas MFI e LTA

Fonte: Lobo (2003)

As cavidades são unidades poliédricas que diferem das gaiolas por possuírem janelas que permitem a passagem de moléculas de acordo com o seu tamanho (Smart; Moore, 2020). A Figura 8 apresenta a gaiola da zeólita A, a qual contém sua cavidade. A zeólita A (LTA) possui cavidades contendo seis anéis de 8 átomos, facilitando a difusão de moléculas como alcanos lineares e moléculas pequenas como CO_2 e N_2 . As moléculas se movem através do cristal de zeólita, transitando entre gaiolas adjacentes e, devido à presença de janelas em todas as direções cristalográficas, a difusão ocorre de maneira tridimensional (Lobo, 2003).

Figura 8 – Cavidade da zeólita LTA**Gaiola da Zeólita A-LTA**

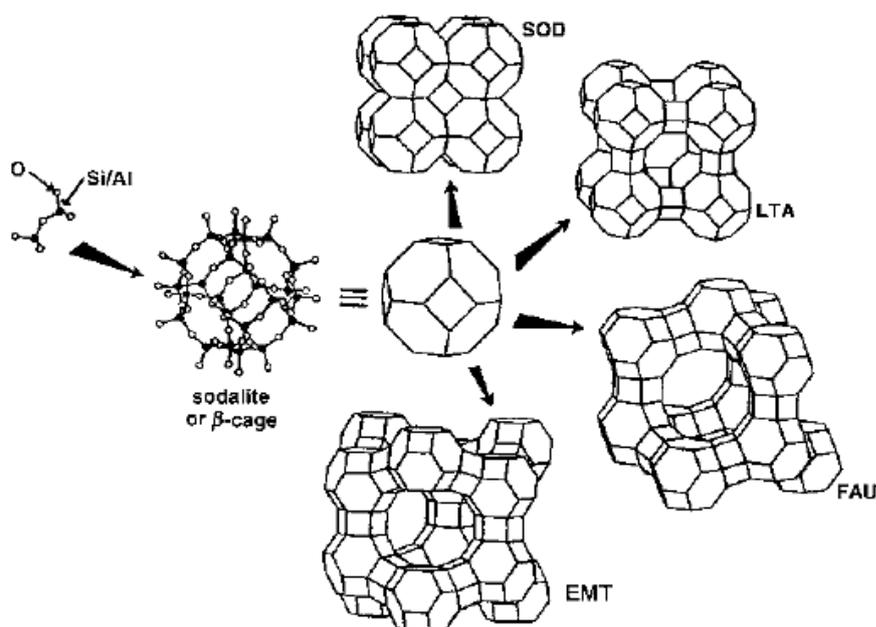
Fonte: Lobo (2003)

Além das cavidades, tem-se ainda, os canais, definidos como poros infinitamente estendidos em pelo menos uma dimensão, com aberturas de anéis em um tamanho mínimo que permite a difusão de moléculas ao longo do poro. Desse modo, a disposição tridimensional dos tetraedros atrelada à presença de diferentes átomos, resulta em uma variedade de tipos de

zeólitas. Desde a formação de poros e canais até as características das cavidades, a variedade estrutural confere às zeólitas suas notáveis propriedades de adsorção, catálise e troca iônica (Macedo, 2007; Smart; Moore, 2020).

Diante desse contexto, a presença de anéis de 4 e 6 membros ligados resulta na criação de uma estrutura conhecida como unidade sodalita (ou gaiola β), mostrada na Figura 9, a qual assume a forma de um octaedro truncado. Assim, as zeólitas mais comuns são constituídas pela unidade de sodalita como da zeólita LTA, FAU e EMT mostradas na Figura 9 (Smart; Moore, 2020).

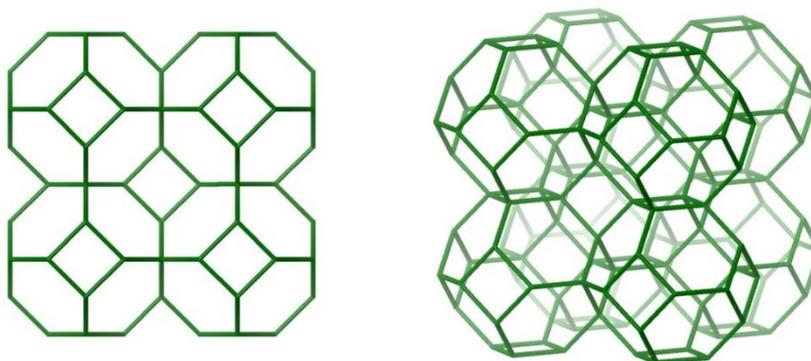
Figura 9 – Unidade de construção secundária SOD



Fonte: Praya e Dutta (2003)

A estrutura da zeólita sodalita, mostrada na Figura 10, é uma organização cúbica de corpo centrado composta por unidades de SOD que compartilham faces ou gaiolas, as quais são conectadas por anéis de 6 membros, resultando na falta de um sistema de canais na SOD e limitando sua capacidade de sorção. No entanto, sua densidade de estrutura de 17,2 átomos de T por 1000 \AA^3 conferindo um diâmetro livre de, aproximadamente $6,3 \text{ \AA}$, o que está dentro da faixa das zeólitas, além de ser um material importante para criar arranjos periódicos simples de aglomerados (Smeets; Zou, 2017; Mccusker; Baerlocher, 2007).

Figura 10 - Organização cúbica composta por unidades de SOD

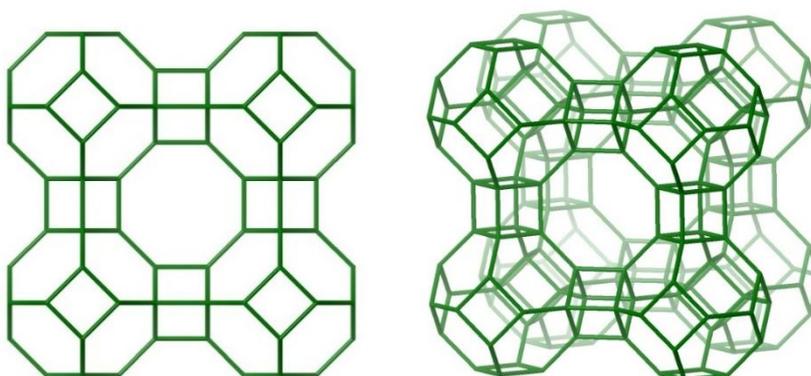


Fonte: Associação Internacional de Zeólitas (2024)

Zeólita A

A zeólita A é também chamada de zeólita 4A com estrutura zeolítica do tipo LTA, caracterizada por poros pequenos com canais retos que formam um sistema tridimensional de maneira perpendicular e, na interseção desses canais, nota-se a existência da cavidade LTA, mostrada na Figura 11. Em comparação com a estrutura SOD, a LTA pode ser compreendida como uma disposição primitiva cúbica das unidades SOD, destacando-se na diferença presente na interface (Smeets; Zou, 2017; Mccusker; Baerlocher, 2007).

Figura 11– Estrutura cúbica da zeólita A (LTA)



Fonte: Associação Internacional de Zeólitas (2024)

A zeólita A tem alta capacidade de troca iônica e seletividade, o que a torna um material muito utilizado como adsorvente em processos de purificação e separação, além de ser utilizada como catalisador em diversas reações químicas incluindo a conversão de metanol em olefinas e a isomerização de n-hexano (Khadzhiiev; Magomedova; Peresyphkina, 2014; Ltaief; Delahay, 2006). Na indústria de petróleo e gás, desempenha um papel como peneira molecular na

separação de hidrocarbonetos e na adsorção de impurezas no gás natural, como o sulfeto de hidrogênio (Al-Saleh *et al.*, 2019). Na indústria de cosméticos, é utilizada como agente de adsorção e suporte de liberação controlada de ativos, além de melhorar a estabilidade dos ativos (Abdou; El-Shall; Youssef, 2018).

O tipo de estrutura desse material apresenta grande abertura, com uma densidade estrutural de 12,9 átomos de T por 1000 Å³, o que permite adsorção seletiva em uma faixa de tamanho e forma específica, a exemplo da adsorção seletiva da emissão de amônia, água e dióxido de carbono (Smeets; Zou, 2017; Mccusker; Baerlocher, 2007).

A síntese de zeólita A pode ser realizada por diferentes métodos, como hidrotermal, sol-gel, fusão a seco e intercâmbio iônico. O método hidrotermal é um dos mais comuns, onde uma mistura de sílica, alumina, água e um agente formador de estrutura é submetida a altas temperaturas e pressões. Este processo leva à formação de cristais de zeólita A com tamanho e forma controlados (Strohmaier, 2017).

As propriedades físicas e químicas desse material podem ser modificadas por meio de tratamentos térmicos e de impregnação. A calcinação da zeólita A, por exemplo, pode remover água adsorvida e aumentar sua estabilidade térmica, enquanto a impregnação com metais pode melhorar sua atividade catalítica. Além disso, pode ser modificada para apresentar propriedades específicas, como a criação de sítios ácidos ou básicos para reações catalíticas específicas. Dessa forma, a aplicação da zeólita A é ampla e variada, incluindo purificação de água, produção de detergentes, tratamento de efluentes industriais, remoção de metais pesados, produção de gases industriais e catálise química (Valbuena *et al.*, 2023; Maldonado; Rodríguez, 2003).

2.2.2.1 Zeólita 5A

As zeólitas do tipo LTA (zeólita A) exibem uma ampla variedade estrutural que influenciam em sua nomenclatura. Esse material apresenta aberturas para as unidades LTA, as quais são definidas por anéis de 8 membros, com aproximadamente 4,1 Å de diâmetro. A presença de cátions de balanceamento de carga, como Na/K, Na ou Na/Ca, pode alterar essas aberturas, resultando em zeólitas 3A, 4A e 5A com o número indicando o tamanho aproximado do poro em Å. No caso de troca iônica, o íon trocado pode ser utilizado como prefixo, por exemplo, a forma de sódio é denominada zeólita NaA, enquanto a forma de potássio é chamada zeólita KA (Smeets; Zou, 2017).

Dessa forma, a capacidade de troca iônica da zeólita A permite a modificação do tamanho dos poros, influenciando diretamente sua seletividade na adsorção de moléculas. Nesse sentido, a troca de cátions de sódio por cátions de cálcio resulta em uma expansão do diâmetro do poro para 5 Å, conferindo à zeólita a designação de zeólita 5A com a mesma estrutura cúbica. Essa adaptação no tamanho do poro tem implicações na capacidade de adsorção seletiva da zeólita para moléculas específicas (Xu *et al.*, 2007; Smeets; Zou, 2017).

A zeólita 5A se destaca em aplicações industriais, servindo como agente de desidratação eficaz para ar de média e alta pressão, além de desempenhar um papel fundamental na purificação de importantes matérias-primas industriais, como gases raros e permanentes. Na indústria de refino de petróleo, a zeólita 5A desempenha um papel vital no processo de desparafinização, distinguindo entre alcanos normais e ramificados. Além disso, ela destaca-se na dessulfurização de óleo e gases de petróleo, contribuindo para a remoção eficiente de enxofre (Xu *et al.*, 2007).

2.2.3 Síntese de zeólitas

A necessidade de zeólitas sintetizadas surgiu devido à incapacidade das zeólitas naturais em atender as demandas industriais. Nesse contexto, em 1862 H. Saint-Claire-Deville realizou a primeira síntese hidrotérmica aquecendo uma mistura de silicato de potássio e aluminato de sódio a 443 K (Millini; Bellussi, 2017; Meng; Wang; Xiao, 2016).

A síntese hidrotérmica de zeólitas é um método fundamental para a produção desses materiais, sendo conduzida em ambientes fechados sob altas temperaturas e pressões. As condições dessa metodologia facilitam a solubilização da água, melhoram a dissolução dos reagentes e intensificam a reatividade dos elementos à base de silício e alumínio resultando na dissolução e reorganização do material e, conseqüentemente, acelerando o processo de nucleação e cristalização (Braga *et al.*, 2012; Yu, 2007). Somado a isso, a síntese hidrotérmica abrange uma ampla gama de zeólitas e outros materiais por meio de métodos subcríticos e supercríticos que vão depender da temperatura e tempo de síntese, oferecendo vantagens como reatividade elevada, facilidade no controle de reações e formação de fases metaestáveis e fases condensadas únicas (Yu, 2007).

A principal diferença entre a síntese por reação em estado sólido e a síntese hidrotérmica está na reatividade, ou seja, o comportamento dos reagentes durante a reação. Na síntese por reação em estado sólido, os reagentes dependem da difusão para interagir, enquanto, na síntese hidrotérmica, moléculas individuais dos reagentes presentes na fase líquida conseguem reagir

entre si. Essas variações nos mecanismos de reação resultam na formação de estruturas diferentes mesmo a partir de materiais iniciais semelhantes. Além disso, condições hidrotérmicas de alta temperatura e pressão aceleram a taxa de reação entre os íons complexos, intensificam a reação de hidrólise e alteram significativamente o potencial redox dos reagentes (Xu *et al.*, 2007; Yu, 2007).

A obtenção de zeólita por síntese hidrotérmica envolve a mistura de fontes de alumínio e silício com um agente direcionador de estrutura em uma solução aquosa. A reação ocorre em temperatura e tempo específicos, parâmetros que influenciam diretamente a formação dos materiais zeolíticos. Fontes de aluminossilicatos oriundas de resíduos industriais têm sido empregadas na síntese de zeólitas, contribuindo para a redução de resíduos e promovendo a preservação ambiental (Strohmaier, 2017; Rodrigues, 2019).

2.2.3.1 Resíduo de caulim

O caulim é um mineral argiloso, de coloração branca, com baixo teor de ferro, composto por um grupo de silicatos hidratados, dentre os quais, tem-se a caulinita como principal constituinte, a qual apresenta fórmula molecular $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Adicionalmente, a estrutura atômica desse mineral consiste em um empilhamento 1:1 de duas unidades básicas: uma folha octaédrica, formada por oxigênios e hidroxilas com alumínio, ferro e magnésio em coordenação octaédrica, e uma folha tetraédrica de sílica, onde o silício está centralizado em um tetraedro de oxigênios ou hidroxilas (Laraba, 2019; Carter; Norton, 2007; Murray, 2007).

De acordo com o Anuário Mineral Brasileiro de 2023, documentado pela Agência Nacional de Mineração (ANM), a produção de caulim no Brasil, considerando a produção bruta, totalizou 67,33 milhões de toneladas acumuladas no período de 2010 a 2022. Paralelamente, a quantidade de material beneficiado atingiu a marca de 22,83 milhões de toneladas durante o mesmo intervalo de tempo. Os estados que se destacam como centros de extração do caulim apresentam expressivos polos produtores. O Pará, por exemplo, lidera com uma comercialização de 5,011 milhões de toneladas de produção bruta, seguido por Santa Catarina, que alcançou a marca de 3,29 milhões de toneladas, e o Rio Grande do Sul, com um total de 3,006 milhões de toneladas, destacando a significativa contribuição dessas regiões para a produção total de caulim no Brasil (Agência Nacional de Mineração, 2023).

Devido a sua variada aplicação, o caulim tornou-se um material essencial para diversos setores industriais. Na indústria do papel, por exemplo, é usado como enchimento para aumentar a opacidade e o brilho do papel e por melhorar a qualidade de impressão (Zhang *et*

al., 2015). Na indústria de cerâmica branca, o caulim é usado como matéria-prima na fabricação de porcelana, louças, azulejos e refratários devido sua excelente propriedade de queima e elevada temperatura de fusão (Maite *et al.*, 2020). Além das aplicações industriais, também é utilizado em algumas práticas de agricultura, como agente de revestimento para sementes, para melhorar a germinação e o crescimento das plantas (Sampaio *et al.*, 2017; Ashraf *et al.*, 2022).

Dessa forma, para atender a demanda mundial, a extração do caulim é uma prática realizada em grandes quantidades, a qual envolve várias etapas como centrifugação, separação magnética, branqueamento químico, filtração e outras. Com este processamento, tem-se uma produção significativa de resíduo de mineração de caulim, o qual, de acordo com a classificação brasileira de resíduos sólidos (NBR 10004-2004), são resíduos inorgânicos, materiais inertes e não classificados como perigosos, sendo classificados como Classe II B (Barata; Angélica, 2012).

O resíduo de caulim é um subproduto gerado durante o processo de beneficiamento do caulim e, mesmo com a alta pureza do produto principal, o resíduo rico em caulinita, é produzido em grandes volumes e apresenta potencial viabilidade para sua reutilização para a síntese de materiais zeolíticos (Longhi *et al.*, 2022; Pinheiro, 2021). A Figura 12 mostra uma das lagoas de sedimentação de uma empresa localizada no Pará.

Figura 12 – Lagoa de sedimentação de resíduo de caulim



Fonte: Diário de Pará (2022)

Na indústria cimentícia, estudos mostram que a utilização do resíduo de caulim combinado com calcário apresenta grande potencial para ser empregado em percentuais consideráveis para substituição de clínquer no cimento, pois o cimento com metacaulim e

calcário apresenta resistência à compressão superior (Arruda Junior *et al.*, 2021). Na produção de borrachas, o resíduo de caulim pode ser utilizado como carga de enchimento para melhorar as propriedades mecânicas e de processamento da borracha, uma vez que melhoram a propriedade de barreira de gás, estabilidade térmica e diminui a inflamabilidade do material (Zhang *et al.*, 2021). No processamento de concretos, resíduo de caulim pode ser utilizado como adição mineral para melhorar a resistência e durabilidade do concreto, além de reduzir custos de produção (Martins *et al.*, 2015).

Além disso, a reutilização do resíduo de caulim como precursor na síntese de zeólitas tem sido muito explorada, uma vez que o material apresenta sua composição rica em caulinita, podendo ser transformado em materiais adsorventes (Longhi *et al.*, 2022; Pinheiro, 2021). Esse reaproveitamento apresenta um bom custo-benefício por se tratar de um subproduto disponível em grandes volumes, o que não apenas minimiza sua deposição no meio ambiente, como também reduz os custos de produção de materiais adsorventes em comparação à aquisição de adsorventes comerciais. Dessa forma, o Quadro 4 apresenta estudos que exploram o uso do resíduo de caulim como precursor na síntese de materiais adsorventes, reforçando a relevância desse subproduto como matéria-prima em processos de produção de materiais funcionais.

Quadro 4 – Trabalhos que utilizam o resíduo de caulim para produção de adsorventes zeolíticos

(Continua)

ARTIGO	ESTUDO DE CASO	REFERÊNCIA
Influência de uma etapa de envelhecimento na síntese da zeólita NaA a partir de resíduos de caulim da Amazônia brasileira	O artigo aborda a síntese hidrotérmica da zeólita NaA a partir do resíduo de caulim da Amazônia, utilizando envelhecimento como etapa adicional para otimização do processo. A metodologia incluiu a calcinação do resíduo para obtenção de metacaulim, seguido pela cristalização após 24 horas de envelhecimento. A caracterização do material confirmou a formação da zeólita NaA em fase pura. O estudo demonstrou que o envelhecimento reduziu o tempo de cristalização para 6 horas, destacando a viabilidade técnica e econômica do processo, além de reforçar o potencial ambiental do reaproveitamento do resíduo de caulim na produção de materiais de alto valor agregado.	Maia <i>et al.</i> , 2019
Conversão sustentável de resíduos de mineração de caulim da Amazônia brasileira em zeólitas do tipo A à base de zinco com atividade antibacteriana	O resíduo de caulim foi utilizado como fonte de alumínio e silício na síntese hidrotérmica de zeólitas A, enriquecidas com zinco para aplicações antibacterianas. Após o tratamento térmico para obter metacaulim, o material foi cristalizado em diferentes tempos e enriquecido com zinco em diferentes concentrações. O produto zeolítico obtido foi submetido a técnicas de caracterização que confirmaram alta pureza e estrutura cristalina, além de análises químicas que comprovaram a incorporação de zinco. Testes antibacterianos demonstraram efeito benéfico no crescimento de patógenos, com destaque para uma amostra contendo 7% de zinco cristalizado em 6 horas, destacando potencial reaproveitamento do resíduo na produção de materiais funcionais.	Schwanke <i>et al.</i> , 2022
Síntese hidrotermal por fusão alcalina da zeólita na-p1 a partir de resíduos de caulim da Amazônia e sua aplicação na retenção de azul de metileno	O artigo apresenta a síntese hidrotérmica da zeólita Na-P1 a partir de rejeito de caulim da Amazônia, utilizando fusão alcalina como método de ativação. O estudo apresenta técnicas de caracterização do material que confirmam a formação da zeólita e suas propriedades estruturais. A eficiência do material foi avaliada na adsorção de azul de metileno, alcançando remoções de até 99%. O estudo destaca a viabilidade do reaproveitamento do resíduo e a eficiência no tratamento de efluentes.	Lima <i>et al.</i> , 2023

Quadro 4 – Trabalhos que utilizam o resíduo de caulim para produção de adsorventes zeolíticos

(Conclusão)

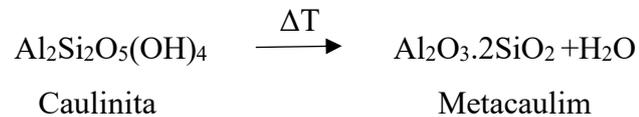
ARTIGO	ESTUDO DE CASO	REFERÊNCIA
Adsorção de Cu (II) em solução utilizando zeólita tipo A sintetizada a partir de rejeito de beneficiamento de caulim do estado do Pará	O estudo aplicou o resíduo de caulim de duas regiões diferentes (Rio Jarí e Rio Capim) como fonte de aluminossilicato na síntese hidrotérmica de zeólita A, avaliando sua aplicabilidade na adsorção de íons Cu ²⁺ em solução. Os materiais produzidos foram submetidos a técnicas de caracterização que comprovaram a predominância de caulinita no rejeito, bem como a formação de zeólita A após a síntese. Foram realizadas isotermas de adsorção, onde obteve-se alta eficiência na remoção de Cu ²⁺ pelas zeólitas, com melhor desempenho para os materiais do rio Capim, destacando seu potencial como adsorvente eficaz, contribuindo para mitigação de impactos ambientais.	Santana <i>et al.</i> , 2024
Síntese do complexo peroxidase@zeólita NaY a partir de resíduo de caulim e <i>Bactris gasipaes</i> Kunth e uso para oxidação de 2-metoxifenol	O estudo utilizou resíduo de caulim para a síntese de zeólita NaY, por meio de calcinação do resíduo, mistura com silicado de sódio hidratado e NaOH em reação em autoclave, resultando em uma zeólita de alta pureza. A estrutura zeolítica apresentou mesoporosidade e a zeólita foi funcionalizada para imobilização da enzima peroxidase, alcançando eficiência de até 50%. O material demonstrou potencial para aplicações catalíticas sustentáveis, destacando sua viabilidade em processos de degradação de poluentes.	Vasconcelos <i>et al.</i> , 2025

Metacaulim

O metacaulim é um material resultante do tratamento térmico da caulinita, no qual ocorre a desestruturação de sua estrutura cristalina, em uma faixa de 450 °C a 600 °C, resultando em um material predominantemente amorfo. Ademais, o arranjo estrutural da metacaulinita foi analisado por diversos grupos de pesquisa, destacando-se o trabalho clássico conduzido por Brindley e Nakahira (1959).

Esse material é obtido mediante a calcinação da caulinita, a qual é o principal constituinte do caulim. Esse processo é caracterizado pela desidroxilação da caulinita, na qual os grupos OH estruturais são removidos, transformando-a em metacaulinita. Na fase metacaulinita, a folha tetraédrica de átomos de silício permanece igual com certa distorção. Entretanto, a folha octaédrica de alumínio sofre alteração, visto que o número de coordenação

dos átomos de alumínio passa de seis para quatro, aumentando assim a reatividade do material (Wypych; Freitas, 2022; Massiot, 1995; Brindley; Nakahira, 1959). De acordo com Wypych e Freitas (2022), a reação de desidroxilação é uma reação endotérmica representada por:



Durante o processo de calcinação do caulim, a eliminação da umidade residual ocorre até 200 °C, abrangendo especialmente a água interlamelar entre os planos moleculares. Na faixa de 400 °C a 700 °C é marcada pela queima e volatilização da substância orgânica, acompanhada da remoção da água de combinação, uma reação endotérmica que resulta na decomposição do caulim em metacaulim (Gueto, 2005).

Somado a isso, temperaturas mais elevadas, em torno de 900 e 1000 °C, induzem à recristalização da fase amorfa e à formação da fase espinélio seguida pela transformação em mulita (Laraba, 2019; Garcia; Buxton, 2020). Essas transformações aumentam a reatividade do material, tornando-o propício para diversas aplicações, como síntese de zeólitas, pozolanas, material cimentício suplementar e como precursor para geopolímeros (Bojaddayni *et al.*, 2023; Arruda Junior; Barata, 2022; Maruoka *et al.*, 2023).

2.3 PROBLEMAS INVERSOS

Os problemas inversos surgem da necessidade de determinar causas ou parâmetros desconhecidos de um fenômeno a partir de observações ou dados disponíveis. Ao invés de prever resultados a partir de causas conhecidas, como em problemas diretos, os problemas inversos buscam estimar as causas a partir de resultados observados. Nesses estudos, tanto as simulações computacionais quanto os experimentos são conduzidos de maneira conjunta e interativa, visando obter o máximo de informações sobre o problema físico estudado (Ito; Jin, 2015; Orlande *et al.*, 2011; Richter, 2015).

Para resolver um problema inverso, é comum reformulá-lo em termos de um problema direto, que seja matematicamente estável e possa ser solucionado de maneira confiável. Esse processo muitas vezes envolve a aplicação de técnicas que têm como objetivo estabilizar o problema ao lidar com incertezas nos dados e com a possibilidade de soluções múltiplas. Um método utilizado para isso é a minimização de uma função objetivo, que mede a discrepância entre os dados observados e as estimativas geradas pelo modelo. Nesse contexto, a técnica dos

mínimos quadrados, que assume condições como a linearidade e a homocedasticidade (constância da variância dos erros), é uma das abordagens mais comuns para ajustar os parâmetros. No entanto, em problemas inversos, a ausência de informações a priori sobre os parâmetros pode modificar a interpretação dos resultados onde a incerteza e a instabilidade são mais comuns (Kaipio; Somersalo, 2004; Naveira-Cotta, 2009; Ozisik; Orlande, 2021).

Para isto, a inferência estatística desempenha um papel fundamental, pois permite extrair informações úteis e fazer estimativas confiáveis dos parâmetros desconhecidos, mesmo quando os dados disponíveis são limitados ou sujeitos a incertezas, tornando-se assim uma boa técnica para resolução de problemas inversos. Nessa abordagem, a minimização é realizada no contexto de uma abordagem probabilística, permitindo a quantificação das incertezas associadas aos parâmetros estimados (Fox; Cui; Neumayer, 2020).

Comparada a outras abordagens estatísticas, a inferência bayesiana muitas vezes é preferida devido à sua flexibilidade para lidar com modelos complexos e não lineares, visto que em estatística clássica geralmente as abordagens são baseadas em mínimos quadrados, por isso, podem ser menos eficazes. Além disso, é preferida também devido a sua capacidade de fornecer estimativas mais sólidas em cenários de dados limitados ou ruidosos, pelo fato de a estatística bayesiana apresentar uma combinação entre incertezas proveniente dos modelos e dados experimentais (Fox; Cui; Neumayer, 2020; Aster; Borchers; Thurber, 2019).

A inferência bayesiana é uma abordagem estatística que faz conclusões sobre parâmetros desconhecidos ou dados não observados em termos de probabilidade. Essas conclusões são feitas com base em informações conhecidas (dados observados) e são expressas como probabilidades condicionais. Esse método utiliza a incorporação de informações prévias, expressas na forma de distribuição a priori, a partir dos dados observados com o intuito de obter conclusões mais precisas acerca dos parâmetros desconhecidos do modelo utilizado. Logo, a integração de informações prévias e observações atuais é uma das principais características da inferência Bayesiana, visto que oferece uma atualização do entendimento sobre um evento à medida que mais informações relevantes são obtidas (Gelman *et al.*, 2014; Carlin; Louis, 2009).

Uma diferença fundamental entre a inferência bayesiana e outras abordagens estatísticas está em considerar diretamente os dados observados para fazer conclusões, enquanto que em outras abordagens, geralmente é avaliado como o procedimento é usado para estimar o comportamento do parâmetro sobre todas as possíveis observações. Apesar dessa diferença, em análises mais simples, pode-se obter conclusões semelhantes utilizando ambas as abordagens. No entanto, a inferência bayesiana pode ser facilmente estendida para lidar com problemas mais complexos (Aster; Borchers; Thurber, 2019; Gelman *et al.*, 2014).

Nesse contexto, o Teorema de Bayes estabelece uma relação entre a probabilidade condicional de eventos, conhecida como probabilidade a posteriori, e as probabilidades iniciais desses eventos, conhecidas como probabilidades a priori. Dessa forma, tem-se um modelo de amostragem completo que inclui a verossimilhança dos dados junto a distribuição a priori para todos os parâmetros desconhecidos, a qual representa o conhecimento prévio sobre os parâmetros antes da observação dos dados. Ou seja, na abordagem, utiliza-se a distribuição a priori juntamente com a verossimilhança dos dados para calcular a distribuição condicional dos parâmetros desconhecidos, dada a observação dos dados (Aster; Borchers; Thurber, 2019; Carlin; Louis, 2009).

Desse modo, a regra de Bayes, apresentada na Equação 17, é a expressão matemática que descreve como o conhecimento prévio em diferentes cenários é ajustado após considerar novas informações ou dados que se tornam disponíveis. Em outras palavras, essa regra permite atualizar os conhecimentos sobre um parâmetro desconhecido (θ) com base em dados observados (y), considerando duas partes principais: a distribuição a priori $P(\theta)$ e a verossimilhança dos dados y em relação a diferentes valores de θ ($P(y|\theta)$) sendo $P(\theta|y)$ a função de distribuição de probabilidade θ dada as observações y , ou seja, a distribuição de probabilidade a posteriori (Kruschke, 2015; Ito; Jin, 2015; Ozisik; Orlande, 2021).

$$P(\theta|y) \propto P(y|\theta)P(\theta) \quad (17)$$

Adicionalmente, a verossimilhança descreve a probabilidade de observar os dados y , dada uma hipótese específica sobre o parâmetro θ . Em outras palavras, ela avalia o quão plausível são os dados sob diferentes cenários para o parâmetro. A verossimilhança é representada por $P(y|\theta)$, onde y é o conjunto de dados observados e θ é o parâmetro desconhecido (Ito; Jin, 2015; McElreath, 2016).

Quando se assume que os dados são independentes e seguem a mesma distribuição, é possível calcular a função de verossimilhança, por meio da Equação 18, que mede o quão bem um conjunto de parâmetros explica os dados observados. Essa função é construída levando em conta os erros, que são as diferenças entre os valores simulados por um modelo e os valores observados, ou seja, a verossimilhança reflete a probabilidade dos dados observados, dado um conjunto de parâmetros, considerando os erros entre o que foi simulado e o que foi medido (McElreath, 2016; Orlande *et al.*, 2011).

$$P(y_{exp}|\theta) = \frac{1}{(2\pi\sigma_T^2)^{\frac{-n}{2}}} \exp\left(-\frac{(y_{exp} - y_{sim}(\mathbf{P}))^T (y_{exp} - y_{sim}(\theta))}{2\sigma_T^2}\right) \quad (18)$$

Assim sendo, σ_T^2 representa a variância da incerteza da medida, y_{sim} a solução do modelo direto calculado com os parâmetros a serem estimados, y_{exp} é o valor medido e θ o valor dos parâmetros de interesse.

2.3.1 Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC)

Para a obtenção de amostragem de distribuições posteriores por inferência Bayesiana, tem-se o método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC). Esse método é muito utilizado devido a sua capacidade de lidar com distribuições posteriores complexas, especialmente em modelos hierárquicos e casos onde não é possível obter soluções analíticas. Ao contrário disso, o MCMC permite obter uma amostra aproximada da distribuição posterior, que pode então ser utilizada para fazer inferências sobre os parâmetros do modelo. A simulação de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) visa gerar uma sequência de valores do parâmetro desconhecido θ , de modo que a distribuição desses valores se aproxime da distribuição posterior desejada $P(\theta|y)$ (Kruschke, 2015; Orlande *et al.*, 2011).

O funcionamento do MCMC é baseado na criação de uma cadeia de Markov, uma sequência de variáveis aleatórias em que o estado atual depende apenas do estado anterior mais recente. Dessa forma, tem-se o intuito de gerar novos valores de θ , com base nos valores anteriores, de modo que a distribuição desses valores converge para a distribuição posterior desejada, o que é feito através de um processo de amostragem sequencial, onde a distribuição das extrações amostradas depende do último valor extraído. Somado a isso, o método requer uma cadeia homogênea, ou seja, que as probabilidades de transição de um estado para outro permaneçam constantes ao longo do tempo; irredutível, onde cada estado seja acessível a partir de qualquer outro estado com um número finito de etapas; e aperiódica, o que implica que não existam padrões repetitivos ou cíclicos na sequência de estados (Kruschke, 2015; Orlande *et al.*, 2011).

Um elemento essencial do Método de Monte Carlo via Cadeias de Markov (MCMC) é o emprego de algoritmos de simulação de Markov, os quais são responsáveis por gerar sequências de amostras de uma distribuição específica desejada. Dentre os algoritmos, os mais

comuns são o amostrador de Gibbs, o algoritmo de Metropolis e o algoritmo de Metropolis-Hastings (Gelman *et al.*, 2014; Ozisik; Orlande, 2021).

O amostrador de Gibbs é um método iterativo que amostra cada componente do vetor de parâmetros condicionalmente aos valores das outras componentes, utilizando distribuições condicionais. O algoritmo de Metropolis é uma abordagem de exploração probabilística que envolve a aleatoriedade dos eventos em um processo probabilístico (exploração estocástica), a qual gera propostas de novos pontos no espaço de parâmetros e, em seguida, decide se essas propostas são aceitas ou rejeitadas com base em uma regra predefinida (Carlin; Louis, 2009; Gelman *et al.*, 2014; Ozisik; Orlande, 2021).

Nesses algoritmos os saltos são simétricos, o que significa que a probabilidade de avançar de um ponto para outro é a mesma que a probabilidade de retroceder. Isso garante que a cadeia de Markov resultante tenha uma distribuição estacionária que coincida com a distribuição alvo. Por outro lado, nos algoritmos de Metropolis-Hastings, os saltos podem ser assimétricos, permitindo que a probabilidade de avançar e retroceder seja diferente. Essa flexibilidade oferece uma exploração mais eficiente do espaço de parâmetros, especialmente em distribuições assimétricas. Como resultado, o Metropolis-Hastings é frequentemente preferido em situações complexas de modelagem estatística, onde a distribuição alvo não é simétrica (Metropolis *et al.*, 1953; Hastings, 1970; Naveira-Cotta, 2009; Carlin; Louis, 2009).

2.3.2 Métricas de seleção de modelos

A seleção de modelos é fundamental para garantir que modelos matemáticos sejam eficazes ao capturar a essência dos dados, equilibrando complexidade e capacidade preditiva. A necessidade desse equilíbrio surge do desafio entre sobreajuste, onde modelos com muitos parâmetros podem capturar ruídos específicos dos dados de treinamento, prejudicando a capacidade preditiva em amostras futuras, e subajuste, onde modelos simples podem não capturar as nuances dos dados, resultando em um ajuste inadequado (Lima *et al.*, 2020; França *et al.*, 2020).

A condução da seleção de modelos ocorre por meio da utilização de métricas clássicas e critérios de informação, que são fundamentais para avaliar o equilíbrio entre a complexidade e o ajuste do modelo. Essas ferramentas analisam a capacidade preditiva do modelo, penalizando a complexidade excessiva para garantir um melhor desempenho. Assim, as métricas estatísticas clássicas, como o coeficiente de determinação (R^2) e o R^2_{Ajustado} , são utilizadas para avaliar o desempenho dos modelos, as quais se destacam por sua simplicidade e

interpretabilidade, tornando-se as escolhas padrão para a análise de regressão e outros modelos estatísticos (Lima *et al.*, 2020).

O coeficiente de determinação (R^2), que pode ser calculado de acordo com a Equação 19, mede a proporção da variabilidade dos dados que é explicada pelo modelo. Um R^2 próximo de 1 indica que o modelo explica a maior parte da variação dos dados, sugerindo um bom ajuste. No entanto, uma das limitações é que ele tende a aumentar com o número de parâmetros do modelo, mesmo que esses parâmetros adicionais não contribuam significativamente para a capacidade preditiva. Assim, ele pode incentivar o sobreajuste ao favorecer modelos mais complexos (França, 2020).

Já o R^2_{Ajustado} , calculado pela Equação 20, foi desenvolvido para corrigir a tendência do R^2 de aumentar com a adição de parâmetros. Essa métrica ajusta o R^2 levando em consideração o número de parâmetros no modelo e o tamanho da amostra, penalizando a complexidade excessiva. Diferentemente do primeiro, o R^2_{Ajustado} pode diminuir se a adição de novos parâmetros não melhorar significativamente o ajuste do modelo. Isso o torna uma métrica mais minuciosa para a seleção de modelos, especialmente em conjuntos de dados com muitas variáveis (França, 2020).

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_i - \hat{q})}{\sum_{i=1}^n (q_i - \bar{q})^2} \quad (19)$$

$$R^2_{\text{Ajustado}} = 1 - \left(\frac{n-1}{n - (N_p + 1)} \right) \frac{SSE}{SST} \quad (20)$$

Nas Equações, SSE representa a soma dos quadrados dos resíduos, SST a soma de quadrados total, q os dados observados de $i=1$ até o número de observações da amostra (n), \hat{q} os dados estimados, \bar{q} a média dos dados observados e N_p o número de parâmetros a ser estimado pelo modelo, sabendo que valores de R^2 e R^2_{Ajustado} próximos de 1 indicam o melhor ajuste do modelo aos dados experimentais.

Visando uma alternativa para lidar com as limitações, foram desenvolvidos critérios de informação mais avançados, como o Critério de Informação de Akaike (AIC) e o Critério de Informação Bayesiana (BIC), que oferecem uma abordagem mais refinada ao balancear o ajuste e a complexidade do modelo. Essas métricas consideram a verossimilhança dos dados e penalizam a complexidade do modelo de maneira mais sistemática, permitindo uma avaliação

mais minuciosa em cenários mais complexos ou de tamanhos de amostra reduzidos (França, 2020).

O Critério de Informação de Akaike (AIC) quantifica o ajuste de um modelo ao calcular a verossimilhança dos dados ajustados e penaliza a complexidade do modelo com base no número de parâmetros. O AIC, obtido pela Equação 21, pressupõe que os priors são planos ou não informativos e que a distribuição posterior seja aproximadamente multivariada normal. Um valor positivo ou negativo de AIC, não tem significado intrínseco, uma vez que o critério é sensível às transformações nas unidades das variáveis envolvidas no processo (Akaike, 1974; Carlin; Louis, 2009; McElreath, 2016).

$$AIC = -2 \ln[\mathbf{P}(y_{exp} | \boldsymbol{\theta})] + 2N_P \quad (21)$$

Onde $\mathbf{P}(y_{exp} | \boldsymbol{\theta})$ é o valor da função de verossimilhança e N_P o número de parâmetros a ser estimado pelo modelo.

Embora o Critério de Informação de Akaike (AIC) seja muito utilizado para a seleção de modelos, ele foi inicialmente desenvolvido com base em amostras grandes, o que pode limitar sua aplicação em situações com tamanhos de amostras pequenos. Para lidar com essa limitação, o AIC corrigido (AICc) ajusta o cálculo original ao adicionar uma penalidade para evitar que a complexidade do modelo supere o tamanho real da amostra, o qual está representado na Equação 22 onde N_{OBS} é o número de observações da amostra N inserida. Essa correção torna o AICc mais adequado para situações em que o número de observações é relativamente pequeno em comparação com o número de parâmetros do modelo, reduzindo o risco de sobreajuste em amostras menores sem comprometer sua aplicabilidade em amostras maiores (Bozdogan, 2000; França, 2020).

$$AIC_C = AIC + 2 \frac{N_P(N_P + 1)}{N_{OBS} - N_P - 1} \quad (22)$$

Similar ao AIC, o Critério de Informação Bayesiana (BIC), também conhecido como Critério de Schwarz, penaliza a complexidade do modelo, mas de forma mais severa, especialmente em grandes amostras. O BIC, calculado por meio da Equação 23, é útil para evitar modelos excessivamente complexos e é considerado mais conservador em sua penalização comparado ao AIC, o que pode ser vantajoso quando há grande incerteza sobre a estrutura correta do modelo. Assim sendo, menores valores das métricas de seleção (AIC e BIC)

sugerem uma melhor adequação do modelo aos dados. Assim, um bom ajuste é indicado por menores valores de BIC, o que sugere uma melhor adequação do modelo (Carlin; Louis, 2009; Gelman *et al.*, 2014; McElreath, 2016).

$$BIC = -2 \ln[\mathbf{P}(y_{meas}|\boldsymbol{\theta})] + N_P \ln(N_{OBS}) \quad (23)$$

Onde, Y_{meas} representa a média dos dados observados, $\mathbf{P}(Y_{meas}|\boldsymbol{\theta})$ representa a verossimilhança e N_P o número de parâmetros e N_{OBS} o número de observações da amostra.

2.3.3 Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade é uma ferramenta utilizada em problemas de estimativa de parâmetros em contextos onde se busca entender a influência de diferentes parâmetros em variáveis de interesse, tendo como medida o coeficiente de sensibilidade que representa a sensibilidade de uma variável em relação a alterações em um parâmetro específico. Assim, o coeficiente indica o quanto uma pequena variação em um parâmetro pode afetar o resultado de uma função ou modelo (Ozisik; Orlande, 2021).

Coefficientes de sensibilidade com grandes magnitudes indicam que pequenas variações nos parâmetros resultam em grandes mudanças na resposta. Por outro lado, coeficientes de baixa magnitude sugere que a variável de resposta não é significativamente afetada pelas variações dos parâmetros (Orlande *et al.*, 2011). Isso torna a estimativa do parâmetro mais complexa, pois diferentes valores do parâmetro podem gerar resultados similares na resposta. Na prática, isso sugere que o problema inverso, que busca estimar esses parâmetros com base em dados observados, pode ser mal condicionado. Um problema mal condicionado ocorre quando pequenas incertezas ou erros nos dados observados podem resultar em grandes incertezas nos parâmetros estimados (Ozisik; Orlande, 2021; Naveira-Cotta, 2009).

A matriz de sensibilidade (Equação 24), que reúne os coeficientes de sensibilidade, desempenha um papel importante na análise de problemas inversos. A singularidade da matriz $X^T X$ (onde X é a matriz de sensibilidade) pode indicar que as colunas de X são linearmente dependentes, o que torna o processo de estimativa dos parâmetros impossível ou de alta imprecisão. Portanto, é desejável que os coeficientes de sensibilidade sejam linearmente independentes e de grande magnitude, para que se possa obter estimativas precisas dos parâmetros (Naveira-Cotta, 2009).

Nesse contexto, o coeficiente de sensibilidade é definido de acordo com a Equação 25 e a matriz de sensibilidade com a Equação 24:

$$\mathbf{X}(\mathbf{P}) = \left[\frac{\partial \mathbf{q}_i^T(\mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}} \right]^T \quad (24)$$

$$X_{ij} = \mathbf{P}_j \frac{\partial q_i^{exp}}{\partial \mathbf{P}_j} \quad (25)$$

onde X_{ij} representa o coeficiente de sensibilidade, \mathbf{P}_j o parâmetro que sofre perturbação e q_i^{exp} a variável de estado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

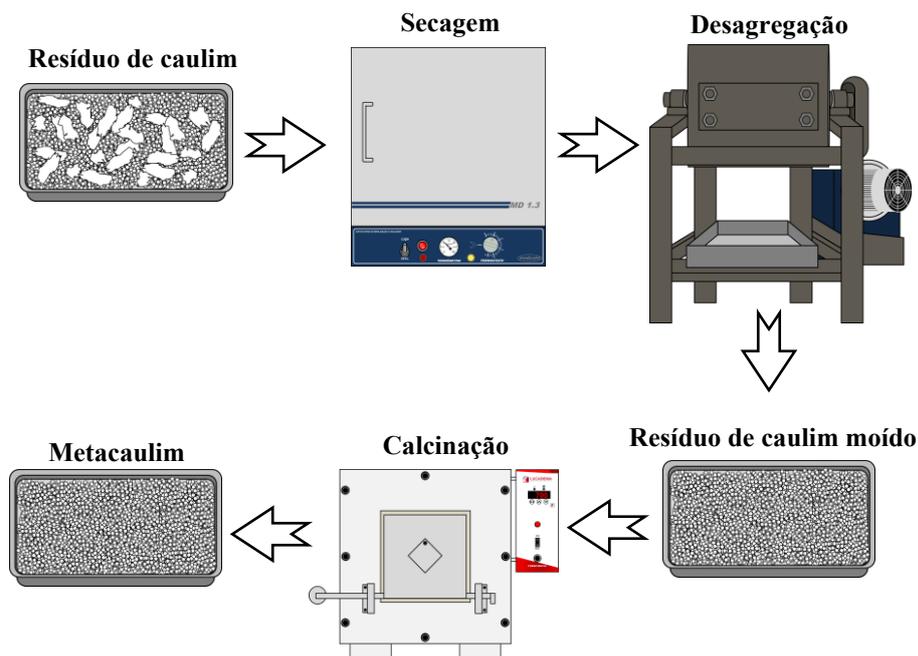
A seção de materiais e métodos fornece a descrição dos procedimentos adotados para a obtenção e processamento do material de partida (resíduo de caulim), incluindo a preparação do resíduo de caulim para obtenção de metacaulim e posterior síntese de zeólitas. A metodologia para a síntese da zeólita 5A por troca iônica é apresentada, ressaltando as condições experimentais e os parâmetros utilizados para obtenção do material zeolítico. A caracterização dos materiais sintetizados (zeólita 4A e 5A) foi conduzida por meio de técnicas de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) para análise da composição química, Difração de Raios X (DRX) para análise estrutural, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para análise morfológica, e análises térmicas (TG, DTG e DSC) para a avaliação da estabilidade térmica e comportamento de decomposição dos materiais. Tem-se ainda a descrição metodologia adotada para isotermas de adsorção de íons cobre por zeólita 5A, com foco na metodologia de estimativa dos parâmetros dos modelos de isotermas, além de uma proposta para a inserção da temperatura no modelo de Langmuir como uma variável fundamental na predição dessas isotermas, visando melhorar a precisão e aplicabilidade dos modelos.

3.1 OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

O resíduo de caulim (obtido após a etapa de beneficiamento do caulim) foi fornecido por uma empresa localizada no município de Barcarena – PA e, para a síntese, foi utilizado hidróxido de sódio PA 98% em micropérolas.

O resíduo de caulim, previamente submetido à secagem a 100 °C por 24 horas para remoção de umidade, seguiu para desagregação em moinho de bolas durante 30 minutos para obtenção de partículas menores e uniformes. Posteriormente, foi calcinado em forno do tipo mufla em temperatura de 700 °C durante 2 horas para formação de metacaulim, um material que apresenta maior reatividade. A Figura 13 apresenta o fluxograma do processamento do resíduo de caulim até sua transformação em metacaulim.

Figura 13 – Fluxograma do processamento do resíduo de caulim



3.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS ZEOLÍTICOS

A produção de zeólita A foi conduzida de acordo com a metodologia descrita por Rodrigues (2019), de modo a fornecer uma relação molar Al/Na de 0,57. Dessa forma, a síntese foi realizada em um reator de aço inox com capacidade de 18 litros (18.000 cm³), com rotação constante de 25 RPM por 2 horas, onde o metacaulim, obtido pela calcinação do resíduo, foi submetido à reação com NaOH a, aproximadamente, 7 Molar e água destilada no interior do reator, sem fornecimento de calor ao sistema para que a síntese fosse realizada com o calor da dissolução do hidróxido de sódio. Posteriormente, o produto da síntese teve seu pH neutralizado com água destilada por meio de um sistema de filtração à vácuo e foi encaminhado para secagem a 100 °C por 24 horas para posterior etapa de troca catiônica.

3.2.1 Obtenção de zeólita 5A por troca iônica

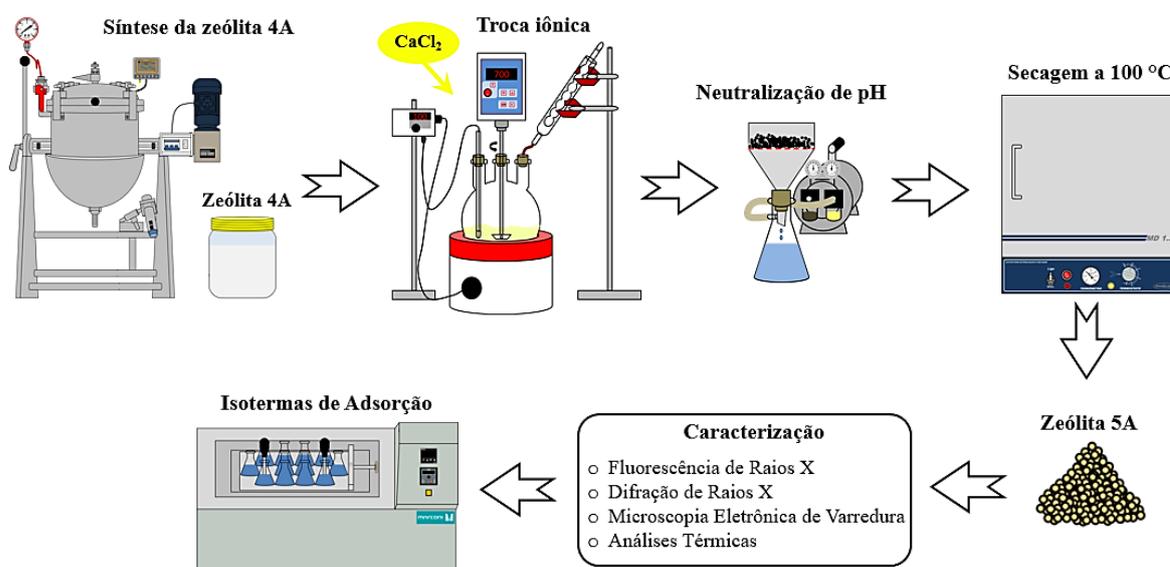
Para a produção da zeólita 5A, empregou-se a metodologia realizada por Rodrigues (2013) para troca iônica. Assim, a zeólita 4A foi submetida ao processo de troca iônica utilizando cloreto de cálcio dihidratado (CaCl₂.2H₂O). Dessa forma, para a elaboração da solução de cloreto de cálcio, 250 g de cloreto de cálcio dihidratado foi submetido a calcinação em forno mufla a 200 °C durante 24 horas, visando atingir sua completa desidratação e, posteriormente, foi preparada a solução com concentração de 3,5 mol/L. Paralelo a isso, a

zeólita 4A passou por secagem em estufa a 100 °C durante 24 horas a fim de eliminar a umidade residual.

A posteriori, a zeólita 4A foi exposta à solução aquosa de cloreto de cálcio, contendo os cátions de cálcio desejados para a conversão iônica. A reação de troca iônica ocorreu por um período de 8 horas em um balão de fundo de três bocas de 3 litros (3000 cm³), o qual é acoplado a uma manta aquecedora mantida a uma temperatura controlada de 100 °C, com agitador a uma taxa de rotação constante de 700 RPM para assegurar uma distribuição homogênea dos reagentes e maximizar a eficácia do processo.

Por fim, o produto resultante da síntese passou por um processo de neutralização do pH com água destilada com o auxílio de um sistema de filtração à vácuo. Na sequência, o material foi submetido a uma secagem em estufa a 100 °C por 24 horas para remoção de umidade e, posteriormente, caracterizada para aplicação na avaliação das isothermas de adsorção. A Figura 14 apresenta o fluxograma da obtenção da zeólita 5A por troca iônica.

Figura 14 - Fluxograma da obtenção da zeólita 5A



3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O resíduo de caulim, metacaulim e os produtos zeolíticos foram submetidos à caracterização por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Termogravimetria (TG), Termogravimetria Diferencial (DTG) junto a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para

identificação da composição elementar dos materiais, composição mineralógica, identificação morfológica e suas características estruturais e térmicas.

3.3.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X foi utilizada para a determinação da composição química do resíduo de caulim e da zeólita 5A, utilizando um espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals fabricado pela PANalytical, equipado com um tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e operando no máximo nível de potência de 2,4 KW.

A análise das amostras foi conduzida pelo método de preparação por Disco Fundido, onde 1 g de amostra foi combinada com 6 g de fundente (Tetraborato de Lítio) e 3mL de desmoldante (Brometo de Lítio), a mistura foi fundida a 1000 °C. Outrossim, as aquisições e o tratamento dos dados foram conduzidos por meio do software SuperQ Manager da PANalytical.

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A análise da composição mineralógica, realizada pela presença de fases cristalinas do resíduo de caulim e metacaulim foi conduzida por difração de raios X no Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA/Marabá), no qual utilizou-se o difratômetro de modelo Miniflex 600 da Rigaku Corporation, com Goniômetro (Theta/Theta) e tubo de raios-x cerâmico de ânodo de Cu ($K\alpha_1=1,54060\text{Å}$); uma faixa angular de varredura entre 5° a 90° (2 θ); tamanho do passo de 0,02° (2 θ), e tempo/passo de 1 s, fenda divergente de 1° e máscara de 10 mm.

As análises da zeólita 4A e 5A foram realizadas 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 75° (2 θ), tamanho do passo de 0,02° 2 θ , tempo/passo de 5s, fenda divergente de 1/2° e anti espalhamento de 1°, máscara de 10 mm e movimento da amostra *Spinning* com 1 rotação/s.

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

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas dos materiais de partida e dos materiais zeolíticos foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LME) do Museu Paraense Emílio Goeldi, onde utilizou-se o microscópio eletrônico Tescan Mira 3, equipado com um canhão de elétrons do tipo FEG (*field emission gun*) e as amostras foram submetidas à metalização com máquina de revestimento por pulverização catódica com ouro por um período de 3 minutos. Além disso, as amostras foram submetidas a emissão de elétrons secundários com voltagem de 10 e 15 kV.

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

As análises termogravimétricas (TG), termogravimétrica diferencial (DTG) e calorimétrica exploratória diferencial (DSC) foram conduzidas no Laboratório de Caracterização de Materiais (MATCAM) da Universidade Federal do Pará (UFPA), utilizando um analisador térmico da marca HITACHI.

As amostras analisadas compreenderam o resíduo de caulim e a zeólita 5A com o objetivo de identificar o comportamento apresentado pelos materiais durante o aquecimento e suas principais características. Para a decomposição térmica, o equipamento opera na faixa de temperatura ambiente a 1000 °C, empregando uma taxa de aquecimento de 20 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. O sistema conta com um termopar e cadinho de alumina para acondicionamento de amostras com peso em torno de 10 mg.

3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Foram realizadas isotermas de adsorção de íons cobre para investigar a dinâmica de adsorção de acordo com o aumento da temperatura e avaliar a eficácia da zeólita 5A. A metodologia adotada para o processo foi fundamentada no trabalho de Rodrigues (2019), o qual realizou isotermas de adsorção de íons cobre a partir de uma solução de sulfato de cobre utilizando zeólita 4A como adsorvente. Parâmetros como o tempo de equilíbrio de 2 horas, o pH da solução ajustado para 5 e a calcinação prévia da zeólita a 400 °C por 2 horas foram estabelecidos com base nesse estudo. Adicionalmente, as temperaturas adotadas (25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C e 95 °C) foram ampliadas em relação às originalmente

empregadas (25 °C, 50 °C, 75 °C, 95 °C) abrangendo uma faixa mais ampla para explorar a influência térmica na dinâmica de adsorção. A escolha dessas condições também foi corroborada por testes preliminares, que confirmaram sua adequação ao sistema estudado.

Assim, para a realização das isotermas de equilíbrio, utilizou-se a zeólita 5A como adsorvente e íons de cobre como adsorvato, presentes em solução de sulfato de cobre. Para isso, a zeólita 5A foi previamente calcinada em forno tipo mufla a 400 °C por 2 horas para remoção de umidade e liberação dos sítios.

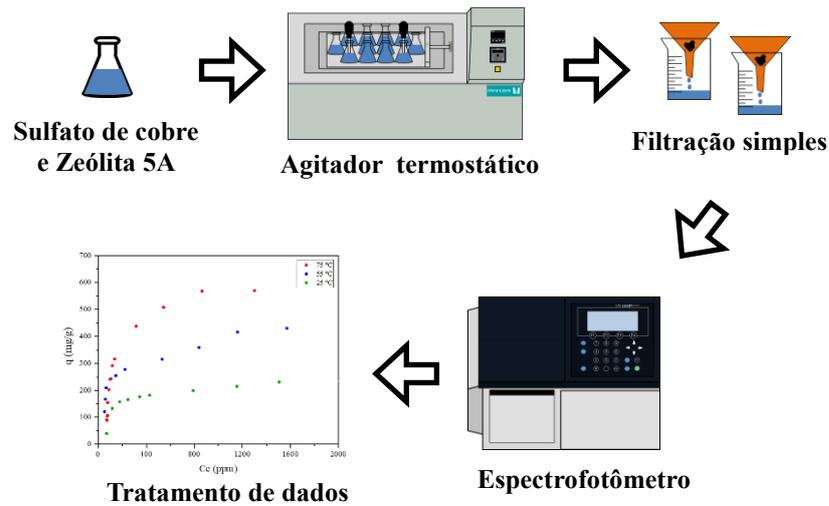
A obtenção da solução contendo íons cobre, se deu por meio de uma solução de sulfato de cobre com concentração de 2,5 g/L. Esta solução foi condicionada para obter diferentes concentrações, correspondentes aos pontos da isoterma de adsorção, as quais foram de 150 ppm, 250 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm, 600 ppm, 700 ppm, 800 ppm, 1200 ppm, 1600 ppm, 2000 ppm e 2500 ppm. Além disso, para cada ponto da isoterma, foram preparadas soluções padrão de 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 800 ppm, 1500 ppm, 1800 ppm, 2000 ppm e 2500 ppm e as isotermas foram realizadas em temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C e 95 °C.

Frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo as concentrações mencionadas de sulfato de cobre foram colocados em uma mesa agitadora, e em cada frasco, 0,1 gramas de zeólita 5A foram adicionadas. A posteriori, o banho termostático foi programado para a temperatura determinada, a agitação foi fixada em 150 RPM e a adsorção foi realizada ao longo de 2 horas até atingir o equilíbrio.

Após cada adsorção, as soluções foram filtradas para separação da zeólita e encaminhadas para análise por espectrofotometria UV-Vis, utilizando o espectrofotômetro UV-1800 da *Shimadzu Corporation*, onde as leituras de absorvância do cobre foram realizadas no comprimento de onda de 800 nm. As análises foram conduzidas seguindo as diretrizes do manual da Shimadzu, utilizando cubetas de poliestireno com capacidade de 4 mL. O ajuste inicial do equipamento foi realizado com água destilada, empregada como referência para zerar a absorvância em relação ao solvente utilizado. Essa etapa foi essencial para minimizar possíveis interferências provenientes de partículas ou substâncias presentes na solução base, composta pela solução contendo os íons de cobre após o processo de adsorção.

A Figura 15 apresenta o processo experimental para obtenção das isotermas de adsorção de íons cobre realizado em batelada.

Figura 15 – Processo de adsorção em batelada de íons cobre por zeólita 5A



3.4.1 Estimativa de Parâmetros dos modelos de isoterma

Visando a compreensão da dinâmica da adsorção, quatro modelos de isoterma foram ajustados aos dados experimentais obtidos, os quais constam no Quadro 5 com suas respectivas equações, parâmetros e hipóteses, sendo eles o modelo de Langmuir (Equação 6), Freundlich (Equação 7), Sips (Equação 9) e Redlich-Peterson (Equação 10). Para isso, a metodologia empregada para a estimativa dos parâmetros desses modelos envolveu o uso do método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) implementado por meio do algoritmo Metropolis-Hastings com a utilização do software MATLAB.

Quadro 5 – Resumo dos modelos de isotermas de adsorção utilizados

MODELO	EQUAÇÕES	PARÂMETROS	HIPÓTESES	REFERÊNCIA
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 e heterogeneidade 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 adsortiva 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, relaciona a heterogeneidade do sistema (L/mg)^γ;</p> <p>$γ$ - Coeficiente de heterogeneidade da superfície do adsorvente.</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 de Langmuir e ao diminuir o coeficiente, a equação se simplifica à equação de Freundlich. 	Sips (1948); Sips (1950); Melo <i>et al.</i> , (2020)
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 (L/mg)^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 (1950); Melo <i>et al.</i> , (2020)

Assim, para implementação do método, empregou-se uma distribuição de probabilidade a priori uniforme. O limite inferior foi estabelecido em zero, uma vez que, fisicamente, todos os parâmetros devem ser positivos e, para o limite máximo, escolheu-se um valor considerado elevado, onde se espera que a probabilidade do valor esteja contida nesse intervalo.

A escolha de uma distribuição de probabilidade a priori uniforme (Equação 26) justifica-se pela falta de conhecimento prévio sobre os parâmetros, permitindo que todos os valores tenham a mesma probabilidade de serem escolhidos.

$$Prior = Uniform(0, 10P^{ref}) \quad (26)$$

Assume-se que a verossimilhança segue uma distribuição gaussiana para os dados experimentais, considerando que as informações experimentais são independentes, conforme a Equação 18.

Ademais, utilizou-se o algoritmo proposto por Metropolis *et al.* (1953) e Hastings (1970), o qual ajusta os valores dos parâmetros de maneira iterativa, minimizando a diferença entre os dados experimentais e o modelo teórico. A aplicação do algoritmo Metropolis-Hastings, seguiu as seguintes etapas:

1. Escolhe-se o número de estados da cadeia de Markov (n) indicando o número de simulações.
2. Inicia-se o contador de iterações de cadeia ($i=0$) e um valor inicial $\mathbf{P}^{(0)}$ é escolhido.
3. Um valor candidato \mathbf{P}^* é gerado da distribuição $p(\mathbf{P}^*|\mathbf{P}^{(i)})$ sendo este valor obtido pela Equação 27:

$$P^* = P(i)(1 + w\varepsilon) \quad (27)$$

onde w é o passo de procura e ε uma variável aleatória resultante de uma distribuição uniforme $U(0,1)$.

4. Obtém-se a probabilidade de aceitação $\alpha(\mathbf{P}^{(i)}|\mathbf{P}^*)$ do valor candidato por meio da equação de Hastings (Equação 28):

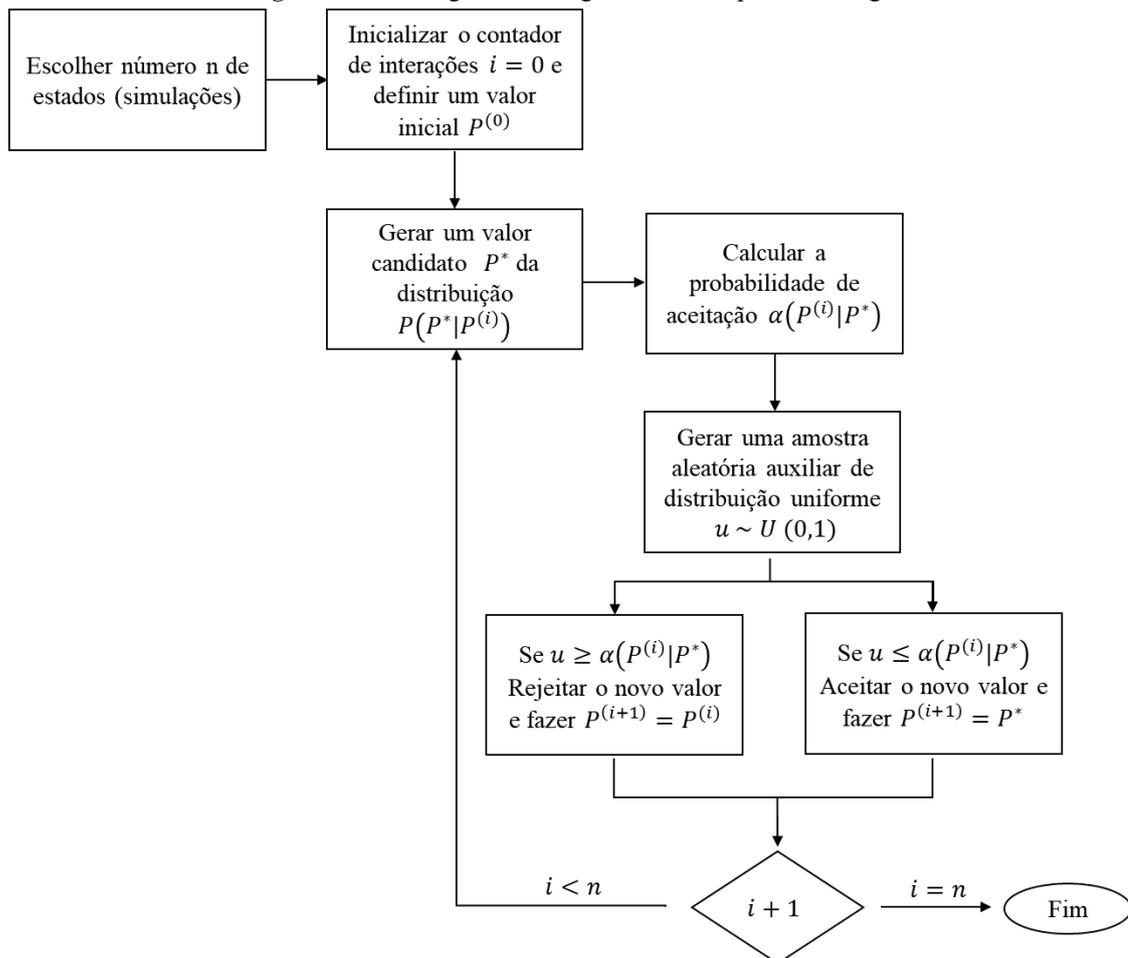
$$\alpha(\mathbf{P}^*|\mathbf{P}^{(i)}) = \min \left[1, \frac{\pi(\mathbf{P}^*|q_{sim}) p(\mathbf{P}^{(i)}|\mathbf{P}^*)}{\pi(\mathbf{P}^{(i)}|q_{sim}) p(\mathbf{P}^*|\mathbf{P}^{(i)})} \right] \quad (28)$$

Sendo $\pi(\mathbf{P}^*|q_{sim})$ a distribuição de probabilidade a posteriori.

5. Gera-se uma amostra aleatória auxiliar de uma distribuição uniforme $u \sim U(0,1)$;

6. Quando $u \leq \alpha(\mathbf{P}^{(i)}|\mathbf{P}^*)$, o novo valor é aceito e faz-se $\mathbf{P}^{(i+1)} = \mathbf{P}^*$. Caso contrário, tem-se a rejeição de \mathbf{P}^* e faz-se $\mathbf{P}^{(i+1)} = \mathbf{P}^{(i)}$.
7. O contador de i para $i+1$ é incrementado e volta-se para a etapa 3. A Figura 16 apresenta um fluxograma que ilustra o funcionamento do algoritmo Metropolis-Hastings.

Figura 16 – Fluxograma do Algoritmo Metropolis-Hastings



Adicionalmente, para avaliar a qualidade e a adequação dos modelos de isotermas ajustados aos dados experimentais, utilizou-se coeficiente de determinação R^2 (Equação 19) e o coeficiente de determinação ajustado R^2_{Ajustado} (Equação 20), além do Critério de Informação Bayesiano (BIC) (Equação 23).

As métricas R^2 e R^2_{Ajustado} foram utilizadas devido à sua simplicidade e ampla interpretabilidade que permite uma avaliação direta da capacidade do modelo em explicar a variabilidade dos dados experimentais. Para mitigar a limitação do R^2 em penalizar modelos mais complexos, o uso do R^2_{Ajustado} , incorporou o número de parâmetros e o tamanho da amostra, garantindo uma análise mais minuciosa ao evitar o favorecimento de modelos superajustados. O BIC foi empregado como critério de informação por fornecer uma

penalização mais rigorosa para a complexidade do modelo, especialmente em conjuntos de dados com maior número de observações, uma vez que se baseia na verossimilhança dos dados, fornecendo uma medida probabilística da adequação do modelo aos dados.

3.4.2 Inserção da temperatura no modelo de Langmuir para predição de isotermas

Visando inferir o estudo da dinâmica de isotermas em temperaturas não realizadas experimentalmente, tem-se a adaptação do modelo de Langmuir com a inserção da temperatura na equação. Essa proposta se deu a partir da formulação de hipóteses provenientes da análise das estimativas isoladas dos parâmetros do modelo, obtidas por meio dos dados experimentais da adsorção de íons cobre por zeólita 5A nas temperaturas de 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C e 95 °C, seguida de calibração, validação e predição do modelo de acordo com as seguintes etapas:

- a) Etapa 1: considerou-se o modelo clássico de Langmuir e, assim, foram estimados os parâmetros Q_{\max} e K_L considerando cada isoterma isoladamente.
- b) Etapa 2: a partir das estimativas obtidas na etapa 1, foram propostas as hipóteses de que Q_{\max} depende linearmente da temperatura e K_L pode ser considerado constante, ou seja, independente da temperatura.
- c) Etapa 3: estimou-se parâmetros considerando as isotermas nas temperaturas de 45 °C, 55 °C, 85 °C e 95 °C simultaneamente para calibração do modelo proposto.
- d) Etapa 4: com a estimativa obtida na etapa 3 foram realizadas inferências de isotermas nas temperaturas de 65 °C e 75 °C.
- e) Etapa 5: uma vez que houve boa concordância na etapa 4, o modelo proposto foi utilizado para a predição de isotermas na faixa de temperatura de 25 °C a 150 °C.

No modelo de Langmuir, representado pela Equação 6, tem-se a obtenção da quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (q_e) a partir da capacidade máxima de adsorção do adsorvente (Q_{\max}), constante de interação adsorvato/adsorvente (K_L) e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

Entretanto, observa-se que a temperatura não é um parâmetro presente no modelo. Diante disso, levando em consideração os dados experimentais das isotermas e fazendo análise de sensibilidade dos parâmetros K_L e Q_{\max} , visando a inserção da temperatura no modelo de acordo com a dinâmica observada nas estimativas iniciais, formulou-se as seguintes hipóteses:

de acordo com uma análise de sensibilidade, o parâmetro K_L foi considerado constante, ou seja, independente da temperatura, e a capacidade máxima de adsorção foi definida por uma equação linear em função da temperatura de acordo com a Equação 29:

$$Q_{max} = aT + b \quad (29)$$

onde, a é o coeficiente angular (mg/g.K) e b (mg/g) o coeficiente linear, determinados por regressão linear dos dados de Q_{max} em função da temperatura em Kelvin (K).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seção de resultados e discussão apresenta os dados obtidos na caracterização do resíduo de caulim, metacaulim e das zeólitas sintetizadas, com a análise baseada nas técnicas de FRX, DRX, MEV e análises térmicas. Os resultados são comparados com a literatura para validação da eficácia dos métodos empregados. Em relação às isotermas de adsorção, os parâmetros estimados de cada modelo são discutidos para verificação do melhor ajuste aos dados experimentais considerando a influência da temperatura sobre a capacidade adsortiva da zeólita 5A. A proposta de inserção da variável temperatura na predição das isotermas é avaliada quanto à sua eficácia e aplicabilidade prática, com discussão dos resultados obtidos em diferentes cenários experimentais.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

A caracterização de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) apresentou a composição química do resíduo de caulim, possibilitando a identificação dos principais elementos presentes na amostra e uma comparação com a composição teórica da caulinita, o mineral de interesse; a Difração de Raios X (DRX) do resíduo de caulim e metacaulim revelou a estrutura cristalina dos materiais de acordo com suas composições e arranjo atômico, bem como a confirmação da amorfização da estrutura da caulinita no metacaulim; a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do resíduo e metacaulim trouxe uma análise acerca da morfologia da superfície como a distribuição das partículas e características das estruturas de cada material validando os resultados das análises difratométricas; a análise térmica (termogravimetria, termogravimetria diferencial e calorimetria exploratória diferencial) possibilitou uma discussão sobre as propriedades térmicas do resíduo, incluindo variações de massa em função da temperatura e possíveis formações de microconstituintes a partir das transformações térmicas ocorridas.

4.1.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise de FRX do resíduo de caulim, na qual consta a composição química do material.

Tabela 1 – Composição química do resíduo de caulim

Composição	Concentração (%)
SiO ₂	41,8
TiO ₂	0,3
Al ₂ O ₃	36,2
Fe ₂ O ₃	0,47
MgO	0,29
K ₂ O	0,12
Na ₂ O	3,8
SO ₃	1,8
Cl	0,56
PF	14,7
Total	100

PF: Perda ao fogo

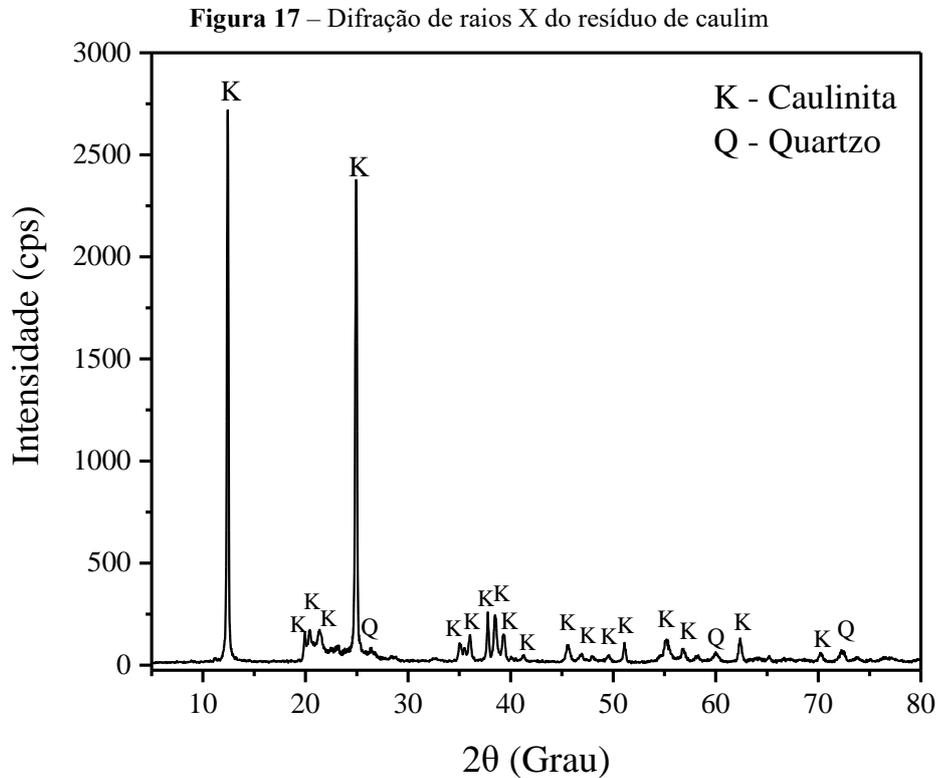
A análise química do resíduo revelou uma quantidade significativa de dióxido de silício (SiO₂) e óxido de alumínio (Al₂O₃), sugerindo a predominância do mineral caulinita em sua composição, uma vez que é o principal constituinte do caulim e apresenta composição de Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O. Esses resultados são consistentes com a composição teórica da caulinita de 46,54% de SiO₂, 39,50% de Al₂O₃ e 13,96% de H₂O, uma vez que esses valores podem variar de acordo com o processo de formação mineral. Somado a isso, uma fração de SiO₂ pode estar presente na forma de quartzo, uma forma mais estável e comum da sílica em depósitos de caulim. Tais resultados corroboram com a predominância de caulinita, um argilomineral essencial para a síntese de zeólitas devido ao seu elevado teor de aluminossilicatos (Pinheiro, 2021; Sousa *et al.*, 2020; Carter; Norton, 2007; Murray, 2007).

Por outro lado, as impurezas totalizam 7,34% (Na₂O, TiO₂, K₂O, MgO, SO₃ e Cl) e são comumente encontradas em resíduos de caulim. O óxido de ferro (Fe₂O₃) e o dióxido de titânio (TiO₂), típicos do caulim da região, podem influenciar a síntese zeolítica, pois tendem a permanecer insolúveis durante a cristalização, resultando na formação de silicatos indesejados (Hildebrando, 2012).

Além disso, o resíduo apresenta uma perda ao fogo de 14,7%, o que está em conformidade com a perda esperada para materiais ricos em caulinita, indicando a presença de material volátil liberado durante o aquecimento, possivelmente relacionado à desidroxilação da caulinita (García *et al.*, 2024; Sierra *et al.*, 2022).

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

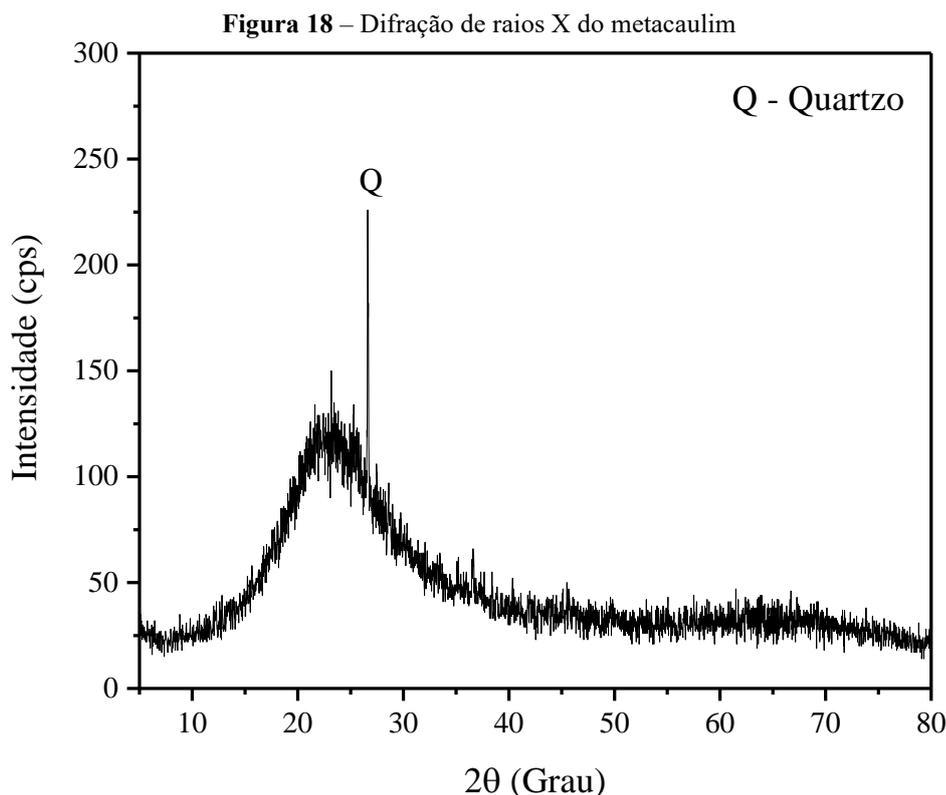
A Figura 17 apresenta os resultados da análise mineralógica do resíduo de caulim.



O difratograma do resíduo de caulim revelou a presença de dois picos principais, indicando a existência da fase cristalina do caulim, com predominância do mineral caulinita conforme a ficha PDF 96-900-9231, além da presença de quartzo (PDF 96-900-5021) na composição do material.

A presença da fase cristalina da caulinita corrobora os resultados da análise de FRX, que indicou a predominância de óxidos de alumínio e silício, evidenciando a alta concentração desse aluminossilicato no resíduo de caulim. A análise de fluorescência revelou ainda a presença de uma quantidade significativa de óxido de ferro. No entanto, a difração de raios X não identificou minerais específicos compostos por esse óxido, o que pode ser atribuído ao óxido de ferro estar presente em uma forma não cristalina ou à baixa concentração de minerais à base de ferro, como hematita e goethita (Rodrigues, 2019).

A Figura 18 apresenta os resultados da análise mineralógica por difração de raios X do resíduo de caulim após o processo de calcinação, obtendo o metacaulim.

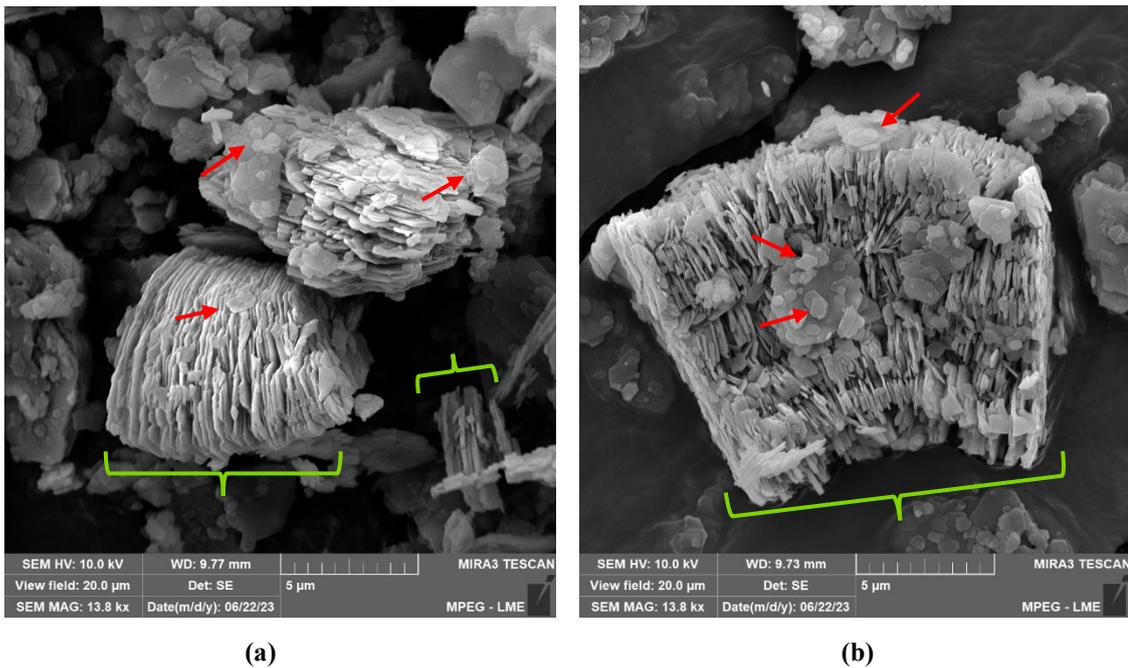


Após a calcinação a 700 °C, o difratograma do metacaulim revelou a ausência de picos característicos da caulinita, evidenciando a eficácia do processo na desestruturação da matriz cristalina do material. Esse fenômeno é resultado da desidroxilação da caulinita durante a etapa de calcinação, um processo responsável por promover alterações na estrutura cristalina formando metacaulim. Por outro lado, nota-se um pico referente ao plano cristalográfico do quartzo de acordo com a ficha PDF 01-085-0798, o que é esperado visto que esse material não sofre alterações cristalinas na faixa de temperatura utilizada para calcinação (Araújo, 2017).

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 19 (a-b) apresenta as análises das micrografias do resíduo de caulim utilizado como material de partida para a produção de material zeolítico, sendo apresentadas regiões diferentes da amostra de resíduo utilizada.

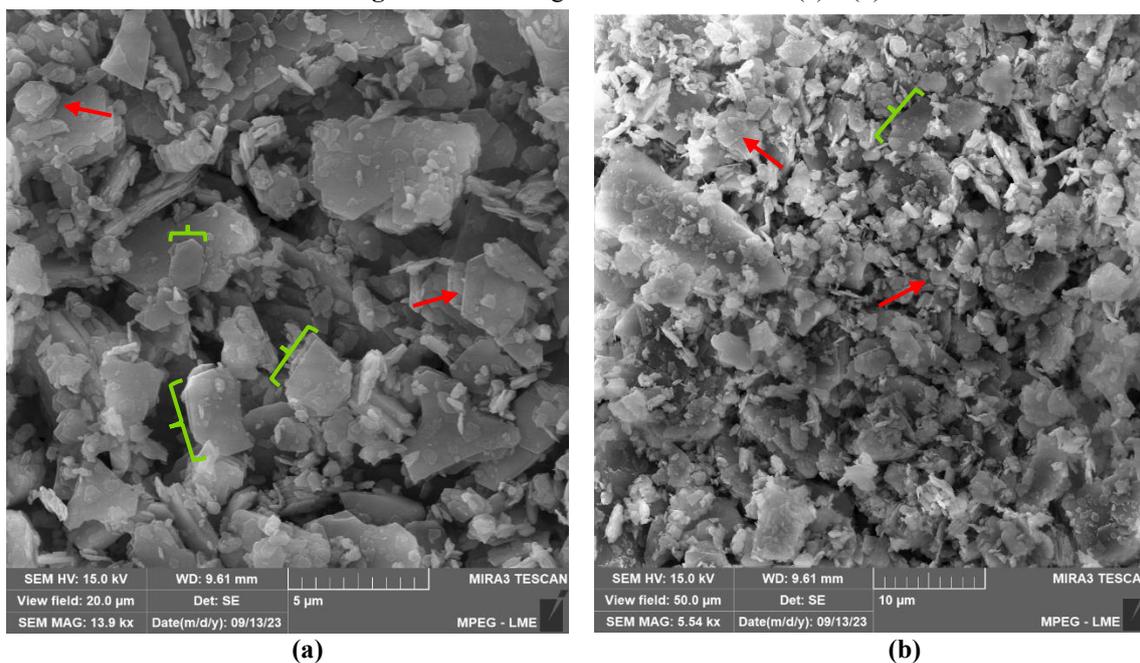
Figura 19 – Micrografias do resíduo de caulim (a) e (b)



De acordo com as micrografias, observa-se a presença de partículas que exibem cristais de morfologia pseudo-hexagonal, indicados em vermelho, característicos da caulinita, a qual, baseado no difratograma do resíduo (Figura 17), é o principal constituinte desse material. Tais partículas são compostas por estruturas lamelares que têm a tendência de se unir, formando empilhamentos que assumem a configuração de *booklets*, indicados pela chave em verde (Santos, 1992; Moraes, 2014). Essa característica é observada de forma frequente na amostra devido ao elevado grau de ordem estrutural do mineral caulinita.

Ademais, durante a calcinação do resíduo de caulim, a estrutura cristalina da caulinita é modificada, o que resulta na formação da metacaulinita (Figura 20), um produto intermediário com estrutura predominantemente amorfa e, devido à alteração na sua estrutura cristalina, o material se torna altamente reativo, o que é importante para a formação de zeólita durante a etapa de síntese (Wypych; Freitas, 2022). Dessa forma, a Figura 20 (a-b) apresenta as micrografias da metacaulinita, produto da calcinação do resíduo de caulim, sendo apresentadas regiões diferentes da amostra.

Figura 20 – Micrografias do metacaulim (a) e (b)

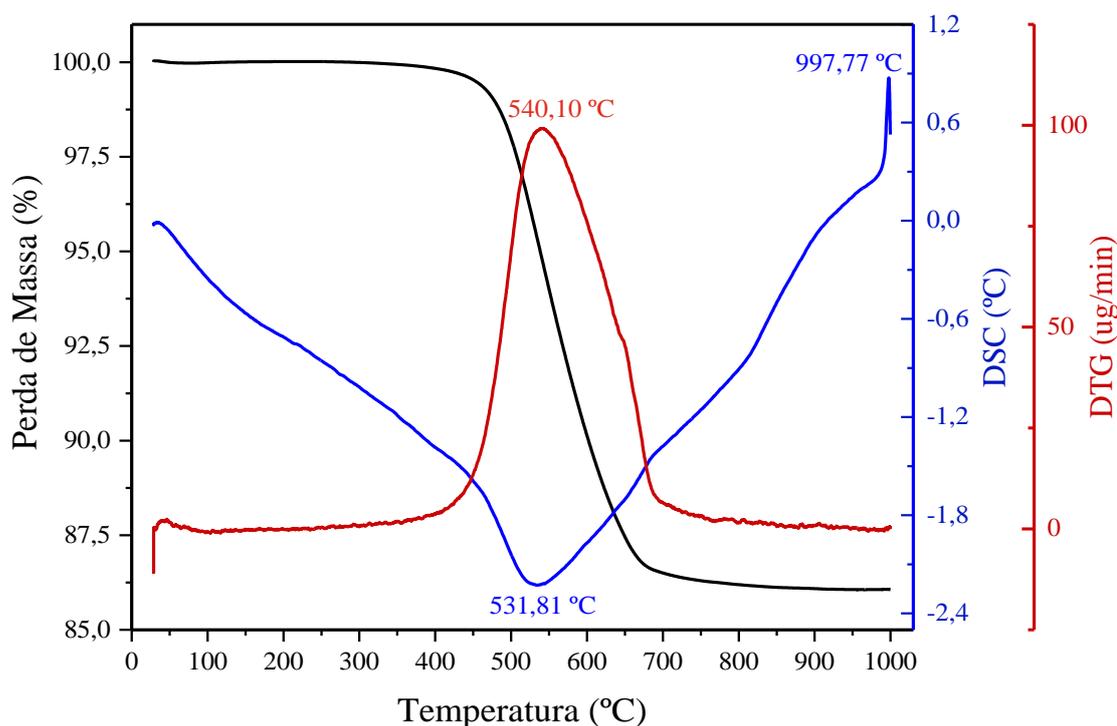


De acordo com a micrografia, nota-se que o empilhamento característico foi reduzido devido a aparente diminuição no empacotamento, mostrando um aumento da desordem das partículas. Durante o procedimento de calcinação, a estrutura tetraédrica de sílica no caulim mantém sua forma original. Entretanto, a eliminação dos grupos hidroxila na estrutura do caulim durante a calcinação leva à desestruturação da camada octaédrica de alumina, ocasionando uma deformação significativa no arranjo tridimensional do caulim (Wang *et al.*, 2020; Souza, 2021). Assim, nas micrografias, observa-se que a estrutura da caulinita após a calcinação ainda mantém sua morfologia pseudo-hexagonal, indicada em vermelho, porém com tamanho reduzido e aumento dos fragmentos na forma de folhas, indicadas pelas chaves em verde.

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

A Figura 21 apresenta a análise termogravimétrica, termogravimétrica diferencial e calorimétrica exploratória diferencial do resíduo de caulim.

Figura 21 – Análise térmica do resíduo de caulim



A análise térmica do resíduo de caulim, apresenta características nos perfis de TG (Análise Termogravimétrica) representada em preto, DTG (Termogravimetria Diferencial) em vermelho e DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) em azul, destacando-se um pico endotérmico em torno de 531 °C e um pico exotérmico de 997 °C. A reação endotérmica observada no DSC com pico em 531 °C indica uma absorção de calor nessa temperatura, comportamento que caracteriza a desidroxilação da caulinita durante a análise térmica, ou seja, a desestruturação da caulinita para a formação de metacaulinita (Sousa, 2019; Rodrigues, 2019).

Nesse caso, esse evento revela uma decomposição térmica abrupta observada no percentual de perda de massa (TG) com temperatura máxima de decomposição em 540 °C indicada pela DTG. Nessa faixa de temperatura, a perda de massa se dá em torno de 13,8% a qual pode ser atribuída a reações de decomposição de componentes, o que reafirma a desidroxilação da estrutura cristalina da caulinita, além de estar em conformidade com a perda de massa teórica do caulim em torno de 14% de acordo com Brindley e Nakahira (1959) e Grim (1968). Dessa forma, tem-se a confirmação de que a temperatura de calcinação de 700 °C, mantida por um período de 2 horas, foi apropriada para a obtenção do metacaulim.

Ademais, a reação exotérmica indicada pelo pico em 997 °C sugere uma liberação de calor durante essa fase, podendo ser associada a reações de decomposição e transformação cristalina. Picos exotérmicos na faixa de 900 °C a 1000 °C são típicos da transição da metacaulinita para os microconstituintes mulita e espinélio (Coelho, 2016). A mulita consiste

em uma fase rica em alumínio e a formação de espinélio se dá por uma fase intermediária da estrutura de espinélio alumínio-silício (Laraba, 2019). Essa cristalização também foi observada nos trabalhos de Sousa (2019) e Hildebrando (2012) para o resíduo de caulim.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ZEOLÍTICOS

A caracterização de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) apresentou a composição química da zeólita 5A, a qual possibilitou a identificação dos principais elementos presentes na amostra, bem como a presença de cálcio inserido na estrutura zeolítica para obtenção de zeólita 5A; a Difração de Raios X (DRX) da zeólita revelou a predominância de zeólita 5A de acordo com sua estrutura cristalina, bem como a validação da troca catiônica realizada na zeólita 4A para obtenção de 5A; a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) traz uma análise acerca da morfologia da superfície como a distribuição das partículas e características das estruturas zeolíticas. Por fim, a análise térmica possibilitou a discussão da perda de massa total da amostra, a maior temperatura de decomposição e os fenômenos endotérmicos e exotérmicos nas respectivas temperaturas, indicando as principais transformações microestruturais.

4.2.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise de FRX da zeólita 5A, na qual consta a composição química do material.

Tabela 2 – Composição química da zeólita 5A

Composição	Concentração (%)
SiO ₂	32,8
TiO ₂	0,22
Al ₂ O ₃	27,9
Fe ₂ O ₃	0,35
CaO	10,3
MgO	0,39
K ₂ O	0,47
Na ₂ O	9,6
SO ₃	2,0
Cl	1,2
PF	14,8
Total	100

PF: Perda ao fogo

A análise de FRX realizada na zeólita 5A, revelou uma composição química que destaca a presença de SiO₂ (32,8%), Al₂O₃ (27,9%), CaO (10,3%) e Na₂O (9,6%) como os principais constituintes, indicando a estrutura básica da zeólita 4A rica em sódio e zeólita 5A com a incorporação de cálcio. A presença de óxido de cálcio CaO (10,3%) pode ser atribuída ao processo de troca iônica, onde os íons de sódio (Na⁺) da zeólita 4A foram substituídos por íons de cálcio (Ca²⁺), indicando que o cálcio está presente na estrutura, conforme esperado para a zeólita 5A (Silva *et al.*, 2020).

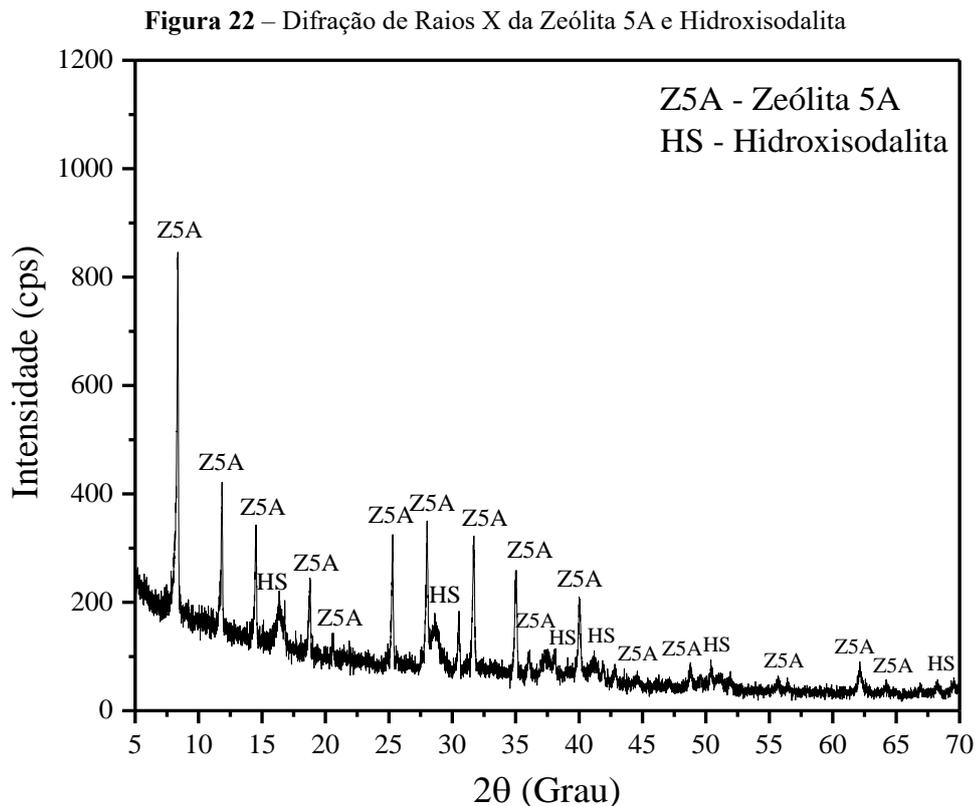
A presença dos óxidos TiO₂ (0,22%) e Fe₂O₃ (0,35%) na zeólita 5A é semelhante ao encontrado no resíduo (Tabela 3). Essas impurezas, não participam diretamente do processo de zeolitização e permanecem na estrutura final da zeólita, mas em quantidades que não comprometem suas propriedades adsorventes (Ugal; Hassan; Inam, 2010). Adicionalmente, o teor de Na₂O (9,6%) sugere que, embora tenha ocorrido a troca iônica com íons de cálcio, ainda há uma quantidade de sódio remanescente no material, o qual pode estar ligado à estrutura zeolítica indicando uma conversão incompleta, pode estar presente como sódio livre ou associado a resíduos.

O aumento da quantidade de SO₃ (2,0%) e Cl (1,2%) em relação ao resíduo de caulim (Tabela 3) pode estar relacionado à solução de cloreto de cálcio utilizada na troca catiônica, podendo apresentar pequenas quantidades de sulfato e cloreto na composição final. Somado a isso, a perda ao fogo de 14,8% sugere a desidroxilação e a liberação de outros voláteis durante a síntese. Esse percentual está dentro da faixa esperada para materiais zeolíticos, refletindo a

presença de água de hidratação e outros compostos voláteis que são eliminados durante o aquecimento (Coelho, 2016; Wang *et al.*, 2019).

4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

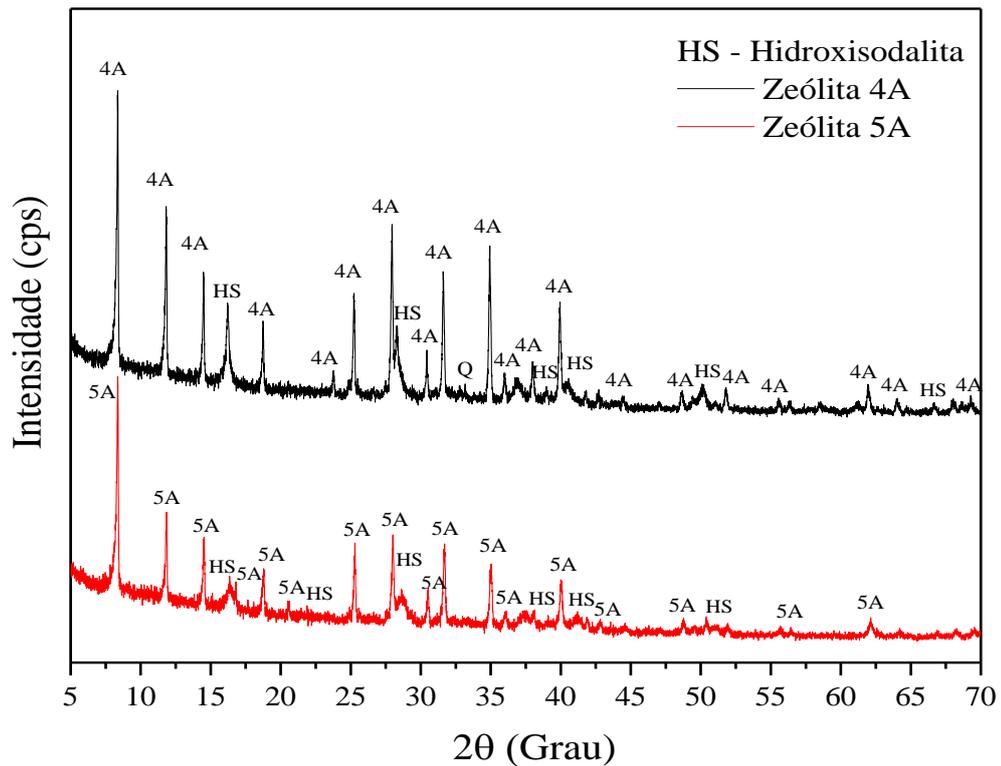
A Figura 22 apresenta os resultados da análise mineralógica por difração de raios X do material zeolítico obtido após a síntese.



O difratograma revelou a presença de picos que indicam a presença da fase cristalina da zeólita 5A, de acordo com a ficha PDF 00-011-0589, com predominância dessa estrutura mineral na amostra. Além disso, tem-se a hidroxisodalita (PDF 01-076-1639), a qual pode ocorrer devido à elevada concentração de hidróxido de sódio durante a reação de síntese (Ríos; Williams; Fullen, 2009). Dessa forma, a presença dessas estruturas no material evidencia a eficácia do processo de síntese sob as condições empregadas.

A Figura 23 apresenta uma comparação entre os difratogramas da zeólita 4A e a 5A obtida por troca iônica.

Figura 23 – Comparação da difração da zeólita 4A e 5A

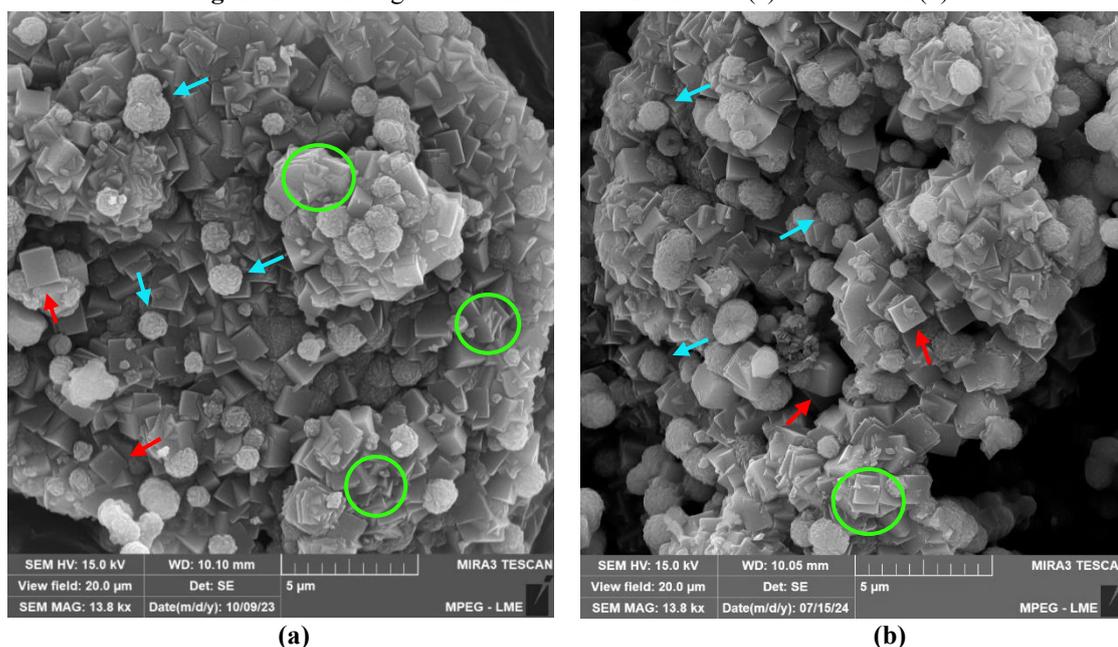


Nota-se que os picos foram mantidos em posições similares ao da 4A, entretanto apresenta uma modificação nas intensidades, sugerindo uma alteração na distribuição de cátions sem alteração na estrutura principal. O impacto da troca iônica foi evidenciado pelo pequeno deslocamento dos picos para ângulos 2θ maiores na zeólita 5A em comparação com a 4A. Esse deslocamento sugere uma redução nos espaçamentos interplanares devido à substituição de Na^+ por Ca^{2+} , resultando em uma pequena modificação na estrutura cristalina. Esses resultados estão em conformidade com os obtidos por Pinheiro (2021) e Rodrigues (2013) e indicam uma alteração na rede cristalina que pode influenciar as propriedades adsorptivas da zeólita 5A.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 24 apresenta as micrografias da zeólita 4A (a) obtida por meio da síntese com o resíduo de caulim e da zeólita 5A (b) obtida por troca iônica.

Figura 24 – Micrografias do material da zeólita 4A (a) e zeólita 5A (b)



As micrografias evidenciam cristais aglomerados, destacando a morfologia cúbica característica da zeólita A evidenciada pelos cubos proeminentes, indicados em vermelho, o que confirma a organização atômica tridimensional do material (Praya; Dutta, 2003). Além disso, pode-se perceber a presença de cristais em estágio de intercrescimento, circulosados em verde, também notado por Rigo *et al.* (2009). Desse modo, a predominância dos cubos não só contribui para a estrutura da zeólita A, mas também oferece informações sobre a sua organização atômica tridimensional.

Somado a isso, nota-se que a troca iônica não altera a morfologia dos cristais, uma vez que ambas pertencem à mesma família estrutural, a zeólita do tipo A. Ambos os materiais mantêm uma estrutura cúbica uniforme com partículas bem definidas e distribuídas de maneira homogênea, além de não apresentar evidências de formação de novas fases ou de alterações morfológicas. Esse comportamento é esperado, visto que, de acordo com Chen *et al.* (2017), a troca iônica modifica apenas o tamanho dos poros da zeólita, sem impactar sua estrutura cristalina.

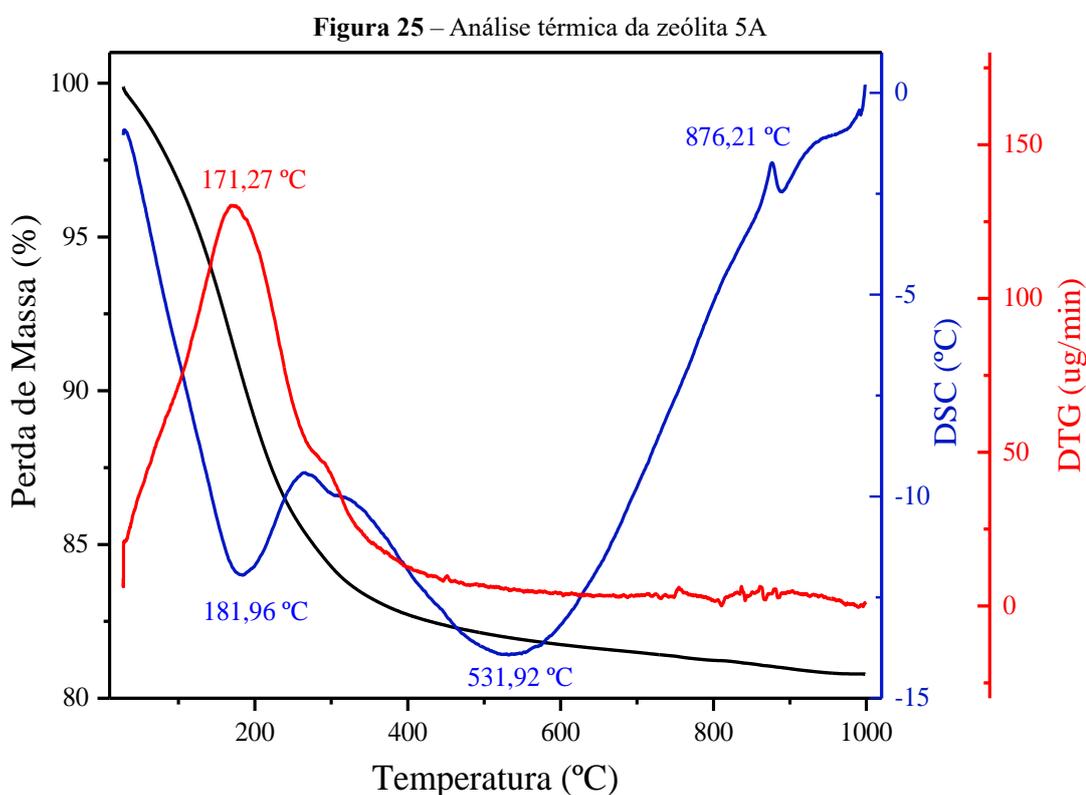
As micrografias revelam ainda a presença de cristais esféricos característicos da zeólita hidroxisodalita, indicados em azul, uma variação da sodalita que complementa a morfologia cúbica proeminente das zeólitas. Esta morfologia condiz com a designada por Breck (1974) e observada nos estudos de Souza (2021) e Pinheiro (2021). O trabalho de Souza (2021) aborda o desenvolvimento de compósitos adsorventes de zeólita Na-LTA e polidimetilsiloxano (PDMS) para aplicação em adsorção de CO₂ e N₂, sendo avaliados parâmetros de síntese da

zeólita, como concentração de NaOH, temperatura de cristalização, bem como o desempenho dos materiais quanto à seletividade e capacidade adsorptiva. Por outro lado, o trabalho de Pinheiro (2021) trata da síntese de zeólitas a partir de resíduo de caulim, sem tratamento térmico, e a aplicação do produto em adsorção em leito fixo para remoção de íons amônio e cobre, destacando-se o potencial do caulim in natura como material de partida e a versatilidade das zeólitas sintetizadas em processos de purificação de águas contaminadas.

Dessa forma, a identificação das estruturas que compõem os materiais zeolíticos produzidos é validada pelas análises de difração de raios X, as quais revelaram picos associados à presença de zeólitas, além de confirmar sua estabilidade estrutural após a troca iônica. Essa concordância entre a morfologia observada e os padrões de difração confirma a formação efetiva de material zeolítico na amostra.

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

A Figura 25 apresenta a análise termogravimétrica e calorimétrica exploratória diferencial da zeólita 5A.



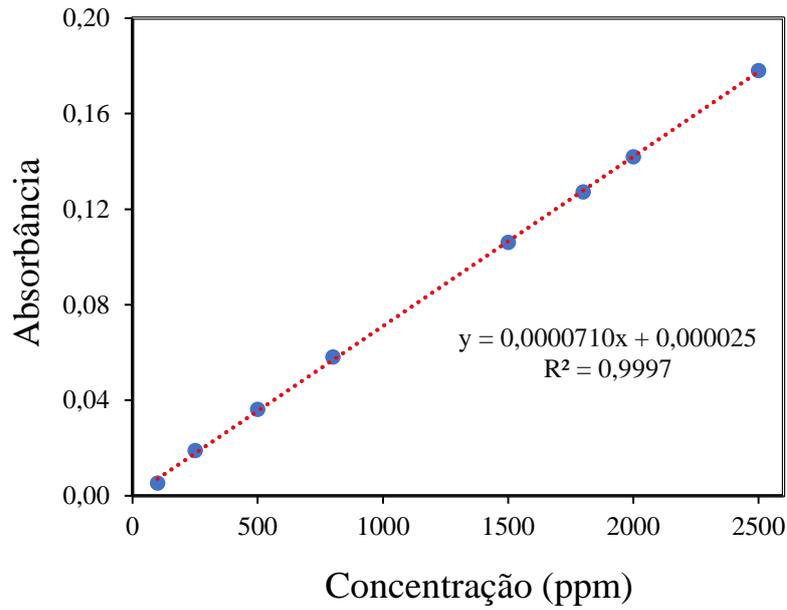
O resultado das análises de TG, DTG e DSC revelou dois picos endotérmicos distintos. A primeira reação endotérmica, observada por um pico em 181 °C e temperatura máxima de 171,27 °C, indicado pela DTG, sugere a perda de umidade e/ou água presente nos poros da zeólita. Esta etapa inicial é comum e geralmente associada à remoção de moléculas de água adsorvidas (Coelho, 2016; Wang *et al.*, 2019).

O segundo pico endotérmico em 531,92 °C, pode estar relacionado com a amorfização de estrutura, seguida por recristalização a 876,21 °C. Notavelmente, a formação de um pico exotérmico nessa faixa térmica (aproximadamente 900 °C) sugere cristalização de minerais como mulita, espinélio e nefelina (Maia; Angélica; Neves, 2008; Pinheiro, 2021; Rabo, 1976). Conforme observado por Sharp *et al.* (1989), o aquecimento induz a decomposição da hidroxissodalita, transformando-a inicialmente em carnegieíta em torno de 700 °C e, posteriormente, em nefelina, um microconstituente tectossilicato poroso (NaAlSiO₄).

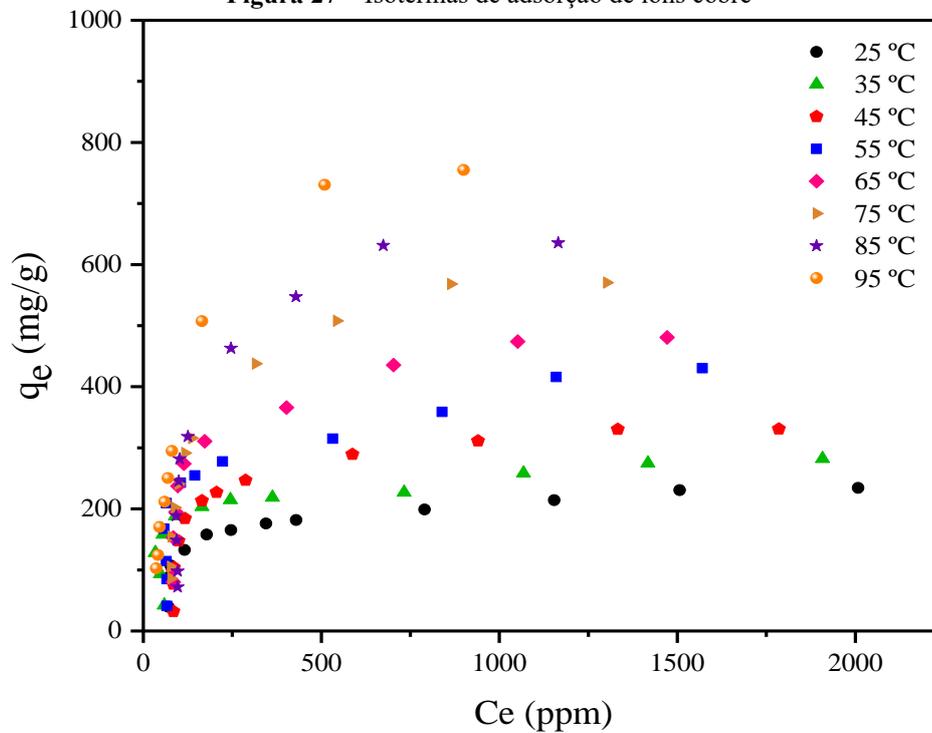
A beta-cristobalita, outra fase cristalina, pode ser formada na faixa de 860 °C a 910 °C e destaca que a estabilidade da zeólita A se mantém até 700 °C. A termogravimetria (TG) indica uma perda de massa total do material submetido até 1000 °C por volta de 18%, a qual ocorre devido à desidratação gradual. Este percentual está de acordo com a perda de massa teórica em zeólitas A (Breck, 1974). Tais resultados estão de acordo com a perda de massa nos trabalhos de Pinheiro (2021) e Rodrigues (2019).

4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A Figura 26 exibe a curva padrão de absorvância do cobre, com concentrações de sulfato de cobre de 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 800 ppm, 1500 ppm, 1800 ppm, 2000 ppm, 2500 ppm, a qual foi desenvolvida visando estabelecer uma relação entre a absorvância e a concentração de sulfato de cobre na solução, a fim de permitir a análise das isotermas de adsorção por zeólita 5A nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C e 95 °C. Ademais, para cada adsorção, foi utilizada uma curva padrão semelhante para determinar as concentrações de sulfato de cobre antes e após o processo de adsorção.

Figura 26 – Curva padrão da adsorção de íons cobre

A Figura 27 apresenta a capacidade de sorção (q_e) em mg/g da zeólita 5A em função da concentração de equilíbrio (C_e) da solução de sulfato de cobre ao final do processo nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C e 95 °C.

Figura 27 – Isotermas de adsorção de íons cobre

Durante a sorção de íons cobre pela zeólita 5A, observou-se que para as concentrações iniciais menores, após o tempo de equilíbrio, a capacidade de sorção (q_e) aumenta conforme a

concentração inicial de sulfato de cobre nas soluções aumentam. À medida que isso ocorre, a capacidade atinge um platô na curva, indicando a saturação dos sítios zeolíticos disponíveis, caracterizando uma isoterma do tipo favorável, na qual a quantidade de adsorbato retida no adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida (Melo *et al.*, 2020; Botella; Valencia; Rey, 2022).

O aumento inicial na capacidade de sorção pode ser atribuído à uma quantidade maior de sítios ativos que íons de cobre presentes nas soluções de baixas concentrações iniciais do adsorbato (Zhang *et al.*, 2021). Em concentrações iniciais mais elevadas, todos os sítios ativos da zeólita são ocupados pelos íons de cobre no tempo de equilíbrio, indicando a saturação e capacidade máxima de sorção da zeólita.

Nota-se ainda que a quantidade máxima sorvida aumenta gradativamente à medida que a temperatura aumenta, indicando um efeito positivo da temperatura na capacidade de sorção. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da energia cinética das moléculas na solução, o que promove o aumento da afinidade entre os íons cobre e o adsorvente facilitando a difusão desses íons para os sítios ativos da zeólita (Din *et al.*, 2024; Barbosa; Araújo; Rodrigues, 2022; Jimenez; Bosco; Carvalho, 2004).

Aumentar a temperatura pode diminuir a energia de ativação necessária para que os íons de cobre se movam da solução para a superfície do adsorvente, além da possibilidade de aumentar a solubilidade dos íons na solução, levando a uma maior concentração de adsorbato em contato com o adsorvente. É importante ressaltar ainda que a adsorção em temperaturas mais altas pode causar mudanças na disponibilidade dos sítios, aumentando a área superficial disponível para a adsorção de íons cobre (Vidal *et al.* 2020; Dogan; Alkan; Demirbas, 2006).

O Quadro 6 apresenta uma comparação da quantidade máxima sorvida de íons cobre pela zeólita 5A produzida neste estudo e dos valores de adsorção máxima relatados para outros adsorventes na literatura.

Quadro 6 – Quantidade máxima adsorvida de íons cobre pelos por zeólita 5A em comparação com a literatura (Continua)

	Adsorvente	Quantidade máxima adsorvida (mg/g)	Concentração de equilíbrio (mg/L)	Referência
25 °C	Zeólita 5A	234,38	2000	Este trabalho
	Argila Haloisita	3,19	28,75	Duyen; Bac (2024)
	Nanosheet de nitreto de carbono, óxidos de zircônio e titânio	337,5	67,5	El-Badry <i>et al.</i> (2024)
	Quitosana (CS)	60	150	Kamal <i>et al.</i> (2016)
	Quitosana + Álcool Polivinílico + Tetraetil Ortossilicato	115	147	Kamal <i>et al.</i> (2016)
	Microsfemas de alginato de polietilenimina	360	1500	Wu <i>et al.</i> (2022)
	PVA e Quitosana	104	2,7	Yousefi-Limaee; Rouhani; Kamandi (2024)
30 °C – 45 °C	Zeólita 5A	282	1907,81	Este trabalho
	Zeólita 5A	330,92	1785,21	Este trabalho
	Zeólita A e sodalita	147	300	Farias <i>et al.</i> (2020)
	Biochar de Tamareira	56	-	Amin; Alazba; Shafiq (2019)
	Biochar de casca de amendoim	225	117	Liu <i>et al.</i> (2024)
	Microsfemas de alginato de polietilenimina	400	1500	Wu <i>et al.</i> (2022)
	Biochar de casca de amendoim	237	115	Liu <i>et al.</i> (2024)
50 °C – 65 °C	Zeólita 5A	430,43	1570,28	Este trabalho
	Zeólita 5A	480,69	1471,33	Este trabalho
	Alumina de transição	19,9	1801	Pinheiro (2015)
	Biossorvente de algodão e carvão ativado	43	50	Kidwe <i>et al.</i> (2024)
	Zeólita A e sodalita	100	300	Rodrigues (2019)
	Biossorvente de algodão e carvão ativado	45	50	Kidwe <i>et al.</i> (2024)

Quadro 6 – Quantidade máxima adsorvida de íons cobre pelos por zeólita 5A em comparação com a literatura (Conclusão)

	Adsorvente	Quantidade máxima adsorvida (mg/g)	Concentração de equilíbrio (mg/L)	Referência
70 °C – 95 °C	Zeólita 5A	570,59	1301,76	Este trabalho
	Zeólita 5A	754,85	899,71	Este trabalho
	Zeólita A e sodalita	120	300	Rodrigues (2019)
	Zeólita A e sodalita	130	300	Rodrigues (2019)

A zeólita 5A mostrou-se um adsorvente eficaz para captura de íons cobre, quando comparada aos outros adsorventes, uma vez que apresenta quantidade máxima de sorção elevada em todas as temperaturas. Embora os altos valores da concentração de equilíbrio (C_e) obtidos neste estudo seja consequência das concentrações iniciais elevadas de sulfato de cobre ($C_0 = 2500$ ppm), a zeólita 5A apresentou alta capacidade de sorção, evidenciada pela elevada quantidade de íons cobre sorvida. Nos trabalhos da literatura, os valores de C_e tendem a ser mais baixos devido ao uso de baixas concentrações iniciais, o que pode ser observado pelas quantidades inferiores de íons cobre adsorvidas nesses estudos. Além disso, a variação da temperatura oferece uma perspectiva sobre a influência das condições operacionais, tornando-se importante para a aplicação em diferentes situações de operação.

4.3.1 Estimativa de Parâmetros dos modelos de isotermas

O Quadro 7, apresenta os resultados das estimativas dos parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson em todas as temperaturas. As métricas estatísticas do coeficiente de determinação (R^2 e R^2_{Ajustado}) e o Critério de Informação Bayesiano (BIC) foram utilizadas para avaliar o ajuste dos modelos aos dados experimentais.

Quadro 7 – Estimativa dos parâmetros dos modelos de isoterma

Modelo	Parâmetros	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	65 °C	75 °C	85 °C	95 °C
Langmuir	Q_{\max} (mg/g)	236,9976	271,7024	368,3393	432,0867	524,6315	704,77	784,1956	965,6014
	K_L	0,0096	0,0176	0,0064	0,0098	0,0073	0,0045	0,0050	0,0052
	R^2	0,9720	0,8915	0,9369	0,9283	0,9574	0,9419	0,9688	0,9769
	R^2_{Ajustado}	0,9651	0,8605	0,9211	0,9078	0,9432	0,9274	0,9563	0,9692
	BIC	$6,598 \times 10^6$	$3,515 \times 10^7$	$5,306 \times 10^7$	$7,107 \times 10^7$	$5,224 \times 10^7$	$1,979 \times 10^8$	$7,154 \times 10^7$	$1,206 \times 10^8$
Freundlich	$K_F(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$	56,7164	53,9935	40,7580	62,7465	56,7967	33,2087	50,2076	33,6363
	n	3,5746	4,4456	3,4205	3,7916	3,3032	2,4162	2,6645	2,1135
	R^2	0,9344	0,8003	0,8582	0,9399	0,9206	0,8776	0,8985	0,9167
	R^2_{Ajustado}	0,9157	0,7559	0,8227	0,9227	0,8941	0,8471	0,8579	0,8890
	BIC	$6,424 \times 10^7$	$1,481 \times 10^8$	$1,302 \times 10^8$	$5,987 \times 10^7$	$1,012 \times 10^8$	$4,474 \times 10^8$	$2,511 \times 10^8$	$4,631 \times 10^8$
Sips	Q_{\max} (mg/g)	251,5040	314,0935	331,9643	430,3790	520,1668	568,6485	678,2999	790,0131
	$K_s (\text{L/mg})^\gamma 10^{-3}$	0,0198	0,0112	0,0007	0,0122	0,0067	0,0002	$7,684 \times 10^{-4}$	$5,939 \times 10^{-4}$
	γ	0,8240	0,5366	1,4097	0,5225	1,0221	1,7387	1,4397	1,5726
	R^2	0,9762	0,9528	0,9576	0,9339	0,9577	0,9717	0,9844	0,9987
	R^2_{Ajustado}	0,9703	0,9393	0,9470	0,9151	0,9436	0,9622	0,9781	0,9983
	BIC	$5,5765 \times 10^6$	$1,0781 \times 10^7$	$3,4919 \times 10^7$	$6,6173 \times 10^7$	$5,1866 \times 10^7$	$6,8292 \times 10^7$	$3,5252 \times 10^7$	$6,6649 \times 10^6$
Redlich-Peterson	K_R (L/g)	2,4963	9,6021	2,4314	7,2025	4,1258	2,8410	4,1950	4,4804
	a_R (L/mg) $^\beta$	0,0138	0,0588	0,0073	0,0422	0,0113	0,0018	0,0079	0,0021
	β	0,9628	0,9372	0,9948	0,8741	0,9487	1,1130	0,9553	1,1711
	R^2	0,9773	0,9549	0,9362	0,9508	0,9561	0,9469	0,9631	0,9880
	R^2_{Ajustado}	0,9717	0,9420	0,9203	0,9367	0,9414	0,9337	0,9483	0,9840
	BIC	$5,3097 \times 10^6$	$1,0271 \times 10^7$	$5,3681 \times 10^7$	$4,8487 \times 10^7$	$5,3790 \times 10^7$	$1,7925 \times 10^8$	$8,5242 \times 10^7$	$6,2117 \times 10^7$

O aumento de Q_{\max} com a temperatura indica que a capacidade máxima de adsorção da zeólita 5A para os íons cobre aumenta com a temperatura. Em primeira análise, os baixos valores de K_L , no modelo de Langmuir nas temperaturas mais altas de 75 °C, 85 °C e 95 °C, pode ser atribuída a mudanças na energia de ativação relacionada à afinidade dos sítios com o adsorvato em temperaturas mais altas (Melo *et al.*, 2020; Franco, 2018). Os valores de R^2 e R^2_{Ajustado} indicam que o modelo de Langmuir ajusta bem os dados, entretanto o aumento dos valores da métrica de estatística Bayesiana com a temperatura indica que o modelo de Langmuir não consegue descrever integralmente a complexidade do processo de adsorção em temperaturas mais elevadas.

Para análise do modelo de Freundlich, os valores de n indicam que a adsorção é favorável em todas as temperaturas analisadas, uma vez que n assume um valor entre 1 e 10 (Hung *et al.*, 2023; Kunene; Mahlambi; Ndlovu, 2024), o que confirma o comportamento das isotermas designada pela União Internacional de Química Aplicada em 1985 (Sing *et al.*, 1985). O aumento de n em 35 °C indica uma melhoria na eficiência de adsorção, enquanto sua redução sugere uma diminuição na heterogeneidade da superfície da zeólita (Hung *et al.*, 2023; Mrosso; Mecha; Kiplagat, 2024). Adicionalmente, os baixos valores dos coeficientes de determinação (numa faixa de 0,75 a 0,94) e altos valores do BIC ($1,48 \times 10^8$ a $5,98 \times 10^7$) sugere que o modelo de Freundlich não descreve bem o comportamento da adsorção.

Por outro lado, o modelo de Sips, considerado uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, proporciona um bom ajuste aos dados experimentais, especialmente a 95 °C como evidenciado pelos altos valores de R^2 e R^2_{Ajustado} . Além disso, nas isotermas de 25 °C, 35 °C e 55 °C, observa-se a diminuição do parâmetro γ indicando maior heterogeneidade da superfície da zeólita e representando um comportamento característico de Freundlich para as menores concentrações. Em contrapartida, os valores de γ das curvas de 25 °C e 65 °C próximos ou iguais a 1 sugerem uma superfície mais homogênea, apresentando a dinâmica do modelo de Langmuir nas concentrações mais altas. Já para 75 °C, 85 °C, e 95 °C, os valores elevados desse parâmetro indicam que a heterogeneidade da superfície prevalece, uma vez que são valores distantes de 1, também podendo sugerir uma interação cooperativa entre a molécula adsorvida e o adsorvente (Zare *et al.*, 2024).

O modelo de Redlich-Peterson mostrou-se eficaz em ajustar os dados experimentais, especialmente a 25 °C e 55 °C, com valores de R^2 superiores a 0,95 e R^2_{Ajustado} superior a 0,93 e menores valores de BIC ($5,3097 \times 10^6$ a $1,7925 \times 10^8$), indicando um ajuste superior em comparação com os outros modelos. O parâmetro β próximo de 1 indica que o modelo se comporta de maneira semelhante ao modelo de Langmuir, o que ocorre em todas as isotermas

destacando a homogeneidade da superfície do material, exceto em 75 °C e 95 °C (Oliveira *et al.*, 2024; Zare *et al.*, 2024).

Além dos ajustes dos modelos de isoterma, é importante avaliar a precisão das estimativas da capacidade máxima de adsorção (Q_{\max}), pois valores imprecisos podem afetar a interpretação da dinâmica de adsorção. O Q_{\max} experimental da zeólita 5A para íons cobre foi determinado em diferentes temperaturas: 234,38 mg/g a 25 °C, 282 mg/g a 35 °C, 330,92 mg/g a 45 °C, 430,43 mg/g a 55 °C, 479,69 mg/g a 65 °C, 570,59 mg/g a 75 °C, 635,49 mg/g a 85 °C e 754,85 mg/g a 95 °C. Comparando os valores de Q_{\max} estimados pelos modelos com os experimentais, observa-se que, em algumas condições, houve uma tendência à superestimação e subestimação. Superestimar Q_{\max} pode levar a boas previsões da eficiência do processo de adsorção, enquanto subestimar pode resultar na subutilização dos materiais adsorventes, o que pode afetar a descrição física da dinâmica de adsorção (Oliveira *et al.*, 2024; Oliveira; Estumano; Féris, 2024).

4.3.2 Inserção da temperatura no modelo de Langmuir para predição de isotermas

Os dados experimentais de isotermas em temperaturas de 45 °C, 55 °C, 65°C, 75°C, 85 °C e 95 °C, foram ajustados ao modelo de Langmuir, visando a análise da dinâmica do processo de adsorção entre o adsorbato e o adsorvente com base na constante do modelo (K_L) e na capacidade máxima de adsorção (Q_{\max}). Em seguida, realizou-se uma análise de sensibilidade em quatro isotermas (45 °C, 55 °C, 85 °C e 95 °C) afim de verificar a influência dos parâmetros na variável resposta, possibilitando a definição de hipóteses. Para validação do modelo, foram preditas e comparadas aos dados experimentais de duas isotermas em temperaturas intermediárias (65 °C e 75 °C). Por fim, foram simuladas isotermas em diferentes temperaturas, visando analisar a capacidade do modelo proposto na previsão de isotermas em uma faixa de temperatura de 25 °C a 150 °C.

Na aplicação do método de estimativa de parâmetros, para as incertezas foi considerada uma variância de 1% do máximo da medida experimental (Q_{\exp}), relacionada a quantidade adsorvida de adsorbato nas isotermas. O número de estados da cadeia (n) de Markov foi designado em 2.000 e o passo de procura (w) utilizado foi 0,003, garantindo a estabilização das cadeias.

A definição da distribuição de probabilidade a posteriori foi realizada após a verificação da convergência das cadeias para a determinação de um período de aquecimento. Desse modo, foram considerados 900 estados para todos os modelos. Ademais, o intervalo de credibilidade,

utilizado para fornecer uma estimativa da incerteza nos parâmetros ajustados, indicando a probabilidade de o valor verdadeiro dos parâmetros estar dentro deste intervalo, foi de 95%.

A Tabela 3 apresenta os elementos utilizados para o desenvolvimento do código para a estimativa dos parâmetros.

Tabela 3 – Elementos fundamentais utilizados na estimativa de parâmetros

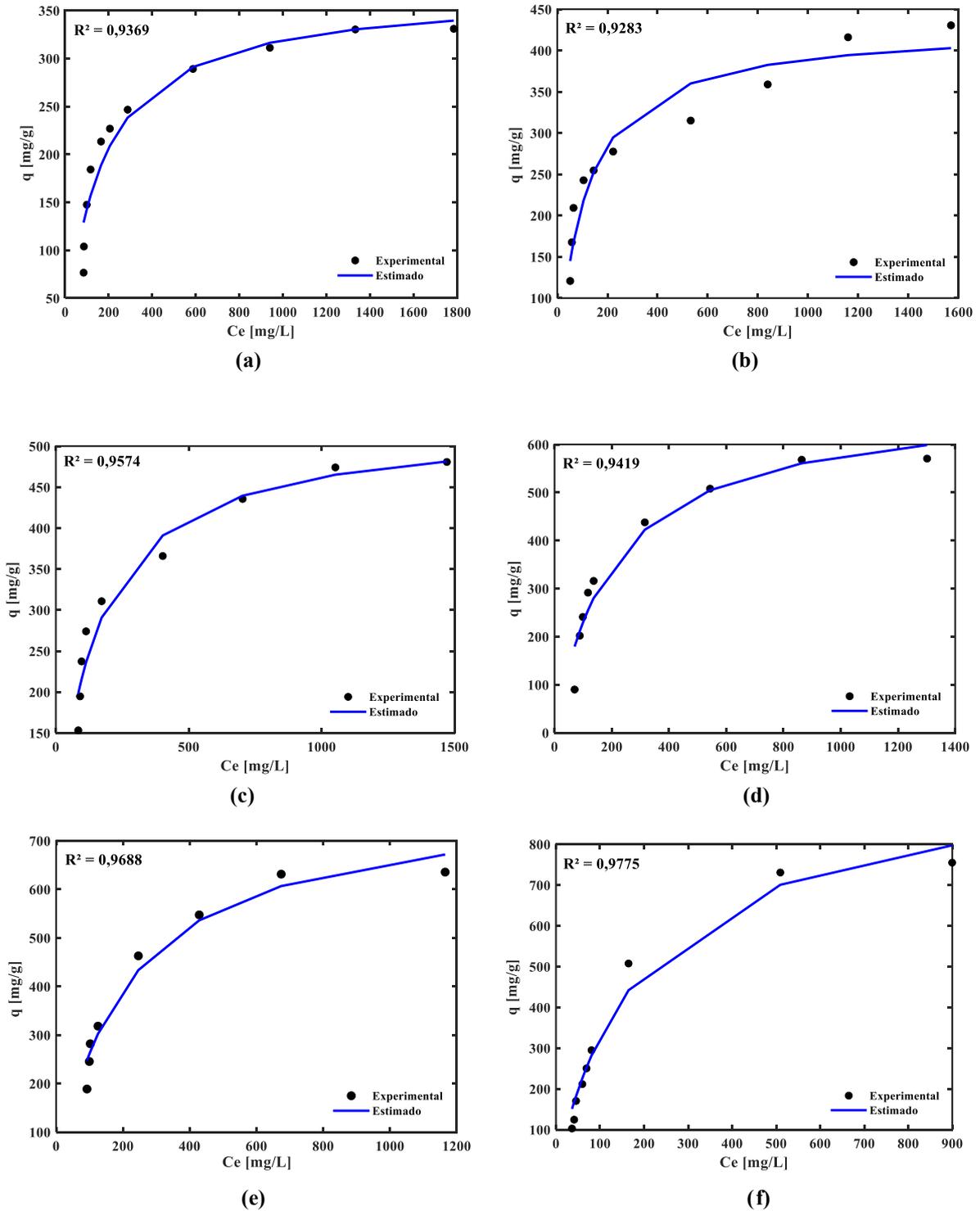
Estimativa de Parâmetros por MCMC	
Variância (Incerteza)	1% max (Q_{exp})
Estados da cadeia de Markov (n)	2.000
Passo de Procura (w)	0,003
Intervalo de credibilidade	95%
Estados de aquecimento	900

Inicialmente, foram realizadas estimativas dos parâmetros de Langmuir de forma isolada para cada temperatura. A Tabela 4 apresenta as estimativas dos parâmetros do modelo (Q_{max} e K_L) e a Figura 28 (a-f) apresenta as curvas de equilíbrio de adsorção nas temperaturas de 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C e 95 °C. Essa etapa é fundamental para o entendimento da dinâmica do processo, no entanto, não pode inferir isotermas em diferentes temperaturas.

Tabela 4 - Estimativa dos parâmetros de isotermas de Langmuir em diferentes temperaturas

Parâmetros	45 °C	55 °C	65 °C	75 °C	85 °C	95 °C
Q_{max} (mg/g)	369,5989	432,0867	524,6315	704,77	789,4944	975,4571
K_L	0,0063	0,0098	0,0073	0,0045	0,0049	0,0050
R^2	0,9369	0,9283	0,9574	0,9419	0,9688	0,9775
$R^2_{Ajustado}$	0,9212	0,9078	0,9432	0,9274	0,9563	0,9700

Figura 28 - Isotermas de adsorção simuladas e experimentais nas temperaturas de 45 °C (a), 55 °C (b), 65 °C (c), 75 °C (d), 85 °C (e) e 95 °C (f)

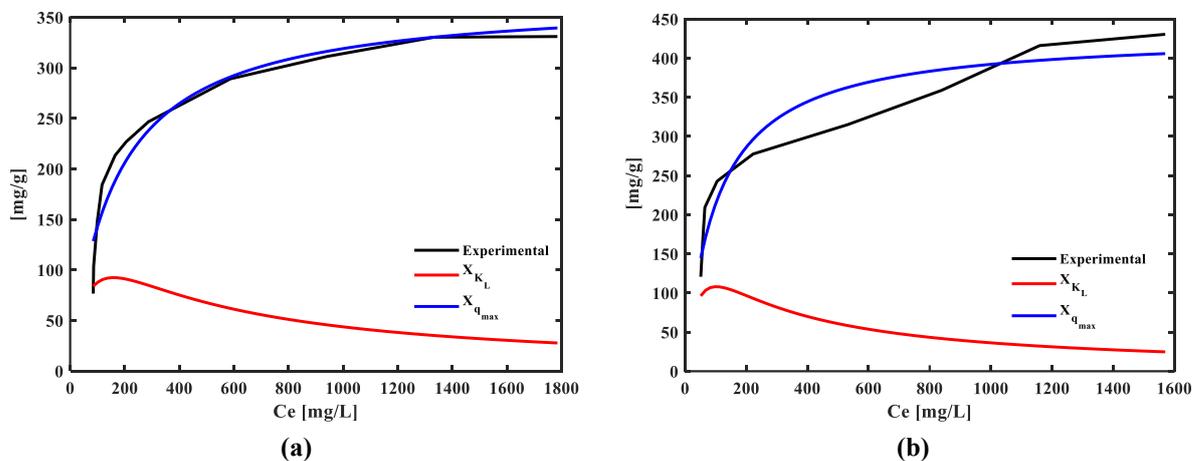


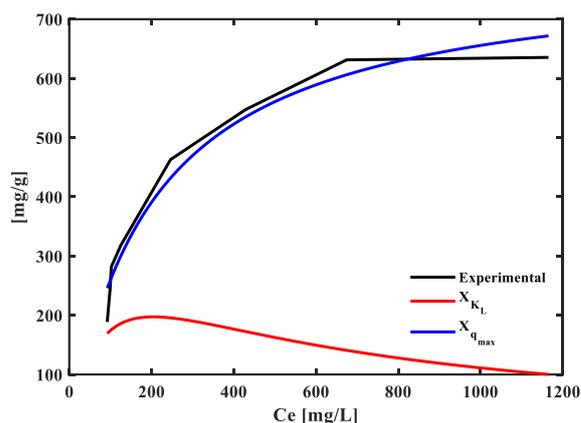
De acordo com a Tabela 4, observou-se que o modelo de Langmuir apresentou boa concordância com os dados experimentais, visto que os coeficientes de determinação (R^2 e R^2_{ajustado}) assumiram valores acima de 0,9, indicando que o modelo representa mais de 90% da adsorção de íons cobre nas condições estabelecidas.

Considerando os dados da Tabela 4 e as curvas de equilíbrio da Figura 28, notou-se o aumento da capacidade máxima de adsorção com o aumento da temperatura, indicando um processo de adsorção endotérmico, o que pode ser atribuído ao aumento da energia cinética das moléculas com a elevação da temperatura, facilitando a interação entre os íons cobre e os sítios de adsorção (Din *et al.*, 2024; Gyawali, 2023).

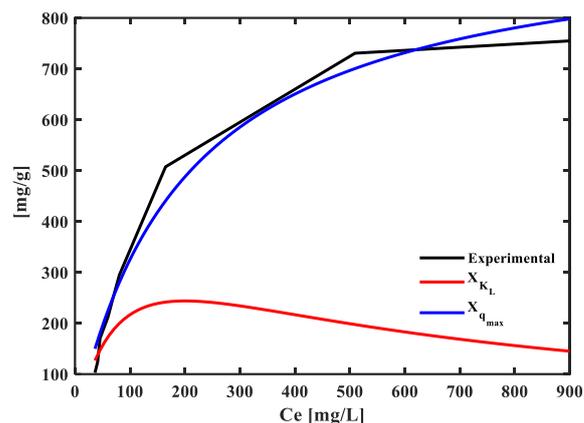
Em uma análise de sensibilidade, coeficientes com grandes magnitudes indicam que pequenas variações nos parâmetros resultam em grandes mudanças na resposta, assim como coeficientes de baixa magnitude sugere que a variável de resposta não é significativamente afetada pelas variações dos parâmetros (Orlande *et al.*, 2011). Dessa forma, a constante K_L , a qual representa a interação entre o adsorbato e o adsorvente (Vidal *et al.*, 2020), não apresentou uma tendência em relação à temperatura, sugerindo que a afinidade entre os íons e os sítios de adsorção não é influenciada diretamente por esse parâmetro. Dessa forma, a partir da análise da dinâmica e da análise de sensibilidade dos parâmetros K_L e Q_{max} nas quatro temperaturas (45 °C, 55 °C, 85 °C e 95 °C), mostradas na Figura 29 (a-d), foram estabelecidas premissas para o modelo preditivo de isothermas em temperaturas não realizadas experimentalmente.

Figura 29 – Análise de sensibilidade dos parâmetros K_L e Q_{max} nas temperaturas de 45 °C (a), 55 °C (b), 85 °C (c) e 95 °C (d)





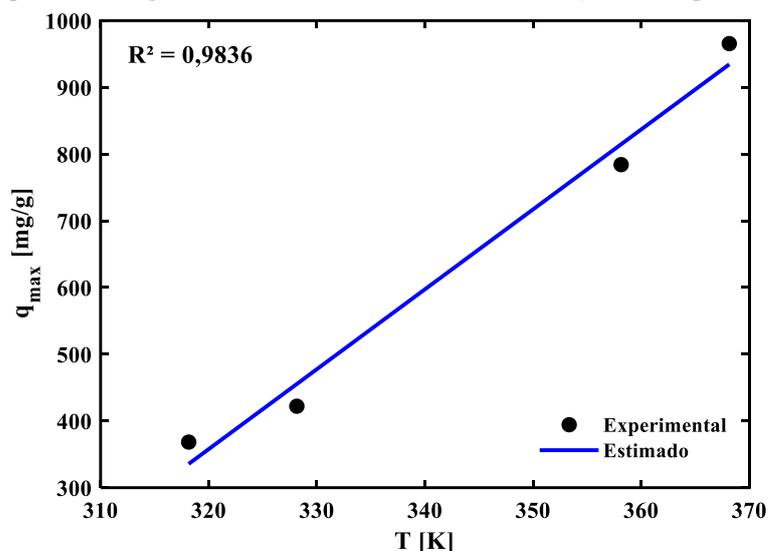
(c)



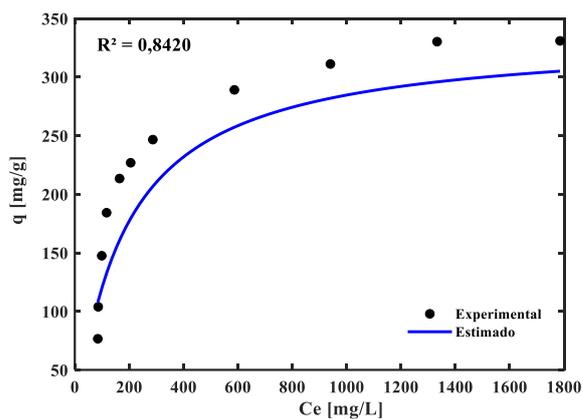
(d)

De modo geral, observou-se que o Q_{max} apresentou alta magnitude, evidenciando uma significativa influência sobre a dinâmica da isoterma. Por outro lado, a constante do modelo (K_L) apresentou baixa magnitude, indicando baixa influência na resposta, o que justifica a hipótese de ser considerada constante. Adicionalmente, uma vez que a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) apresenta uma dinâmica linear em relação à temperatura, justifica-se a premissa de que o parâmetro é estabelecido por uma equação linear (Equação 29) para descrever essa dependência.

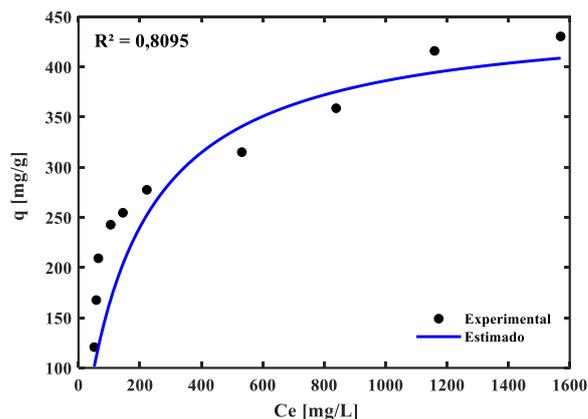
A partir da definição das hipóteses, aplicou-se uma regressão linear, apresentada na Figura 30, com os dados experimentais da quantidade máxima adsorvida, em cada isoterma, em função da temperatura, em Kelvin (K), para obtenção dos coeficientes angular (a) e linear (b) da Equação 29, os quais assumiram valores de $11,9781 \text{ mg/g.K}$ e $-3,4752 \times 10^3 \text{ mg/g}$, respectivamente, e coeficiente de determinação (R^2) de 0,9836, indicando que a regressão linear descreve bem a dinâmica da capacidade de adsorção experimental. Desse modo, a obtenção dos coeficientes, permitiu determinar Q_{max} para diferentes temperaturas.

Figura 30 - Regressão linear dos dados de Q_{\max} em função da temperatura

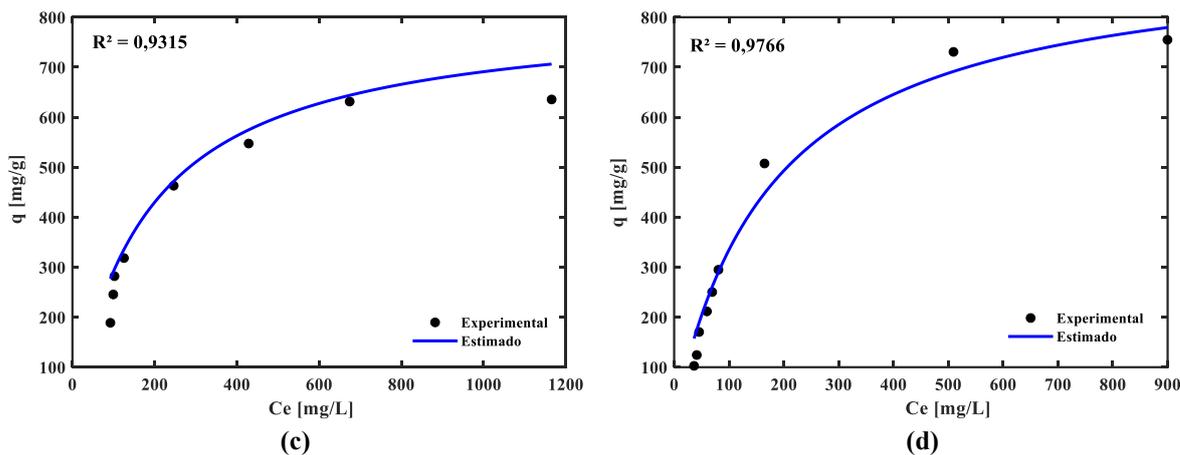
Posteriormente, a partir da formulação das hipóteses, gerou-se curvas de isotermas para as quatro temperaturas para a calibração do modelo preditivo, com o intuito de inferir um conhecimento prévio da dinâmica do processo. A Figura 31 (a-d) apresenta o ajuste do modelo de Langmuir considerando as hipóteses adotadas aos dados experimentais das isotermas nas temperaturas de 45 °C, 55 °C, 85 °C e 95 °C, utilizadas para calibração do modelo, considerando Q_{\max} uma função linear dependente da temperatura e K_L constante.

Figura 31 – Ajuste das isotermas utilizadas para calibração do modelo nas temperaturas de 45 °C (a), 55 °C (b), 85 °C (c) e 95 °C (d)

(a)



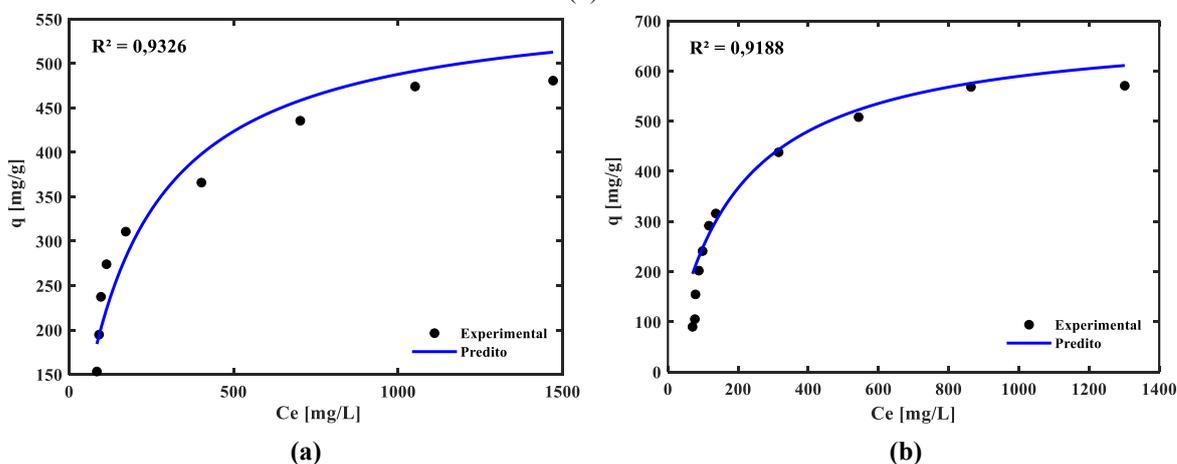
(b)



A partir das Figuras 28 e 31, observou-se uma diminuição dos coeficientes de determinação (R^2) das curvas preditas com base nas hipóteses formuladas (Figura 31), em comparação com as curvas estimadas isoladamente (Figura 28). No entanto, quando Q_{\max} é considerada uma variável aleatória, sem restrição para estimativa, o modelo tende a fornecer um melhor ajuste aos dados experimentais. Fisicamente, isso pode ser um resultado equivocado, pois a hipótese de que Q_{\max} depende da temperatura foi confirmada pelos dados experimentais. Ao fornecer essa informação adicional ao modelo, a confiabilidade da variável resposta é aumentada, refletindo melhor a realidade do sistema estudado.

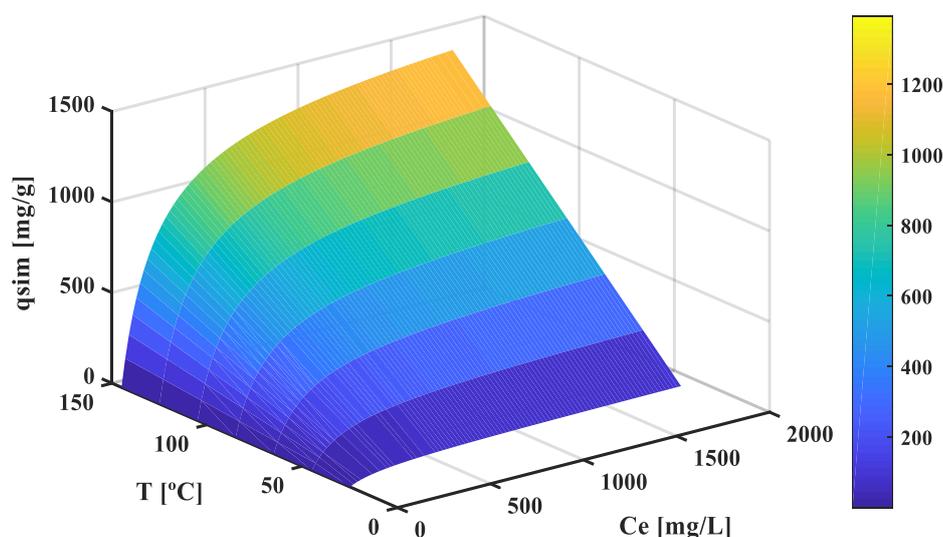
Na etapa de validação do modelo, partindo da hipótese de que Q_{\max} varia linearmente com a temperatura (Equação 29), foram preditas isothermas em temperaturas intermediárias de 65°C e 75°C que não foram aplicadas na fase de ajuste, com o objetivo de verificar a capacidade preditiva do modelo. A Figura 32, apresenta as isothermas nas temperaturas intermediárias geradas a partir do modelo preditivo.

Figura 32 – Estimação das isothermas utilizadas para validação do modelo nas temperaturas de 65°C (a) e 75°C (b)



As estimativas na etapa de validação, constataram a eficácia do modelo na predição de isotermas, permitindo a extensão da predição em temperaturas não realizadas experimentalmente. A Figura 33 apresenta as curvas de equilíbrio de adsorção em temperaturas na faixa de 25 °C a 150 °C no intervalo de 10 °C, na qual tem-se a quantidade adsorvida de adsorbato (cobre) por grama de zeólita (mg/g) em função da temperatura (°C) e da concentração de equilíbrio (mg/L).

Figura 33 – Predição de isotermas de adsorção em diferentes temperaturas



De acordo com a Figura 33, observa-se um aumento da capacidade de adsorção para um valor próximo de 1200 mg/g na maior temperatura, evidenciando a eficácia da adaptação do modelo de Langmuir. Esse aumento tem implicações práticas, principalmente no meio industrial, onde muitas vezes, é desejável conhecer a performance do adsorvente em determinadas condições, mas sem a necessidade de realizar experimentos.

Desse modo, a estimativa proporcionada por este modelo, permite uma análise do processo em uma ampla faixa de temperatura, o que possibilita a aplicação prática do modelo em diferentes condições, favorecendo o planejamento e a otimização de processos em que o controle térmico é uma variável importante.

5 CONCLUSÃO

O método utilizado para o desenvolvimento de um modelo preditivo por meio da adaptação do modelo de Langmuir realizado com base na sorção de íons cobre por zeólita 5A, mostrou-se eficaz para a remoção de metais pesados em diferentes condições térmicas. A troca iônica para obtenção da zeólita 5A, mostrou-se um método eficaz para obtenção do material, tendo sua comprovação e validação por meio da caracterização química, mineralógica, morfológica (FRX, DRX e MEV) e análises térmicas (TG, DTG e DSC), as quais também evidenciaram o potencial uso do resíduo de caulim como fonte de aluminossilicato para formação de material zeolítico, destacando a minimização de impactos ambientais associados ao seu descarte, além de agregar valor a um subproduto industrial, promovendo soluções mais sustentáveis para a adsorção de poluentes.

Os experimentos de adsorção realizados em diferentes temperaturas mostraram um aumento proporcional da capacidade sorbiva da zeólita 5A com o aumento da temperatura. O modelo de Redlich-Peterson apresentou o melhor ajuste aos dados sendo o mais adequado para descrever a dinâmica da adsorção. Este comportamento reforça o potencial da zeólita 5A no tratamento de efluentes contaminados por íons de cobre, especialmente em condições onde o controle de temperatura favorece a adsorção.

A metodologia para aplicação da adaptação do modelo de Langmuir na predição de isotermas permitiu a previsão de isotermas em uma faixa de 25 °C a 150 °C, o que possibilitou a simulação de condições não testadas experimentalmente, revelando-se uma ferramenta eficiente para a otimização de processos de adsorção, ampliando sua aplicabilidade em cenários onde os dados experimentais são limitados.

Diante desse contexto, este trabalho contribui para a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes, especialmente no uso de zeólitas para a remoção de íons metálicos. Como parte disso, apresentou-se um modelo preditivo para estimativa de isotermas em diferentes temperaturas, e conseqüentemente, a compreensão sobre a dinâmica de sorção de íons cobre pela zeólita 5A. Essa abordagem representa grande relevância pois, considerando que grande parte dos estudos de isotermas não utilizam a previsão do comportamento adsorptivo, neste trabalho tem-se a previsão do desempenho do processo sem a necessidade de uma extensa atividade experimental. Assim, a proposta de um modelo preditivo, possibilita a redução de custos financeiros, a otimização dos recursos e o aumento da eficiência dos processos de adsorção em aplicações industriais.

REFERÊNCIAS

ABDOU, E.; EL-SHALL, H.; YOUSSEF, A. Zeolites A and X as carriers for controlled drug delivery systems: I Formulation and release of model drug. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 43, p. 266-274, 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Anuário Mineral Brasileiro** (2023). Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiZTRkNjI3MWEtMGI3My00ZTgzLWlyN2YtMzNjNDhjNTViM2Q2IiwidCI6ImEzMDgzZTIxLTc0OWItNDUzNC05YWZlLTU0Y2MzMTg4OTdiOCJ9&pageName=ReportSection99c5eaca1c0e9e21725a>. Acesso em: 03 de janeiro de 2024.

AKAIKE, H. A New Look at the Statistical Model Identification. **IEEE Transactions Automatic on Control**, v. AC-19, n. 6, p. 716-723, 1974.

AL-SALEH, M. A.; SULTAN, A. S.; AL-MUHTASEB, S. A.; AHMAD, M. N. Hydrogen sulfide removal from natural gas using zeolite A adsorbent: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 71, p. 102973, 2019.

AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; SHAFIQ, M. Application of biochar derived from date palm biomass for removal of lead and copper ions in a batch reactor: Kinetics and isotherm scrutiny. **Chemical Physics Letters**, v. 722, p. 64-73, 2019.

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.; SALES, N. T. B.; JESUS, C. F.; CARVALHO, E. S.; COSTA NETO, V. J. Caracterização e avaliação do índice de atividade Pozolânica do resíduo do beneficiamento do caulim para produção de cimentos de baixo impacto ambiental. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 10, p. 98678-98696, 2021.

ASHRAF, E. H. Kaolin improves photosynthetic pigments, and antioxidant content, and decreases sunburn of mangoes: field study. **Agronomy**, v. 12, p. 1535, 2022.

ASSOCIAÇÃO INTERNACIONAL DE ZEÓLITAS (IZA). Banco de Dados de Estruturas das Zeólitas. Disponível em: < <http://www.iza-online.org/> > Acesso em: 10 de Out. de 2024.

ASTER, R.; BORCHERS, B.; THURBER, C. **Parameter estimation and inverse problems**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2019, 392 p.

BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos resíduos caulíníticos 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.

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

BAERLOCHER, C. H.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H. Atlas of Zeolite Framework Types. **Elsevier**, New York, 2001.

BOJADDAYNI, I. E.; KÜÇÜK, M. E.; OUARDI, Y. E.; JILAL, I.; BARKANY, S. E.; 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.

BOZDOGAN, H. Akaike's information criterion and recent developments in information complexity. **Journal of mathematical psychology**, v. 44, n. 1, p. 62-91, 2000.

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. **Zeolite molecular sieves**: structure, chemistry, and use. New York: Wiley, 1974. 771 p.

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.

CAO, X.; LUO, W.; LIU, H. A prediction model for CO₂/CO adsorption performance on binary alloys based on machine learning. **RSC advances**, v. 14, n. 17, p. 12235-12246, 2024.

CARLIN, B. P.; LOUIS, T. A. **Bayesian methods for data analysis**. 3 ed. CRC Press, 520 p., 2009.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials**: Science and engineering. 1 ed. Springer, p. 727, 2007.

CHEN, S. J.; ZHU, M.; FU, Y.; HUANG, Y. X.; TAO, Z. C.; LI, W. L. Using 13X, LiX and LiPdAgX zeolites for CO₂ capture from post-combustion flue gas. **Applied Energy**, v. 191, p. 87-98, 2017.

CHENG, G.; LI, Y.; SUN, L.; LUO, S.; KYZAS, G. Z.; FU, J. Residue char derived from microwave-assisted pyrolysis of sludge as adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions. **Processes**, v. 8, n. 8, p. 979, 2020.

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.

DARWEESH, M. A.; ELGENDY, M. Y.; AYAD, M. I.; AHMED, A. M.; ELSAYED, N. K.; HAMMAD, W. A. Adsorption isotherm, kinetic, and optimization studies for copper (II) removal from aqueous solutions by banana leaves and derived activated carbon. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 40, p. 10-20, 2022.

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, jan. 2001.

Diário do Pará. Instalações da mineradora Imerys. Disponível em: <https://diariodopara.dol.com.br/para/mineradora-imerys-e-acusada-de-poluir-rios-em-barcarena-22600/>. Acesso em: 15 janeiro de 2024.

DIN, S. U.; KHAQAN, U.; IMRAN, M.; AL-AHMARY, K. M.; ALSHDOUKHI, I. F.; CARABINEIRO, S. A.; BAKHEET, A. M. Enhancing arsenic reoval using Cu-infused biochar: Unravelling the influence of pH, temperature and kinetics. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 203, p. 368-377, 2024.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, n. 1-3, p. 89-101, 2006.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L.V. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. **Dokl. Akad. Nauk. SSSR**. 1947. p. 327-329.

DUYEN, L. T.; BAC, B. H. Adsorption–desorption behavior of halloysite clay for Cu²⁺ ions and recovery of copper by electrodeposition method. **Desalination and Water Treatment**, v. 317, p. 100207, 2024.

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

EL-BADRY, B. A.; ALDAGHRI, O.; IBNAOUF, K. H.; YOUNIS, A. M.; ALBADRI, A.; ALLUHAYB, A. H.; AISSA, M. A. B.; MODWI, A. Efficacy of mesoporous TiO₂–ZrO₂@ g-C₃N₄ produced using a simple ultrasonic approach for copper ion removal from wastewater. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 9, n. 4, p. 100772, 2024.

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

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, 2009, p. 616-645.

FELTRIN, A. C. Síntese e troca iônica de zeólitas produzidas a partir de caulim para separação de oxigênio do ar atmosférico. 2019. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Do Extremo Sul Catarinense, Programa De Pós Graduação Em Ciência E Engenharia De Materiais, 2019.

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

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.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 2 ed. Imprensa Universitária, p. 118-145, 2020.

FRENI, A.; DAWOUD, B.; BONACCORSI, L.; CHMIELEWSKI, S.; FRAZZICA, A.; CALABRESE, L.; RESTUCCIA, G. **Characterication of zeolite-based coatings for adsorption heat pumps**. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2015.

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

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, p. 1–38, 2020.

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.

GARCIA, A. G.; BUXTON, A. Framework for Monitoring and control of the production of calcined kaolin. **Minerals**, v. 10, 2020.

GELMAN, A. *et al.* **Bayesian Data analysis**. 3 ed. CRC Press, 639 p., 2014.

GRIM, R. E. **Applied Clay Mineralogy**. Estados Unidos, McGraw-Hill, 1968.

GUETO, J. M. **Tecnología de los materiales cerámicos**. Madrid: Ediciones Díaz de Santos, 2005.

GYAWALI, D.; RIJAL, S.; BASNET, P.; GHIMIRE, K. N.; POKHREL, M. R.; PAUDYAL, H. Effective biosorption of As (V) from polluted water using Fe (III)-modified Pomelo (*Citrus maxima*) peel: A batch, column, and thermodynamic study. **Heliyon**, v. 9, n. 2, 2023.

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

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.

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.

HUNG, D. Q.; DINH, L. X.; TUNG, N. V.; HUONG, L. T. M.; LIEN, N. T.; MINH, P. T.; LE, T. H. The adsorption kinetic and isotherm studies of metal ions (Co^{2+} , Sr^{2+} , Cs^{2+}) on Fe_3O_4 nanoparticle of radioactive importance. **Results in Chemistry**, v. 6, p. 101095, 2023.

ITO, K.; JIN, B. **Inverse Problems: Tikhonov theory and algorithms**. World Scientific, v. 22, 2015.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, set./out. 2004.

KAPIO, J.; SOMERSALO, E. **Statistical and computational inverse problems**. Springer Science & Business Media, 2006.

KAMAL, M. A.; YASIN, T.; REINERT, L.; DUCLAUX, L. Adsorptive removal of copper (II) ions from aqueous solution by silane cross-linked chitosan/PVA/TEOS beads: kinetics and isotherms. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 9, p. 4037-4048, 2016.

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.

KHADZHIEV, S.N.; MAGOMEDOVA, M.V.; PERESYPKINA, E.G. Mecanismo de síntese de olefinas a partir de metanol e éter dimetílico sobre catalisadores de zeólita: uma revisão. **Química**, v. 54, p. 245–269, 2014.

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.

KRUSCHKE, J. K. **Doing bayesian data analysis: A tutorial with R, JAGS and Stan**. 2 ed. Elsevier, 757 p., 2015.

KUNENE, P. N.; MAHLAMBI, P. N.; NDLOVU, T. Adsorption of antiretroviral drugs, abacavir, nevirapine, and efavirenz from river water and wastewater using exfoliated graphite: Isotherm and kinetic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 360, p. 121200, 2024.

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, 1916.

LARABA, M. Characterization of Algerian kaolins for utilization as a raw material in electrical insulators. **Cerâmica**. v. 65, p. 267-273, 2019.

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, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2 ed. Imprensa Universitária, p. 197-257, 2020.

LIMA, G. A.; FIGUEIRA, B. A. M.; ARAUJO, C. S. S.; SOARES, A. M. S. Hydrothermal synthesis by alkaline fusion of zeolite na-p1 of kaolin tailings from amazon and its application in methylene blue retention. **HOLOS**, v. 39, n. 6, p. 1-19, 2023.

LIU, C.; YAN, X.; ZHANG, H. X.; YANG, J. M.; YOON, K. B. Silicone-modified black peanut shell (BPS) biochar adsorbents: Preparation and their adsorptions for copper (II) from water. **Heliyon**, v. 10, n. 15, 2024.

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.

LOBO, R. F. Introduction to the structural chemistry of zeolites. *In*: AUERBACH, S.M; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (ed.). **Handbook of zeolite science and technology**. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 74-98.

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, 2022.

LTAIEF, B.; DELAHAY, G. Zeolite A: Preparation, characterization and applications. **Journal of Materials Science**, v. 41, n.3, p. 763-766, 2006.

MA, K. Integrated hybrid modeling and SHAP (SHapley Additive exPlanations) to predict and explain the adsorption properties of thermoplastic polyurethane (TPU) porous materials. **RSC advances**, v. 14, n. 15, p. 10348-10357, 2024.

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

MAIA, A. A. B.; DIAS, R. N.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Influence of an aging step on the synthesis of zeolite NaA from Brazilian Amazon kaolin waste. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 3, p. 2924-2929, 2019.

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. **Clay Minerals**. v. 46, p. 127–136, 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.

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.

MALDONADO-HÓDAR, F. J.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Modification of zeolite A for catalytic applications. **Catalysis Reviews**, v. 45. n. 3, p. 407-449, 2003.

MARKETS AND MARKETS. **Zeolites Market**. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/zeolites-market-76442083.html>. Acesso em: 13 de janeiro de 2024.

MARTINS, A. H. A.; BORGES, L. A.; SANTOS, A. S. Use of kaolin processing waste for the production of cellular concrete. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 1048-1055, 2015.

MARUOKA, L. M. A; PINHEIRO, I. F.; FREITAS, H. S.; NOBRE, F. X.; SCALVI, L. V. Effect of thermal annealing on kaolin from the Amazon region, aiming at the production of geopolymer. **Journal of materials reseach and technology**, v. 25, p. 2471-2485, 2023.

MASSIOT, D.; DION, P.; ALCOVER, J. F. O.; BERGAYA, F. ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, p. 2940-2944, 1995.

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.

MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite Structures. *In*: CEKJA J.; BEKKUM, H. V.; CORMA, A.; SCHUTH, F. **Introduction to zeolite Science and practice**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 168, p. 13 – 37.

MCELREATH, R. **Statistical rethinking: A Bayesian course with examples in R and Stan**. Chapman and Hall-CRC, 2018.

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

MENG, X.; WANG, L.; XIAO, F. Sustainable routes for zeolites synthesis. *In*: MENG, X.; XIAO, F. **Zeolites in sustainable chemistry: Synthesis, characterization and catalytic applications**. New York: Springer, 2016. p. 1-36.

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, R. E.; NACHTIGALL, P. (ed.). **Zeolites in catalysis: properties and applications**. 2. ed. Royal Society of Chemistry, 2017. p. 1-36.

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

MROSSO, R.; MECHA, A. C.; KIPLAGAT, J. Performance evaluation of calcined eggshell waste (sorbent) for biogas upgrading: adsorption isotherms, adsorption kinetics, and fixed bed studies. **Environmental Challenges**, p. 100961, 2024.

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.

NADA, M.; JAYALATH, S.; GILLAN, E. G.; GRASSIAN, V. H.; LARSEN, S. C. Zeolites and mesoporous silica: from greener synthesis to surface chemistry of environmental and biological interactions. **Chemistry of silica and zeolite-based materials synthesis, characterization and applications**. v. 2, p. 375-397, 2019.

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. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Mecânica, Rio de Janeiro, 2009.

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, J. 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, n. 3, p. 1530-1545, 2024.

OLIVEIRA, L. H.; MENEGUIN, J. G.; PEREIRA, M. V.; SILVA, E. A.; GRAVA, W. M.; NASCIMENTO, J. F.; ARROYO, P. A. H_2S adsorption on NaY zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 284, p. 247-257, 2019.

OLIVEIRA, J. T. Estimativa de parâmetros e seleção de modelos através da aplicação de técnicas Bayesianas ao processo de adsorção de cafeína: cinética, isoterma e curva de ruptura. 2022. 179 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO) (World Water Assessment Programme). The United Nations World Water Development Report. 2017. Wastewater: The Untapped Resource. Disponível em: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247153>.

Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO). Relatório mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento dos recursos hídricos 2021: O valor da água: fatos e dados. 2021. Disponível em: https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000375751_por.

Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO). Relatório mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento dos recursos hídricos 2022: Águas subterrâneas: tornar visível o invisível. 2022. Disponível em: https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000380726_por.

ORLANDE, H. R. B.; COLAÇO, M. J.; COTTA, C. P.; GUIMARÃES, G.; BORGES, V. **Problemas inversos em transferência de calor**. São Carlos: SBMAC (Sociedade Brasileira de Matemática Aplicada e Computacional), 2011.

ÖZER, A.; ÖZER, D.; ÖZER, A. The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 12, p. 2183-2191, 2004.

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

PINHEIRO, A. P. Síntese de produto zeolítico a partir de resíduo de caulim: produção de leito adsorvente aplicado a adsorção de íon amônio e cobre. 2021. 211 p. **Tese** (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2021.

PINHEIRO, D. R. Adsorção de Cu^{2+} 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, 2015.

PINHEIRO, D. 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. 214 p. **Tese** (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2021.

POLANYI, M. Section III. Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. Introductory paper to section III. **Transactions of the Faraday Society**, v. 28, p. 316-333, 1932.

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

RABO, J.A. **Zeolite chemistry and catalysis**. American Chemical Society, Washington, 1976.

RANADE, V. V.; BHANDARI, Vinay M. **Industrial wastewater treatment, recycling and reuse**. Butterworth-Heinemann, 2014.

RASHEED, F. A.; SILLANPÄÄ, M.; MURADI, M. Cobalt Adsorption by Ca (OH)₂ Modified Quartz Rock Particles Adsorbent: Equilibrium Isotherm, Kinetics, and Thermodynamic Studies. **Desalination and Water Treatment**, p. 100477, 2024.

RAULINO, G. S. C.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R. F. Metodologia experimental. *In*: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **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.

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, n. 21, 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, n. 3-4, p. 446-454, 2009.

RICHTER, M. **Inverse Probleme: Grundlagen, theorie und anwendungsbeispiele**. Springer Spektrum, 128 p. 2015.

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.

RODRIGUES, E. C. Estudo da influência do tempo de reação e do teor de “Na” na síntese de zeólitas. 2013. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

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

ROY, S.; MOHARIR, A. S. Modeling the Generic Breakthrough Curve for Adsorption Process. **arXiv preprint**, 2019.

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

SAKLY, A.; LEFI, N.; YASSINE, E. G.; BOUZID, M.; KNANI, S.; GRABA, B.; LAMINE, A. B. Steric and energetic investigations of adsorption isotherms of methylene blue on new polymeric multi-layered material-based k-carrageenan and alginate. **Desalination and Water Treatment**, v. 320, p. 100635, 2024.

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

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, p. 8-27, 2024.

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

SAMPAIO, J. A.; ARAÚJO, A. A.; LIMA, A. G.; HOLANDA, J. N. F. Use of kaolin in agriculture: a review. **International Journal of Science and Research**, v. 6, p. 536-539, 2017.

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.

SHARP, Z. D.; HELFFRICH, G. R.; BOHLEN, S. R.; ESSENE, E. J. The stability of sodalite in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaCl}^*$. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, 8 ed. p. 1943-1954, 1989.

SIERRA, J. V.; GARCÍA, F. L.; HERNANDEZ, A. L. G. CRUZ, L. E. I.; GONZÁLIS, N. K. P.; GUZMÁN, D. K. Arcillas caoliníferas: elaboración de geopolímeros con arena de caolín. **Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI**, v. 10, n. Especial7, p. 102-108, 2022.

SILVA, T. D.; AQUINO, T. F.; ESTEVAM, S. T.; CRUZ, R.; BONETTI, B. Síntese e caracterização de zeólitas do tipo CaX a partir de cinzas leves de carvão mineral. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 9, p. 951-963, 2020.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (IUPAC Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

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**: a 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.

SOHN, S.; KIM, D. Modification of Langmuir isotherm in solution systems – definition and utilization of concentration dependent factor. **Chemosphere**, v. 58, n. 1, p. 115-123, 2005.

SOUSA, B. B. Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita a partir de resíduo de caulim: Um estudo experimental e computacional de adsorção de H₂O. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 2019.

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, G. S. Desenvolvimento de compósito zeólita Na-LTA/polidimetilsiloxano aplicado para separação CO₂/N₂ por adsorção. 2021. 171 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

STAUDT, R.; KELLER, J. U. **Gas adsorption equilibria**: experimental methods and adsorptive isotherms. Boston: Springer, 2005.

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.

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

TEMKIN, M. I.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. **Acta physiochim**. URSS, v. 12, p. 327-356, 1940.

TOTH, J. State equation of the solid-gas interface layers. **Acta Chimica Hungarica**, v. 69, p. 311-328, 1971.

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.

VALBUENA, H. M. G.; MEDINA, A. F.; VARGAS, J. C.; FANDIÑO, O. H. Synthesis of zeolites Na-A, Na-X, and analcime from crushed stone waste and their applications in heavy metal removal in aqueous media. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 197, p. 159-172, 2023.

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

VASCONCELOS, A. A.; GATTI, L. C. P.; SANTOS, A. S.; COSTI, H. T.; CASSOLI, J. S.; NORONHA, R. C. R.; NASCIMENTO, L. A. S. Synthesis of peroxidase@ zeolite NaY complex from kaolin waste and *Bactris gasipaes* Kunth and use for 2-methoxyphenol oxidation. **Materials Letters**, p. 137896, 2024.

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

WANG, P.; SUN, Q.; ZHANG, Y.; CAO, J. Synthesis of Zeolite 4A from Kaolin and Its Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide. **Materials**, v. 12, n. 9, p. 1536, 2019.

WANG, P.; SUN, Q.; ZHANG, Y.; CAO, J. Effective removal of methane using nano-sized zeolite 4A synthesized from kaolin. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 111, p.107639, 2020.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment**: Fundamentals, Processes, and Modeling. 2^a ed. Walter de Gruyter GmbH, 2021. 376 p.

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.

WU, X.; SONG, Y.; YIN, P.; XU, Q.; YANG, Z.; XU, Y.; LIU, X.; SUN, W.; CAI, H. Efficient copper ions adsorption property of the composite sepiolite-based polyethyleneimine alginate microspheres in wastewater treatment. **Desalination and Water Treatment**, v. 262, p. 200-214, 2022.

XU, R.; PANG, W.; YU, J., HUO, Q.; CHEN, J. **Chemistry of zeolites and related porous materials**: Synthesis and structure. John Wiley and sons, 2007.

YEO, J. Y. J.; KHAERUDINI, D. S.; SOETAREDJO, F. E.; WAWORUNTU, G. L.; ISMADJI, S.; SUNARSO, J.; LIU, S. Isotherm data for adsorption of amoxicillin, ampicillin, and doripenem onto bentonite. **Data in Brief**, v. 48, p. 109159, 2023.

YOUSEFI-LIMAE, N.; ROUHANI, S.; KAMANDI, R. Highly selective and sensitive colorimetric chemosensor using PVA/chitosan ion-imprinted nanofibers for copper ion detection and removal. **Heliyon**, v. 10, n. 15, 2024.

YUAN, X.; MA, S.; ZHAO, C.; CHEN, X.; ZHOU, Y.; XI, S.; LIU, S. Cadmium (II) ion adsorption of an industrial liquid waste-derived ferric oxide loaded with chitosan: Parameters optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics. **Desalination and Water Treatment**, v. 319, p. 100578, 2024.

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, v. 168, p. 39 – 103, 2007.

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.

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.

ZHANG, K.; ZHANG, H.; LIU, L.; YANG, Y.; LIU, L.; LIU, Q. Dispersibility of kaolinite-rich coal gangue in rubber matrix and the mechanical properties and thermal stability of the composites. **Minerals**, v. 11, p. 1388, 2021.