

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

MARIANA BASILIO GONÇALVES

SÍNTESE E UTILIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaX NA ADSORÇÃO DE METAIS
PESADOS A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS

Volta Redonda

2019

MARIANA BASILIO GONÇALVES

**SÍNTESE E UTILIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaX NA ADSORÇÃO DE METAIS
PESADOS A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Mendelssolm Kister de Pietre
Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Fabiana Soares dos Santos

Volta Redonda, RJ

2019

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

G635s Gonçalves, Mariana Basilio
 Síntese e utilização da zeólita NaX na adsorção de
 metais pesados a partir de soluções aquosas / Mariana Basilio
 Gonçalves ; Mendelssolm De Pietre, orientador ; Fabiana Dos
 Santos, coorientadora. Volta Redonda, 2019.
 123 f. : il.

 Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
 Volta Redonda, 2019.

 DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PGTA.2019.m.14776761718>

 1. Zeólitas. 2. Metais pesados. 3. Adsorção. 4.
 Faujasita. 5. Produção intelectual. I. De Pietre,
 Mendelssolm, orientador. II. Dos Santos, Fabiana,
 coorientadora. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de
 Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV.
 Título.

CDD -

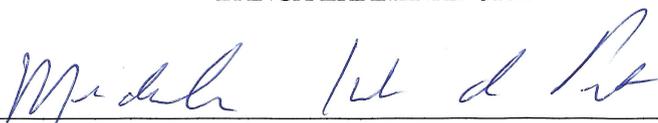
MARIANA BASILIO GONÇALVES

**SÍNTESE E UTILIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaX NA ADSORÇÃO DE
METAIS PESADOS A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

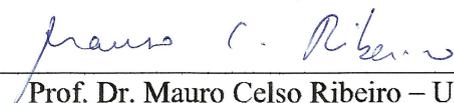
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Aprovado em 27 de fevereiro de 2019

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Mendelssolm Kister de Pietre - UFF



Prof. Dr. Mauro Celso Ribeiro – UFF



Prof. Dr. Bruno Lobato Augusto – UFRRJ

Volta Redonda

2019

AGRADECIMENTOS

À Deus que sempre cuidou de mim e me permitiu chegar até aqui. sem Ele nada posso fazer;

À minha família por todo amor, apoio e incentivo desde sempre. Obrigada por tantas vezes acreditarem mais em mim do que eu mesma;

Aos meus orientadores Mendelssolm e Fabiana pela confiança em mim depositada e por estarem sempre disponíveis. Dignos de muita admiração e respeito;

Ao Gabriel, por todo carinho, paciência, compreensão e por renovar minha esperança;

Aos colegas de turma que se tornaram amigos, nossa “panelinha” foi uma verdadeira rede de apoio. Agradeço especialmente ao Thiago, parceiro de todos os trabalhos e divã para todas as horas;

Ao professor Gilmar, por me receber com tanta gentileza em seu laboratório para uma pesquisa complementar. Sua dedicação é contagiante;

Ao Rodrigo Marassi, por tanta prontidão em ajudar. Nossas trocas de conhecimento específico e experiências de vida tornaram meus dias de laboratório mais edificantes;

Aos colegas de laboratório, que em meio à dicas, histórias e risadas trouxeram leveza à rotina;

Aos técnicos Alexandre, Matheus e Celso, que me acolheram tão bem e se colocaram à disposição para me auxiliar durante a pesquisa;

À professora Lilian, que me aceitou com todo carinho como aluna de Estágio de Docência.

Aos demais funcionários da Universidade Federal Fluminense, que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Catálise da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Espírito Santo por colaborarem com a caracterização das amostras.

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.”

RESUMO

A contaminação de corpos hídricos por metais pesados a partir de águas residuais provenientes da indústria representa um grave problema ambiental, visto que estes elementos podem causar diversos efeitos toxicológicos dependendo das condições de exposição aos mesmos. Neste contexto, utilizou-se a zeólita NaX, com elevado teor de Al, para a remoção dos metais Zn(II), Cd(II) e Cu(II) a partir de soluções aquosas. Para a remoção dos metais, avaliou-se alguns parâmetros tais como: efeito do pH inicial da solução, concentração inicial dos metais, tempo de contato e massa do adsorvente. Os resultados mostraram que a seletividade dos metais adsorvidos segue a ordem $Cd(II) \approx Zn(II) > Cu(II)$. Essa sequência está intimamente relacionada com a energia de hidratação e a dureza dos cátions. Relacionando os modelos cinéticos e as isotermas de adsorção, observou-se que o processo que governa a adsorção dos metais é a troca iônica (através do modelo de pseudo-segunda ordem) com adsorção em monocamada (isoterma de Langmuir). Os excelentes valores obtidos pela máxima capacidade de adsorção (q_m) no presente estudo, bem como a verificação da capacidade de reutilização da zeólita X atestam que tal sólido é um potencial adsorvente para implementação em tratamentos de efluentes industriais contaminados com metais pesados.

Palavras-chave: Cinética de adsorção. Faujasita. Isotermas de adsorção. Troca iônica.

ABSTRACT

The contamination of water bodies by heavy metals from industrial wastewater represents a major environmental problem, since these elements can cause various toxicological effects depending on the exposure conditions to the environment. In this context, NaX zeolite, with high Al content, was used to remove Zn (II), Cd (II) and Cu (II) metals from aqueous solutions. Some parameters impacting on adsorption were evaluated: initial solution pH, initial metal concentration, contact time and adsorbent mass. The results showed that the selectivity of the adsorbed metals follows the order $\text{Cd (II)} \approx \text{Zn (II)} > \text{Cu (II)}$. This sequence is closely related to the hydration energy and the hardness. Isotherms and kinetics studies showed that ion exchange event on monolayer surface best describe the metal adsorption process. The excellent values obtained from the maximum adsorption capacity (q_m) in the present study, as well as the verification of the reuse capacity of the zeolite X, confirm that this solid is a potential adsorbent for implementation in treatments of industrial effluents contaminated with heavy metals.

Keywords: Adsorption Kinetic. Adsorption Isotherms. Faujasite. Ion Exchange.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Comportamento de metais pesados (a) essenciais e (b) não essenciais no organismo, p. 17
- Figura 2 – Estruturas de alguns sólidos mesoporosos e seus sistemas de microporos e dimensões, p. 24
- Figura 3 – Efeito da substituição de átomo de Si por átomo de Al. Em (A) a carga está eletricamente neutra, contendo apenas átomos de silício. Porém a troca de um átomo Si por Al gera uma carga negativa, compensada por um cátion, mostrado em (B), p. 25
- Figura 4 – Estrutura da zeólita faujasita, p.29
- Figura 5 – Representação dos seis tipos de isoterma (Quantidade adsorvida *versus* P/P₀), p. 47
- Figura 6 – Classificação IUPAC dos *loops* de histerese, p. 50
- Figura 7 – Difratoograma de Raios-X da zeólita NaX sintetizada, p. 59
- Figura 8 – Difratoograma padrão da zeólita NaX, p. 60
- Figura 9 – Espectro de EDS da zeólita sintetizada, p. 61
- Figura 10 – Micrografia eletrônica de varredura da faujasita X sintetizada, p.62
- Figura 11 – Isotherma BET da zeólita X, p.63
- Figura 12 - Espectro de ²⁷Al MAS RMN da amostra NaX, p.65
- Figura 13 - Diagrama de especiação de zinco em solução aquosa em T=25°, p.66
- Figura 14 - Diagrama de especiação de cobre em solução aquosa em T=25°, p.67
- Figura 15 - Diagrama de especiação de cádmio em solução aquosa em T=25°, p.67
- Figura 16 – Efeito do pH da solução na adsorção de Zn²⁺, Cu²⁺ e Cd²⁺, p.69
- Figura 17 – Efeito da concentração inicial da solução na adsorção de Zn²⁺, Cu²⁺ e Cd²⁺, p.72
- Figura 18 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Zn²⁺, Cu²⁺ e Cd²⁺, p. 75
- Figura 19 – Efeito da dosagem da zeólita na adsorção de Zn²⁺, Cu²⁺ e Cd²⁺, p. 78
- Figura 20 – Cinética de pseudo-primeira ordem para adsorção de Zn²⁺, Cu²⁺ e Cd²⁺, p. 81
- Figura 21 – Cinética de pseudo-segunda ordem para adsorção de Zn²⁺, Cu²⁺ e Cd²⁺, p. 81

Figura 22 – Cinética de Difusão intrapartícula para adsorção de para adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} , p. 81

Figura 23 – Isoterma de Langmuir para adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} , p. 86

Figura 24 – Isoterma de Freundlich para adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} , p. 87

Figura 25 – Isoterma de Dubini-Radushkevich para adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} , p. 87

Figura 26 – Capacidades de adsorção dos íons Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} em sistemas mono e multimetálico, p. 92

Figura 27 – Capacidade adsortiva da zeólita X em após três ciclos regenerativos consecutivos, p. 94

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Padrão de lançamento de efluentes de alguns metais pesados, p. 19
- Tabela 2 - Propriedades de alguns cátions metálicos, p. 34
- Tabela 3 – Faixa linear de trabalho para cada metal, p. 54
- Tabela 4 - Composição percentual em massa da zeólita sintetizada, p. 62
- Tabela 5- Propriedades texturais da zeólita NaX, p. 64
- Tabela 6 - Eficiência de Adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} sobre a zeólita NaX em função da variação do pH inicial da solução dos respectivos metais, p. 68
- Tabela 7 - Eficiência de Adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} mediante soluções de diferentes concentrações, p. 71
- Tabela 8 - Eficiência de adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} mediante diferentes tempos de contato, p. 74
- Tabela 9 - Eficiência de adsorção Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} mediante diferentes dosagens da zeólita, p. 77
- Tabela 10 – Parâmetros cinéticos da adsorção dos metais pela zeólita NaX, p. 82
- Tabela 11 – Parâmetros das isotermas de adsorção dos metais pela zeólita X, p. 88
- Tabela 12 - Comparação das capacidades de adsorção na monocamada em diferentes sólidos, p. 90

SUMÁRIO

- 1 INTRODUÇÃO, p. 13

- 2 OBJETIVOS, p. 15
 - 2.1 OBJETIVO GERAL, p. 15
 - 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS, p. 15

- 3 REVISÃO DA LITERATURA, p. 16
 - 3.1 METAIS PESADOS, p. 16
 - 3.1.1 Zinco, p. 19
 - 3.1.2 Cobre, p. 20
 - 3.1.3 Cádmio, p. 22
 - 3.2 ZEÓLITAS, p. 23
 - 3.2.1 Estrutura, p., 23
 - 3.2.2 Síntese p. 26
 - 3.2.3 Estrutura Faujasita (zeólitas X e Y), p. 28
 - 3.3 ADSORÇÃO: CONCEITO E PARÂMETROS ENVOLVIDOS, p. 31
 - 3.3.1 Cinética de Adsorção, p. 35
 - 3.3.1.1 Pseudo-primeira ordem, p. 35
 - 3.3.1.2 Pseudo-segunda ordem, p. 36
 - 3.3.1.3 Difusão intrapartícula, p. 37
 - 3.3.2 Isotermas de Adsorção, p. 38
 - 3.3.2.1 Isoterma de Langmuir, p. 39
 - 3.4.2.2 Isoterma de Freundlich, p. 40
 - 3.4.2.3 Isoterma de Dubinin–Radushkevich, p. 42
 - 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO, p. 43
 - 3.4.1 Difração de Raios-X, p. 43
 - 3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), p. 44
 - 3.4.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), p. 45
 - 3.4.4 Fisissorção de Nitrogênio, p. 46
 - 3.4.5 Espectroscopia de Absorção Atômica, p. 51

4 METODOLOGIA, p. 52

4.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA X, p. 52

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, p. 53

4.3 TESTES DE ADSORÇÃO, p. 54

4.3.1 Teste de pH inicial da solução, p. 55

4.3.2 Teste de Concentração Inicial, p. 56

4.3.3 Teste de Tempo de Contato, p. 56

4.3.4 Teste de Dosagem de Adsorvente, p. 57

4.3.5 Sistema Multimetalico, p. 57

4.4 REGENERAÇÃO DA ZEÓLITA, p. 58

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO, p. 59

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA FAUJASITA (ZEÓLITA NaX), p. 59

5.2 TESTES DE ADSORÇÃO, p. 65

5.2.1.1 Teste de pH, p. 65

5.2.2 Teste de Concentração Inicial, p. 71

5.2.3 Teste do Tempo de Contato, p. 74

5.2.4 Teste de Dosagem de Adsorvente, p. 77

5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO, p. 80

5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO, p. 85

5.5 SISTEMA MULTIMETÁLICO, p. 91

5.6 REGENERAÇÃO DA ZEÓLITA, p. 93

6 CONCLUSÕES, p. 96

7 PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE DO TRABALHO, p. 97

8 REFERÊNCIAS, p. 98

1 INTRODUÇÃO

A industrialização possui um papel importante no desenvolvimento econômico. Todavia, o crescimento industrial aliado à rápida urbanização ocasionou graves danos ambientais (GEVORGYAN et al., 2016; KAVZOĞLU, 2008). Muitos dos problemas gerados relacionam-se com a disposição inadequada de rejeitos como os metais pesados, gerados principalmente nas indústrias.

Processos industriais como produção de fertilizantes, mineração, metalurgia, fabricação de baterias e tingimento de têxteis contribuem consideravelmente para o aumento da concentração de metais pesados no meio ambiente (SDIRI et al., 2012). A contaminação de corpos hídricos por metais pesados a partir de águas residuais provenientes da indústria representa um grande problema mundial, principalmente de saúde pública, em virtude da não biodegradabilidade e possível biomagnificação ao longo de cadeias alimentares (JIANG et al., 2010).

Neste contexto, muitos países utilizam regras e incentivos a fim de realizar um melhor gerenciamento dos problemas ambientais. No Brasil, por exemplo, a Resolução CONAMA N° 430/2011 determina diretrizes e padrões de lançamentos em efluentes em corpos de águas receptores (BRASIL, 2011). Vale ressaltar que os metais pesados constituem a maioria das substâncias contempladas por tal legislação. Para atender a demanda de eliminação/ redução da concentração de metais pesados em efluentes, diversas técnicas podem ser encontradas na literatura.

Dentre os principais métodos empregados na redução da concentração de metais pesados de águas residuais estão: precipitação química, troca iônica, adsorção, filtração por membrana e técnicas eletroquímicas (FU e WANG, 2011). Embora todos possuam vantagens e desvantagens, Grigoropoulou, Inglezakis e Loizidou (2004) defendem que, frente a outras técnicas de remediação de águas contaminadas, a troca iônica destaca-se pela simplicidade relativa e pela segurança na aplicação, dependendo das condições operacionais empregadas. Erden, Karapinar e Donat (2004) reforçam a preferência da utilização de técnicas que envolvam materiais que conciliem eficiência e baixo custo, com destaque para o uso de zeólitas como trocadores iônicos em processos de adsorção. Além da capacidade de troca iônica, estes sólidos podem exibir propriedades catalíticas, capacidade de sorção e seletividade com relação a, principalmente, propriedades físico-químicas das espécies a serem adsorvidas, devido às

suas características estruturais, que podem ser controladas de acordo com os interesses de aplicação (AL DWAIRI, IBRAHIM e KHOURY, 2014). Dentre as diversas zeólitas, a utilização da zeólita X (pertencente à família faujasita) para a remoção de metais pesados Zn^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} a partir de soluções aquosas torna-se atrativa, uma vez que esse material apresenta elevada capacidade de troca iônica, além de ser sintetizada por métodos de baixo custo. Essas características potencializam a zeólita X como um promissor adsorvente para remediações ambientais, principalmente os metais pesados, nocivos contaminantes ao homem e meio ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência da remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas empregando-se uma zeólita previamente sintetizada, como material adsorvente, considerando os parâmetros que interferem diretamente no processo de adsorção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a zeólita NaX;
- Realizar a caracterização estrutural, morfológica e textural da zeólita NaX;
- Realizar os testes de adsorção dos seguintes metais pesados: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , em sistemas mono e multimetálico;
- Verificar como os parâmetros pH, tempo de contato entre as espécies, concentração de soluto e teor de adsorvente afetam o processo de adsorção;
- Levantar isotermas de adsorção e realizar estudos cinéticos para avaliar o comportamento do sistema e compreender o mecanismo envolvido na adsorção.
- Avaliar a capacidade de reutilização da zeólita NaX.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Considerando então a problemática causada pelos metais pesados, é interessante compreender o que são esses elementos, sua importância, ocorrência e efeitos nos organismos vivos. A utilização de zeólitas para diminuir a concentração de tais elementos em meio aquoso deve-se, principalmente, às características estruturais desses materiais. Estas, são exploradas a partir de técnicas de caracterização, que fornecem informações sobre morfologia, composição e textura das estruturas.

O conhecimento das variáveis que influenciam a adsorção, bem como o estudo da cinética do processo e o levantamento de isothermas auxiliam na compreensão dos mecanismos envolvidos e na determinação das melhores condições dos processos de adsorção de metais pesados por zeólitas, especificamente, a faujasita X.

Neste contexto, esta seção apresentará os principais conceitos envolvidos na adsorção de zinco (II), cádmio (II) e cobre (II) pela faujasita X, previamente sintetizada.

3.1 METAIS PESADOS

Embora não haja uma definição formal, são considerados metais pesados os elementos que possuem massa específica superior a valores que variam entre 3,5 e 7 g.cm⁻³ e número atômico maior que 20 (ALVER e METIN, 2012). Na natureza, estão presentes nas rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, sendo transportados e redistribuídos através de processos naturais como intemperismo, erosão e ciclo das rochas em geral (KOBIELSKA et al., 2018). Fontes antropogênicas que aumentam a quantidade desses elementos na natureza incluem indústrias (metalurgia, química, nuclear), agricultura, transporte e outros (BURAKOV et al., 2018).

Alguns metais pesados são necessários aos seres vivos em concentrações específicas por possuírem funções biológicas importantes como sínteses proteicas, neurotransmissão e mecanismos antioxidantes (XIMENES-DA-SILVA, 2016). Estes são chamados de metais essenciais e estão inclusos entre os micronutrientes necessários para o ótimo funcionamento do organismo humano.

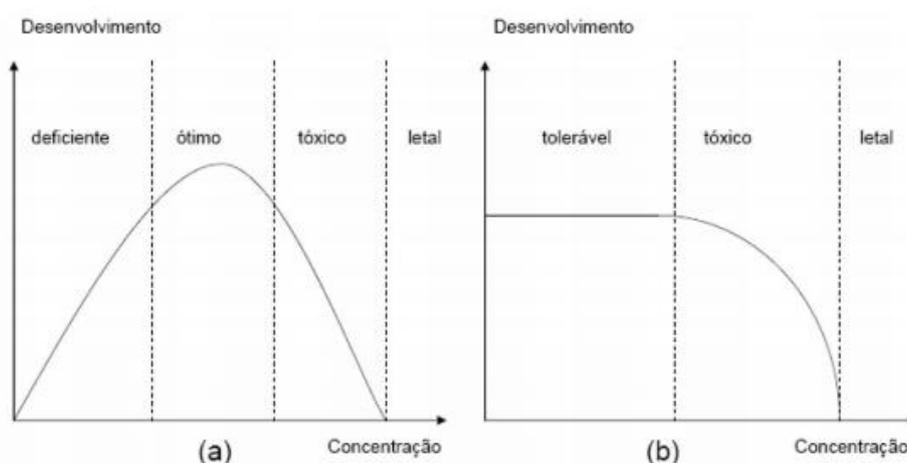
Os micronutrientes compreendem um grupo de 15 vitaminas e 20 minerais necessários para a saúde humana por participarem dos processos metabólicos

(COMBET e BUCKTON, 2015). Não substituem uns aos outros e nem são sintetizados pelo corpo, portanto, sua reposição ocorre através da alimentação. Os metais pesados cromo, cobre, ferro, manganês, selênio e zinco estão entre estes micronutrientes, compreendidos entre os minerais essenciais (HANS e JANA, 2018). Entretanto, quando estão acima da concentração necessária ao organismo esses metais apresentam toxicidade (BOTERO et al., 2010).

Os metais que não possuem nenhuma função biológica no organismo e apresentam toxicidade mesmo em níveis mais baixos são chamados de não essenciais, ou simplesmente tóxicos (COBBINA et al., 2015). Nesta categoria, chumbo, mercúrio, arsênio e cádmio destacam-se pela elevada toxicidade. Segundo Wang e Fowler (2008) esses metais interagem com o grupo sulfidril de macromoléculas como enzimas e proteínas, atacam células fontes de espécies reativas de oxigênio, causando estresses oxidativos, e por seguinte, vários efeitos adversos no organismo.

A Figura 1 caracteriza a presença dos metais (a) essenciais e (b) não essenciais de acordo com as suas concentrações no organismo humano. Como já explicado, mesmo sendo necessários ao bom funcionamento fisiológico, os metais essenciais podem agir toxicamente em concentrações elevadas. Já os não essenciais podem causar a morte, uma vez que são tolerados somente em baixíssimas concentrações.

Figura 1 – Comportamento de metais pesados (a) essenciais e (b) não essenciais no organismo.



Fonte: LIMA e MERÇON, 2011.

A poluição hídrica causada pelos metais pesados é um grave problema ambiental devido a mobilidade desses elementos em ambientes aquáticos, sua

toxicidade e persistência, uma vez que não podem ser degradados (ZARE, MOTAHARI e SILLANPAA, 2018; DEMIRBAS, 2008). Segundo Emsley (2001) a toxicidade, mobilidade e reatividade dos metais pesados dependem principalmente do pH, temperatura e do composto formado. Meios mais ácidos influenciam a solubilidade desses elementos, aumentando sua mobilidade (Kobielska et al., 2018). Metais ligados às cadeias carbônicas e na forma de cátions são mais tóxicos em relação à sua forma livre.

A contaminação por metais pesados não acontece somente por contato direto. A biotransferência refere-se à transferência desses elementos a partir de uma fonte de alimento para o consumidor. Neste contexto, pode ocorrer a biomagnificação, que corresponde ao aumento da concentração dessas substâncias ao longo de pelo menos dois níveis tróficos em uma cadeia alimentar (BARWICK e MAHER, 2003). Terra et al. (2008) avaliaram o nível de contaminação dos metais pesados cobre, cromo, zinco e prata em espécies de peixes de diferentes níveis tróficos, coletados no rio Paraíba do Sul (RJ). Os resultados mostraram que com exceção do cobre, os metais estavam presentes nos músculos dos peixes em concentrações maiores que as permitidas, portanto, a ingestão destes causaria malefícios à saúde humana. Os autores concluíram também que a espécie carnívora (maior nível trófico) apresentou as maiores concentrações dos metais que as de níveis tróficos inferiores.

Políticas ambientais são implantadas a fim de melhor gerenciar a contaminação por metais pesados e outros impactos negativos causados à natureza pelo homem. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente através da Resolução n° 357, de 17 de março de 2005 classificou os corpos de água fornecendo diretrizes ambientais para seu enquadramento e estabeleceu condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 2005).

A Resolução n° 357/2005 foi complementada e alterada parcialmente pela Resolução CONAMA N° 430, de 13 de maio de 2011, que determina as condições, parâmetros e padrões de lançamentos de efluentes em corpos de água receptores e define diretrizes para a gestão dos mesmos (BRASIL, 2011). As variáveis cujos limites são fixados são constituídas por espécies orgânicas e inorgânicas, sendo estas últimas consistindo majoritariamente, de metais pesados, como alguns apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Padrão de lançamento de efluentes de alguns metais pesados.

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos (mg.L ⁻¹)
Cádmio total	0,2
Cobre dissolvido	1
Zinco total	5

Fonte: BRASIL, 2011.

3.1.1 Zinco

Simbolizado por Zn, o zinco está situado na família 2B, no quinto período da tabela periódica e corresponde a um metal de transição. Possui número atômico igual a 30, e sua estrutura eletrônica é [Ar] 3d¹⁰ 4s² (CÂMARA-MARTOS e MORENO-ROJAS, 2016).

O zinco compõe cerca de 0,007% da crosta terrestre, correspondendo ao 23º elemento mais abundante da mesma. Tal metal, geralmente é encontrado em combinações com enxofre e oxigênio, nas formas de óxido e sulfeto, sendo que nesta última, costuma estar associado a outros metais como chumbo, prata, cobre e ferro. Dentre alguns minerais importantes de zinco estão a esfalerita (ZnFeS), willemita (Zn₂SiO₄), smithsonita (ZnCO₃), calamita (2 ZnO.SiO₂.H₂O), zincita (ZnO); sendo que no Brasil, destaca-se a ocorrência de calamita, willemita e esfalerita (MME; BANCO MUNDIAL, 2010).

Mais da metade do zinco extraído é empregado na forma de metal, com destaque para aplicações voltadas para a siderurgia, principalmente no preparo de materiais galvanizados. O aço galvanizado é empregado extensivamente nas indústrias automobilística e de construção civil (US Geological Survey, 2015). Juntamente com alumínio, magnésio e cobre, forma o latão, destinado principalmente para a produção de joias e bijuterias, terminais elétricos, cadeados e armamentos. Pilhas e baterias podem ser produzidas a partir de zinco metálico. Já o óxido de zinco, caracterizado como um pó branco, é utilizado na fabricação de tintas, cosméticos, protetores solares, fármacos, maquiagens, borrachas, aditivo alimentar, catalisadores e equipamentos eletrônicos (MEDEIROS, 2012).

O zinco desempenha funções importantes em diferentes processos biológicos de plantas e seres humanos. Nas plantas, os íons zinco têm a capacidade de ativar

muitas enzimas, participando ativamente do metabolismo de carboidratos, lipídios e ácido nucleico (STURIKOVA et al., 2018). Segundo Gregory et al. (2017), o zinco atua em mais de 900 proteínas no corpo humano, uma vez que age como antioxidante, anti-inflamatório, participa do metabolismo de hormônios neurotransmissores, dentre outras funções (PRASAD, 2014; POLANSKA et al., 2017). Sua deficiência, então, pode afetar o crescimento e causar disfunções imunológicas e reprodutivas, dermatites, letargia mental, comprometimento cognitivo e aumento do estresse oxidativo, (MAARES e HAASE, 2016; DESHPANDE, 2017; PRASAD, 2014).

Entretanto, quando em excesso, o zinco interage negativamente nos processos biológicos, podendo alterar o potencial redox das células e causar estresse oxidativo (ALHASAWI et al., 2014). Pode conduzir a estados patológicos como problemas pulmonares e intestinais (CATAPANO et al., 2018; LI et al., 2007). Yuan et al. (2014) associa o excesso de zinco a danos neurais, ligando-o a acidentes vasculares cerebrais, epilepsia e Alzheimer.

Dentre as fontes antropogênicas pelas quais o zinco pode ser inserido no meio estão drenagem de minas, rejeitos industriais, queima de resíduos, geração de energia por queima de carvão, escoamento urbano e, naturalmente, através da erosão de solo que contenha suas partículas. Este metal também pode chegar às águas subterrâneas através da lixiviação de fertilizantes minerais e materiais galvanizados que podem ser dissolvidos em meio ácido (NOULAS, TZIOUVALEKAS e KARYOTIS, 2018).

3.1.2 Cobre

O cobre é um metal de transição de coloração avermelhada, com número atômico 29 e configuração eletrônica $[Ar] 3d^{10} 4s^1$. Na tabela periódica está situado na família 1B e no quarto período. Representado pelo símbolo Cu, possui estados de oxidação +1 e +2, sendo o segundo mais comumente encontrado.

Na natureza, o cobre é majoritariamente encontrado na forma de sulfeto, estando associado principalmente a ouro e prata, mas também pode estar presente na forma de óxido. Os minérios de cobre geralmente são encontrados em depósitos vulcanogênicos, sedimentares e de segregação magmática (MME, BANCO MUNDIAL, 2009).

As propriedades de maleabilidade, ductibilidade, resistência à corrosão, condutividades térmica e elétrica justificam a grande importância industrial do cobre, que ocupa a terceira posição (atrás do ferro e alumínio) no ranking em quantidade de metais mais consumidos. O maior mercado individual do cobre é a construção civil, seguido por produtos elétricos e eletrônicos, transporte maquinário industrial e outros produtos gerais (US Geological Survey, 2015). Três quartos da utilização do total do cobre correspondem à sua aplicação em equipamentos e sistemas elétricos, como fios, cabos condutores, geradores e transformadores. Ligas de cobre são muito usadas, por exemplo, na confecção de joias e peças para veículos (RODRIGUES, SILVA e GUERRA, 2012).

O cobre é um elemento essencial para animais e plantas. Nas plantas, ele participa de funções estruturais e catalíticas de proteínas e enzimas envolvidas em vários processos metabólicos (XU et al, 2015). Como elemento traço no organismo humano corresponde ao terceiro metal mais abundante no corpo, atrás do zinco e ferro (FILETTI et al., 2018). Segundo Zheng e Monnot (2012) é capaz de formar complexos com oxigênio e enxofre nas células, e, portanto, está presente em diversas enzimas envolvidas em reações redox, (cuproenzimas) como citocromo X oxidase, lisil oxidase, superóxido dismutase, tirosinase e dopamina oxidase; já em sua forma livre participa do metabolismo de neurotransmissores e formação de mielina. Sua importância é tão grande para o sistema nervoso central que anomalias em sua absorção e excreção resultam em doenças degenerativas (GAETKE, CHOW-JOHNSON e CHOW, 2014).

A síndrome de Menkes, causada pelo transporte insuficiente de cobre no cérebro, caracteriza-se principalmente por neurodegeneração progressiva, distúrbios no sistema conjuntivo e alterações na estrutura capilar (TÜMER e MØLLER, 2010). Jaiser e Winston (2010) complementam e associam a deficiência de cobre a problemas neurológicos como neuropatias periféricas, doença do neurônio motor, miopatias, disfunções cognitivas, neuropatia ótica e desmielinização de neurônios. A síndrome de Wilson é uma doença genética na qual o cobre não é secretado dos hematócitos, acumulando-se em diversos órgãos como o cérebro; podendo apresentar sintomas hepáticos, oftalmológicos, psiquiátricos e neurológicos (SCHEIBER e MERCER, 2014). Yu et al. (2018) acrescentam que o cobre também está envolvido em outras doenças como Alzheimer e Parkinson. Segundo Bertinato e Zouzoulas (2009) o excesso de cobre pode causar diabetes e doenças cognitivas.

3.1.3 Cádmio

O cádmio (Cd) é um metal azulado, macio, maleável e dúctil (US Geological Survey, 2016). Possui configuração eletrônica $4d^{10} 5s^2$ e número atômico 48. A grenoquita (CdS) é o principal mineral de cádmio, e geralmente é encontrado em associação com minerais de zinco, como a esfarelita (ZnS) (Ye et al., 2012).

Devido à capacidade de corrosão resistência à altas temperaturas, ótima condutividade elétrica e baixo ponto de fusão, o cádmio possui muitas aplicações industriais; é usado em baterias (Cd-Ni), estabilizantes de plásticos, pigmentos, revestimentos e chapeamentos (CHA et al., 2013).

Naturalmente, o cádmio é liberado em atividades vulcânicas, erosões naturais (LE CROIZIER et al., 2018). Considerando fontes antrópicas, a quantidade desse metal é aumentada no meio ambiente a partir de emissões industriais, descarte indevido de baterias, resíduos de incineração, queima de combustíveis fósseis, fertilizantes e lodo de esgoto (LEWIS et al., 2018; JULIN et al., 2012).

Diferentemente do cobre e do zinco que possuem funções biológicas relevantes, o cádmio não é um elemento traço essencial. Extremamente tóxico, este metal pode se acumular nos organismos vivos, representando um grande risco ambiental e para a saúde (LIAO et al., 2011). Zhu et al. (2012) esclarecem que a elevada toxicidade do metal decorre da formação de ligação entre ele e grupos tiol e histidil presentes nas proteínas, causando a deterioração de moléculas biologicamente importantes.

A exposição da população ao cádmio ocorre, principalmente, através do tabagismo e por meio de ingestão de alimentos contaminados, como cereais (arroz, trigo, etc) hortaliças e frutos do mar (HOSSAIN et al., 2012; GUSTIN et al., 2018). Grant et al. (2008) explicam que a capacidade de acumulação e distribuição de cádmio pelas plantações diferem entre si e dependem das espécies e condições de crescimento e cultivo. Adams et al. (2011) acrescentam que a planta do tabaco absorve rapidamente o metal presente no solo.

Segundo Järup e Åkesson (2009) áreas contaminadas por cádmio através da liberação do metal por plantas ou por proximidade de atividades de mineração e outras

fontes de liberação do mesmo podem conduzir a contaminação substancial de fontes próximas de água. A presença de cádmio em ambientes aquáticos conduz a contaminação direta por meio da ingestão de água e indireta pelo consumo de peixes e moluscos contaminados (ANGELETTI et al., 2014; RUANGSOMBOON e WONGRAT, 2006).

Este elemento é capaz de alterar a ação de enzimas no cérebro responsáveis pela neutralização de estresses oxidativos e, portanto, está associado a doenças neurodegenerativas como Alzheimer e Parkinson (BRANCA et al., 2018). Olmedo et al. (2016) salientam que a meia-vida do cádmio no corpo humano (25 a 30 anos) se deve à sua capacidade acumulativa principalmente nos rins e fígado. Este elemento pode agir como disruptor endócrino, afetando os sistemas reprodutivo e o desenvolvimento de crianças geradas por mães contaminadas (KIPPLER et al., 2012). De acordo com Satarug (2010), o cádmio ainda pode causar nefropatia diabética, hipertensão, periféricos, doença arterial infarto do miocárdio, diminuição da função pulmonar, periodontal e alguns tipos de câncer. Kippler et al. (2009) destacam que mulheres geralmente acumulam mais cádmio que os homens devido ao aumento da absorção deste metal em baixas reserva de ferro, condição mais comum entre o sexo feminino.

3.2 ZEÓLITAS

3.2.1 Estrutura

Zeólitas são definidas classicamente como aluminossilicatos cristalinos com estrutura porosa altamente ordenada, constituídas por unidades TO_4 ($T = Al$ ou Si), de geometria tetraédrica, ligadas nos vértices através dos átomos de oxigênio (LOPES et al., 2017). Essas unidades se encadeiam, formando estruturas tridimensionais, com poros e cavidades de dimensões moleculares bem definidos (TAO et al., 2006).

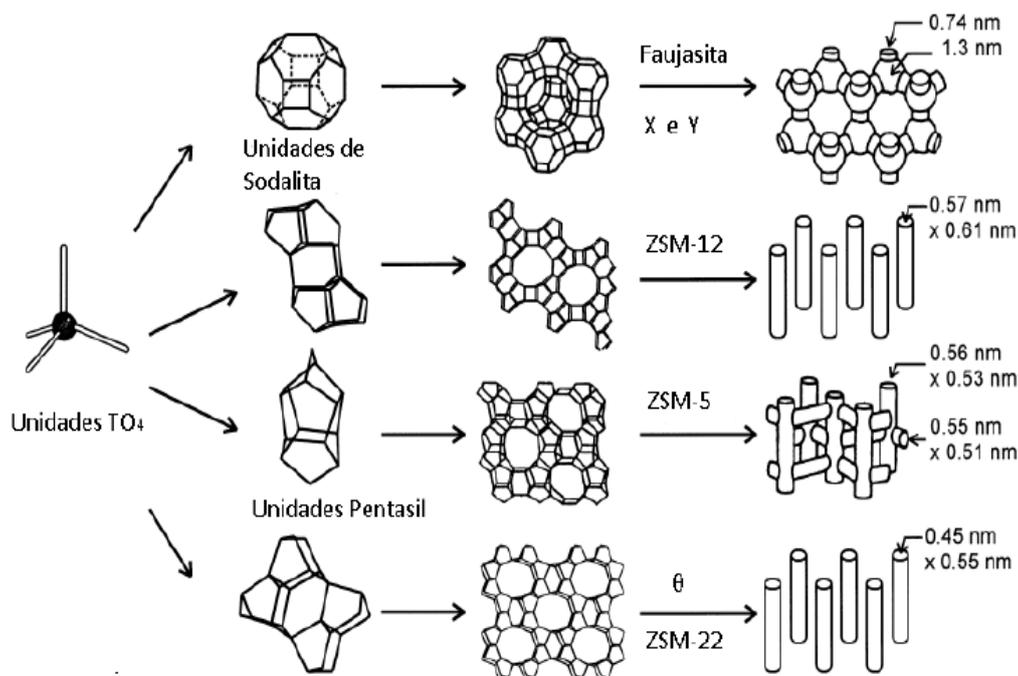
Os poros são classificados de acordo com o tamanho que possuem, seguindo a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), que distingue os poros em: microporos ($d < 2$ nm), mesoporos ($2 \leq d \leq 50$ nm) e macroporos ($d > 50$ nm), onde d é o diâmetro do poro (ZHANG et al., 2017). As elevadas áreas superficiais das zeólitas são decorrentes de seus sistemas porosos constituídos pela microporosidade intrínseca e pelos macro e mesoporos resultantes da aglomeração de

crístais desses sólidos (GRECCO, RANGEL e URQUIETA-GONZALEZ, 2013; KIM, RAJESH e YU, 2013).

As zeólitas podem ser naturais ou sintéticas. Dentre os sólidos naturais, a clinoptilolita destaca-se por sua abundância e estrutura com poros bem acessíveis (INGLEZAKIS, FYRILLAS e STYLIANOU, 2018).

A Figura 2 apresenta a formação de diferentes sólidos a partir de encadeamentos distintos da mesma unidade TO_4 . A faujasita, por exemplo, é formada pela união das faces hexagonais das unidades de sodalita, conforme indicado pela Figura 2 (WEITKAMP, 2000).

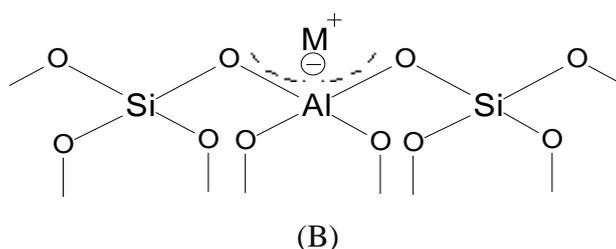
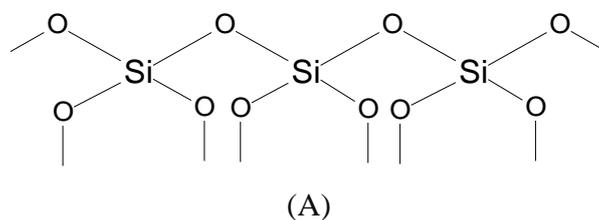
Figura 2 – Estruturas de alguns sólidos mesoporosos e seus sistemas de microporos e dimensões.



Fonte: Retirado e adaptado de WEITKAMP, 2000.

As principais utilizações das zeólitas estão relacionadas com a sua estrutura e as modificações químicas que podem ser feitas devido às propriedades desses materiais. A Figura 3a apresenta uma estrutura puramente silícica, enquanto a Figura 3b apresenta a substituição isomórfica por Al^{3+} . Após a substituição dos átomos de Si^{4+} por Al^{3+} , tem-se a geração de uma carga negativa remanescente, conseqüentemente, a rede fica carregada negativamente. Todavia, a estrutura do sólido pode ter sua carga novamente neutralizada a partir da presença de cátions M^+ .

Figura 3 – Efeito da substituição de átomo de Si por átomo de Al. Em (A) a carga está eletricamente neutra, contendo apenas átomos de silício. Porém a troca de um átomo Si por Al gera uma carga negativa, compensada por um cátion, mostrado em (B).



Fonte: CAMBLOR et al., 1998.

- Capacidade de Troca catiônica (CTC)

As cargas negativas remanescentes da substituição de átomos de silício por átomos de alumínio são balanceadas por cátions trocáveis de elementos como sódio, potássio, cálcio e magnésio (WIDIASTUTI et al., 2011). As ligações eletrostaticamente formadas entre esses cátions e a estrutura zeolítica permitem que esses íons sejam trocados por outros cátions presentes em uma solução (ATHANASIADIS e HELMREICH, 2005; FARKAŠ, ROŽIĆ e BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ, 2005). Dessa forma, quanto maior o teor de átomos de Al na estrutura, espera-se maior capacidade de adsorção por parte da zeólita. Nesse cenário, destaca-se a zeólita faujasita por possuir elevada capacidade de inserção de Al estrutural, o que pode promover bons resultados de remoção de metais pesados.

Essa propriedade de troca catiônica justifica a aplicação desses materiais em diversas atividades, como agricultura (LATEEF et al. 2016), catálise, e remediações ambientais; inclusive, a exploração de tal capacidade permite a modificação da carga superficial do sólido, possibilitando a adsorção de outras classes de compostos, como os aniônicos. Neste caso, o sólido é coberto por um composto positivamente carregado, chamado de surfactante catiônico, que permite a adsorção de entidades negativamente carregadas (VIDAL et al., 2012).

Bernardi et al. (2013), apoiando-se na capacidade de troca catiônica das zeólitas, investigaram a utilização desses sólidos como fertilizante vegetal lento e condicionante de solo. Os autores enriqueceram o material com fontes de nitrogênio, fósforo e potássio (KNO_3 , K_2HPO_4 e H_3PO_4) e obtiveram aumentos na produção agrícola e na qualidade dos produtos, uma vez que esses nutrientes são essenciais para o desenvolvimento das plantas. Szala et al. (2015) estudaram a remoção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) por uma zeólita modificada com o surfactante catiônico hexadeciltrimetilamônio (HDTA). Os autores concluíram que a modificação da zeólita com o HDTA possibilita a remoção dos contaminantes orgânicos BTEX em soluções aquosas. Baek et al. (2018) realizaram um estudo de adsorção de íons césio em três zeólitas naturais: chabazita, heulandita e estilbita. As eficiências de adsorção dos íons metálicos por cada sólido decresceram nessa mesma ordem, e foram atribuídas a capacidade de troca catiônica dos materiais, de modo que uma maior CTC propicia uma melhor adsorção.

Os cátions trocáveis também podem ser substituídos por íons H^+ resultando em sólidos com sítios ácidos fortes de Bronsted. Esta propriedade aliada ao sistema poroso uniforme das zeólitas fazem com que estes sólidos sejam também, largamente empregados como catalisadores, com destaque para a zeólita Y (também com estrutura faujasita) no setor petroquímico.

3.2.2 Síntese

Atualmente são conhecidas centenas de estruturas zeolíticas, entre zeólitas naturais e sintéticas. Entretanto, a maioria dos sólidos reconhecidos pela *International Zeolite Association* (IZA) consiste de materiais sintetizados em laboratório sob condições específicas com propriedades físico-químicas individuais (BLATOV, ILYUSHIN, PROSERPIO, 2013).

Geralmente, o processo de sínteses de zeólitas ocorre através de reações entre uma solução contendo alumina e outra que contém silicato. O sistema resultante é submetido a alta temperatura por um determinado período, produzindo uma solução supersaturada. Esta, passará espontaneamente por processos de nucleação e cristalização (BELVISO, 2017). Dentre diferentes métodos de síntese de zeólita está o processo hidrotérmico, muito explorado na literatura.

Cundy e Cox (2005) descrevem um método hidrotérmico típico através das seguintes etapas:

1. Reagentes amorfos contendo sílica e alumina são misturados, juntamente com uma fonte de cátion, em pH básico;
2. A mistura aquosa da reação é vertida em uma autoclave e submetida a aquecimento, geralmente em T superior a 100°C.
3. Gradualmente, o material amorfo se cristaliniza, formando os cristais zeolíticos.

O meio alcalino da síntese deve-se a utilização de íons OH^- como agente mineralizante. Essas espécies atuam formando as ligações Si-O-Al das zeólitas a partir dos precursores, que possuem ligações do tipo Si-O e Al-O (CUNDY e COX, 2005). De acordo com Garcia et al. (2018), os agentes mineralizantes mais empregados são os íons hidroxila e fluoreto.

Os agentes direcionadores estruturais são comumente empregados em sínteses a fim de formar e estabilizar a estrutura zeolítica. Como sugerido pelo nome, estes agentes conduzem a formação de canais e cavidades específicos ao organizar as partículas inorgânicas ao seu redor, e/ou preencherem espaços vazios (SRIVASTAVA, 2017; PINAR et al., 2010). Cátions inorgânicos (Na^+ , K^+ , etc) e moléculas orgânicas positivamente carregadas podem ser utilizadas como agentes direcionadores estruturais (GARCIA et al., 2018). Os cátions auxiliam no balanceamento da carga estrutural dos sólidos, e são de fundamental importância na determinação do produto formado. Para a síntese, os direcionadores são adicionados juntamente com os outros reagentes precursores da zeólita (fontes de sílica e alumina). Após a formação da estrutura do sólido, direcionadores orgânicos, por exemplo, são removidos por calcinação (ZAAROUR, 2014). Meng e Xiau (2013) reconhecem a importância desses compostos, uma vez que a partir deles, muitos sólidos podem ser sintetizados; todavia, os autores citam alguns aspectos negativos associados à sua aplicação:

- Toxicidade: os principais direcionadores orgânicos empregados contêm grupos amina, amida, pirrolidina, ou amônia quaternária em sua estrutura, que geralmente são tóxicos, e, portanto, danosos ao meio ambiente;

- Remoção: a remoção por calcinação demanda altas temperaturas para abrir os poros do sólido. Essa combustão libera gases poluentes (principalmente COx e NOx), demanda muita energia e pode danificar os poros do material.

- Custo: muitos direcionadores orgânicos possuem alto custo, e, ao final são decompostos, elevando o custo de produção da zeólita.

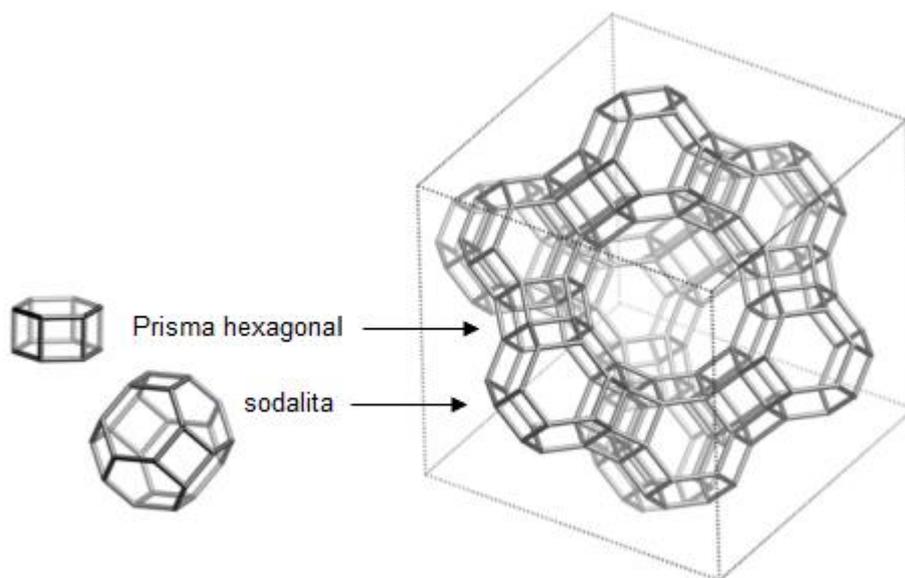
Além da utilização de agentes direcionadores estruturais, alterações nas variáveis que controlam o processo de síntese, como pH, temperatura, fontes de alumina e sílica, tempo e pressão conduzem a formação de zeólitas com estruturas diferentes (BELVISO, 2017). Portanto, a grande vantagem da síntese está relacionada à possibilidade de obtenção de sólidos diferentes, livres de impurezas indesejáveis, com porosidade controlada e composição mais uniforme, de modo que atenda a interesses mais específicos (BRAGA e MORGON, 2007).

3.2.3 Estrutura Faujasita (zeólitas X e Y)

De acordo com Randrianandraina (2017), a família faujasita se encontra entre as zeólitas com maior capacidade adsorptiva devido a sua elevada área superficial, volume e diâmetro de poros, além do alto teor de Al em sua estrutura cristalina. Grande parte dos estudos encontrados na literatura, que envolve esta família de zeólitas, emprega faujasitas que possuem cátions trocáveis dos elementos sódio, potássio, cálcio e bário (KHABZINA et al., 2017).

Conforme apresentado pela Figura 4, a faujasita possui uma estrutura tridimensional composta por unidades de sodalita, que possuem cavidades com diâmetro entre 0,22 nm e 0,26 nm, e prismas hexagonais, com diâmetro de cerca de 0,22 nm. As sodalitas são ligadas entre si através desses prismas, formando uma supercavidade, que possui entrada com diâmetro de 0,74 nm e diâmetro interno de 1,25 nm. Esse elevado valor permite o acesso de diversas moléculas aos sítios ativos internos (HUANG et al., 2012; ZITO et al., 2015).

Figura 4 – Estrutura da zeólita faujasita



Fonte: Retirado e adaptado de BAERLOCHER, MCCUSKER e OLSON, 2007.

A distribuição e a localização dos cátions trocáveis presentes nas estruturas das zeólitas a fim de compensar as cargas negativas remanescentes auxiliam na compreensão dos processos adsorptivos empregando esses sólidos (NICOLAS et al., 2008).

De acordo com Frising e Leflaive (2018) os cátions trocáveis de sódio geralmente distribuem-se em diferentes sítios da faujasita, visando a maximização da interação com os átomos de oxigênio presentes e, simultaneamente, a minimização das repulsões eletrostáticas cátion-cátion. Dessa forma, a ocupação por esses cátions deve ocorrer, inicialmente, nas cavidades do prisma hexagonal e nas cavidades da sodalita (perto do prisma hexagonal e perto da supercavidade). Uma vez que esses sítios foram ocupados inicia-se a ocupação das supercavidades, local onde mais cátions podem ser acomodados. Quando as faujasitas são empregadas em processos adsorptivos, as espécies adsorptivas tendem a ocupar essas supercavidades.

A família faujasita geralmente é dividida em duas classes de acordo com a razão entre a quantidade molar de silício e alumínio presentes na estrutura. A zeólita X possui Si/Al entre 1 e 1,5, enquanto a razão da faujasita Y excede 1,5 (MUELLER e LARSEN, 2013).

Segundo Xu et al. (2007) a zeólita Y foi uma das primeiras zeólitas a obterem uma síntese bem-sucedida, com relatos datados a partir da década de 50. Já na década

de 60, essas zeólitas começaram a ser utilizadas em processos de catálise, revolucionando a indústria do petróleo. Os poros mais largos e a grande área superficial da zeólita Y justificam sua utilização como catalisador em uma das etapas mais importantes do processo de refino de petróleo, o craqueamento catalítico fluidizado. Kenvin et al. (2016) reforçam a extrema importância dessa zeólita na indústria química, com foco nas aplicações no craqueamento catalítico, hidrocraqueamento e transformações aromáticas. Embora possua grande destaque no setor petrolífero, a faujasita Y também pode ser usada em adsorção de íons metálicos.

Ltaief et al. (2015) realizaram a síntese da zeólita Y e avaliaram o processo de remoção de metais pesados empregando este material como adsorvente. Os testes de adsorção foram realizados para analisar a remoção de íons de cobre, cromo e cobalto em solução aquosa. Os autores consideraram a influência do tempo de contato, concentração da solução de adsorvato, pH, temperatura e dosagem de adsorvente. Observou-se o aumento da eficiência do processo através de aumentos na temperatura, na dosagem de adsorvente e no tempo de contato, bem como ao ajustar o pH para 6. Comparando as espécies adsorvidas, a eficiência decresceu na ordem $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cr(II)}$. Os autores atribuíram esses resultados aos raios hidratados dos íons, assumindo que o aumento do raio dificulta a retenção do íon. Todavia, segundo os autores, os resultados obtidos foram muito satisfatórios.

Entretanto, no que diz respeito a adsorção de cátions metálicos, a faujasita X possui grande relevância devido a sua menor razão Si/Al. Essa razão influencia diretamente na capacidade de troca catiônica do sólido, uma vez que mais alumínio na estrutura significa mais carga negativa remanescente na rede. Tal densidade de carga é responsável pela elevada basicidade da faujasita, de modo que esta seja reconhecida atualmente como uma das zeólitas mais básicas (MARTÍNEZ et al., 2010).

Montégut et al. (2016) realizaram um estudo para avaliar a remoção de amônia e potássio por meio da troca catiônica, utilizando as zeólitas clinoptilolita, chabazita e faujasita. Os testes mostraram que a chabazita e a faujasita mostraram-se mais eficientes. Estas apresentaram eficiência semelhante na remoção de íons potássio, porém, a faujasita (NaX) conseguiu reter uma quantidade de amônia três vezes maior que a chabazita. A menor razão Si/Al da faujasita sintetizada (Si/Al = 1,3) com relação aos outros materiais (chabazita – 3,5 e clinoptilolita – 5) refletiram em uma maior capacidade de troca catiônica, a que pode ser atribuído o seu melhor desempenho.

Uma grande vantagem da síntese da faujasita, é que esta pode ser realizada sem a adição de agentes direcionadores estruturais orgânicos. Embora auxiliem na obtenção de sólidos mais cristalinos, esses direcionadores são moléculas de alto custo, que exigem um maior cuidado durante a síntese, e principalmente, nocivas ao meio ambiente (INAYAT, SCHNEIDER e SCHWIEGER, 2015; FERDOV, 2017). Reinoso, Adrover e Pedrera (2018) reforçam que, como já dito, muitos direcionadores são tóxicos e corrosivos; e sua remoção por calcinação em altas temperaturas demanda considerável gasto energético, e libera compostos orgânicos voláteis poluentes.

Chaves, Pastore e Cardoso (2012) sintetizaram cristais nanométricos de faujasita sem empregar direcionadores ou precursores orgânicos (como fonte de silício ou alumínio). Com base principalmente nos difratogramas de raios-X obtidos, os autores caracterizaram a síntese como bem-sucedida, e concluíram que o sólido obtido possuía elevada área superficial e volume de mesoporos, portanto, estando apto para ser utilizado em reações catalíticas ou como material adsorvente.

Outra grande conveniência da síntese da zeólita X relaciona-se ao gasto energético associado a produção hidrotérmica da mesma. Wang et al. (2018) abordam que embora espere-se que em temperaturas mais elevadas favoreçam uma cristalização mais rápida, possibilita formação de outras zeólitas agregadas à espécie de interesse. Os autores realizaram sínteses de NaX em temperaturas entre 70 e 100°C, e a amostra gerada nessa última condição apresentou também uma fase correspondente a zeólita NaP. Portanto, a síntese da faujasita demanda menor temperatura em relação a outros materiais.

3.3 ADSORÇÃO: CONCEITO E PARÂMETROS ENVOLVIDOS

A adsorção é um processo físico-químico de transferência de massa nos quais sólidos retêm em sua superfície substâncias presentes em fluidos líquidos e/ou gasosos. Genericamente falando, a espécie que se deposita na interface do material é chamada de adsorvato ou adsorbato, e a superfície sólida que recebe o adsorvato chama-se adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984). A dessorção é o processo inverso, ou seja, o adsorvato é removido da superfície (MASEL, 1996).

De acordo com HO, NG e MCKAY (2000), o processo de adsorção pode ser descrito pelas seguintes etapas:

- 1 – Transporte do soluto presente na solução;
- 2 – Difusão através do filme líquido envolvendo as partículas do material adsorvente;
- 3 – Difusão das partículas do adsorvato pelos poros e ao longo das paredes dos poros do adsorvente.
- 4 – Sorção e dessorção do adsorvato nas superfícies interna e externa do sólido adsorvente.

A adsorção pode ser classificada de acordo com o tipo de força envolvida no processo. Na adsorção física ou fisissorção, o adsorvato liga-se ao adsorvente por meio das fracas interações das forças de van der Waals. Quando, além da presença dessas forças, as moléculas do adsorvato e do adsorvente reagem quimicamente, ou seja, quando há troca ou compartilhamento de elétrons, ocorre a adsorção química, também chamada de quimissorção (GREGG e SING, 1982; XIONG, PENG e HU, 2012).

A natureza do adsorvente e do adsorvato juntamente com as condições operacionais determinam os resultados que serão obtidos na adsorção. Dentre as características mais importantes para a aplicação do adsorvente estão: tamanho dos poros, área superficial, densidade, hidrofobicidade e grupos funcionais presentes na superfície do material. Já os fatores do adsorvato levados em consideração são o tamanho da molécula, solubilidade, acidez/basicidade e polaridade. Com relação às condições operacionais, destacam-se temperatura, concentração do adsorvente/adsorvato, tempo de contato, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

A energia de hidratação, o raio iônico hidratado e a constante de hidrólise também influenciam na remoção de íons no que diz respeito à seletividade observada. Espécies com maior energia de hidratação (mais hidrofílicas) tendem a permanecer na solução, interagindo com as moléculas do soluto, enquanto que íons com menor energia livre de hidratação são mais facilmente adsorvidos (ATAR, OLGUN e WANG, 2012). Já metais com constante de hidrólises maiores também tendem a permanecer em solução (HE et al., 2016). Buenano et al. (2017) reforçam a importância do tamanho da espécie a ser adsorvida, a fim de se evitar o impedimento estérico. Sendo assim, íons

com menor raio de hidratação acessam os poros da superfície do sólido adsorvente mais facilmente. Portanto, a seletividade de um sólido para adsorção de diferentes espécies pode ser governada por um desses parâmetros ou pela combinação dos seus efeitos.

Lv et al. (2005) realizaram um estudo de remoção de íons de metais pesados empregando-se titanossilicato microporoso como adsorvente. No sistema multimetálico, a seletividade foi obtida na ordem $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$, e segundo os autores, tal resultado originou-se dos raios iônicos hidratados e energias de hidratação de tais íons, que seguem a ordem $Pb^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+}$.

De acordo com Yuan et al. (2018), cátions com mesma valência possuem energia de hidratação inversamente proporcional ao tamanho do raio, ou seja, quanto menor o raio, mais hidrofílico é o íon. Tal princípio pode ser notado a partir dos dados apresentados pela Tabela 2.

A relação de dureza e maciez das espécies também pode influenciar os processos adsorptivos. Muitas reações químicas podem ser expressas como reações ácido-base de Lewis, nas quais o ácido é o receptor de elétrons e base é o doador. (XU, XU e WANG, 2017). O princípio de dureza e maciez de ácidos e bases foi introduzido por Pearson em 1963 como uma ferramenta para explicar a afinidade entre ácidos e bases. A teoria assume que ácidos duros reagem preferencialmente com bases duras, assim como ácidos moles preferem bases moles. De acordo com Singla et al. (2015), os orbitais de fronteira podem ser utilizados no cálculo da dureza absoluta de uma espécie (η), de modo que η equivale à metade da diferença entre as energias do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) e orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO). As espécies duras geralmente são menores e apresentam maior estado de oxidação, já as espécies macias possuem maior raio iônico, estado de oxidação mais baixo e são mais polarizáveis (CHATTARAJ, 2001).

Nos processos de adsorção, os cátions metálicos e a zeólita correspondem ao ácido e à base, respectivamente. Segundo Corma (1995), a dureza da zeólita aumenta conforme a substituição de átomos de Si por átomo de Al (menor razão Si/Al) devido à geração de maior densidade de carga negativa. A dureza absoluta (η), segundo Parr e Pearson (1983), dos cátions zinco (II), cobre (II) e cádmio (II) são exibidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades de alguns cátions metálicos.

Íon	Raio iônico (nm)	Raio Iônico Hidratado (nm)	Energia de Hidratação (KJ.mol ⁻¹)	Dureza Absoluta
Zn (II)	0,083	0,430	-2046	10,8
Cu (II)	0,072	0,419	-2100	8,3
Cd (II)	0,103	0,426	-1806	10,3

Fonte: DAL BOSCO, JIMENEZ e CARVALHO, 2004; HE et al. 2016; BAKER e KHALILI, 2005; LIU, BAY e LI, 2008; PARR e PEARSON, 1983.

O controle do pH é de extrema importância no processo adsorptivo pois esta variável determina a especiação do elemento a ser adsorvido, bem como a carga da superfície do adsorvente (WU et al., 2008). O adsorvato e adsorvente devem possuir cargas opostas para que ocorra uma interação eletrostática entre ambos refletindo na adsorção, já que cargas de mesmo sinal resultam na repulsão entre as espécies (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005). O conhecimento prévio das espécies presentes na solução (adsorvato) de acordo com o pH auxilia na compreensão dos resultados, uma vez que interfere diretamente na interação com o adsorvente.

A dosagem do material adsorvente é outro parâmetro que contribui diretamente para a eficiência da adsorção. Visto que há uma forte dependência entre a interação adsorvente-adsorvato e o número de sítios ativos disponíveis na superfície do sólido adsorvente (MAHMOUD et al., 2016). Geralmente, dosagens maiores elevam a eficiência do processo adsorptivo. Isto acontece, pois, aumentar a dosagem implica no aumento da área superficial do material e em mais sítios ativos para troca iônica (CHENG, 2017). Entretanto, a partir de certa dosagem, a quantidade de soluto por volume de solução aumenta tanto que pode implicar na agregação de partículas, reduzindo a eficiência do processo.

Em alguns processos, o aumento inicial da concentração da solução contendo o adsorvente resulta em uma adsorção mais eficaz. De acordo com Buntic' (2014), o meio mais concentrado fornece força de direcionamento suficiente para superar a resistência à transferência de massa da solução para o sólido. Chowdhury et al. (2011) também afirmam que esse aumento da concentração do adsorvato conduz a um aumento na transferência de massa do gradiente da concentração. Entretanto, soluções muito concentradas podem conduzir à saturação dos sítios ativos, impedindo a continuidade do processo adsorptivo.

3.3.1 Cinética de Adsorção

A cinética investiga as taxas dos processos químicos, visando a compreensão dos fatores que influenciam essas taxas (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011). Nos estudos de adsorção, os modelos cinéticos fornecem um maior entendimento dos mecanismos do processo.

Adebisi et al. (2017) reforçam que os modelos de cinética de adsorção podem ser empregados tanto para determinar os mecanismos de adsorção quanto as potenciais etapas de controle da taxa, como transferência de massa e reações químicas que possam ter ocorrido durante o processo.

3.3.1.1 *Pseudo-primeira ordem*

Em 1898, Lagergren sugeriu uma equação para descrever sistemas de adsorção sólido-líquido (TSENG, WU e JUANG, 2010), conhecida também como equação de pseudo-primeira ordem, sendo escrita como:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad \text{Equação (01)}$$

Mas também pode ser apresentada na sua forma linearizada:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{Equação (02)}$$

Onde q_t e q_e são as quantidades de adsorvato por massa de adsorvente (em mg/g) no instante t (em minutos) e no equilíbrio, respectivamente, k_1 é a taxa de adsorção (min^{-1}) e t é o tempo (minutos).

Este modelo considera que a variação na adsorção do adsorvato conforme a variação do tempo é diretamente proporcional à diferença da concentração de saturação e da taxa de adsorção com relação ao tempo (JAVADIAN et al., 2015).

O modelo de pseudo-primeira ordem pode ser genericamente representado pela reação irreversível a seguir (Largite e Pasquier, 2016):



Onde S representa os sítios de adsorção, e M, o adsorvato.

Segundo Largitte e Pasquier (2016), o modelo de pseudo-primeira baseia-se nas seguintes considerações:

- A sorção ocorre em sítios específicos e não há interação entre as espécies adsorvidas;
- A energia da adsorção independe da cobertura da superfície do adsorvente;
- A adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada superficial do material adsorvente pela espécie adsorvida;
- A concentração do adsorvato é constante.

Plotando-se um gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t pode-se determinar a constante de pseudo-primeira ordem (K_1) e a capacidade adsortiva no equilíbrio (q_e) a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, da equação da reta obtida.

Wan et al. (2010) ponderam que em muitos estudos de adsorção, o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta bem a toda faixa de trabalho do tempo de contato, sendo geralmente aplicável somente ao estágio inicial do processo.

3.3.1.2 Pseudo-segunda ordem

Segundo Simonin (2016), a cinética de pseudo-segunda ordem foi proposta em meados da década de 80, porém, popularizou-se em 1999 a partir das aplicações de Ho e McKay (WU et al. 2009).

A equação de pseudo-segunda ordem é expressa por:

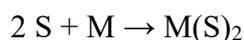
$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad \text{Equação (03)}$$

Na forma linearizada, o modelo assume a seguinte equação:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equação (04)}$$

Onde K_2 é a taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (min^{-1}), t é o tempo (minutos), q_e e q_t são, respectivamente, a quantidade de adsorvato em massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}) e no instante t .

O modelo de pseudo-segundo ordem assume que a ocupação dos sítios de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado do número de sítios ativos disponíveis (NETZAHUATL-MUÑOZ et al., 2012). A reação genérica a seguir representa este modelo:



Onde S representa os sítios de adsorção, e M, o adsorvato.

De acordo com Chen et al. (2010), o modelo de pseudo-segunda ordem considera a quimissorção, ou seja, as forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, como a etapa limitante da taxa.

Plotando-se um gráfico t/q_t versus t é possível determinar os valores da constante de pseudo-segunda ordem (K_2) e a capacidade adsortiva no equilíbrio (q_e) a partir dos coeficientes linear e angular da reta obtida, respectivamente.

Dizge, Keskinler e Barlas (2009) alegam que quando a capacidade adsortiva experimental aproxima-se da capacidade adsortiva teórica significa que o processo é controlado por reações químicas. Em outras palavras, neste caso, a adsorção ocorre via troca iônica.

3.3.1.3 Difusão intrapartícula

O modelo proposto por Weber e Morris é empregado para explorar sistemas adsortivos controlados pela difusão (MADALA et al, 2017). Segundo Kismir e Aroguz (2011), o processo de adsorção ocorre através das etapas:

1. Migração de moléculas do adsorvato em solução para a superfície do material adsorvente;
2. Difusão dessas moléculas da camada limite para a superfície do sólido;
3. Migração das moléculas pelos poros do adsorvente (difusão intrapartícula/difusão de poros);
4. Reação química via troca iônica, complexação e/ou quelação entre adsorvato e adsorvente nos seus sítios ativos.

A difusão intrapartícula é descrita pela Equação:

$$q_t = k_{id}t^{0,5} + C \quad \text{Equação ()}$$

Onde q_t (mg.g^{-1}) é a capacidade adsortiva no tempo t (min), K_{id} é a taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{0,5}$) e C é constante que dá um indicativo sobre a espessura da camada limite (MADALA et al, 2017).

A taxa de difusão intrapartícula e a constante são determinadas, respectivamente, pelos coeficientes angular e linear do gráfico q_t versus $t^{0,5}$. Considera-se que a difusão intrapartícula é a única etapa limitante da adsorção quando C é igual a zero, ou seja, quando a reta passa pela origem. Por outro lado, quanto maior for C , maior é o efeito da camada limite; o desvio da origem é atribuído a diferenças entre as taxas inicial e final de adsorção (KISMIR e AROGUZ, 2011). A presença de múltiplas inclinações lineares indica que a transferência externa de massa é sucedida pela difusão intrapartícula (PONNUSAMI, VIKRAM e SRIVASTAVA, 2008).

3.3.2 Isotermas de Adsorção

Uma isoterma de adsorção pode ser definida como uma curva que descreve o fenômeno que governa a retenção ou mobilidade de uma espécie no meio poroso/aquoso a uma temperatura e pH constantes (FOO e HAMEED, 2010).

Para otimizar um processo de adsorção visando a remoção de determinada espécie, deve-se estabelecer correlações apropriadas entre as curvas de equilíbrio obtidas (SHEHA e METWALLY, 2007). Neste contexto, os parâmetros das isotermas e suas relações termodinâmicas são frequentemente utilizadas para interpretar os mecanismos envolvidos na adsorção e as propriedades do adsorvente empregado (SHEN et al.,2018).

Várias isotermas foram desenvolvidas a fim de representar os dados referentes aos equilíbrios de adsorção. Entretanto, os modelos mais utilizados são as isotermas de Langmuir e de Freundlich principalmente devido à sua simplicidade (PUTRO et al, 2017).

3.3.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir apresenta a distribuição do equilíbrio do adsorvato entre as fases sólida e líquida (RANGABHASHIYAM, 2014). De maneira geral, essa isoterma descreve quantitativamente a formação de monocamadas, sem nenhuma interação entre as espécies adsorvidas (LI et al., 2016), e é representada pela equação a seguir:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação (05)}$$

Na forma linear, essa isoterma é expressa por:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Equação (06)}$$

Onde C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q_e é a quantidade de adsorvato em massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m é quantidade máxima de adsorvato em unidade de massa de adsorvente para uma cobertura de monocamada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e K_L é a constante de adsorção de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Plotando-se um gráfico C_e/q_e versus C_e pode-se determinar o valor da constante de Langmuir e a capacidade adsortiva máxima a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente, da equação da reta obtida.

A isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1916) é baseada nos seguintes pressupostos:

1. A adsorção ocorre formando monocamadas
2. A adsorção ocorre em sítios homogêneos específicos do adsorvente;
3. Quando um sítio é ocupado por uma molécula do adsorvato, nenhum outro processo adsortivo pode ocorrer naquele sítio;
4. A energia de adsorção é constante, e independe do grau de ocupação dos sítios ativos do adsorvente;
5. Acredita-se que a intensidade das forças intermoleculares diminua com a distância entre as espécies;
6. A capacidade adsortiva de um adsorvente é limitada.

7. Todos os sítios ativos são iguais e equivalentes energeticamente;
8. A estrutura do sólido adsorvente é homogênea;
9. As moléculas adsorvidas em sítios vizinhos não interagem entre si.

Segundo Zheng et al. (2009), as principais características do modelo de Langmuir podem ser expressas através do fator adimensional de separação, R_L , fornecido pela Equação (07):

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad \text{Equação (07)}$$

Onde K_L é a constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$) e C_0 é a Concentração Inicial da solução ($mg \cdot L^{-1}$).

A constante de Langmuir representa o equilíbrio da adsorção e o fator que mais influencia essa constante é a temperatura. Conforme a temperatura aumenta, há uma diminuição do K_L (GARCÍA-ZUBIRI e GONZÁLEZ-GAITANO, 2009).

O valor de R_L indica quatro possibilidades para a adsorção: irreversível ($R_L = 0$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) e não-favorável ($R_L > 1$) (HAMEED, MAHMOUD e AHMAD, 2008). De acordo com de Jonge (1996), a irreversibilidade de uma adsorção pode ser atribuída a elevada energia de ligação entre as moléculas do adsorvato e os sítios ativos das zeólitas, resultando em ligações covalentes, característica de uma quimissorção.

3.4.2.2 *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich baseia-se na distribuição do adsorvato entre as fases sólida e líquida em equilíbrio, para superfícies heterogêneas (GHALY et al., 2018). O modelo considera ainda que a adsorção acontece em multicamadas e que há interação entre as moléculas adsorvidas (GIMBERT et al., 2008).

De acordo com Limousin et al. (2007) a energia de adsorção diminui logaritmicamente conforme a ocupação dos sítios ativos. A isoterma de Freundlich é escrita pela Equação 08:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação (08)}$$

Mas também pode ser representada pela sua forma linearizada:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação (09)}$$

Onde q_e é a quantidade de adsorvato em massa de adsorvente (mg.g^{-1}), K_F é a constante de Freundlich (mg.g^{-1}), n é um indicador da intensidade de adsorção e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

O indicador $1/n$ e fornece informações sobre a natureza do processo. Se $1/n$ for menor que 1, significa que a adsorção é um processo químico; o valor igual a 1 indica que o processo é linear (mesma energia de adsorção em todos os sítios); e se $1/n$ for maior que 1, conclui-se que a adsorção é um processo físico favorável (SAHNOUN et al., 2018; GIMBERT et al., 2008). É válido ressaltar que, quanto mais próximo de zero for $1/n$, mais heterogênea é a superfície (TAN, AHMAD e HAMEED, 2008). Tseng e Wu (2008) abordam esse parâmetro com maior aprofundamento, relacionando o valor do indicador com a característica do processo da seguinte maneira:

- $1/n < 0,01$: pseudo irreversível;
- $0,01 < 1/n < 0,1$: fortemente favorável;
- $0,1 < 1/n < 0,5$: favorável;
- $0,5 < 1/n < 1$: pseudo-linear;
- $1/n = 1$: linear,

A constante de Freundlich (K_F) e o valor de $1/n$ podem ser obtidos, respectivamente, a partir dos coeficientes angular e linear da equação da reta de um gráfico $\log q_e$ versus $\log C_e$.

Segundo Liu e Liu (2008), por ser exponencial, a equação de Freundlich (na forma original) é mais consistente para representar processos adsorptivos cujas faixas de concentração vão de baixas a intermediárias. Kumar, Pandey e Gaur (2010) complementam que o modelo de Freundlich assume que a adsorção aumenta conforme o aumento da concentração. Entretanto, como muitas curvas de equilíbrio indicam o

atingimento da saturação no sólido, comumente, o modelo de Freundlich demonstra ser menos apropriado para descrever processos de adsorção.

3.4.2.3 Isoterma de Dubinin–Radushkevich

O modelo D-R foi desenvolvido com o fim de explicar a influência da porosidade do adsorvente, e diferentemente do modelo de Langmuir, considera a heterogeneidade da superfície do sólido e a variação do potencial de adsorção (HU e ZHANG, 2019). Descreve a adsorção de vapores supercríticos em sólidos microporosos que seguem um mecanismo de preenchimento de poros, expresso linearmente por MUKHERJEE e HALDER, 2018):

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad \text{Equação (10)}$$

Onde q_e e q_m são as capacidades adsorptivas no equilíbrio e máxima (mg.g^{-1}), K_{DR} ($\text{mol}^2.\text{KJ}^{-2}$) é o parâmetro que expressa a energia livre de adsorção por mol de adsorbato e ε é a constante da isoterma de Dubinin-Radushkevich, também chamada de potencial Polanyi, calculada pela Equação. Os valores de q_m e K_{DR} são determinados pelos coeficientes linear e angular da reta referente ao gráfico $\ln q_e$ versus ε^2 .

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Equação (11)}$$

Onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T a temperatura (K) e C_e (mg.L^{-1}) a concentração da solução no equilíbrio.

A isoterma de Dubinin-Radushkevich possibilita determinar se o processo adsorptivo de íons metálicos ocorre via quimissorção ou fisissorção, a partir do cálculo da energia livre média (E), empregando a Equação (12). A adsorção é física quando E é inferior a 8 KJ.mol^{-1} , já a troca iônica acontece para valores de E entre 8 e 16 KJ.mol^{-1} (YEN et al., 2017).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad \text{Equação (12)}$$

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Difração de Raios-X

Um cristal pode ser definido como um sólido cujos átomos constituintes possuem um arranjo periódico tridimensional. Por outro lado, os sólidos que não possuem tal arranjo são chamados de amorfos. As superfícies planas e lisas que delimitam um cristal são chamadas de planos.

A técnica de difração de raios-X é amplamente utilizada na determinação da estrutura de compostos inorgânicos, e baseia-se na relação entre os comprimentos de onda dos raios-x e a distância entre os átomos de um material (PETKOV, 2008).

Bragg assumiu que os átomos que compõem um cristal são organizados regularmente no espaço, considerando-os como planos paralelos separados entre si por uma distância definida. Ele mostrou que os centros de dispersão em um plano atuam como um espelho para os feixes de raios-X incidentes sobre eles, resultando numa interferência construtiva para a direção da reflexão especular (BRITAIN, 2006). Essas condições foram expressas numericamente pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{Equação (13)}$$

Onde n é a ordem de reflexão λ é o comprimento de onda dos raios-x, d é a distância entre os sucessivos planos paralelos dos átomos de um cristal e θ é o ângulo formado entre o plano atômico e o raio incidente ou refletido.

O fenômeno da difração de raios-X resulta então do espalhamento elástico desses raios pelos elétrons dos átomos do analito, sem alteração do comprimento de onda; sendo que a produção do feixe difratado só ocorre quando as condições da Lei de Bragg são satisfeitas. O resultado obtido é chamado de difratograma, sendo que cada composto apresenta um padrão característico (KLUG e ALEXANDER, 1974).

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas de caracterização de materiais mais versáteis disponíveis uma vez que permite a obtenção de imagens em alta resolução e a análise química elementar por meio da espectroscopia de energia dispersiva (PÉREZ-ARANTEGUI e LARREA, 2015).

Na prática, a amostra a ser analisada é submetida à irradiação por um feixe fino de elétrons, resultando na emissão de várias radiações como elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios-X (MALISKA, 2005).

Quando o feixe primário atinge a amostra ionizando os átomos, os elétrons fracamente ligados são emitidos; estes, são chamados de elétrons secundários. Por possuírem baixa energia, escapam em curtas distâncias da superfície do material, fornecendo informações sobre a topografia da amostra (ZHOU et al., 2016).

Os elétrons retroespalhados são aqueles resultantes de colisões que causam mudança na sua direção e velocidade; podendo escapar da superfície se tiverem energia elevada. Quanto maior o número atômico do elemento, mais elétrons são retroespalhados. Essa relação possibilita que os elétrons retroespalhados forneçam não só dados topográficos como informações sobre a composição da amostra (ZHOU et al., 2016).

O elétron primário pode, ao colidir com a amostra, deslocar um elétron situado em uma camada mais interna de um átomo para uma camada mais energética, e a diferença de energia é emitida na forma de fóton de raios-X. Como os níveis energéticos dos átomos são bem definidos e característicos de cada espécie, a energia do fóton de raio-X também é específica, portanto, proporciona informações sobre a composição química da amostra. O detector de energia dispersiva converte a energia dos raios-X em cargas elétricas, que serão o sinal obtido após o processamento desses dados, resultando no espectro da amostra (MALISKA, 2005).

3.4.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Assim como outras técnicas de espectroscopia, a Ressonância magnética nuclear provém da interação de um campo magnético com a matéria. O fato da separação dos níveis de energia ser um resultado da interação do momento magnético de um núcleo atômico com um campo magnético aplicado, dentre outros fatores, diferenciam a RMN da espectroscopia óptica (BATHISTA, 2005).

O fenômeno da ressonância magnética nuclear ocorre somente em núcleos magnéticos, ou seja, que possuam momento angular spin diferentes de zero. Quando um campo magnético é aplicado, interage com o spin nuclear, de modo que este pode assumir até $2I+1$ orientações com níveis energéticos diferentes, de separação $\Delta E = \hbar\gamma B_0$, onde \hbar corresponde ao espaçamento dos níveis, B_0 é o valor do campo magnético e γ é a razão giromagnética do núcleo.

A excitação dos núcleos da amostra pela aplicação de uma sequência de pulsos de radiofrequência, e o retorno dos núcleos ao estado de equilíbrio através de processos de relaxação permite a identificação das separações energéticas. Os dados de tempo são convertidos em frequência pela Transformada de Fourier, sendo que as frequências correspondem às transições entre os níveis energéticos nucleares (SHRIVER e ATKINS, 2008).

O RMN no estado sólido geralmente produz uma resolução inferior ao RMN em solução. Entretanto, a rotação em ângulo mágico (MAS), que consiste em girar a amostra em elevadas velocidades no ângulo mágico ($54,74^\circ$) em relação ao eixo do campo, reduz o efeito de variação da magnetização em núcleos equivalentes (SHRIVER e ATKINS, 2008).

O ^{27}Al possui abundância natural de 100%, com spin igual a $5/2$. A técnica de RMN-MAS permite distinguir a distribuição do ^{27}Al em sítios tetraédricos e octaédricos (TSUCHIDA, 2011). De acordo Fyfe (1982), nos sólidos zeolíticos, o sinal correspondente a presença de alumínio coordenado tetraedricamente é encontrado, geralmente, na faixa entre 51,5 e 65 ppm. Já sinais em torno de 0 ppm são atribuídos a espécies de alumínio de coordenação octaédrica, indicam a existência de alumínio fora da rede (MATSUDA et al., 2019).

3.4.4 Fisissorção de Nitrogênio

Bae, Yazaydi e Snurr (2010) destacam a área superficial como uma das propriedades mais relevantes para a caracterização de materiais porosos como as zeólitas. A adsorção física de nitrogênio é uma das técnicas principais empregadas na determinação da área da superfície de sólidos porosos, uma vez que fornece informações sobre o volume de poros e distribuição de tamanho de poros, além da área superficial (LIU e LIANG, 2015).

Em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido exposto a um gás ou vapor passa a adsorvê-lo, refletindo no aumento da massa do sólido e na diminuição da pressão do gás. Após um determinado tempo, estes parâmetros atingem um estado estacionário, com valores constantes. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A isoterma apresentará a relação entre a quantidade de gás adsorvida em função da pressão parcial do gás, que é expressa pela relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada (TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001).

O método mais comumente empregado para interpretar as isotermas de adsorção de nitrogênio medidas a 77 K é a Teoria de Brunauer–Emmett–Teller (VAN ERP e MARTENS, 2011). A área superficial obtida então pela aplicação de tal teoria é geralmente chamada de área superficial BET.

Desenvolvido na década de 30 e com base na Teoria de Langmuir, o modelo de Brunauer, Emmett e Teller considera a formação de multicamadas do adsorvato (gás) na superfície do adsorvente. Assume que a probabilidade de ocupação de um local independe da ocupação de locais vizinhos e que não há interações laterais entre as moléculas adsorvidas (ou seja, a monocamada localizada ideal). As moléculas na primeira camada atuam como sítios para as moléculas na segunda camada; analogamente, estas servirão de sítios para moléculas na terceira camada e assim sucessivamente para moléculas nas camadas superiores (SING, 2001).

A forma linearizada da equação de BET é expressa a seguir:

$$\frac{p/p_0}{V_{ads}(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m \times C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{V_m \times C_{BET}} \times \frac{p}{p_0} \quad \text{Equação (14)}$$

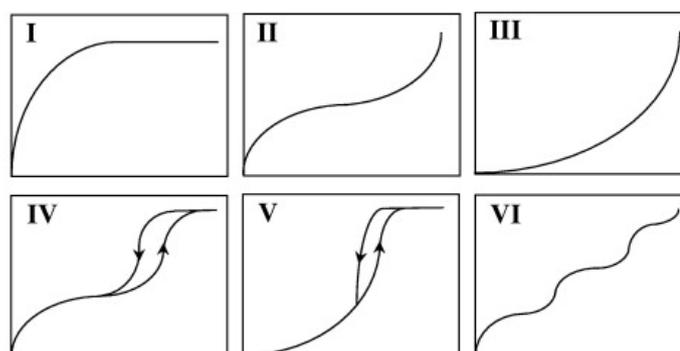
Onde p/p_0 é a pressão relativa em mmHg, V_{ads} é o volume adsorvido, V_m é o volume na monocamada e C_{BET} é a constante BET. A partir da plotagem do gráfico $1/[Q(p/p_0 - 1)]$ versus p/p_0 obtém-se o volume na monocamada e a constante BET a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente. A área superficial BET pode ser calculada pela Eq. (15):

$$S_{BET} = \frac{V_m N \sigma}{V} \quad \text{Equação (15)}$$

Onde V_m é o volume na monocamada, N é o número de Avogadro, σ é a área ocupada por uma molécula (0,162 nm² para o nitrogênio) e V é o volume molar do adsorvato (34,67 cm³.mol⁻¹ para o nitrogênio) (JABŁOŃSKA et al., 2017).

De acordo com a forma que podem apresentar, Brunauer, Deming, Deming e Teller classificaram as isotermas de adsorção em 5 tipos. A classificação IUPAC compreende seis modelos de isoterma, pois acrescenta mais um modelo aos cinco já considerados pela classificação anterior (KHALFAOUI et al., 2003).

Figura 5 – Representação dos seis tipos de isoterma (Quantidade adsorvida versus P/P₀).



Fonte: Retirado e adaptado de CARMODY et al., 2007.

- Tipo I: típica de materiais microporosos, que adsorvem em monocamada.
- Tipo II: característica de adsorventes com macroporos ou não porosos, que interagem fortemente com o adsorvato;
- Tipo III: descrevem materiais macroporosos ou sem poros, com interações fracas com o adsorvato;

- Tipo IV: caracteriza a adsorção com histerese associada a condensação capilar em sólidos mesoporosos;
- Tipo V: descreve a isoterma de adsorção com histerese em materiais com mesoporos;
- Tipo VI: isoterma escalonada, obtida na adsorção de um gás por material não poroso, com superfície praticamente uniforme (CARMODY et al., 2007; TEIXEIRA, COUTINHO e GOMES, 2001).

A histerese refere-se a presença de um desvio entre as curvas de adsorção e dessorção de um material em uma determinada faixa de pressão relativa, como pode ser observado para as isotermas de tipos IV e V (PINSON et al., 2018). De acordo com Zheng et al. (2017), a presença de um ciclo de histerese, sua posição e sua forma estão associados a estrutura porosa do sólido, ao tamanho dos poros e à temperatura. Diferentemente dos sólidos microporosos que apresentam isotermas reversíveis nos quais os processos de preenchimento e esvaziamento molecular ocorrem pelos mesmos mecanismos, as histereses estão presentes nas isotermas e adsorção/dessorção de materiais mesoporosos (GOR et al., 2012; ZHENG, 2017).

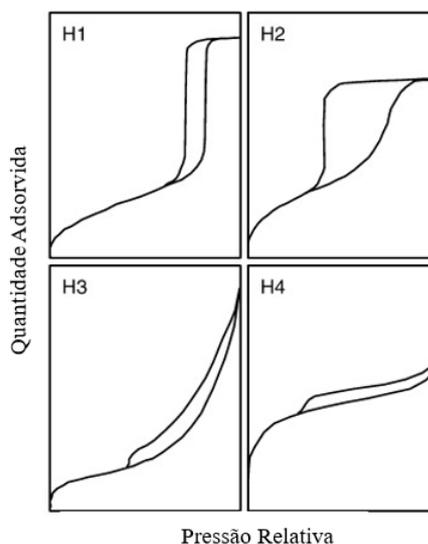
A sorção em sólidos microporosos é majoritariamente decorrente de interações entre as moléculas do fluido e as paredes dos poros. O preenchimento do microporos corresponde a um processo contínuo, sem transição de fases: os microporos mais estreitos geralmente são preenchidos em pressões relativas mais baixas ($<0,01$), enquanto o dos mais largos acontece a uma faixa superior e mais ampla ($0,01 < p/p_0 < 0,2$). Por outro lado, a sorção em materiais mesoporosos depende tanto das interações entre gás e sólido como das interações existentes entre as moléculas do fluido, conduzindo à formação de multicamadas e condensação capilar do poro (THOMMES, 2010).

O preenchimento via condensação de poros está associado a uma fase de transição gás-líquido. Os mesoporos são preenchidos pela condensação do gás para a fase líquida a uma pressão inferior à pressão de saturação (p_0) do fluido, esse volume de transição gás-líquido é deslocado através das interações fluido-parede (CYCHOSZ, et al., 2017). *O loop* de histerese presentes nas isotermas dos tipos IV e V decorrem, então, do preenchimento, que alarga o poro a uma largura superior à crítica, e esvaziamento

dos mesoporos pelos processos de condensação capilar e evaporação, respectivamente (THOMMES et al., 2015).

Segundo Nguyen et al. (2013), dependendo do tamanho do poro, a evaporação do adsorvato ocorre por meio da cavitação ou pelo bloqueio de poros. A cavitação é o fenômeno no qual a evaporação o fluido presente em uma cavidade acontece ao ser expandido além do seu limite de estabilidade mecânica, formando bolhas. Já o bloqueio de poros ocorre quando o menisco do fluido se desloca da abertura do poro para uma posição mais interna, o que diminui a capacidade adsorptiva do material. Estes mecanismos retardam o processo de evaporação, e estão associados a ocorrência de histerese, assim como a condensação retardada decorrente da formação de filmes de adsorção metaestáveis e a iniciação da condensação capilar nos poros menores (CIMINO et al., 2013; RASMUSSEN et al., 2010).

A IUPAC classifica as histereses em H1, H2, H3 e H4, de acordo com a forma do seu loop, conforme apresentado na Figura 6. O tipo H-1 é associado a sólidos porosos constituídos por poros cilíndricos ou por aglomerados de esferas uniformes. Geralmente, os materiais que apresentam histerese H2 possuem uma distribuição de tamanho e formas de poros mais ampla, com menor ordenação. Os sólidos de isoterma tipo H3 não apresentam limite de adsorção em altos valores de p/p_0 , acredita-se que são formados por agregados de partículas semelhantes a placas, originando poros na forma de fendas. Vincula-se a histerese H4 a materiais que apresentam mesoporos e microporos em sua estrutura (SANGWICHIAN, C.; ARANOVICH, G. L.; DONOHUE, M. D.; 2002)

Figura 6 – Classificação IUPAC dos *loops* de histerese

Fonte: Retirado e adaptado de HORIKAWA e NICHOLSON, 2011.

Informações referentes ao volume e à distribuição dos poros de um material podem ser obtidas empregando o método *t-plot*. Tal técnica possibilita a determinação do volume microporoso e área superficial externa do analito com base na comparação com isotermas de adsorção de um material de referência não poroso (LÉPINAY et al., 2015). A equação de Harkins & Jura (Equação 16) é utilizada para determinar a espessura da camada (t em Å) de nitrogênio adsorvida na superfície de uma sílica não porosa em uma dada pressão relativa (p/p_0). O volume de microporos bem como a área superficial externa do sólido são a partir dos coeficientes angular e linear da reta do gráfico quantidade adsorvida *versus* pressão relativa (SCHERDEL, REICHENAUER e WIENER, 2010).

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log p/p_0}} \quad \text{Equação (16)}$$

3.4.5 Espectroscopia de Absorção Atômica

Os métodos espectroscópicos de análise fundamentam-se na quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas espécies atômicas de interesse, quando excitadas energeticamente.

A absorção pode ser definida como o processo pelo qual a intensidade da luz que atinge uma amostra é diminuída pois os elétrons presentes podem absorver essa energia e sofrer uma transição do estado fundamental para um estado excitado (MÄNTELE e DENIZ, 2017). Radiação nas regiões do espectro visível e ultravioleta são capazes de promover os elétrons a esses níveis mais energéticos (HARRIS, 2006)

A espectroscopia baseia-se na Lei de Beer, que estabelece uma relação entre a concentração de uma amostra e sua absorbância (TOLBIN, PUSHKAREV e TOMILOVA, 2018) através da Equação (17):

$$A = abc \quad \text{Equação (17)}$$

Onde A é a absorbância, a é uma constante denominada absortividade, b é o caminho óptico do meio absorvente e c é a concentração da espécie.

Genericamente, na técnica de absorção atômica, a amostra é decomposta em um gás contendo seus átomos constituintes no estado fundamental por uma fonte de calor, como plasma ou chama. Estes átomos passarão para um estado excitado ao absorverem radiação. Através da medição da quantidade de luz absorvida determina-se quantitativamente os elementos presentes (SKOOG, 2005).

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DA ZEÓLITA X

Várias rotas sintéticas podem ser encontradas na literatura. Entretanto, a síntese da zeólita X realizada neste trabalho foi baseada em uma adaptação do procedimento de Scheibler et al. (2014) e realizada no Laboratório de Materiais e Eletroquímica do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense em Volta Redonda.

Os reagentes empregados foram: água destilada, hidróxido de sódio (NaOH), aluminato de sódio (NaAlO_2) e silicato de sódio (Na_2SiO_3). A mistura reacional foi obtida a partir dos preparos e posterior mistura de dois géis de síntese (A e B).

O gel A foi preparado dissolvendo-se 3 g de NaOH e 1,48 g de aluminato de sódio em 14 mL de água destilada. Após a dissolução, adicionou-se 12,25 g de silicato de sódio e 10 mL de água destilada. Submeteu-se a mistura a um período de envelhecimento de 24h, sob agitação magnética constante.

O gel B foi obtido pela dissolução 0,13 g de NaOH e 9,39 g de aluminato de sódio em 95 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se 64 mL de água destilada e 76,6 g de silicato de sódio. Este gel ficou sob agitação mecânica durante 20 minutos.

Posteriormente, 12,25 g do gel A foi adicionado, lentamente, ao gel B. A mistura resultante passou por um período de envelhecimento de 24h a 25°C, mantendo-se a agitação mecânica do sistema.

Posteriormente, o material foi transferido para vasos de teflon para ser submetido ao tratamento hidrotérmico em autoclaves de aço inoxidável, permanecendo na estufa a 100° C por 5h.

Após a lavagem com água destilada, o sólido foi filtrado a vácuo e seguiu para secagem em estufa a 80°C durante 6h. Finalmente, uma amostra do sólido foi coletada e submetida às técnicas de caracterização.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

As amostras da zeólita X foram submetidas a diferentes técnicas de caracterização para obter uma compreensão estrutural e composicional do sólido. As medidas de fissorção de nitrogênio foram realizadas no Laboratório de Catálise da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, as demais análises foram feitas no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Espírito Santo.

A aplicação da técnica de Difração de Raios-X forneceu informações sobre a cristalinidade e formação da fase faujasita. A amostra macerada foi analisada a temperatura ambiente pelo equipamento SHIMADZU, modelo XRD-6000, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com o ângulo de difração (2θ) variado de 10 a 40° em intervalos de 0,02°, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

A morfologia do sólido foi observada empregando-se Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As imagens foram obtidas pelo microscópio eletrônico da Shimadzu SS-550, com tensão de aceleração 15 kV sob alto vácuo.

Acoplado ao MEV, o módulo Shimadzu SEDX-500 forneceu espectros da Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), permitindo a análise da composição elementar da zeólita sintetizada. Para tal, as amostras foram inicialmente depositadas sobre um porta-amostra contendo fita de carbono para dar adesão, e posteriormente foram submetidas a metalização com ouro durante uma hora, para, enfim, serem analisadas.

A área superficial da zeólita X bem como sua porosidade foram determinadas através de medidas de Fissorção de Nitrogênio realizadas a 77K empregando o analisador de área superficial BET da Micrometrics modelo ASAP 2020.

A partir da Ressonância Magnética Nuclear de Alumínio (^{27}Al RMN-MAS) no estado sólido foi possível investigar o ambiente local dos átomos de alumínio. As análises foram feitas a temperatura ambiente com o espectrômetro Varian/Agilent V NMR 400 MHz e campo magnético de 9.4 T (frequência de 104.16 MHz). Os experimentos de excitação de pulso foram realizados com pulso de $\pi/6$ e 1,6 μs de duração, e atraso de reciclo de 1,0 s. O espectro foi obtido por Transformada de Fourier de decaimento de indução livre (FID), após acumulação de 200 transientes. Os desvios de frequência foram medidos em relação ao único pico de ressonância observado em 3 ppm assumindo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ como referência. Experimentos de SPE foram conduzidos com rotação de ângulo mágico (MAS) na frequência de 14 KHz.

4.3 TESTES DE ADSORÇÃO

Todos os testes de adsorção foram realizados no Laboratório de Solos e Água da Escola de Engenharia Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense.

Os testes iniciais foram conduzidos individualmente, para cada metal. Primeiramente, preparou-se soluções dos sais de nitrato de cobre (Cu), cádmio (Cd) e zinco (Zn), cujas concentrações serão relatadas mais adiante. Mediu-se o pH de cada solução preparada. Foram retiradas alíquotas de 500 μ L (duplicata ou triplicata) de cada solução.

Em um béquer de 250 mL, adicionou-se 120 mL da solução do metal. Em seguida, empregou-se 50 mg da zeólita ao béquer (exceto para o teste de dosagem de adsorvente), o sistema foi então submetido à agitação magnética, sob temperatura ambiente e por um tempo determinado. A agitação foi cessada e retirou-se novamente alíquotas de 500 μ L da solução. Após os testes, separou-se a zeólita da solução por meio de filtração. Os papéis filtro utilizados foram deixados na estufa a 100°C até sua secagem, e posteriormente, os sólidos foram retirados e reservados.

Todas as alíquotas retiradas foram diluídas e submetidas à análise por espectroscopia de absorção atômica para a determinação das concentrações dos íons metálicos antes e após os testes. Tais análises foram realizadas no Laboratório de Análise Química da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda da Universidade Federal Fluminense. Utilizou-se o espectrômetro de absorção atômica SpectrAA 55B da Varian. Como o equipamento possui faixas de trabalho específicas para a análise de cada metal, as amostras foram devidamente diluídas de modo que as concentrações finais (pós-diluição) estivessem dentro dessas faixas, apresentadas na Tabela 3.

Metal	Faixa Linear de trabalho (mg.L^{-1})
Zinco	0,01 – 2
Cobre	0,03 – 1
Cádmio	0,02 – 3

A eficiência do processo de adsorção foi calculada a partir da Equação (14).

$$\text{Eficiência de Adsorção (\%)} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \text{Equação (14)}$$

Onde C_0 e C_f correspondem, respectivamente, às concentrações inicial e final (mg.L^{-1}) dos íons do metal analisado em solução.

As capacidades de adsorção no equilíbrio e no instante t podem ser obtidas, respectivamente, a partir das Equações (15) e (16):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad \text{Equação (15)}$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad \text{Equação (16)}$$

Onde C_0 , C_e e C_t são, respectivamente as concentrações (mg.L^{-1}) das soluções inicial, no equilíbrio e no instante t , m é a massa da zeólita (g) e V é o volume da solução (L).

4.3.1 Teste de pH inicial da solução

Como já citado, o pH influencia diretamente sobre as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato e, por isso, seu controle é de extrema importância.

A fim de determinar qual o pH que possibilita a maior eficiência do processo adsorptivo, foram realizados testes individuais, em temperatura ambiente, para pH iniciais de 3, 4, 5 e 6 (em alguns casos) a partir de soluções de aproximadamente 40 ppm dos íons metálicos.

Para cada solução, o pH foi ajustado até atingir o valor desejado com adição de ácido nítrico (HNO_3) ou Hidróxido de Sódio (NaOH). Após a adição de 50 mg de zeólita, a solução permaneceu em agitação por 1 hora. As alíquotas foram retiradas em triplicata.

As análises de concentração dos metais antes e depois do processo de adsorção foram realizadas por espectrometria de absorção atômica.

Os diagramas de especiação química dos metais em função do pH foram construídos a partir do software HYDRA/MEDUSA.

4.3.2 Teste de Concentração Inicial

Avaliou-se a influência da concentração inicial da solução dos metais no processo de adsorção, variando-se a mesma na faixa de 20 a 170 mg.L⁻¹.

Os experimentos foram realizados individualmente, à temperatura ambiente, utilizando 50 mg da zeólita X, o melhor resultado de pH obtido anteriormente e mantendo-se o tempo de contato de 1 hora. Após este tempo, retirou-se, novamente, alíquotas em triplicata das soluções.

As amostras das soluções foram analisadas empregando-se um espectrômetro de absorção atômica, a fim de se determinar as concentrações dos metais antes e depois do teste de adsorção.

4.3.3 Teste de Tempo de Contato

A influência do tempo de contato entre as espécies adsorvidas e o adsorvente para a determinação da eficiência do processo foi avaliada variando-se o tempo de agitação da solução de 5 a 120 minutos.

Os testes foram realizados individualmente, em temperatura ambiente, a partir de soluções de aproximadamente 40 mg.L⁻¹ dos metais, mantendo-se o pH natural. Foram retiradas alíquotas, em duplicata, de 500 µL dessas soluções para que o volume retirado após os 120 minutos não excedesse mais do que 5% do volume total da solução. Após o início da agitação do sistema contendo 120 mL de solução e 50 mg da zeólita, retirou-se novamente alíquotas em duplicata, após 5, 10, 20, 30, 40, 60 e 120 minutos.

As alíquotas retiradas foram analisadas pelo equipamento de absorção atômica, que determinou as concentrações dos metais nas soluções inicialmente preparadas e nas amostras retiradas após cada tempo determinado.

4.3.4 Teste de Dosagem de Adsorvente

O efeito da dosagem de adsorvente no processo de adsorção foi avaliado variando-se a quantidade da zeólita X entre 0,025 g e 0,1 g.

Para cada solução de aproximadamente 40 mg.L^{-1} dos íons metálicos, foram realizados testes empregando-se 0,025, 0,05, 0,75 e 0,1 g de zeólita. Foram retiradas alíquotas em triplicata das soluções. Para cada teste, a dosagem selecionada do sólido foi adicionada aos 120 mL da solução. O sistema foi mantido em agitação por 1 hora, à temperatura constante. Após este tempo, retirou-se novamente, em triplicata, alíquotas das soluções.

As amostras retiradas antes e depois do tempo de contato utilizado, foram submetidas a análise por espectroscopia de absorção atômica, para a determinação das concentrações dos metais em solução.

4.3.5 Sistema Multimetálico

O experimento de adsorção multimetálica foi realizado a fim de avaliar a performance da zeólita pelos íons metálicos Zinco (II), Cobre (II) e Cádmio (II) em uma solução contendo mais de um metal.

A adsorção multimetálica seguiu o mesmo procedimento dos testes monometálicos. Foram adicionados a um béquer o volume total de 120 mL de uma solução com concentração aproximada de 40 mg.L^{-1} de cada cátion metálico, preparada a partir de seus sais de Nitrato, e 0,05g da zeólita. O sistema foi mantido em agitação magnética a temperatura ambiente durante 1 hora.

Foram retiradas alíquotas de 500 μL , em triplicata, da solução contendo os cátions metálicos e do sobrenadante do sistema pós agitação. As concentrações dos metais foram determinadas via espectroscopia de absorção atômica.

4.4 REGENERAÇÃO DA ZEÓLITA

Foram realizados ciclos de adsorção/dessorção com o propósito de averiguar a capacidade de regeneração da zeólita para reutilização em outros testes adsortivos.

Após serem utilizadas, as zeólitas foram regeneradas empregando solução de Nitrato de Sódio 2 mol.L^{-1} . Para cada ciclo de regeneração, 0,05g de sólido foram utilizados em 120 mL da solução. O sistema foi mantido sob agitação magnética constante por 48 horas, a 25°C . O sólido foi separado da solução utilizando papel filtro, que foi levado à estufa a 80°C para secagem; posteriormente, o sólido foi retirado do papel.

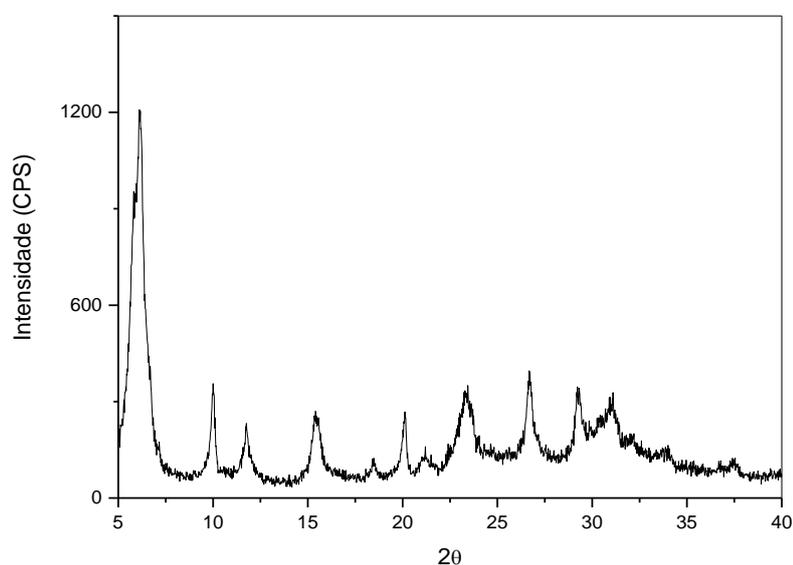
Após a regeneração, o sólido foi submetido a novos testes de adsorção. O procedimento foi realizado empregando as condições experimentais ótimas obtidas em seus estudos preliminares sempre com agitação magnética por 1 hora. Após a retirada das alíquotas do sobrenadante, a solução foi filtrada e o sólido retido foi submetido novamente ao procedimento de regeneração com NaNO_3 .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA FAUJASITA (ZEÓLITA NaX)

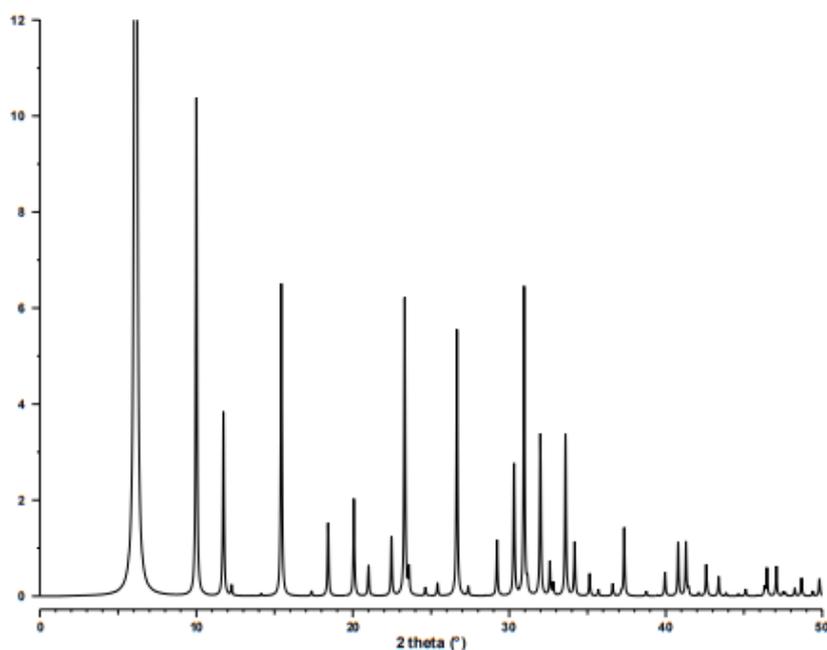
O difratograma de Raios-X do material sintetizado é exibido pela Figura 7 e a Figura 8 apresenta o difratograma da zeólita X segundo a *International Zeolite Association* (IZA). Pode-se observar que o sólido sintetizado possui picos característicos da zeólita X, indicando que a síntese realizada para este trabalho foi bem-sucedida. Embora a formação da fase zeolítica seja comprovada através do difratograma, a presença de um halo com θ em torno de 20 a 35 indica a possibilidade de algum material amorfo. Esse halo também foi observado por outros autores como Zhang et al. (2013) e Ansari et al. (2014), e foi atribuído a presença de nanopartículas. Além disso, verifica-se que o difratograma da zeólita NaX apresenta sinais de baixa intensidade e alargados o que sugere a presença de cristais relativamente pequenos.

Figura 7 – Difratograma de Raios-X da zeólita NaX sintetizada.



Fonte: Autoria própria.

Figura 8 – Difratograma padrão da zeólita NaX.



Fonte: TREACY e HIGGINS, 2001

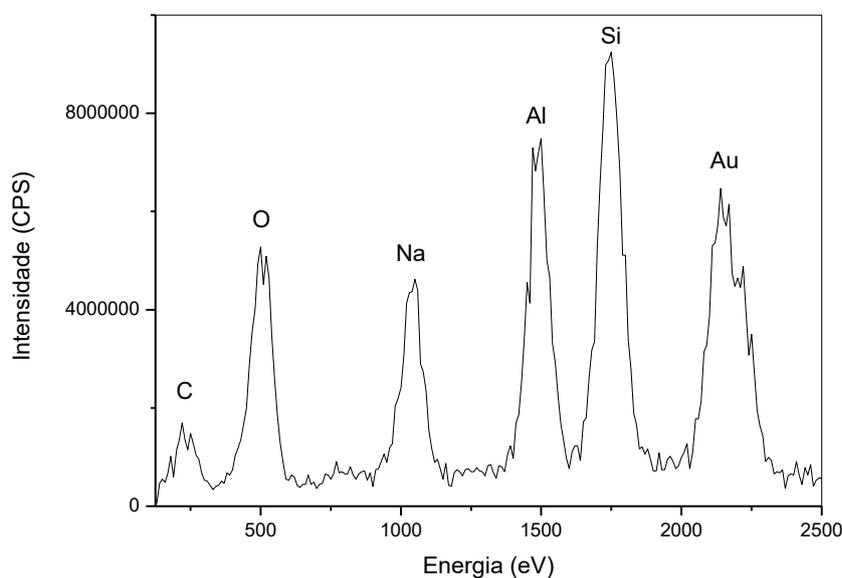
Em um estudo Zhang et al. (2013) sintetizaram a zeólita NaX, e avaliaram, entre outros fatores, a influência do tempo de cristalização das partículas do sólido. Os autores compararam difratogramas de amostras com durações de tratamento hidrotérmico variado em intervalo de tempo entre 3 a 34 horas. Grandes diferenças referentes a intensidade e definição dos picos foram observadas nas amostras coletadas entre 3 e 15h. O difratograma referente a 3h não apresentava nenhum sinal característico da faujasita; estas foram se tornando mais visíveis em amostras com maior tempo de tratamento devido a progressiva transformação da fase amorfa em fase cristalina. A amostra de 15 horas apresentou cristalinidade satisfatória e este tempo foi determinado como ideal, uma vez que tratamentos mais prolongados não apresentaram diferenças nas intensidades e definições dos picos.

No presente trabalho, quando se testou o tempo de cristalização de 3h os sinais eram de menor intensidade e muito alargados, com um halo amorfo mais intenso (não mostrado). Aumentando-se o tempo de tratamento hidrotérmico para 5h verificou-se que o material se tornou mais cristalino, enquanto que elevando-se o tempo de cristalização para 7 horas não foi detectada melhora significativa na cristalinidade do

sólido (não mostrado), sugerindo que a cristalização está quase completa após 5h. Por isso, esse tempo foi escolhido para os estudos.

A composição semiquantitativa da zeólita NaX foi obtida através de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), cujo espectro é representado pela Figura 9 e também por Fluorescência de raios-X. A Tabela 4 apresenta a composição percentual da amostra obtida por EDS, a partir da qual pôde-se estimar a razão molar Si/Al da zeólita, que resultou em 1,48. Esse valor é muito próximo ao verificado por fluorescência de raios-X que foi de 1,68. Conforme abordado no item 3.2.3 p. 29, a razão molar obtida por diferentes técnicas está em concordância ao esperado para a zeólita Na-X, que deve estar na faixa de 1-1,5. Como esperado, devido a composição química dos reagentes empregados na síntese hidrotérmica, o sólido contém íons sódio em sua estrutura. De acordo Mekatel et al. (2012), esses cátions não estão rigidamente presos à estrutura da zeólita hidratada, o que possibilita sua troca com outros cátions presentes em uma solução aquosa.

Figura 9 – Espectro de EDS da zeólita sintetizada.



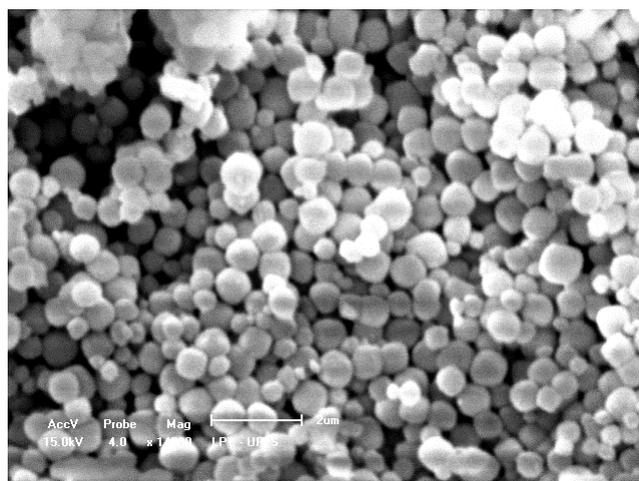
Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 - Composição percentual em massa da zeólita sintetizada.

Elemento	Intensidade	Massa (%)
C	1,221	16,793
O	4,764	40,996
Na	4,036	9,526
Al	6,746	13,670
Si	8,583	19,015

A morfologia das partículas da estrutura faujasita é mostrada na Figura 10. A micrografia eletrônica de varredura mostra que alguns cristais da zeólita sintetizada possuem formato cúbico, e outras, octaédrico. No que diz respeito ao formato das partículas, os resultados obtidos não divergem dos encontrados na literatura. Nibou, Amokrane e Lebaili (2010), sintetizaram hidrotermicamente a zeólita NaX, e os autores descreveram as partículas do sólido como cúbicas. Escória de lítio foi utilizada por Chen et al. (2012) para sintetizar a zeólita NaX, e segundo os autores, os cristais do sólido apresentaram morfologia octaédrica. Para Purnomo, Salim e Hinode (2012) e Volli e Purkait (2015), as partículas das zeólita X possuem formato octaédrico, atribuído à presença das unidades sodalita, que constituem a estrutura da faujasita. Além disso, pode-se observar que o tamanho médio de cristais verificados por MEV está na ordem de 650 nm, o que é consistente com perfis de cristais pequenos (nanopartículas) para a zeólita NaX e também observado por Zhang et al. (2013).

Figura 10 – Micrografia eletrônica de varredura da faujasita X sintetizada.

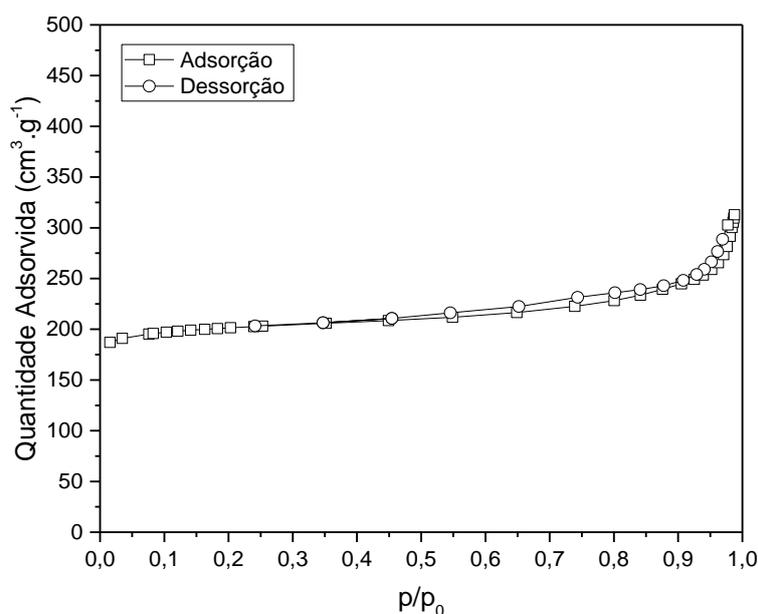


Fonte: Autoria própria.

Estudos de fisissorção de nitrogênio realizados a $-195,82^{\circ}\text{C}$ forneceram informações sobre as propriedades texturais da zeólita preparada, apresentadas na Tabela 5. A área superficial do sólido foi determinada a partir da aplicação da teoria BET, cuja isoterma construída é apresentada na Figura 11. Com base nos seis modelos possíveis de isotermas estabelecidos pela IUPAC, a isoterma obtida corresponde ao tipo I, que é próprio de materiais microporosos, com presença de histerese ocasionada pela condensação capilar. A forma da histerese existente é mais condizente com o tipo H4 da classificação IUPAC, que sugere o enchimento de meso e macroporos em forma de fendas gerados pelo empacotamento dos cristais da zeólita (Zhang et al. 2013).

A área superficial externa (S_{ext}) e o volume de microporos (V_{micro}) da zeólita foram estabelecidos empregando-se o método *t-plot* (não mostrado). A área de microporos do sólido corresponde ao valor da subtração da área BET pela área externa. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 5, juntamente com a área superficial BET que foi de $668 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Esse elevado valor de área superficial é consistente com estruturas NaX manométricas, conforme já abordado por DRX e MEV (Zhang et al. 2013; Ansari et al. 2014).

Figura 11 – Isotherma BET da zeólita X.



Fonte: Autoria própria.

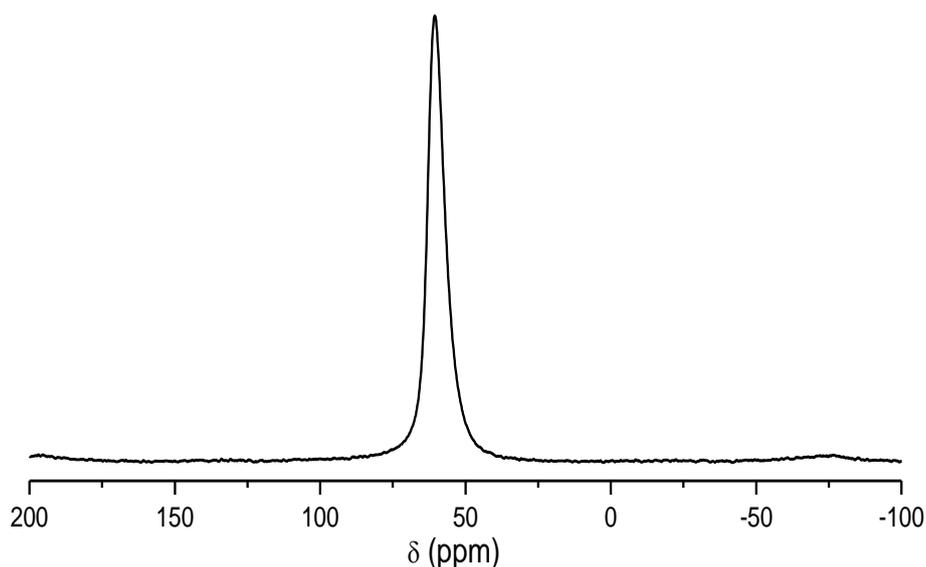
Tabela 5- Propriedades texturais da zeólita NaX.

S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	S_{EXT} $m^2 \cdot g^{-1}$	S_{MICRO} $m^2 \cdot g^{-1}$	V_{MICRO} $cm^3 \cdot g^{-1}$
668	90	578	0,26

Os tipos de isoterma e histerese obtidos estão de acordo com outros estudos, da mesma temática, levantados da literatura. Ademais, a zeólita X sintetizada apresentou ótimas propriedades texturais, condizentes com o esperado para um sólido microporoso, principalmente se comparadas aos resultados de outros trabalhos. Kunecki et al. (2017) sintetizaram a zeólita X e a isoterma levantada correspondeu também ao tipo I com uma histerese associada a condensação capilar nos mesoporos. A amostra apresentou uma área superficial BET de $256 m^2 \cdot g^{-1}$ e $230 m^2 \cdot g^{-1}$ de área de microporos e um volume de microporos de $0,082 cm^3 \cdot g^{-1}$. Su et al. (2007) sintetizaram uma zeólita X ligada a grupamentos orgânicos e compararam seus parâmetros texturais com os de uma zeólita X convencional. As áreas BET foram $387 m^2 \cdot g^{-1}$, $534 m^2 \cdot g^{-1}$, e volume de microporos $0,17 cm^3 \cdot g^{-1}$ e $0,25 cm^3 \cdot g^{-1}$ para as zeólitas funcionalizada e convencional, respectivamente. Em seu trabalho, Lataief et al. (2015) sintetizaram uma faujasita com S_{BET} de $360 m^2 \cdot g^{-1}$ e $0,088 cm^3 \cdot g^{-1}$ de V_{micro} . Na isoterma do sólido os autores observaram um loop de histerese na região 0,40 – 0,8 de pressão relativa e uma segunda fisissorção entre 0,85 e 1, justificados pelo preenchimento mesoporos e dos macroporos oriundos da agregação de partículas, respectivamente.

Com o intuito de avaliar o ambiente local dos átomos de Al realizou-se a caracterização estrutural por ^{27}Al MAS RMN, cujo espectro é apresentado na Figura 12. O único sinal intenso e centrado em aproximadamente 60 ppm indica a presença de alumínio em coordenação tetraédrica, responsáveis pela geração dos sítios de troca iônica na remoção de metais pesados. Isso sugere que a zeólita NaX sintetizada consiste de uma nanoestrutura altamente organizada em relação aos seus átomos de Al, uma vez que o sinal correspondente às espécies fora da rede em 0 ppm não foi detectado.

Baur et al. (2016) também sintetizaram a zeólita Na-X, e aplicaram a técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al . O espectro apresentou somente um sinal em 64 ppm, atribuído a presença de alumínio coordenado tetraedricamente. Segundo os autores, nenhum outro sinal foi encontrado devido à ausência de alumínio em outros sítios de coordenação.

Figura 12 - Espectro de ^{27}Al MAS RMN da amostra NaX

Fonte: A autoria própria.

Portanto, os resultados das caracterizações estruturais, morfológicas e texturais da zeólita Na-X, mostram que esse sólido foi satisfatoriamente produzido.

5.2 TESTES DE ADSORÇÃO

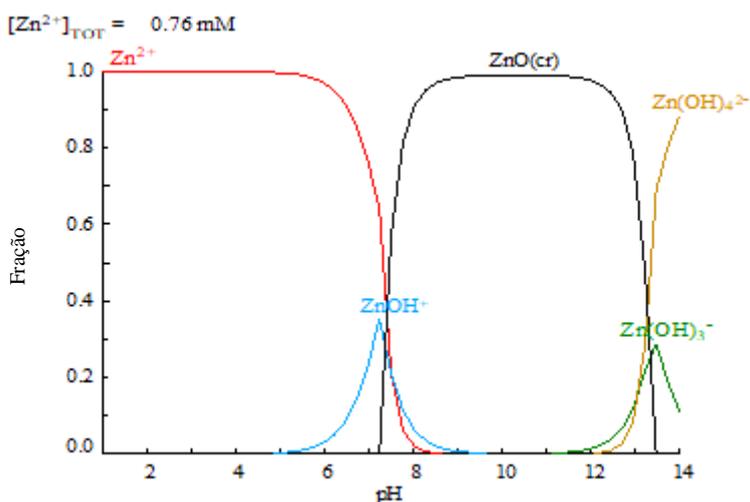
5.2.1.1 Teste de pH

O pH da solução é um dos fatores que mais influenciam a eficiência de adsorção, uma vez que a variação deste parâmetro pode afetar a carga superficial do adsorvente e ocasionar a precipitação e/ou complexação dos contaminantes (WANG et al., 2015). Portanto, como já citado, faz-se necessário o conhecimento das espécies químicas presentes de acordo com o pH da solução.

O diagrama de especiação do zinco (50 mg.L^{-1}) em solução aquosa é apresentado na Figura 13. Em $\text{pH} < 5$ somente espécies Zn^{2+} estão presentes em solução. A partir do pH 5 a concentração de Zn^{2+} diminui e começam a surgir espécies ZnOH^+ . A formação de precipitados inicia-se em pH aproximadamente 7 e estes são substituídos

por complexos aniônicos aumentando-se ainda mais o pH. Dessa forma, não serão executados experimentos acima de 7.

Figura 13 - Diagrama de especiação de zinco em solução aquosa em $T=25^\circ$.

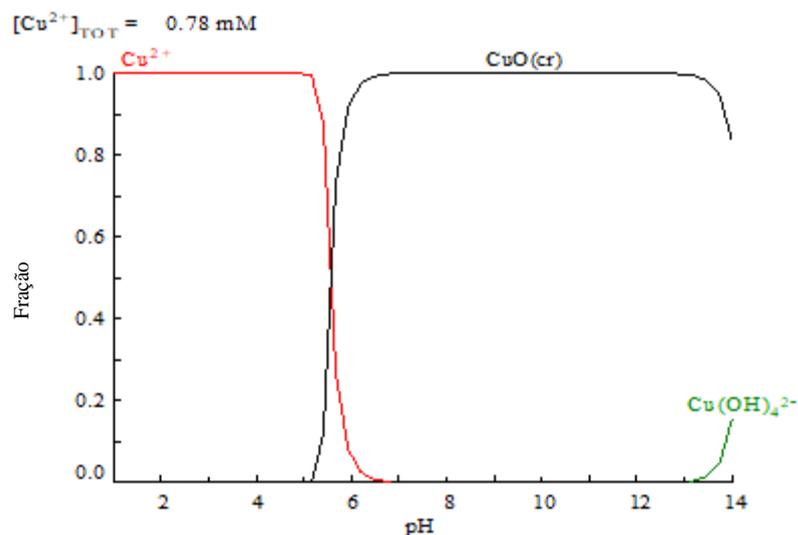


Fonte: Autoria própria.

A especiação de cobre a 50 mg.L^{-1} em função do pH é apresentada na Figura 14. Em $\text{pH} < 5$ estão presentes majoritariamente, espécies Cu^{2+} . Entretanto, estes íons são substituídos por precipitados de cobre, que se tornam as espécies predominantes em solução de pH aproximadamente 6,5. Novamente, os experimentos de adsorção serão limitados até o valor de 5,2, que é o pH natural da solução.

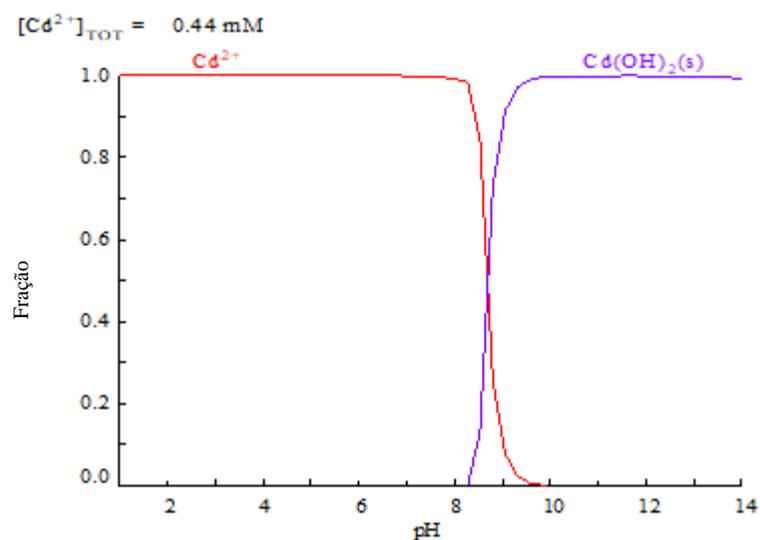
O diagrama de especiação do cádmio em solução aquosa apresentado na Figura 15 foi construído considerando 50 mg.L^{-1} do metal. Até pH 8 os íons Cd^{2+} são as espécies predominantes. Todavia precipitados de Cd(OH)_2 começam a ser formados em meio mais básico, tornando-se a única espécie presente a partir de pH 10.

Figura 14 - Diagrama de especiação de cobre em solução aquosa em T=25°.



Fonte: Autoria própria.

Figura 15 - Diagrama de especiação de cádmio em solução aquosa em T=25°.



Fonte: Autoria própria.

O efeito do pH na adsorção de íons zinco, cobre e cádmio foi analisado separadamente para tais metais. A Tabela 6 apresenta os valores das concentrações iniciais de cada solução, as concentrações finais obtidas após os testes em cada pH indicado, bem como a eficiência alcançada, juntamente com os respectivos desvios padrão. Deve-se ressaltar que esses valores correspondem à média das alíquotas

retiradas em triplicata. A partir dos dados tabelados, construiu-se o gráfico da eficiência de adsorção dos íons em questão em função do pH, exposto na Figura 16.

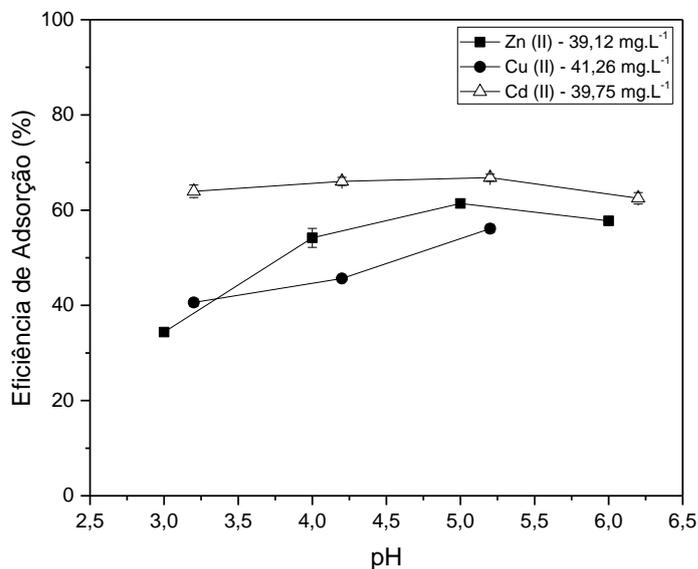
Tabela 6 - Eficiência de Adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} sobre a zeólita NaX em função da variação do pH inicial da solução dos respectivos metais.

Cátion metálico	pH da solução	Concentração Inicial Média ($mg.L^{-1}$) $\pm se$	Concentração Final Média ($mg.L^{-1}$) $\pm se$	Eficiência de Adsorção (%) $\pm se$
Zn^{2+}	3	$39,12 \pm 0,09$	$25,76 \pm 0,09$	$34,37 \pm 0,21$
	4		$17,93 \pm 0,63$	$54,18 \pm 1,99$
	5		$15,76 \pm 0,27$	$61,89 \pm 0,88$
	6		$16,34 \pm 0,27$	$57,76 \pm 0,88$
Cu^{2+}	3,2	$41,26 \pm 0,44$	$22,98 \pm 0,26$	$40,61 \pm 0,81$
	4,2		$19,17 \pm 0,14$	$45,64 \pm 0,23$
	5,2		$7,91 \pm 0,32$	$56,11 \pm 0,45$
Cd^{2+}	3,2	$39,75 \pm 0,57$	$15,94 \pm 0,42$	$63,95 \pm 1,32$
	4,2		$13,50 \pm 0,34$	$66,03 \pm 0,85$
	5,2		$12,60 \pm 0,27$	$66,82 \pm 0,72$
	6,2		$14,90 \pm 0,48$	$62,50 \pm 1,2$
	5,2		$7,91 \pm 0,32$	$56,11 \pm 0,45$

se = desvio padrão.

No processo adsorptivo de íons zinco (II), verificou-se que o aumento inicial do pH de 3 a 5, resultou no aumento da eficiência de remoção de íons Zn^{2+} (de 34 a 62%). Isso pode ter acontecido devido a menor disponibilidade de íons H_3O^+ com o aumento do pH do meio. Dessa forma, os íons zinco estão mais disponíveis para serem adsorvidos nos sítios ativos da zeólita, resultando em maior eficiência nessas condições de pH. O posterior aumento até pH= 6, onde a concentração das espécies de Zn^{2+} diminui enquanto que os cátions $ZnOH^+$ surgem, acarretou na ligeira diminuição da eficiência do processo, que correspondeu a 56%. Provavelmente, essa nova espécie formada pode ter contribuído para a menor adsorção encontrada nesse valor de pH. Nibou et al. (2010) estudaram a adsorção de Zn^{2+} nas zeólitas NaX e NaY por eles sintetizadas. Avaliando-se o efeito do pH os resultados mostraram também aumentos na eficiência de adsorção de ambos os sólidos na faixa de pH 1-6. A adsorção de íons zinco também foi investigada por Rashid et al. (2016), porém os autores utilizaram como material adsorvente um compósito formado por biomassa fúngica e bentonita. O estudo do pH revelou uma eficiência crescente da adsorção na faixa de pH 2 a 5, seguida pela diminuição da adsorção ao aumentar o pH até 8.

Figura 16 – Efeito do pH da solução na adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} .



Fonte: Autoria própria

O teste de adsorção de cobre (II) indicou um aumento na eficiência de remoção dos íons mediante o aumento do pH na faixa trabalhada, de modo que a maior eficiência (56%) foi verificada no teste realizado em pH natural da solução (5,2). Conforme o pH aumenta a concentração de íons H_3O^+ diminui, favorecendo a adsorção do cátion metálico. BAO et al. (2013) averiguaram o efeito do pH na adsorção de íons Cu^{2+} utilizando uma zeólita NaA. A eficiência aumentou na faixa de pH entre 2 e 6, com variação mais significativa ao diminuir a acidez de 2 a 3.

Tratando-se do efeito do pH da solução na eficiência do processo adsorptivo de íons cádmio (II) observou-se que o aumento do pH na faixa de 3,2 a 6,2 não causou variações bruscas na eficiência de adsorção, uma vez que nesta faixa estão presentes somente espécies Cd^{2+} . O aumento inicial do pH fez com que a adsorção aumentasse de 63,96% para 66,04%, indicando que a competição entre os íons H_3O^+ e os cátions metálicos não foi tão significativa. Em pH 5,2 a eficiência obtida foi muito semelhante, com 66,83% de remoção. No teste realizado em meio mais alcalino (pH= 6,2), 62,5% dos íons Cd^{2+} foram adsorvidos. Entretanto, esse valor está muito próximo aos demais, o que podemos considerar essa diminuição pouco significativa. No geral, verifica-se que

o pH pouco interfere na adsorção de íons Cd^{2+} na faixa apresentada e o pH escolhido para estudos sequentes será o pH natural que é de 5,2.

Uma curva de adsorção semelhante foi obtida por Teutli-Sequeira, Solache-Ríos e Olguín (2009), que empregaram uma zeólita natural composta majoritariamente por clinoptilolita e quartzo. A quantidade adsorvida de íons cádmio em valores de pH entre 4 e 6 foi muito similar, indicando que nesta faixa o cádmio em solução estava disposto majoritariamente na espécie Cd^{2+} , que é favoravelmente adsorvida no sólido pela ação das forças coulombicas.

Embora os diagramas de especiação sejam únicos para cada íon metálico, algumas curvas possuem comportamentos parecidos, e por isso, diferentes cátions podem apresentar semelhanças nos seus processos adsortivos. De maneira geral, em meio muito ácido há um excesso de íons H_3O^+ na solução, ocorre então uma competição entre estes e os íons metálicos pelos sítios ativos do sólido adsorvente, resultando numa menor adsorção das espécies metálicas (CHEN et al., 2017). Estes íons H^+ são preferencialmente adsorvidos tanto pelo seu excesso quanto por sua alta mobilidade (PANDEY, SHARMA e SAMBI, 2015). El-Naggar et al. (2008) explicam ainda que a ligação Si-O-Al é mais fraca que Si-O-Si, e, portanto, mais suscetível à um ataque dos íons H_3O^+ o que pode resultar na ruptura dessas ligações e conduzir a destruição da estrutura zeolítica. Rao et al. (2006) salientam que, em alguns casos, pH inferior a 5 pode comprometer o processo adsortivo e a estrutura da zeólita, devido à incorporação de íons H^+ na mesma, principalmente em sólidos de baixa razão Si/Al como a faujasita, ou seja, com muitos sítios ativos para troca iônica.

Conforme o pH aumenta, a concentração de H^+ diminui, possibilitando a adsorção dos íons metálicos. O efeito desse aumento inicial do pH também foi relatado por Sprynsky et al. (2006), no seu trabalho sobre a adsorção de íons chumbo, cobre, níquel e cádmio sobre a clinoptilolita como adsorvente. O processo adsortivo desses mesmos cátions também foi estudado por Jiang et al. (2010). Os autores utilizaram o mineral caulinita como adsorvente e obtiveram resultados semelhantes sobre a influência do pH do meio.

Já em meio muito alcalino, os íons hidroxila podem ligar-se aos cátions metálicos formando precipitados insolúveis ou complexos solúveis negativamente carregados (SEN e GOMEZ, 2011). Estes últimos, também prejudicariam o processo de remoção, devido a repulsão eletrostática entre as cargas negativas do material

adsorvente e das cargas negativas geradas por alguns adsorvatos quando não ocorre a precipitação. Esta é a razão pela qual muitos autores optam por realizarem estudos de adsorção em meio excessivamente alcalino.

5.2.2 Teste de Concentração Inicial

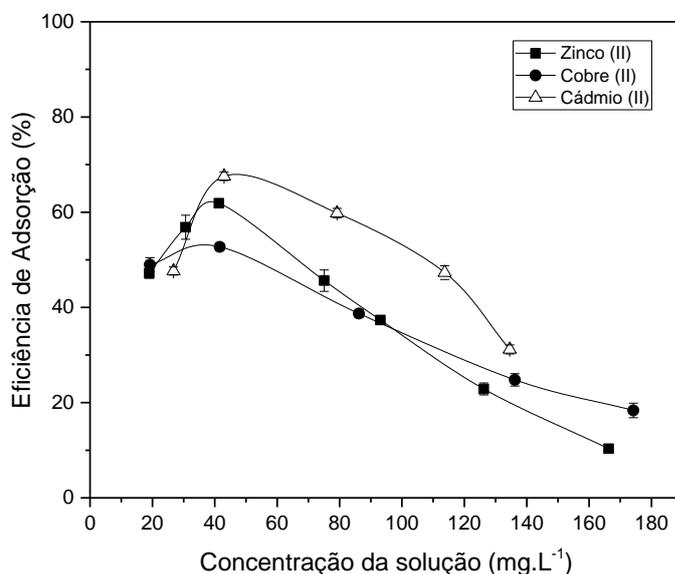
A concentração inicial da solução é uma variável importante para o processo adsorptivo. A fim de se determinar o seu efeito, foram preparadas soluções de diferentes concentrações de zinco, cobre e cádmio, e os testes foram realizados sem ajuste do pH, uma vez que o pH natural das soluções foram os que apresentaram os melhores resultados (Tabela 7). O gráfico das eficiências dos processos adsorptivos em função das concentrações das soluções de cada metal é exibido na Figura 17.

Tabela 7 - Eficiência de Adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} mediante soluções de diferentes concentrações.

Cátion metálico	Concentração Inicial Média ($mg.L^{-1}$) $\pm se$	Concentração Final Média ($mg.L^{-1}$) $\pm se$	Eficiência de Adsorção (%) $\pm se$
Zn^{2+}	18,97 \pm 0,25	10,02 \pm 0,13	47,16 \pm 1,02
	30,62 \pm 0,29	13,06 \pm 0,25	56,84 \pm 2,52
	41,34 \pm 1,03	15,76 \pm 0,27	61,89 \pm 0,88
	75,08 \pm 0,50	42,72 \pm 2,54	45,63 \pm 2,26
	93,11 \pm 2,02	58,33 \pm 0,25	37,35 \pm 0,39
	126,23 \pm 0,53	97,35 \pm 1,21	22,88 \pm 1,27
	166,25 \pm 1,16	149,09 \pm 0,66	10,32 \pm 0,54
Cu^{2+}	19,17 \pm 0,57	9,78 \pm 0,20	48,99 \pm 1,47
	41,58 \pm 0,53	19,66 \pm 0,23	52,73 \pm 0,79
	86,2 \pm 0,85	52,83 \pm 0,54	38,71 \pm 0,86
	136,21 \pm 2,21	102,44 \pm 1,36	24,79 \pm 1,31
	174,18 \pm 1,40	142,17 \pm 2,05	18,38 \pm 1,53
Cd^{2+}	26,76 \pm 0,08	14,01 \pm 0,15	47,65 \pm 0,84
	42,98 \pm 0,46	13,95 \pm 0,29	67,55 \pm 0,88
	79,20 \pm 1,31	31,82 \pm 0,58	59,82 \pm 0,99
	113,70 \pm 2,30	59,90 \pm 1,24	47,32 \pm 1,45
	134,55 \pm 1,38	92,61 \pm 0,96	31,17 \pm 0,95

se = desvio padrão.

Figura 17 – Efeito da concentração inicial da solução na adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} .



Fonte: Autoria própria

Verificou-se que o aumento inicial da concentração (cerca de 19 ppm a 41 ppm) resultou no aumento da eficiência de adsorção dos cátions zinco (de aproximadamente 47% a 62%). A maior eficiência (62%) foi obtida no teste para concentração de 41 ppm. Nos testes de concentrações maiores, observou-se uma diminuição aproximadamente linear das eficiências de remoção. Vale ressaltar que para os íons Cu^{2+} e Cd^{2+} , perfis de adsorção semelhantes aos do zinco também foram observados e, dessa forma, ao final da apresentação dos resultados dos estudos da concentração, será feita uma discussão geral sobre o perfil obtido para a remoção desses cátions. Uma curva de adsorção com comportamento semelhante foi obtida por Płaza et al. (2017) em seu trabalho de remoção de cátions zinco utilizando uma zeólita modificada com quitosana.

A curva de adsorção dos cátions cobre (II) mostra um aumento inicial da eficiência do processo (48,99% a 52,73%) sob soluções de concentrações iniciais de 19,17 ppm e 41,58 ppm, respectivamente. Novamente ao obtido nos experimentos para os íons Zn^{2+} , este valor corresponde a maior eficiência de adsorção obtida. Posteriormente, os testes para concentrações mais elevadas resultaram em eficiências menores, de modo que quanto maior a concentração, menor a porcentagem de adsorção.

A adsorção dos íons cádmio (II) em função da concentração da solução mostra a mesma tendência observada pelos demais íons, um aumento inicial da adsorção seguido pela queda da sua eficiência com o aumento da concentração. Comparando-se as soluções de 26,76 mg.L⁻¹ a 42,78 mg.L⁻¹ observa-se o aumento da eficiência de remoção, que passa de aproximadamente 48% para 68%. Todavia, os testes para soluções mais concentradas apresentaram decrescentes eficiências de adsorção. Shaban e Abukhadra (2017) também estudaram o efeito da concentração inicial na adsorção de Cd²⁺ a partir da zeólita natural clinoptilolita. Inicialmente, o aumento da concentração dos íons refletiu em uma maior eficiência de adsorção, pois, segundo os autores, a solução mais concentrada possui maior força de direcionamento para que os íons passem da solução aquosa para o sólido e proporciona mais colisões entre o sólido e os íons. Entretanto, os testes com concentrações ainda maiores tiveram menor eficiência de adsorção devido à saturação dos sítios ativos.

Em geral, o perfil de adsorção observado pelos três metais pode ser explicado da seguinte maneira: inicialmente, a maior concentração dos íons pode aumentar a força de direcionamento, facilitando então o processo de transferência de massa da solução para a zeólita (OZDES, DURAN e SENTURK, 2011). Jiang et al. (2010) estudaram a adsorção dos cátions cobre, chumbo, cádmio e níquel em solução aquosa, utilizando o mineral caulinita. Os autores relataram que com o aumento inicial da concentração das soluções referentes a cada metal, a quantidade adsorvida de cada espécie também aumentou devido a maior força de direcionamento dos íons metálicos através dos sítios ativos da caulinita. Hamdaoui (2009) realizou um experimento de adsorção de íons cobre utilizando uma resina de troca catiônica fixada em colunas de leito fixo. Os resultados mostraram que o aumento inicial da concentração de cobre elevou a eficiência da remoção dos íons, e tal resultado foi justificado pelo aumento da força de direcionamento decorrente dessa maior concentração dos cátions.

Uma vez que a capacidade adsorptiva do sólido é alcançada, não há mais sítios ativos disponíveis para acomodar mais íons (MUKHERJEE, BARMAN e HALDER, 2018). Portanto, em concentrações mais elevadas, a menor eficiência de adsorção é reflexo dessa ocupação máxima dos sítios de adsorção. Dessa forma, em todos os casos apresentados, a concentração em torno de 40 ppm é a que apresentou maior remoção dos metais estudados e esse valor será utilizado para os demais estudos.

5.2.3 Teste do Tempo de Contato

A avaliação do tempo também é um parâmetro importante, pois determina quanto tempo é necessário para que o sólido alcance o equilíbrio de adsorção das espécies de interesse.

O efeito do tempo de contato foi averiguado individualmente para os íons zinco (II), cobre (II) e cádmio (II). Alíquotas, em duplicata, foram retiradas em 5, 10, 20, 30, 40, 60 e 120 minutos para não exceder mais do que 5% do volume total da solução. A Tabela 8 apresenta a média das concentrações iniciais, as médias das concentrações das soluções de cada espécie após os intervalos de tempo estabelecidos, juntamente com seus desvios padrão. Já a Figura 18 apresenta o comportamento da adsorção dos cátions metálicos em função do tempo.

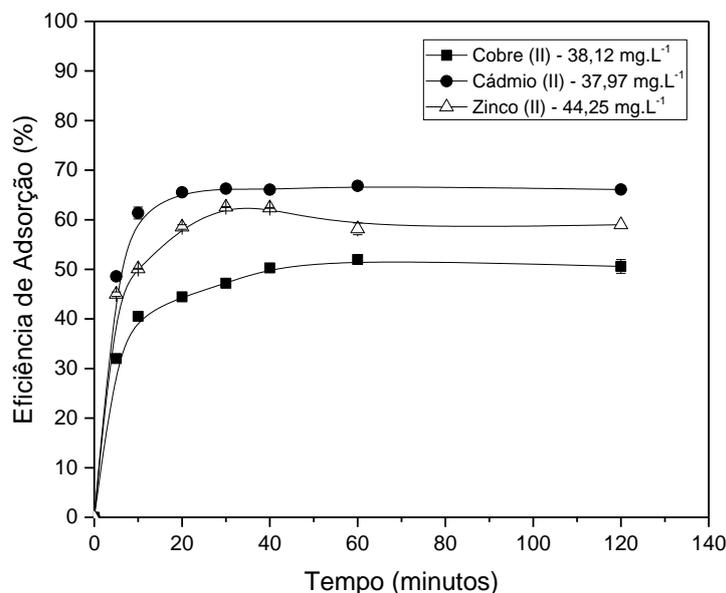
Tabela 8 - Eficiência de adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} mediante diferentes tempos de contato.

Cátion Metálico	Concentração Inicial Média ($mg.L^{-1}$) $\pm se$	Tempo (minutos)	Concentração Final Média ($mg.L^{-1}$) $\pm se$	Eficiência de Adsorção Média (%) $\pm se$
Zn^{2+}	$44,25 \pm 0,22$	5	$24,73 \pm 0,41$	$45,00 \pm 0,46$
		10	$21,98 \pm 0,10$	$50,12 \pm 0,09$
		20	$18,35 \pm 3,6$	$58,54 \pm 0,46$
		30	$16,47 \pm 0,10$	$62,57 \pm 0,09$
		40	$16,79 \pm 0,24$	$62,39 \pm 0,09$
		60	$18,82 \pm 0,43$	$58,18 \pm 1,19$
		120	$18,12 \pm 0,03$	$59,00 \pm 0,00$
Cu^{2+}	$38,12 \pm 0,33$	5	$25,92 \pm 0,00$	$32,0 \pm 0,00$
		10	$22,68 \pm 0,08$	$40,5 \pm 0,21$
		20	$21,18 \pm 0,12$	$44,4 \pm 0,32$
		30	$20,13 \pm 0,04$	$47,2 \pm 0,11$
		40	$18,95 \pm 0,16$	$50,3 \pm 0,42$
		60	$18,31 \pm 0,32$	$52,0 \pm 0,85$
		120	$18,83 \pm 0,53$	$50,6 \pm 1,38$
Cd^{2+}	$37,97 \pm 0,27$	5	$19,52 \pm 0,24$	$48,59 \pm 0,64$
		10	$14,67 \pm 0,46$	$61,36 \pm 1,2$
		20	$13,08 \pm 0,03$	$65,54 \pm 0,08$
		30	$13,51 \pm 0,70$	$66,27 \pm 0,00$
		40	$13,27 \pm 0,15$	$66,06 \pm 0,40$
		60	$12,6 \pm 0,27$	$66,83 \pm 0,72$

120

 $12,87 \pm 0,03$ $66,10 \pm 0,00$

se = desvio padrão.

Figura 18 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} .

Fonte: Autoria própria

Como mostrado pela Figura 18 a curva de adsorção mostra que o máximo de remoção dos íons zinco foi obtido em cerca de 20 a 30 minutos, a partir do qual o equilíbrio (saturação dos sítios ativos da zeólita) foi estabelecido com eficiência máxima em torno de 60%.

Arias e Sen (2009) obtiveram um gráfico com perfil semelhante a este para o mesmo cátion, marcado por uma rápida adsorção inicial com atingimento do ponto de saturação, e posterior leve decaimento da eficiência, entretanto, o atingimento do equilíbrio ocorreu somente em 60 minutos. Em um trabalho sobre remoção de zinco empregando-se uma coluna preenchida com clinoptilolita. Xu, Li e Grace (2010) relataram que o equilíbrio do processo adsorptivo foi alcançado em 60 minutos.

Com relação ao processo de remoção dos íons cobre (Figura 18), ocorre uma rápida adsorção em 5 minutos, seguida pelo aumento da eficiência de 32% para 50,3% no intervalo até 40 minutos. Após essa faixa de tempo, nota-se que pouca variação da eficiência em função do tempo. Pode-se considerar então, que o equilíbrio do processo

foi alcançado em torno de 40 minutos. A remoção de íons cobre empregando outros materiais adsorventes pode apresentar comportamento semelhante. Gunasundari e Kumar (2017) investigaram a aplicação de biosorventes (algas) para a remoção desse íon. Em um dos experimentos, foi observado que a partir de 60 minutos não houve variação na adsorção dos cátions, indicando que o equilíbrio foi alcançado.

O estudo de avaliação do tempo de contato também foi realizado para os íons cádmio (II). Neste processo, foi alcançada uma elevada eficiência (65,54%) nos primeiros vinte minutos de teste. Pode-se considerar o atingimento do equilíbrio a partir deste momento, uma vez que as poucas variações obtidas, considerando os desvios padrão, podem ser decorrentes de erros experimentais.

Chen e Lu (2016) também investigaram a influência do tempo de contato na adsorção de íons Cd^{2+} , empregando uma zeólita sintetizada a partir de minério de carvão e obtiveram resultados semelhantes. O teste foi conduzido ao longo de 130 minutos, e a curva foi caracterizada por dois momentos. Uma rápida adsorção até cerca de 30 minutos, momento em que o processo alcançou sua máxima eficiência, seguida por um estágio estável em que essa eficiência se manteve, devido ao atingimento do equilíbrio.

Geralmente, os testes que avaliam o efeito do tempo de contato são marcados por uma fase caracterizada por uma rápida adsorção, e sucedida por uma eficiência praticamente constante, indicando o atingimento do equilíbrio (NEKHUNGUNI, TAVENGWA e TUTU, 2017). Liu et al. (2017) consideram que a primeira fase do processo adsorptivo, rápida, deve-se a disponibilidade de sítios ativos na superfície do sólido. Conforme esses sítios são preenchidos, a adsorção torna-se mais lenta, o que corresponde a segunda fase do processo que pode ser atribuído a difusão intra-partícula ou até mesmo difusão no interior dos poros e cavidades das zeólitas. Nesse caso, como os poros da zeólita NaX são maiores do que o tamanho do raio dos íons hidratados, espera-se uma rápida saturação, confirmado pelas curvas obtidas na Figura 18. Abdelrahman (2018) explicita que no equilíbrio, não há variações consideráveis na eficiência de adsorção devido à saturação dos sítios ativos do sólido adsorvente. Dessa forma, baseados nos testes do tempo de contato verificou-se que os íons Zn^{2+} e Cd^{2+} alcançaram o equilíbrio em torno de 20 min, enquanto que para os íons Cu^{2+} , o mesmo foi obtido em torno de 40 minutos de adsorção.

Curiosamente, dentre os três metais estudados, o cobre hidratado apresenta menor raio iônico (Tabela 2, p. 34) e, dessa forma, era de se esperar maior difusão e

acesso aos sítios ativos da zeólita X, portanto, alcançar o equilíbrio em menor tempo. Entretanto, o maior cátion hidratado, Cd^{2+} , apresentou maior porcentual de remoção levando a uma tendência contrária a esperada. Isso indica que o raio iônico parece não estar direcionando a eficiência do processo, mas sim, a energia de hidratação. Nesse caso, os íons Cu^{2+} apresentam maior energia de hidratação, enquanto que os íons Cd^{2+} apresentam o menor valor. Espécies com menor energia de hidratação tendem a ter maior afinidade pela estrutura zeolítica, enquanto que os metais que tenham elevada entalpia de hidratação, tendem a permanecer mais tempo em solução. De acordo com os nossos resultados, seria plausível considerar esse efeito no comportamento do tempo de contato observado. Como será visto adiante, a energia de hidratação tem efeito importante na preferência dos metais em sistemas monometálicos.

5.2.4 Teste de Dosagem de Adsorvente

Realizou-se experimentos a fim de avaliar a influência da dosagem da zeólita NaX na eficiência de remoção dos íons zinco (II), cobre (II) e cádmio (II) de suas respectivas soluções, para determinar a dosagem adequada do sólido para a adsorção de cada metal.

Em todos os testes manteve-se o pH natural da solução, concentração em torno de 40 ppm e tempo de 60 minutos que foram os melhores resultados obtidos nos seus estudos preliminares, além do volume da solução de 120 mL.

A Tabela 9 apresenta as dosagens testadas e as respectivas médias das concentrações remanescentes de zinco, cobre e cádmio nas soluções e desvios padrão para os testes referentes à adsorção destes metais após uma hora de experimento.

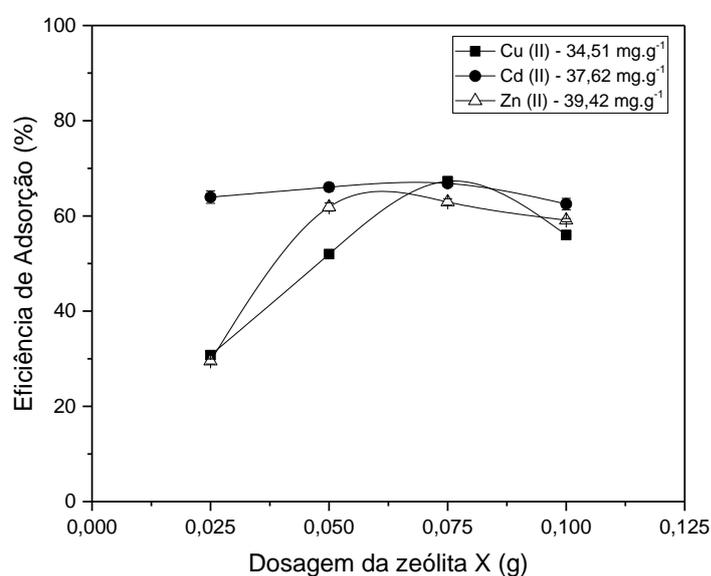
Tabela 9 - Eficiência de adsorção Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} mediante diferentes dosagens da zeólita.

Cátion Metálico	Dosagem da zeólita (g)	Concentração Inicial Média (mg.L^{-1}) \pm se	Concentração Final Média (mg.L^{-1}) \pm se	Eficiência de Adsorção Média (%) \pm se
Zn^{2+}	0,025	$39,42 \pm 0,27$	$27,78 \pm 0,25$	$29,52 \pm 0,63$
	0,05		$15,76 \pm 0,27$	$61,89 \pm 0,88$
	0,075		$14,61 \pm 0,27$	$62,95 \pm 0,67$
	0,1		$16,12 \pm 0,16$	$59,11 \pm 0,34$
Cu^{2+}	0,025	$34,51 \pm 0,17$	$23,90 \pm 0,28$	$30,75 \pm 0,81$

	0,05		18,31 ± 0,25	51,98 ± 1,95
	0,075		11,29 ± 0,31	67,29 ± 0,90
	0,1		15,19 ± 0,10	55,99 ± 0,48
Cd ²⁺	0,025		22,20 ± 0,37	40,97 ± 0,98
	0,05	37,62 ± 0,21	12,60 ± 0,27	66,82 ± 0,72
	0,075		18,97 ± 0,20	49,57 ± 0,52
	0,1		21,17 ± 0,49	43,73 ± 1,06

se = desvio padrão.

Figura 19 – Efeito da dosagem da zeólita na adsorção de Zn²⁺, Cu²⁺ e Cd²⁺.



Fonte: Autoria própria

Como observado na Figura 19 o aumento das dosagens do sólido de 0,025g para 0,05g leva ao aumento da eficiência de adsorção dos íons zinco de 30% para 62%. Observou-se também que aumentando a dosagem de 0,05g para 0,075g praticamente não há variação da porcentagem de íons Zn²⁺ adsorvidos. Aumentando-se ainda mais a dosagem da zeólita para 0,1g, há uma diminuição da eficiência do processo, que passa a ser 58%. Tal comportamento também foi obtido por Kaya e Oren (2005) em seus testes de remoção de zinco empregando zeólitas naturais e enriquecida.

Os resultados revelaram que a adsorção dos íons cobre foi favorecida ao aumentar a dosagem da zeólita X até 0,075g. O teste realizado com 0,025 g do sólido apresentou uma eficiência de 30,75%. Esta aumentou para 51,98% quando foram

utilizados 0,05 g da zeólita e a maior eficiência de remoção dos cátions cobre (67,29%) foi obtida no teste realizado com 0,075 g do adsorvente. Entretanto, ao aumentar a dosagem do sólido para 0,1 g, cerca de 60% dos íons foram adsorvidos. Porém, para fins de comparação com os demais metais, será utilizada a massa de 0,05 g da zeólita.

Em relação aos íons cádmio, conforme mostrado na Figura 19, 0,025 mg da zeólita adsorveram 49,97% dos íons cádmio (II) enquanto que 0,05 mg do sólido forneceram a máxima eficiência obtida na análise do efeito da dosagem, cerca de 67%. Os testes realizados com 0,075 mg e 0,1 mg do sólido foram menos efetivos, resultando em 49,57% e 43,73% de remoção de Cd^{2+} , respectivamente.

Genericamente, o aumento moderado na dosagem de zeólita, implica no fornecimento uma maior área superficial e mais sítios ativos disponíveis para adsorção, o que justifica a melhora eficiência de remoção ao aumentarmos a massa do adsorvente (ELWAKEEL, EL-BINDARY e KOUTA, 2017). Entretanto, de acordo com Saltali, Tazebay e Kaya (2017), que utilizaram zeólitas naturais para remoção dos mesmos íons, quando a dosagem do sólido é muito alta, tem-se uma elevada taxa sólido/líquido, o que pode causar formação de agregados entre as partículas do sólido podendo dificultar o acesso dos íons aos sítios ativos.

Estudando a remoção dos mesmos cátions utilizando uma zeólita modificada, Lin, Zhan e Zhu (2011) relatam que o aumento da dosagem pode aumentar a eficiência de adsorção por fornecer mais sítios disponíveis. Tal consideração também foi levantada no estudo sobre a adsorção de íons cádmio sobre a zeólita natural chabazita de Yakout e Borai (2014). Heidari-Chaleshtori e Nezamzadeh-Ejhieh (2015) complementam em seu trabalho, sobre a adsorção de Cu^{2+} porém com clinoptilolita, que em dosagens mais altas as partículas do sólido tendem a se aglomerar.

Utilizando o sólido bentonita, Merrikhpour e Jalali (2013) investigaram a influência da dosagem do adsorvente na remoção de íons cádmio, cobre, níquel e chumbo. Segundo os autores, o aumento inicial da dosagem aumentou a porcentagem de remoção devido à inserção de mais sítios ativos. Porém, em dosagens ainda maiores a eficiência diminuiu, provavelmente, em consequência da formação de agregados das partículas do sólido, o que diminui sua área superficial. Ozdes, Duran e Senturk (2011), no experimento sobre adsorção de íons cádmio e chumbo empregando-se um mineral proveniente de argila também concluíram que uma maior dosagem de adsorvente pode

causar a agregação das partículas, o que diminui sua área superficial refletindo na diminuição da eficiência de adsorção.

Como já comentado, no presente trabalho, os íons cobre (II) apresentaram máxima eficiência de remoção empregando 0,075 g do sólido, enquanto os cátions zinco (II) e cádmio (II) apresentaram máxima eficiência com 0,05 g do material. Pode-se especular que mesmo mediante a possibilidade dessa formação de agregados, os íons hidratados de cobre por serem menores que os demais, acessam com menor dificuldade os sítios ativos menos acessíveis aos demais íons metálicos.

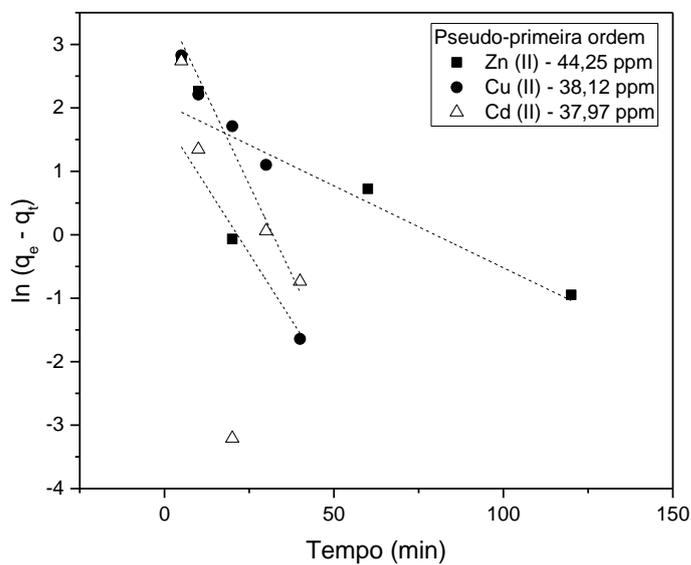
Por fim, baseando-se nos resultados, a massa de 0,050 g da zeólita NaX será usada nos estudos seguintes.

5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção dos metais adsorvidos pela zeólita NaX foi realizada empregando-se os modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordens além do modelo de difusão intrapartícula para compreender o mecanismo que governa o processo adsorptivo. Foram considerados os estudos realizados com solução de cerca de 40 mg.L⁻¹ dos cátions, 0,05 g da zeólita e pH 5, que correspondem às melhores condições experimentais obtidas.

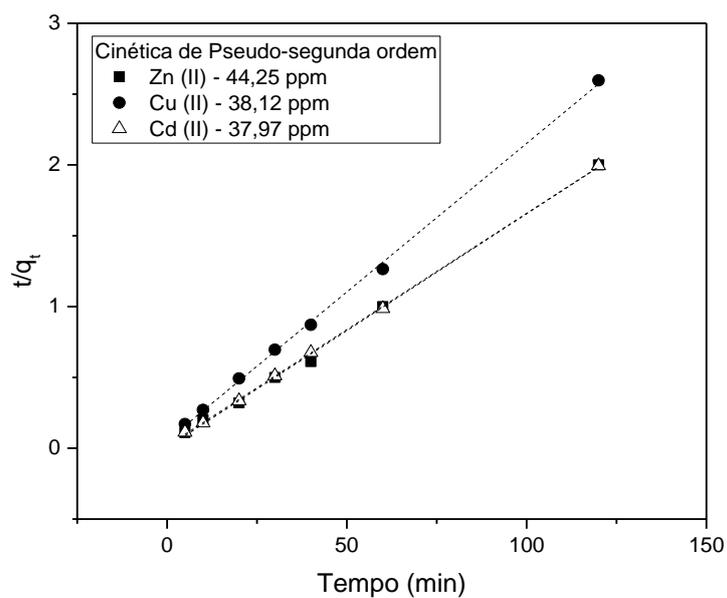
A fim de se obter as taxas de adsorção (K_1 , K_2 e K_{id}) e a quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente (q_e teórico) para as cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, plotou-se os gráficos referentes à cada modelo. As Figuras 20 a 22 apresentam os gráficos $\ln(q_e - q_t)$ versus t , t/q_t versus t e q_t versus $t^{0,5}$ correspondente à aplicação das cinéticas de pseudo-primeira, pseudo-segunda e difusão intrapartícula, respectivamente.

Figura 20 – Cinética de pseudo-primeira ordem para adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} .



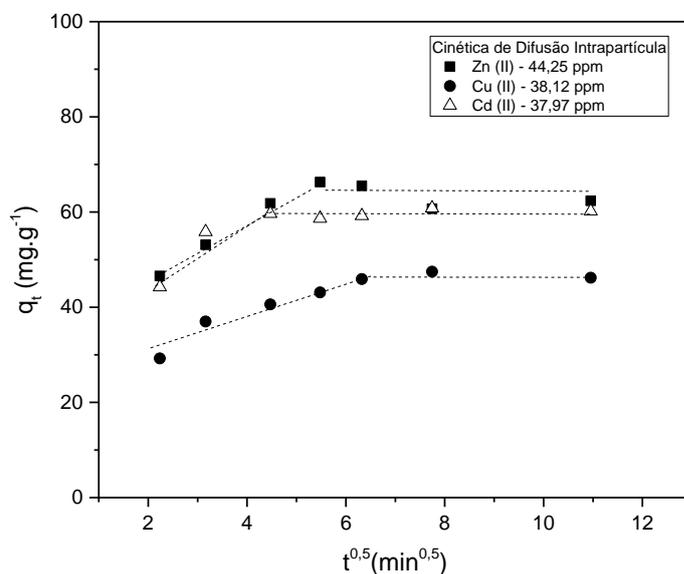
Fonte: Autoria própria

Figura 21 – Cinética de pseudo-segunda ordem para adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} .



Fonte: Autoria própria

Figura 22 – Cinética de Difusão intrapartícula para adsorção de para adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} .



Fonte: Autoria própria

Os valores de K_1 , K_2 e K_{id} foram obtidos utilizando os coeficientes angulares das retas de cada gráfico. Já os valores de q_e para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram calculados a partir do intercepto das respectivas retas. A Tabela 10 reúne esses parâmetros de cinética e os coeficientes de correlação linear obtidos para os modelos cinéticos empregados.

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos da adsorção dos metais pela zeólita NaX.

		Zn^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}
Modelo	q_e exp	61,63	46,11	59,70
Pseudo-primeira ordem	K_1 (min^{-1})	0,0258	0,1121	0,0839
	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	7,851	36,98	6,0696
	R^2	0,5105	0,8266	0,0491
Pseudo-segunda ordem	K_2 (min^{-1})	0,0451	0,0079	0,0163
	q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	60,13	47,69	60,9
	R^2	0,9978	0,9988	0,9997
Difusão intrapartícula	K_{id} ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-0,5}$)	1,491	1,816	1,331
	C	50,88	30,98	49,27

R^2	0,2567	0,6171	0,3442
-------	--------	--------	--------

q_e = capacidade adsorptiva no equilíbrio. K_1 = constante de cinética de pseudo-primeira ordem. K_2 = constante de cinética de pseudo-segunda ordem. K_{id} = constante de difusão intrapartícula e C = constante.

A comparação entre as aplicações dos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula pode ser verificada a partir da análise dos coeficientes de correlação linear (R^2) e da comparação entre as capacidades adsorptivas no equilíbrio (q_e) e experimental. O modelo que fornece R^2 mais próximo de 1 e maior proximidade entre os valores de q_e teórico e experimental é o que melhor caracteriza a adsorção estudada.

A teoria Weber e Morris assume que se a reta passa pela origem, a adsorção é regida pela etapa de difusão intrapartícula; porém se forem obtidas diferentes retas, como no presente estudo, a sorção consiste da ocorrência de diferentes etapas individuais (MACÍAS-GARCÍA et al., 2017). Com base na Figura 22, verifica-se que duas etapas podem estar contribuindo na adsorção. A primeira, correspondente a inclinação mais acentuada nos primeiros minutos, sinaliza a adsorção na superfície externa; o segundo segmento, marcado por uma adsorção gradual mais lenta e atingimento do equilíbrio, remete-se à difusão intrapartícula, (TOOR E JIN, 2012). A constante C , diferente de zero para os três metais, dá uma ideia sobre as espessuras das camadas limite, sendo que os valores mais elevados evidenciam a importância da etapa de adsorção superficial (ARANCIBIA-MIRANDA et al., 2016).

Os maiores valores dos coeficientes de correlação linear (R^2) obtidos para os processos de adsorção dos metais estudados e a proximidade entre os valores experimental e teórico do q_e em todos os casos, indicam que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. Constata-se então, que a etapa limitante do processo é a quimissorção, correspondendo às reações químicas referentes à troca iônica entre os íons metálicos presentes em cada solução e os íons de sódio da estrutura zeolítica (Amarasinghe e Williams, 2007).

No estudo de Shavandi et al. (2012), as cinéticas de adsorção de íons zinco, ferro e manganês por uma zeólita natural também se ajustaram melhor a equação de pseudo-segunda ordem. Adebisi et al. (2017) avaliaram a cinética de adsorção de zinco em diferentes concentrações (200-300 mg.L⁻¹), e obtiveram melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem. Em um trabalho recente de nosso grupo de pesquisa (Oliveira et al., 2017), verificou-se que a remoção de íons zinco e chumbo sobre a

zeólita beta sintética, também foi regido pelo mecanismo de cinética de pseudo-segunda ordem. Chen e Lu (2018) sintetizaram uma zeólita NaX a partir de carvão, e a mesma foi testada na adsorção de íons cádmio. A cinética do processo foi melhor representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem, o que sugere, segundo os autores, que a adsorção foi controlada por quimissorção. A capacidade adsortiva no equilíbrio do sólido encontrada foi 38,61 mg.g⁻¹. No estudo da cinética de adsorção de íons cobre (II) empregando uma zeólita NaX, também sintetizada a partir de carvão, Lu, Shi e Chen (2017) encontraram uma capacidade adsortiva de 19,45 mg.g⁻¹ considerando o teste de adsorção em uma solução de 50 ppm desse mesmo metal; os dados também foram melhor representados pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

Conforme observado a partir da Tabela 10, segundo valores obtidos pela equação de pseudo-segunda ordem, as capacidades adsortivas no equilíbrio seguiram a ordem Cu (II) < Zn (II) ≈ Cd (II). Tal resultado sugere que a energia de hidratação pode ter sido um dos fatores determinantes do processo adsortivo já que a capacidade de adsorção aumentou conforme a diminuição da entalpia de hidratação (Tabela 2, p. 34). De acordo com Andrejkovičová et al. (2016), cátions com maior energia livre de hidratação tendem a permanecer na fase aquosa, resultando em uma menor eficiência de adsorção. A maior energia de hidratação dos cátions Cu (II) pode ter dificultado a difusão desses íons da solução para a zeólita. Ali et al. (2018) realizaram um estudo no qual sintetizaram nanopartículas de zinco e prata impregnadas com celulose para a adsorção dos íons Hg²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Pb²⁺ e Ni²⁺. As capacidades adsortivas determinadas a partir do modelo de segunda ordem, que representou melhor os dados, seguiram a sequência Hg²⁺ > Ni²⁺ > Cr³⁺ > Co²⁺ > Pb²⁺, que corresponde a ordem decrescente da energia de hidratação.

Entretanto, as capacidades adsorvidas (q_e) para os íons cádmio e zinco foram praticamente as mesmas, sugerindo que algum outro fator pode estar contribuindo. A razão molar Si/Al encontrada para a zeólita NaX é em torno de 1,5 e, como verificado por ²⁷Al MAS RMN, provavelmente todo Al está inserido na rede, portanto, contribuindo para a geração das cargas negativas, responsáveis pelos sítios de troca iônica. Como a alta densidade de carga de rede decorrente do elevado teor de Al pode aumentar a dureza da zeólita, cátions com elevadas densidades de carga (espécies duras) tendem a ser, preferencialmente, atraídas pelo sólido (CORMA, GARCÍA e LEYVA, 2004). Segundo Parr e Pearson (1983), os cátions zinco (II) e cádmio (II), apresentam

durezas semelhantes mais elevadas que do o cobre (II), equivalendo a 10,8, 10,3 e 8,3 (quanto maior o valor mais duro será o cátion e vice-versa). Nessas condições, a questão da afinidade pelo zinco pode ter sido responsável pela elevada quantidade adsorvida desse metal.

Dessa forma, verifica-se que os resultados alcançados no presente trabalho estão em concordância com os da literatura, a troca iônica governa o processo de adsorção, sendo que a combinação entre os parâmetros energia de hidratação e a dureza das espécies pode justificar a ordem de capacidades de metal adsorvido sobre a zeólita X.

5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

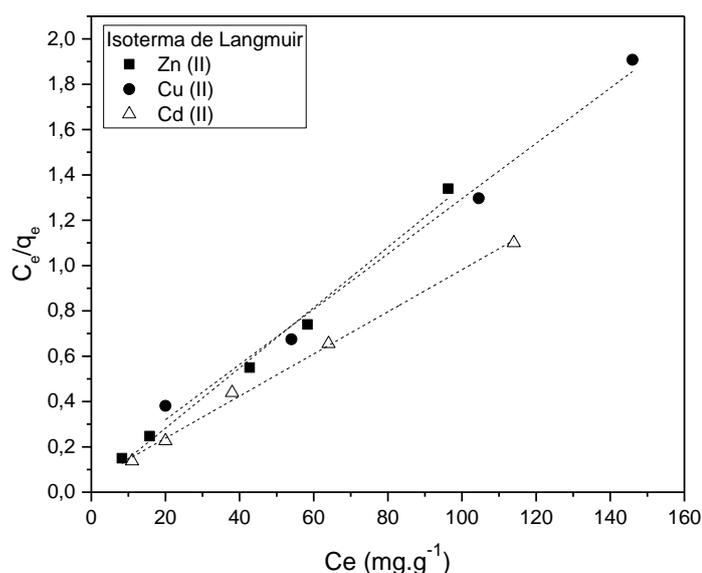
A fim de entender se a adsorção ocorre em mono ou multicamada, foram utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich. Além disso, a isoterma de Dubini-Radushkevich foi construída para analisar a natureza do processo de adsorção como fisissorção ou quimissorção. Os parâmetros referentes a cada modelo foram determinados mediante a elaboração dos gráficos C_e/q_e versus C_e , referente à Langmuir, e $\log q_e$ versus $\log C_e$, para Freundlich e $\ln q_e$ versus ε^2 para Dubinin-Radushkevich, que são apresentadas pelas Figuras 23 a 25. Os modelos foram aplicados aos testes realizados em pH natural, 60 minutos de agitação e emprego de 0,05 g da zeólita.

As isotermas de Langmuir forneceram a capacidade adsortiva máxima da zeólita (q_m) a partir do coeficiente angular e a constante de Langmuir (K_L) através do coeficiente linear referentes a cada íon estudado, possibilitando também o cálculo do fator de separação (R_L). Similarmente, a partir das isotermas de Freundlich, foi possível obter o fator de intensidade de adsorção ($1/n$) e a constante de Freundlich (K_F), a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente. Já as isotermas de Dubini-Radushkevich forneceram a capacidade adsortiva (q_m) e o coeficiente de atividade relacionada à energia de adsorção (K_{DR}) pelos coeficientes linear e angular, permitindo também o cálculo da Energia Livre Média (E). Tais parâmetros, juntamente com os coeficientes de correlação linear (R^2) referentes aos gráficos das isotermas, são apresentados na Tabela 11.

O modelo cujos dados experimentais mais se ajustam (R^2 mais próximo a 1) é o modelo de Langmuir. Logo, a adsorção dos cátions metálicos em questão decorre de reações químicas na superfície homogênea do sólido (monocamada), sem interação entre os cátions durante a ocupação dos sítios, e sugere que o processo adsorptivo é controlado por quimissorção (SAHA et al., 2010; BHATTACHARYA et al., 2015). No trabalho de Tran, Van Viet e Chao (2018), os dados de adsorção dos íons chumbo, cobre e níquel empregando a zeólita Y também tiveram maior ajuste pela isoterma de Langmuir.

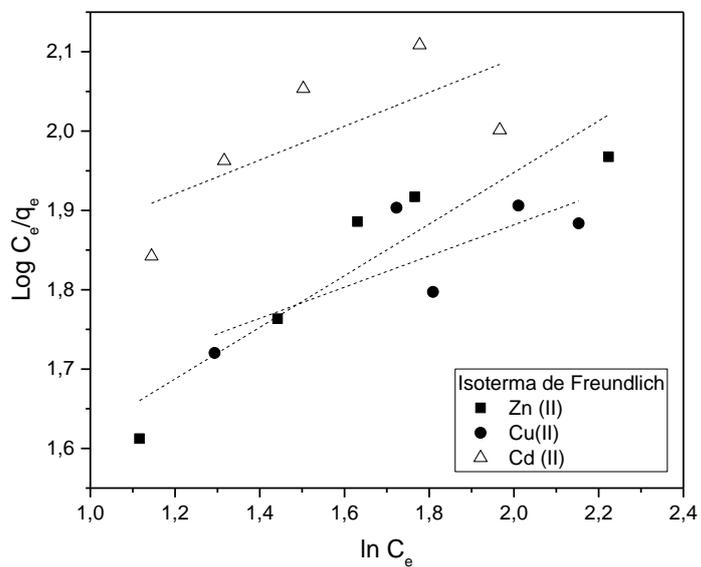
Considerando este modelo, a zeólita apresentou para íons zinco (II), cobre (II) e cádmio (II) capacidades adsorptivas máximas na monocamada de 103, 63 mg.g^{-1} , 83,96 mg.g^{-1} e 108,34 mg.g^{-1} . A ordem crescente da capacidade de adsorção está de acordo com a ordem decrescente da Energia de hidratação desses íons, sugerindo que este é o parâmetro mais influente nos processos de adsorção desses cátions metálicos sobre a faujasita estudada no presente trabalho, conforme já sugerido pelos resultados obtidos do modelo de cinética de pseudo-segunda ordem. Entretanto, devido à proximidade das quantidades máximas adsorvidas para os metais Cd^{2+} e Zn^{2+} , conforme relatado nos estudos cinéticos, a questão da dureza pode também estar influenciando no processo.

Figura 23 – Isoterma de Langmuir para adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} .



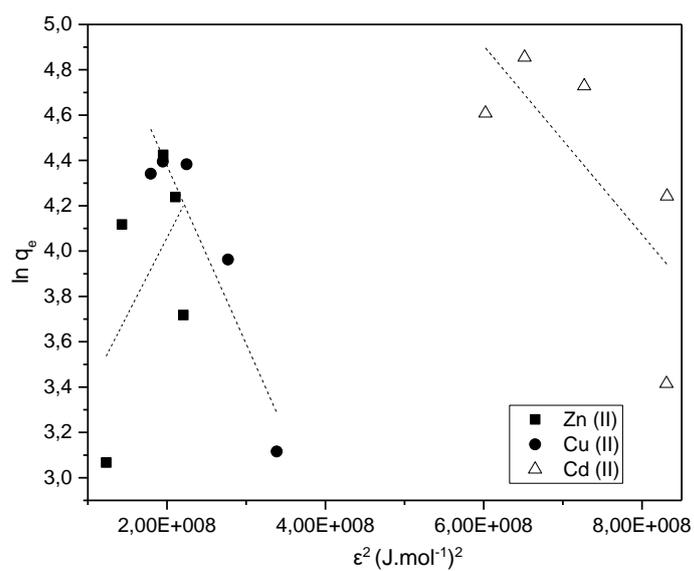
Fonte: Autoria própria

Figura 24 – Isoterma de Freundlich para adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} .



Fonte: Autoria própria

Figura 25 – Isoterma de Dubini-Radushkevich para adsorção de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} .



Fonte: Autoria própria

Tabela 11 – Parâmetros das isotermas de adsorção dos metais pela zeólita X.

		Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
Langmuir	q _m (mg.g ⁻¹)	103,63	83,96	108,34
	K _L (L.mg ⁻¹)	0,055	0,109	0,162
	R _L	0,099-0,489	0,050-0,324	0,043-0,180
	R ²	0,9901	0,9880	0,9965
Freundlich	K _F (mg.g ⁻¹)	19,82	27,48	46,25
	1/n	0,33	0,22	0,21
	R ²	0,8271	0,6921	0,3304
Dubini- Radushkevich	q _m (mg.g ⁻¹)	14,87	383,17	1642,36
	K _{DR} x10 ⁻⁹ (mol ² .KJ ⁻²)	6,80	7,86	4,16
	E (KJ.mol ⁻¹)	8,58	7,98	10,96
	R ²	0,0588	0,8373	0,4029

q_m= capacidade adsorptiva máxima na monocamada. K_L= constante de Langmuir. R_L= faixa do fator de separação. K_F = Constante de Freundlich, 1/n= indicador de adsorção, K_{DR} = parâmetro de Energia Livre, E= Energia Livre Média.

No trabalho de Stojakovic et al. (2011), a adsorção de Zn²⁺ sobre a zeólita clinoptilolita apresentou uma menor capacidade adsorptiva (12 mg.g⁻¹). O trabalho de Chen et al. (2017) envolveu a adsorção de íons Cd²⁺ em um mineral sintético adsorvente. A partir da Isoterma de Langmuir, que forneceu o melhor ajuste, os autores obtiveram uma capacidade máxima na monocamada de 47 mg.g⁻¹. Chen e Lu (2016) investigaram a adsorção de Cd(II) empregando uma zeólita NaX. Os dados foram melhores representados pela isoterma de Langmuir, que forneceu uma capacidade máxima de adsorção de 38,61 mg.L⁻¹. He et al. (2016) estudaram a adsorção de alguns íons metálicos em solução aquosa empregando uma zeólita sintetizada a partir de cinzas volantes. Os dados se ajustaram melhor à isoterma de Langmuir, indicando a ocorrência de adsorção em monocamada, e as capacidades adsorptivas obtidas por este modelo para os íons Pb(II), Cu(II), Cd(II) e Ni(II) e Mn(II) foram 65,75, 56,06, 52,12, 34,40 e 30,89 mg.g⁻¹, respectivamente. Comparando os parâmetros raio iônico hidratado, energia de hidratação e constante de hidrólise, os autores pontuaram que o parâmetro que mais

influenciou a seletividade observada foi a constante de hidrólise (quanto menor a constante, maior a retenção no sólido). Mihaly-Cozmuta et al. (2014) avaliaram a adsorção de íons metálicos Cd(II), Cu(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) em clinoptilolita. Observando as capacidades adsorptivas obtidas a partir do modelo de Langmuir, a seletividade crescente do sólido foi obtida na ordem decrescente das energias de hidratação dos íons. Lu, Shi e Chen (2017) sintetizaram uma zeólita NaX a partir de ganga de carvão e a empregaram na adsorção de íons cobre (II) e cobalto (II). Utilizando a isoterma de Langmuir, devido ao melhor ajuste dos dados, as capacidades de adsorção máximas calculadas foram 45,05 mg.g⁻¹ para o cobre e 44,53 mg.g⁻¹ para o cobalto. Nesse caso, os autores atribuíram tal resultado ao menor raio hidratado do cobre, o que facilita seu acesso aos poros da zeólita. Dessa forma, os exemplos aqui apresentados são regidos através da adsorção em monocamada em concordância com os nossos resultados.

Algumas características das isotermas de Langmuir podem ser expressas em termos do fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L). O fato de serem menores que 1 (Tabela 11), indica que os processos adsorptivos desses íons foram favoráveis. Vale ressaltar também que valores mais próximos a 0 indicam que a remoção dos cátions da solução ocorre via quimissorção. No estudo realizado por Çoruh (2008), a adsorção de íons de zinco por uma clinoptilolita também apresentou R_L menor que 1, mostrando-se favorável.

Conforme já abordado, a equação de Freundlich pressupõe um modelo de adsorção em multicamadas, em uma superfície formada por um número limitado de sítios ativos nos quais as moléculas adsorvidas interagem entre si (SILVA et al., 2016). Prevê também que a concentração do metal no adsorvente aumenta conforme o aumento da concentração inicial do metal em solução (SADEEK et al., 2015). Observando-se os gráficos de tal modelo plotados para os três cátions metálicos (Figura 24), é possível notar que as curvas tendem a apresentar um leve patamar em valores mais altos de $\log C_e$, apontando que, ao contrário do pressuposto, o sólido atinge a saturação nos processos adsorptivos das espécies estudadas, confirmando que o modelo não é regido por Freundlich (PEHLIVAN, CETIN e YANIK, 2006).

O indicador $1/n$ na Equação de Freundlich refere-se a intensidade e natureza da adsorção, apontando se o processo é ou não favorável (SALAME e BANDONSZ, 2003; EL QADA, ALLEN e WALKER, 2006). Tal parâmetro foi fornecido, para cada íon,

pelo coeficiente angular da isoterma de Freundlich, e corresponderam a 0,10, 0,22 e 0,21 para os cátions Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} . De acordo com Tseng e Wu (2008), quando o indicador se situa entre 0,1 e 0,5, a adsorção é favorável. Embora a Isoterma de Freundlich não represente tão bem os processos como o modelo de Langmuir (no presente estudo), os valores de $1/n$ estão de acordo com os R_L calculados, indicando que os processos de adsorção dos íons estudados são favoráveis.

Caso a aplicação do modelo Dubini-Radushkevich resultasse em coeficientes de correlação linear superiores aos demais fornecidos pelas outras isotermas, seria possível certificar a heterogeneidade dos sítios de adsorção. Esse modelo permite avaliar se os processos adsorptivos ocorrem por fisissorção ou quimissorção com base nos valores de Energia Livre (LUO et al., 2014). Baseado nos valores da Tabela 11, verifica-se que, para todos os metais, os valores encontrados estão na faixa entre $8,0 < E < 16 \text{ KJ.mol}^{-1}$, resultado que, caso houvesse maiores linearidade das curvas, indicaria que o processo é governado por quimissorção, em concordância com os estudos cinéticos, cuja etapa determinante do processo é a troca iônica.

A partir dos resultados das isotermas, pode-se constatar que o processo que governa o processo é a quimissorção em monocamada. Vale ressaltar que, com base na comparação de alguns resultados encontrados na literatura, como pode ser percebido pela Tabela 12, os valores de capacidade máxima de adsorção (q_m) dos metais removidos pela zeólita X explorada neste trabalho são muito bons e, portanto, tal técnica mostra-se promissora para potencial implementação em processos industriais.

Tabela 12 - Comparação das capacidades de adsorção na monocamada em diferentes sólidos.

Cátion metálico	Zeólita	q_m (mg.g^{-1})	Referência
Zn^{2+}	Clinoptilolita	21,2	Çoruh, 2008
	Bentonita	80,64	Veli e Alyüz, 2007
	Zeólita natural	96,14	Castaldi et al., 2008
	NaX	103,63	Este Trabalho
Cu^{2+}	Clinoptilolita	25,69	Sprynskyy et al., 2006
	Bentonita	44,84	Veli e Alyüz, 2007
	Compósito zeólita-chitosana	51,32	Ngah et al., 2013
	NaX	83,96	Este Trabalho
Cd^{2+}	Zeólita – Na	18	Gutiérrez-Segura et al., 2012

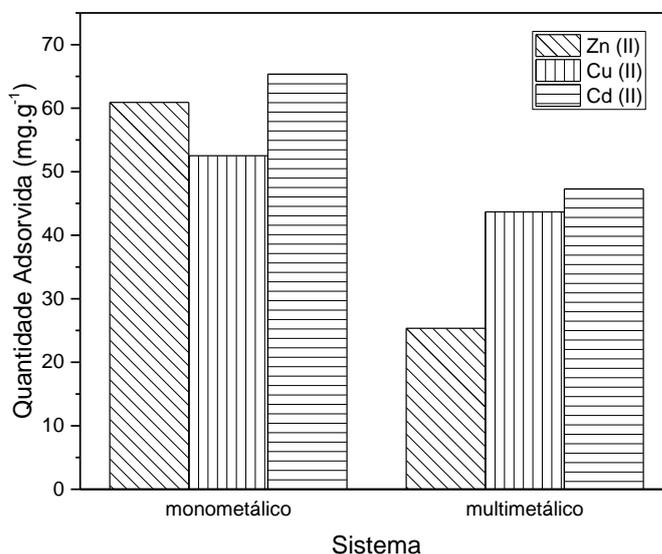
Clinoptilolita	29,11	Berber-Mendoza et al., 2016
Zeólita X	92,62	Ibrahim, Jamil e Hegazy, 2010
NaX	108,34	Este Trabalho

5.5 SISTEMA MULTIMETÁLICO

A seletividade da zeólita X foi avaliada realizando-se um teste de adsorção no qual os íons zinco (II), cobre (II) e cádmio (II) estavam presentes na mesma solução em concentrações próximas. Esses ensaios são relevantes uma vez que sistemas e efluentes reais raramente contém apenas um metal, portanto, o entendimento do comportamento das espécies misturadas é de substancial importância. As demais condições do experimento incluem pH natural da solução, 60 minutos de tempo de contato e utilização de 50 mg da zeólita X. A Figura 26 apresenta as capacidades adsorptivas do sólido para cada íon metálico em processos adsorptivos individuais e multimetálico.

Como já discutido nos resultados apresentados nos experimentos anteriores realizados individualmente para cada cátion, as eficiências de remoção, e consequentemente, as quantidades adsorvidas seguiram a ordem Cu ($52,51 \text{ mg.g}^{-1}$) < Zn ($60,92 \text{ mg.g}^{-1}$) < Cd ($65,36 \text{ mg.g}^{-1}$). Entretanto, no teste multimetálico, ou seja, no qual os três cátions estavam presentes na mesma solução competindo entre si pelos sítios adsorptivos da zeólita, houve uma alteração nesta sequência: capacidade adsorptiva para íons cobre ($43,68 \text{ mg.g}^{-1}$) foi superior à dos íons zinco ($25,34 \text{ mg.g}^{-1}$), o maior valor permaneceu para os íons cádmio ($47,30 \text{ mg.g}^{-1}$).

Figura 26 – Capacidades de adsorção dos íons Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} em sistemas mono e multimetálico.



Fonte: Autoria própria

Comparando-se ambos sistemas, observa-se também a diminuição da capacidade adsorptiva da zeólita para as três espécies metálicas. Tal resultado decorre justamente da competição entre os diferentes cátions pelos sítios de troca do sólido. De acordo com Prelot et al. (2018), esta adsorção competitiva acontece, pois, o processo não depende apenas das afinidades individuais do sólido pelos cátions metálico; as interações dos cátions entre si e com a água em solução e na região interfacial também interferem no processo.

Situações de alteração na sequência de capacidades adsorptivas mediante sistemas mono e multimetálicos são reportadas na literatura. As capacidades adsorptivas da zeólita empregada por Nguyen et al. (2015) apresentou a ordem $Cr^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$ comparando os testes monometálicos. Já no sistema multimetálico, além da diminuição das capacidades adsorptivas, notou-se que a capacidade para íons cromo excedeu a dos íons zinco. No trabalho de Park et al. (2016) as capacidades adsorptivas do sólido empregado seguiram a ordem $Zn^{2+} < Cu^{2+} < Cr^{2+} < Cd^{2+} < Pb^{2+}$ no teste individual, porém alterou-se para $Cd^{2+} < Zn^{2+} < Cr^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$, e apresentou valores menores no experimento competitivo.

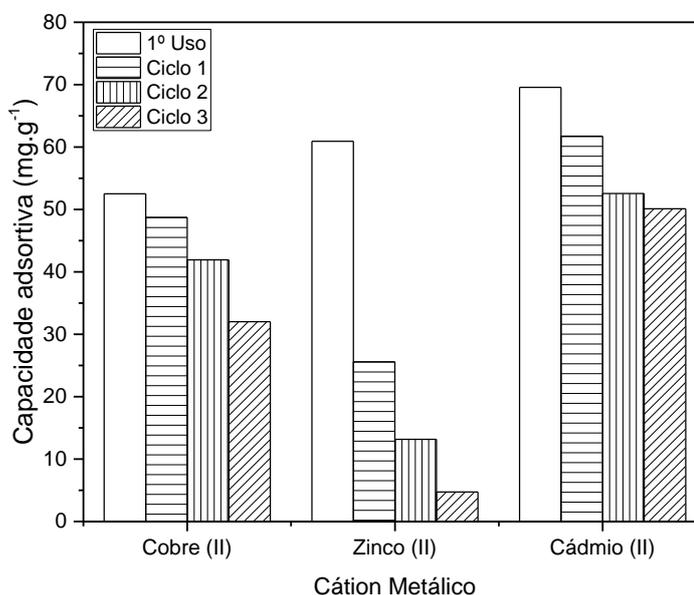
Percebe-se também que, no sistema multimetálicos a resultante da somatória das capacidades adsorptivas para os três cátions é superior às capacidades obtidas nos sistemas monometálicos. Pode-se supor que há sítios ativos preferenciais para cada espécie metálica. Em vista disso, os sítios que não foram preenchidos nos sistemas monometálicos devido a menor afinidade da zeólita por um determinado cátion, possam ser acessados por outro(s) íon(s) de maior afinidade no sistema multimetálico, resultando em uma maior capacidade de adsorção total.

No presente teste, além do fator energia de hidratação já levantada, uma vez que os três metais estão juntos em solução, é possível que o tamanho também possa estar influenciando no processo. O íon cobre hidratado apresenta o menor valor (4,19Å) em comparação aos íons Zn^{2+} (4,30Å) e Cd^{2+} (4,28Å), respectivamente. Nessas condições, seria razoável supor que os íons cobre possam rapidamente e mais facilmente difundir e acessar os sítios ativos da zeólita, elevando assim, sua capacidade de adsorção.

5.6 REGENERAÇÃO DA ZEÓLITA

Foram realizadas as regenerações das amostras zeolíticas empregadas nos testes iniciais de adsorção de íons zinco, cobre e cádmio com o intuito de estudar a capacidade de reutilização do sólido. A solução empregada para a troca foi de Nitrato de Sódio, pois os cátions trocáveis da zeólita X sintetizada são os íons sódio. A Figura 27 mostra as capacidades adsorptivas do material fresco e em 3 ciclos consecutivos de adsorção/dessorção dos cátions cobre (II), zinco (II) e cádmio (II).

Figura 27 – Capacidade adsortiva da zeólita X mediante três ciclos regenerativos consecutivos.



Fonte: Autoria própria

No processo de ambos os cátions houve diminuição na eficiência de adsorção. É interessante notar também que, enquanto a capacidade adsortiva no primeiro uso para o zinco (II) foi superior à do cobre (II), os valores após os ciclos regenerativos para adsorção de Cu^{2+} foram superiores. As capacidades adsortivas para zinco (II) foram $25,49 \text{ mg.g}^{-1}$, $13,17 \text{ mg.g}^{-1}$ e $4,72 \text{ mg.g}^{-1}$ nos ciclos 1, 2 e 3 respectivamente. Já as amostras de zeólita regeneradas provenientes da adsorção de Cu^{2+} apresentaram melhor performance. Comparado ao processo para Zn^{2+} , o decaimento entre as capacidades adsortivas foi menor, sendo que os valores alcançados nos ciclos 1, 2 e 3 foram $48,72 \text{ mg.g}^{-1}$, $32,01 \text{ mg.g}^{-1}$ e $27,15 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. Os resultados para Cd^{2+} mantiveram-se superiores aos demais tanto nos testes com a zeólita fresca quanto para os três ciclos pós regeneração, nos quais foram obtidas as capacidades $69,57 \text{ mg.g}^{-1}$, $61,73 \text{ mg.g}^{-1}$, $52,56 \text{ mg.g}^{-1}$ e $50,12 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente.

Han et al. (2009) regeneraram amostras de uma zeólita revestida com óxido de ferro empregada na adsorção de cobre (II). Embora as capacidades de adsorção do sólido tenham diminuído após 3 ciclos, a reutilização do material mostrou-se eficiente segundo os autores. De acordo com Ji et al. (2012), que regenerou e reutilizou um

compósito de acetato celulose e zeólita na adsorção de íons Cu (II) e Ni (II) em solução aquosas, não é possível dessorver as espécies completamente devido a reações de complexação além das interações eletrostáticas que acontecem entre o adsorvato e o adsorvente.

No entanto, mesmo com a diminuição das capacidades adsorptivas,, considerando os melhores resultados para os íons cobre (II) e principalmente cádmio (II), a zeólita X pode ser reutilizada em outros ciclos adsorptivos, o que contribui para que o processo de adsorção de cátions metálicos em sólidos zeolíticos seja um método eficiente e econômico.

6 CONCLUSÕES

As análises estruturais, morfológicas e texturais da zeólita X preparada indicaram que sua síntese foi bem-sucedida, provavelmente, formando nanopartículas com elevada área superficial, facilmente acessível aos íons metálicos. Constatou-se também, por ^{27}Al MAS RMN, que o todo o Al está inserido na rede zeolítica. Esses sítios são os mais importantes pois são responsáveis pela geração dos sítios de troca catiônica.

A remoção dos íons zinco (II), cobre (II) e cádmio (II) foram investigadas realizando-se testes de pH, concentração inicial da solução, tempo de contato e dosagem de adsorvente. As melhores condições dos processos adsortivos para os três cátions ocorreram em pH natural (cerca de 5) e com soluções em concentração de aproximadamente 40 mg.L^{-1} . Os íons zinco (II) e cádmio (II) apresentaram maior eficiência empregando-se 0,05 g da zeólita e os processos atingiram o equilíbrio em cerca de 20 minutos. Já para a remoção de cobre (II), os melhores resultados foram obtidos utilizando 0,075g do sólido, e aproximadamente 40 minutos foram necessários para alcançar o máximo de adsorção.

Estudos cinéticos mostraram que a adsorção desses cátions segue o modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que a troca iônica governa os processos adsortivos dessas espécies. Essa observação foi suportada pelos resultados obtidos a partir do modelo de Dubini-Radushkevich, onde obteve-se valores de energia média entre 8-16 KJmol^{-1} , sugerindo que as interações são governadas por quimissorção. A isoterma de Langmuir foi a que melhor representou os dados, indicando que a adsorção dos cátions ocorreu na monocamada do sólido. As capacidades adsortivas na monocamada obtidas seguiram a ordem $\text{Cd (II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cu(II)}$, o que revelou que a energia de hidratação foi o fator físico-químico que possivelmente mais influenciou na seletividade da faujasita em relação aos metais estudados, de modo que quanto menor a energia, maior a eficiência de adsorção. Entretanto, a provável contribuição da afinidade da estrutura zeolítica pelos metais (dureza) também pode estar contribuindo no processo, uma vez que as eficiências obtidas para o zinco e cádmio foram relativamente próximas.

Considerando ainda a possibilidade de reutilização da zeólita X e a eficiência em sistemas competitivos, conclui-se que a zeólita X mostra-se extremamente interessante e promissora para aplicações em tratamento de resíduos industriais.

7 PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

A fim de dar continuidade ao presente trabalho, pretende-se realizar as seguintes etapas:

- Regenerar a amostra de zeólita NaX empregada na remoção de íons cádmio (II) e empregá-la em ciclos de adsorção/dessorção para avaliar sua capacidade de reutilização;
- Promover testes de limpeza de soluções de zinco (II), cobre (II) e cádmio (II) até que as concentrações estejam de acordo com as determinações de descarte definidas pela legislação CONAMA 430/2011.

8 REFERÊNCIAS

ABDELRAHMAN, Ehab A. Synthesis of zeolite nanostructures from waste aluminum cans for efficient removal of malachite green dye from aqueous media. *Journal of Molecular Liquids*, v. 253, p. 72-82, 2018.

ADAMS, Scott V. et al. Sources of cadmium exposure among healthy premenopausal women. *Science of the total environment*, v. 409, n. 9, p. 1632-1637, 2011.

ADEBISI, Ganiyu Abimbola et al. Equilibrium Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies of Divalent Cation Adsorption onto Calamus gracilis Sawdust-Based Activated Carbon. *BioResources*, v. 12, n. 2, p. 2872-2898, 2017.

AL DWAIRI, Reyad A.; IBRAHIM, Khalil M.; KHOURY, Hani N. Potential use of faujasite–phillipsite and phillipsite–chabazite tuff in purification of treated effluent from domestic wastewater treatment plants. *Environmental earth sciences*, v. 71, n. 12, p. 5071-5078, 2014.

ALHASAWI, Azhar et al. Zinc toxicity and ATP production in *Pseudomonas fluorescens*. *Journal of applied microbiology*, v. 117, n. 1, p. 65-73, 2014.

ALI, Attarad et al. Effective removal of metal ions from aqueous solution by silver and zinc nanoparticles functionalized cellulose: Isotherm, kinetics and statistical supposition of process. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 9, p. 1-11, 2018.

ALVER, Erol; METIN, Ayşegül Ü. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 200, p. 59-67, 2012.

AMARASINGHE, BMWPK; WILLIAMS, R. A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 132, n. 1-3, p. 299-309, 2007.

ANDREJKOVIČOVÁ, S. et al. The effect of natural zeolite on microstructure, mechanical and heavy metals adsorption properties of metakaolin based geopolymers. *Applied Clay Science*, v. 126, p. 141-152, 2016.

ANGELETTI, Roberto et al. Cadmium bioaccumulation in Mediterranean spider crab (Maya squinado): Human consumption and health implications for exposure in Italian population. *Chemosphere*, v. 100, p. 83-88, 2014.

ARANCIBIA-MIRANDA, Nicolás et al. Nanoscale zero valent supported by zeolite and montmorillonite: template effect of the removal of lead ion from an aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, v. 301, p. 371-380, 2016.

ARIAS, Francisco; SEN, Tushar Kanti. Removal of zinc metal ion (Zn^{2+}) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: A kinetic and equilibrium study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 348, n. 1-3, p. 100-108, 2009.

ATAR, Necip; OLGUN, Asim; WANG, Shaobin. Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: batch and fixed-bed system studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 192, p. 1-7, 2012.

ATHANASIADIS, Konstantinos; HELMREICH, Brigitte. Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite. *Water Research*, v. 39, n. 8, p. 1527-1532, 2005.

BAE, Youn-Sang; YAZAYDIN, A. Özgür; SNURR, Randall Q. Evaluation of the BET method for determining surface areas of MOFs and zeolites that contain ultra-micropores. *Langmuir*, v. 26, n. 8, p. 5475-5483, 2010.

BAEK, Woohyeon et al. Cation exchange of cesium and cation selectivity of natural zeolites: Chabazite, stilbite, and heulandite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 264, p. 159-166, 2018.

BAERLOCHER, Ch; MCCUSKER, Lynne B.; OLSON, David H. *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier, 2007.

BAKER, Hutaf; KHALILI, Fawwaz. A study of complexation thermodynamic of humic acid with cadmium (II) and zinc (II) by Schubert's ion-exchange method. *Analytica chimica acta*, v. 542, n. 2, p. 240-248, 2005.

BAO, W. W. et al. Removal of Cu^{2+} from aqueous solutions using Na-A zeolite from oil shale ash. *Chinese J. Chem. Eng*, v. 21, n. 9, p. 974-982, 2013.

BARWICK, M.; MAHER, W. Biotransference and biomagnification of selenium copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia. *Marine Environmental Research*, v. 56, n. 4, p. 471-502, 2003

BATHISTA, A. L. B. S. *Princípios básicos de ressonância magnética nuclear do estado sólido*. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos–Universidade de São Paulo, 2005.

BAUR, Guillaume B. et al. Hydrothermally-treated Na-X as efficient adsorbents for butadiene removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 288, p. 19-27, 2016.

BAUTISTA-TOLEDO, I. et al. Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental science & technology*, v. 39, n. 16, p. 6246-6250, 2005.

BELVISO, Claudia. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017.

BERBER-MENDOZA, Maria Selene et al. Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd (II) and Pb (II) on clinoptilolite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, v. 81, n. 6, p. 966-973, 2006.

BERNARDI, Alberto C. et al. Brazilian sedimentary zeolite use in agriculture. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 167, p. 16-21, 2013.

BERTINATO, Jesse; ZOUZOULAS, Athina. Considerations in the development of biomarkers of copper status. *Journal of AOAC International*, v. 92, n. 5, p. 1541-1550, 2009.

BHATTACHARYA, Kakoli et al. Mesoporous magnetic secondary nanostructures as versatile adsorbent for efficient scavenging of heavy metals. *Scientific reports*, v. 5, p. 17072, 2015.

BLATOV, Vladislav A.; ILYUSHIN, Gregory D.; PROSERPIO, Davide M. The zeolite conundrum: why are there so many hypothetical zeolites and so few observed? A possible answer from the zeolite-type frameworks perceived as packings of tiles. *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 3, p. 412-424, 2013.

BOTERO, Wander Gustavo et al. Peat humic substances enriched with nutrients for agricultural applications: competition between nutrients and non-essential metals present in tropical soils. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, n. 1-3, p. 307-311, 2010.

BRAGA, Ataulpa A.C., MORGON, Nelson H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*, 2007.

BRANCA, Jacopo JV et al. Selenium and zinc: Two key players against cadmium-induced neuronal toxicity. *Toxicology in Vitro*, v. 48, p. 159-169, 2018.

BRASIL. Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, n. 053, p.58-63, 18 mar. 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2005. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. *Diário Oficial da União*, n. 92, p.89, 16 mai. 2011.

BRITAIN, Harry G. *7 X-ray diffraction and x-ray fluorescence*. In: AHUJA, Satinder; JESPERSEN, Neil (Ed.). *Modern instrumental analysis*. Elsevier, 2006. 865p., cap. 7, p

BUENAÑO, Xavier et al. Zeolitic tuffs for acid mine drainage (AMD) treatment in Ecuador: breakthrough curves for Mn 2+, Cd 2+, Cr 3+, Zn 2+, and Al 3+. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 7, p. 6794-6806, 2017.

BUNTIĆ, Aneta et al. Removal of a cationic dye from aqueous solution by microwave activated clinoptilolite—Response surface methodology approach. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 225, n. 1, p. 1816, 2014.

BURAKOV, Alexander E. et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 148, p. 702-712, 2018.

CÁMARA-MARTOS, F.; MORENO-ROJAS, R. Zinc: Properties and Determination. *Encyclopedia of Food and Health*, Academic Press, p. 638 – 644, 2016

CAMBLOR, Miguel A. et al. Synthesis and structural characterization of MWW type zeolite ITQ-1, the pure silica analog of MCM-22 and SSZ-25. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 1, p. 44-51, 1998.

CARMODY, O.; FROST, R.; XI, Y.; SOKOT, S. Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels. *Surface Science*, v. 601, n. 9, p. 2066-2076, 2007.

CASTALDI, Paola et al. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ cations. *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, n. 1-3, p. 428-434, 2008.

CATAPANO, Maria Carmen et al. A simple, cheap but reliable method for evaluation of zinc chelating properties. *Bioorganic Chemistry*, 2018.

CHA, Kyoungsoon et al. Substance flow analysis of cadmium in Korea. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 71, p. 31-39, 2013.

CHATTARAJ, P. K. Chemical reactivity and selectivity: local HSAB principle versus frontier orbital theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, n. 2, p. 511-513, 2001.

CHAVES, Thiago F.; PASTORE, Heloise O.; CARDOSO, Dilson. A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 161, p. 67-75, 2012.

CHEN, Dan et al. Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag. *Applied Clay Science*, v. 59, p. 148-151, 2012.

CHEN, Gongning et al. Removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by synthetic mineral adsorbent: Performance and mechanisms. *Applied Surface Science*, v. 409, p. 296-305, 2017.

CHEN, Jianlong; LU, Xinwei. Equilibrium and kinetics studies of Cd (II) sorption on zeolite NaX synthesized from coal gangue. *Journal of Water Reuse and Desalination*, v. 8, n. 1, p. 94-101, 2018.

CHEN, Suhong et al. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr (VI) using modified wheat residue. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 349, n. 1, p. 256-264, 2010.

CHEN, Xi et al. Ion-exchange modified zeolites X for selective adsorption desulfurization from Claus tail gas: Experimental and computational investigations. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 261, p. 227-236, 2018.

CHENG, Qunpeng et al. Study on the adsorption of nitrogen and phosphorus from biogas slurry by NaCl-modified zeolite. *PloS one*, v. 12, n. 5, p. e0176109, 2017.

CHOWDHURY, Shamik et al. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, v. 265, n. 1-3, p. 159-168, 2011.

CIMINO, Richard et al. Experimental and theoretical studies of scanning adsorption–desorption isotherms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 437, p. 76-89, 2013.

COBBINA, Samuel J. et al. Low concentration toxic metal mixture interactions: Effects on essential and non-essential metals in brain, liver, and kidneys of mice on sub-chronic exposure. *Chemosphere*, v. 132, p. 79-86, 2015.

COMBET, Emilie; BUCKTON, Christina. Micronutrient deficiencies, vitamin pills and nutritional supplements. *Medicine*, v. 43, n. 2, p. 66-72, 2015.

COONEY, D. O. *Adsorption design for wastewater treatment*, CRC Pres. INC., Boca Raton, Florida, USA, 1999.

CORMA, Avelino. Covalent interactions in zeolites: The influence of zeolite composition and structure on acid softness and hardness. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 1995. p. 736-747.

CORMA, Avelino; GARCÍA, Hermenegildo; LEYVA, Antonio. Controlling the softness–hardness of Pd by strong metal–zeolite interaction: cyclisation of diallylmalonate as a test reaction. *Journal of Catalysis*, v. 225, n. 2, p. 350-358, 2004.

ÇORUH, Semra. The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites. *Desalination*, v. 225, n. 1-3, p. 41-57, 2008.

CUNDY, Colin S.; COX, Paul A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, n. 1-2, p. 1-78, 2005.

CYCHOSZ, Katie A. et al. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 2, p. 389-414, 2017.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural escolécita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. *Eclética Química*, v. 29, n. 1, p. 47-56, 2004.

DE JONGE, Robert J.; BREURE, Anton M.; VAN ANDEL, JOHAN G. Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon (PAC). *Water research*, v. 30, n. 4, p. 883-892, 1996.

DEMIRBAS, Ayhan. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of hazardous materials*, v. 157, n. 2-3, p. 220-229, 2008.

DESHPANDE, Paresh et al. Zinc complexed chitosan/tpp nanoparticles: A promising micronutrient nanocarrier suited for foliar application. *Carbohydrate polymers*, v. 165, p. 394-401, 2017.

DIZGE, Nadir; KESKINLER, Bülent; BARLAS, Hulusi. Sorption of Ni (II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. *Journal of hazardous materials*, v. 167, n. 1-3, p. 915-926, 2009.

EL QADA, Emad N.; ALLEN, Stephen J.; WALKER, Gavin M. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, v. 124, n. 1-3, p. 103-110, 2006.

EL-NAGGAR, M. R. et al. Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, n. 1-3, p. 963-972, 2008.

ELWAKEEL, K. Z.; EL-BINDARY, A. A.; KOUTA, E. Y. Retention of copper, cadmium and lead from water by Na-Y-Zeolite confined in methyl methacrylate shell. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 4, p. 3698-3710, 2017.

EMSLEY, J. *Moléculas em exposição: o fantástico mundo das substâncias e dos materiais que fazem parte de nosso dia a dia*. São Paulo: Edgar Blücher, 2001.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and interface science*, v. 280, n. 2, p. 309-314, 2004.

FARKAŠ, Anamarija; ROŽIĆ, Mirela; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ, Željka. Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. *Journal of hazardous materials*, v. 117, n. 1, p. 25-33, 2005.

FERDOV, Stanislav. FAU-type zeolite nanosheets from additives-free system. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 242, p. 59-62, 2017.

FILETTI, Filipe Martinuzo et al. Reactive oxygen species impair the excitation-contraction coupling of papillary muscles after acute exposure to a high copper concentration. *Toxicology in Vitro*, v. 51, p. 106-113, 2018.

FOO, Keng Yuen; HAMEED, Bassim H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FRISING, T.; LEFLAIVE, P. Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review. *Microporous and Mesoporous materials*, v. 114, n. 1, p. 27-63, 2008.

FU, Fenglian; WANG, Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

FYFE, C. A. et al. Solid-state magic-angle spinning. Aluminum-27 nuclear magnetic resonance studies of zeolites using a 400-MHz high-resolution spectrometer. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 86, n. 8, p. 1247-1250, 1982.

GAETKE, Lisa M.; CHOW-JOHNSON, Hannah S.; CHOW, Ching K. Copper: toxicological relevance and mechanisms. *Archives of toxicology*, v. 88, n. 11, p. 1929-1938, 2014.

GARCIA, Gustavo et al. Selective synthesis of FAU-type zeolites. *Journal of Crystal Growth*, v. 489, p. 36-41, 2018.

GARCÍA-ZUBIRI, Iñigo X.; GONZÁLEZ-GAITANO, Gustavo; ISASI, José Ramón. Sorption models in cyclodextrin polymers: Langmuir, Freundlich, and a dual-mode approach. *Journal of colloid and interface science*, v. 337, n. 1, p. 11-18, 2009.

GEVORGYAN, Gor A. et al. Environmental Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Armenian River Ecosystems: Case Study of Lake Sevan and Debed River Catchment Basins. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 25, n. 6, 2016.

GHALY, M. et al. Utilization of nano-cryptomelane for the removal of cobalt, cesium and lead ions from multicomponent system: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 2018.

GIMBERT, Frédéric et al. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, n. 1, p. 34-46, 2008.

GOR, Gennady Yu et al. Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption. *Carbon*, v. 50, n. 4, p. 1583-1590, 2012.

GRANT, C. A. et al. Selection and breeding of plant cultivars to minimize cadmium accumulation. *Science of the total environment*, v. 390, n. 2-3, p. 301-310, 2008.

GRECCO, Saulo de Tarso Figueiredo; RANGEL, Maria do Carmo; URQUIETA-GONZALEZ, Ernesto Antonio. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.

GREGORY, Peter J. et al. Approaches to reduce zinc and iron deficits in food systems. *Global Food Security*, 2017.

GUPTA, Susmita Sen; BHATTACHARYYA, Krishna G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. *Advances in colloid and interface science*, v. 162, n. 1-2, p. 39-58, 2011.

GUSTIN, Klara et al. Cadmium exposure and cognitive abilities and behavior at 10 years of age: A prospective cohort study. *Environment international*, v. 113, p. 259-268, 2018.

GUTIÉRREZ-SEGURA, E. et al. Adsorption of cadmium by Na and Fe modified zeolitic tuffs and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of environmental management*, v. 97, p. 6-13, 2012.

HAMDAOUI, Oualid. Removal of copper (II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling. *Journal of hazardous materials*, v. 161, n. 2-3, p. 737-746, 2009.

HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, n. 1, p. 65-72, 2008.

HAN, Runping et al. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) from solution in fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*, v. 149, n. 1-3, p. 123-131, 2009.

HANS, K. Biesalski; JANA, Tinz. Micronutrients in the life cycle: Requirements and sufficient supply. *NFS Journal*, 2018.

HARRIS, Daniel C. Quantitative Chemical Analysis. 7 ed. New York: W.H *Freeman and Company*, 2006.

HE, Kuang et al. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 3, p. 2778-2788, 2016.

HEIDARI-CHALESTORI, Maryam; NEZAMZADEH-EJHIEH, Alireza. Clinoptilolite nano-particles modified with aspartic acid for removal of Cu (II) from aqueous solutions: isotherms and kinetic aspects. *New Journal of Chemistry*, v. 39, n. 12, p. 9396-9406, 2015.

HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Separation and purification methods*, v. 29, n. 2, p. 189-232, 2000.

HORIKAWA, Toshihide; DO, D. D.; NICHOLSON, D. Capillary condensation of adsorbates in porous materials. *Advances in colloid and interface science*, v. 169, n. 1, p. 40-58, 2011.

HOSSAIN, Mohammad Bakhtiar et al. Low-level environmental cadmium exposure is associated with DNA hypomethylation in Argentinean women. *Environmental health perspectives*, v. 120, n. 6, p. 879, 2012.

HU, Qili; ZHANG, Zhenya. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 2019.

IBRAHIM, Hanan S.; JAMIL, Tarek S.; HEGAZY, Eman Z. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. Isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, v. 182, n. 1-3, p. 842-847, 2010.

INAYAT, Amer; SCHNEIDER, Christopher; SCHWIEGER, Wilhelm. Organic-free synthesis of layer-like FAU-type zeolites. *Chemical Communications*, v. 51, n. 2, p. 279-281, 2015.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; STYLIANOU, M. A. Two-phase homogeneous diffusion model for the fixed bed sorption of heavy metals on natural zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 266, p. 164-176, 2018.

INGLEZAKIS, Vassilis J.; LOIZIDOU, Maria M.; GRIGOROPOULOU, Helen P. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 275, n. 2, p. 570-576, 2004.

JABŁOŃSKA, Beata et al. The structural and surface properties of natural and modified coal gangue. *Journal of environmental management*, v. 190, p. 80-90, 2017.

JAISER, Stephan R.; WINSTON, Gavin P. Copper deficiency myelopathy. *Journal of neurology*, v. 257, n. 6, p. 869-881, 2010.

JÄRUP, Lars; ÅKESSON, Agneta. Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicology and applied pharmacology*, v. 238, n. 3, p. 201-208, 2009.

JAVADIAN, Hamedreza et al. Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 8, n. 6, p. 837-849, 2015.

Ji, Fei et al. Preparation of cellulose acetate/zeolite composite fiber and its adsorption behavior for heavy metal ions in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 209, p. 325-333, 2012.

JIANG, Ming-qin et al. Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, v. 252, n. 1-3, p. 33-39, 2010.

JULIN, Bettina et al. Dietary cadmium exposure and risk of postmenopausal breast cancer: a population-based prospective cohort study. *Cancer research*, v. 72, n. 6, p. 1459-1466, 2012.

KAVZOĞLU, Taşkın. Determination of environmental degradation due to urbanization and industrialization in Gebze, Turkey. *Environmental Engineering Science*, v. 25, n. 3, p. 429-438, 2008.

KAYA, Abidin; ÖREN, Ali Hakan. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 125, n. 1-3, p. 183-189, 2005.

KENVIN, Jeffrey et al. Quantifying the Complex Pore Architecture of Hierarchical Faujasite Zeolites and the Impact on Diffusion. *Advanced Functional Materials*, v. 26, n. 31, p. 5621-5630, 2016.

KHABZINA, Yoldes et al. Xylene separation on a diverse library of exchanged faujasite zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 247, p. 52-59, 2017.

KHALFAOUI, M. et al. New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.263, n.2, p. 650-356, 2003.

KIM, Yun Kyung; RAJESH, Kizhakke Palleeri; YU, Jong-Sung. Zeolite materials prepared using silicate waste from template synthesis of ordered mesoporous carbon. *Journal of hazardous materials*, v. 260, p. 350-357, 2013.

KIPPLER, Maria et al. Cadmium interacts with the transport of essential micronutrients in the mammary gland—a study in rural Bangladeshi women. *Toxicology*, v. 257, n. 1-2, p. 64-69, 2009.

KIPPLER, Maria et al. Maternal cadmium exposure during pregnancy and size at birth: a prospective cohort study. *Environmental health perspectives*, v. 120, n. 2, p. 284, 2012.

KISMIR, Yasemin; AROGUZ, Ayse Z. Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, n. 1, p. 199-206, 2011.

KLUG, Harold P.; ALEXANDER, Leroy E. *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. 2ed. New York: Wiley-Interscience, 1974. 994 p.

KOBIELSKA, Paulina A. et al. Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 358, p. 92-107, 2018.

KUMAR, Dhananjay; PANDEY, Lalit K.; GAUR, J. P. Evaluation of various isotherm models, and metal sorption potential of cyanobacterial mats in single and multi-metal systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 81, n. 2, p. 476-485, 2010.

KUNECKI, Piotr et al. Synthesis of faujasite (FAU) and tschernichite (LTA) type zeolites as a potential direction of the development of lime Class C fly ash. *International Journal of Mineral Processing*, v. 166, p. 69-78, 2017.

LANGMUIR, Irving. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 109, p. 495-504, 2016.

LATEEF, Ambreen et al. Synthesis and characterization of zeolite based nano-composite: An environment friendly slow release fertilizer. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 232, p. 174-183, 2016.

LÉPINAY, Matthieu et al. Probing the microporosity of low-k organosilica films: MP and t-plot methods applied to ellipsometric porosimetry data. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 217, p. 119-124, 2015.

LEWIS, Caleb et al. Genetic variation in bioaccumulation and partitioning of cadmium in *Theobroma cacao* L. *Science of The Total Environment*, v. 640, p. 696-703, 2018.

LI, Enze et al. Adsorption process of octadecylamine hydrochloride on KCl crystal surface in various salt saturated solutions: kinetics, isotherm model and thermodynamics properties. *Journal of Molecular Liquids*, v. 221, p. 949-953, 2016.

LI, J. T. et al. Zinc, nickel and cadmium in carambolas marketed in Guangzhou and Hong Kong, China: Implication for human health. *Science of the total environment*, v. 388, n. 1, p. 405-412, 2007.

LI, Qinghua; CREASER, Derek; STERTE, Johan. An investigation of the nucleation/crystallization kinetics of nanosized colloidal faujasite zeolites. *Chemistry of materials*, v. 14, n. 3, p. 1319-1324, 2002.

LI, Yi; YU, Jihong. New stories of zeolite structures: their descriptions, determinations, predictions, and evaluations. *Chemical reviews*, v. 114, n. 14, p. 7268-7316, 2014.

LIAO, Chung-Min et al. Assessing the impact of waterborne and dietborne cadmium toxicity on susceptibility risk for rainbow trout. *Science of the total environment*, v. 409, n. 3, p. 503-513, 2011.

LIMA, Verônica Ferreira; MERÇON, Fábio. Metais pesados no ensino de química. *Química nova na escola*, v. 33, n. 4, p. 199-205, 2011.

LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, v. 22, n. 2, p. 249-275, 2007.

LIN, Jianwei; ZHAN, Yanhui; ZHU, Zhiliang. Adsorption characteristics of copper (II) ions from aqueous solution onto humic acid-immobilized surfactant-modified zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 384, n. 1-3, p. 9-16, 2011.

LIU, Changkun; BAI, Renbi; SAN LY, Quan. Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: behaviors and mechanisms. *Water Research*, v. 42, n. 6-7, p. 1511-1522, 2008.

LIU, Peng et al. Removal of U (VI) from aqueous solution using synthesized β -zeolite and its ethylenediamine derivative. *Journal of Molecular Liquids*, v. 234, p. 40-48, 2017.

LIU, Xiangjun; XIONG, Jian; LIANG, Lixi. Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich Yanchang formation shale in central China by nitrogen adsorption/desorption analysis. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 22, p. 62-72, 2015.

LIU, Yu; LIU, Ya-Juan. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, v. 61, n. 3, p. 229-242, 2008.

LOPES, Christian W. et al. Fluoride-mediated synthesis of TON and MFI zeolites using 1-butyl-3-methylimidazolium as structure-directing agent. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 252, p. 29-36, 2017.

LTAIEF, Olfa Ouled et al. Synthesis of Faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metals from aqueous waste by batch process: Kinetic and equilibrium study. *Comptes Rendus Chimie*, v. 18, n. 10, p. 1123-1133, 2015.

LU, Xinwei; SHI, Dongqi; CHEN, Jianlong. Sorption of Cu^{2+} and Co^{2+} using zeolite synthesized from coal gangue: isotherm and kinetic studies. *Environmental Earth Sciences*, v. 76, n. 17, p. 591, 2017.

LUO, Shenglian et al. Amino siloxane oligomer-linked graphene oxide as an efficient adsorbent for removal of Pb (II) from wastewater. *Journal of hazardous materials*, v. 274, p. 145-155, 2014.

LV, Lu et al. Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Cd^{2+} ions on microporous titanosilicate ETS-10. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, n. 1, p. 178-184, 2005.

MAARES, Maria; HAASE, Hajo. Zinc and immunity: An essential interrelation. *Archives of biochemistry and biophysics*, v. 611, p. 58-65, 2016.

MACÍAS-GARCÍA, A. et al. Study of the adsorption and electroadsorption process of Cu (II) ions within thermally and chemically modified activated carbon. *Journal of hazardous materials*, v. 328, p. 46-55, 2017.

MADALA, Suguna et al. Equilibrium, kinetics and thermodynamics of Cadmium (II) biosorption on to composite chitosan biosorbent. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. S1883-S1893, 2017.

MAHMOUD, Mohamed E. et al. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195 A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 37, p. 156-167, 2016.

MALISKA, Ana Maria. *Microscopia eletrônica de varredura*. Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

MÄNTELE, Werner; DENIZ, Erhan. UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. 2017. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v.173, p.965–968, 2017.

MASEL, Richard I. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. John Wiley & Sons, 1996.

MATSUDA, Keigo et al. Facile synthesis of highly crystalline EMT zeolite by hydrothermal conversion of FAU zeolite in the presence of 1, 1'-(1, 4-butanediyl) bis (1-azonia-4-azabicyclo [2, 2, 2] octane) dihydroxide. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 274, p. 299-303, 2019.

MEDEIROS, Miguel de Araújo. Zinco. *Química nova na escola*, v. 34, n. 3, p. 159-160, 2012.

MEKATEL, Hadj et al. Treatment of polluted aqueous solutions by Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺ and Co²⁺ Ions by ion exchange process using faujasite zeolite. *Procedia engineering*, v. 33, p. 52-57, 2012.

MENG, Xiangju; XIAO, Feng-Shou. Green routes for synthesis of zeolites. *Chemical reviews*, v. 114, n. 2, p. 1521-1543, 2013.

MERRIKHPOUR, Hajar; JALALI, Mohsen. Sorption processes of natural Iranian bentonite exchanged with Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺ cations. *Chemical Engineering Communications*, v. 200, n. 12, p. 1645-1665, 2013.

MIHALY-COZMUTA, L. et al. Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: equilibrium and selectivity studies. *Journal of environmental management*, v. 137, p. 69-80, 2014.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. *O que é o CONAMA?*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em 20 jun. 2018.

MME; BANCO MUNDIAL. Perfil do Minério de Zinco. Relatório Técnico 25, 33 p. 2010. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256652/P39_RT65_Perfil_do_Zinco.pdf/623402c7-f78d-4e1a-9e69-604d3b3f861b>. Acesso em 24 de abril de 2018.

MONTÉGUT, Gaëtan et al. Ammonium and potassium removal from swine liquid manure using clinoptilolite, chabazite and faujasite zeolites. *Journal of environmental management*, v. 167, p. 147-155, 2016.

MUELLER, Paul S.; LARSEN, Sarah C. Incorporation of germanium into the framework of nanocrystalline faujasite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 180, p. 229-234, 2013.

MUKHERJEE, Shraboni; BARMAN, Sanghamitra; HALDER, Gopinath. Fluoride uptake by zeolite NaA synthesized from rice husk: Isotherm, kinetics, thermodynamics and cost estimation. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 7, p. 39-47, 2018.

MUKHERJEE, Shraboni; HALDER, Gopinath. A review on the sorptive elimination of fluoride from contaminated wastewater. *Journal of environmental chemical engineering*, 2018.

NEKHUNGUNI, Pfano Mathews; TAVENGWA, Nikita Tawanda; TUTU, Hlanganani. Sorption of uranium (VI) onto hydrous ferric oxide-modified zeolite: Assessment of the effect of pH, contact time, temperature, selected cations and anions on sorbent interactions. *Journal of environmental management*, v. 204, p. 571-582, 2017.

NETZAHUATL-MUÑOZ, Alma Rosa et al. Kinetic study of the effect of pH on hexavalent and trivalent chromium removal from aqueous solution by *Cupressus lusitanica* bark. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 223, n. 2, p. 625-641, 2012.

NGAH, WS Wan et al. Comparative study on adsorption and desorption of Cu (II) ions by three types of chitosan-zeolite composites. *Chemical Engineering Journal*, v. 223, p. 231-238, 2013.

NGUYEN, Phuong TM et al. On the cavitation-like pore blocking in ink-bottle pore: evolution of hysteresis loop with neck size. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 10, p. 5475-5484, 2013.

NGUYEN, Thuy Chung et al. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 270, p. 393-404, 2015.

NIBOU, D. et al. Adsorption of Zn²⁺ ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 173, n. 1-3, p. 637-646, 2010.

NIBOU, D.; AMOKRANE, S.; LEBAILLI, N. Use of NaX porous materials in the recovery of iron ions. *Desalination*, v. 250, n. 1, p. 459-462, 2010.

NICOLAS, A. et al. Location and de-trapping energy of sodium ions in dehydrated X and Y faujasites determined by dielectric relaxation spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 109, n. 1-3, p. 413-419, 2008.

NOULAS, Christos; TZIOUVALEKAS, Miltiadis; KARYOTIS, Theodore. Zinc in soils, water and food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2018.

OLMEDO, Pablo et al. Dietary determinants of cadmium exposure in the Strong Heart Family Study. *Food and chemical toxicology*, v. 100, p. 239-246, 2017.

OZDES, Duygu; DURAN, Celal; SENTURK, Hasan Basri. Adsorptive removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 12, p. 3082-3090, 2011.

PANDEY, Pankaj K.; SHARMA, S. K.; SAMBI, S. S. Removal of lead (II) from waste water on zeolite-NaX. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 4, p. 2604-2610, 2015.

PARK, Jong-Hwan et al. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, v. 142, p. 77-83, 2016.

PARR, Robert G.; PEARSON, Ralph G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, v. 105, n. 26, p. 7512-7516, 1983.

PEHLIVAN, E.; CETIN, S.; YANIK, B. H. Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, n. 1-3, p. 193-199, 2006.

PÉREZ-ARANTEGUI, J.; LARREA, A. Electron backscattering diffraction as a complementary analytical approach to the microstructural characterization of ancient materials by electron microscopy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 72, p. 193-201, 2015.

PETKOV, Valeri. Nanostructure by high-energy X-ray diffraction. *Materials today*, v. 11, n. 11, p. 28-38, 2008.

PINAR, Ana B. et al. Synthesis of ferrierite zeolite with pyrrolidine as structure directing agent: A combined X-ray diffraction and computational study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 129, n. 1-2, p. 164-172, 2010.

PINSON, Matthew B. et al. Inferring pore connectivity from sorption hysteresis in multiscale porous media. *Journal of colloid and interface science*, v. 532, p. 118-127, 2018.

PŁAZA, Agata et al. The zeolite modified by chitosan as an adsorbent for environmental applications. *Adsorption Science & Technology*, v. 35, n. 9-10, p. 834-844, 2017.

POLANSKA, Kinga et al. Micronutrients during pregnancy and child psychomotor development: Opposite effects of Zinc and Selenium. *Environmental research*, v. 158, p. 583-589, 2017.

PONNUSAMI, V.; VIKRAM, S.; SRIVASTAVA, S. N. Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, v. 152, n. 1, p. 276-286, 2008.

PRASAD, Ananda S. Impact of the discovery of human zinc deficiency on health. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 28, n. 4, p. 357-363, 2014.

PRASAD, Ananda S. Zinc: an antioxidant and anti-inflammatory agent: role of zinc in degenerative disorders of aging. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 28, n. 4, p. 364-371, 2014.

PRELOT, Benedicte et al. Contribution of calorimetry to the understanding of competitive adsorption of calcium, strontium, barium, and cadmium onto 4A type zeolite from two-metal aqueous solutions. *Thermochimica Acta*, v. 664, p. 39-47, 2018.

PURNOMO, Chandra Wahyu; SALIM, Chris; HINODE, Hirofumi. Synthesis of pure Na-X and Na-A zeolite from bagasse fly ash. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 162, p. 6-13, 2012.

PUTRO, Jindrayani Nyoo et al. Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose–bentonite nanocomposite: improvement on extended Langmuir isotherm model. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 246, p. 166-177, 2017.

RANDRIANANDRAINANA, J. et al. Bis-chlorinated aromatics adsorption in Faujasites investigated by molecular simulation-influence of Na⁺ cation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017.

RANGABHASHIYAM, S. et al. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 398-414, 2014.

RAO, G. Purna Chandra et al. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. *Journal of environmental management*, v. 81, n. 3, p. 265-272, 2006.

RASHID, Ayesha et al. Fungal biomass composite with bentonite efficiency for nickel and zinc adsorption: a mechanistic study. *Ecological engineering*, v. 91, p. 459-471, 2016.

RASMUSSEN, Christopher J. et al. Cavitation in metastable liquid nitrogen confined to nanoscale pores. *Langmuir*, v. 26, n. 12, p. 10147-10157, 2010.

REINOSO, Deborah; ADROVER, María; PEDERNERA, Marisa. Green synthesis of nanocrystalline faujasite zeolite. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 42, p. 303-309, 2018.

RODRIGUES, Mônica Aparecida; SILVA, Priscila Pereira; GUERRA, Wendell. Cobre. *Química nova na escola*, v. 34, n. 3, p. 161-162, 2012.

RUANGSOMBOON, Suneerat; WONGRAT, Ladda. Bioaccumulation of cadmium in an experimental aquatic food chain involving phytoplankton (*Chlorella vulgaris*), zooplankton (*Moina macrocopa*), and the predatory catfish *Clarias macrocephalus* × *C. gariepinus*. *Aquatic Toxicology*, v. 78, n. 1, p. 15-20, 2006.

RUTHVEN, Douglas M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, 1984.

SADEEK, Sadeek A. et al. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *International journal of biological macromolecules*, v. 81, p. 400-409, 2015.

SAHA, Papita et al. Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. *Chemical Engineering Journal*, v. 165, n. 3, p. 874-882, 2010.

SAHNOUN, Sousna et al. Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling. *Comptes Rendus Chimie*, 2018.

SALAME, Issa I.; BANDOSZ, Teresa J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *Journal of colloid and interface science*, v. 264, n. 2, p. 307-312, 2003.

SALTALI, K.; TAZEBAY, N.; KAYA, M. Thermodynamics and sorption characteristics of Zn (II) onto natural and chemically modified zeolites for agricultural and environmental using. *Eurasian Soil Science*, v. 50, n. 10, p. 1236-1242, 2017.

SANGWICHIAN, C.; ARANOVICH, G. L.; DONOHUE, M. D. Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 206, n. 1-3, p. 313-320, 2002.

SATARUG, Soisungwan et al. Cadmium, environmental exposure, and health outcomes. *Environmental Health Perspectives*, v. 118, n.2, 2010.

SCHEIBER, Ivo F.; MERCER, Julian FB; DRINGEN, Ralf. Metabolism and functions of copper in brain. *Progress in neurobiology*, v. 116, p. 33-57, 2014.

SCHEIBLER et al. Síntese da zeólita y adsorvente para remoção de contaminantes orgânicos em efluentes líquidos. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 10, 2014, Guarujá.

SCHERDEL, C.; REICHENAUER, G.; WIENER, M. Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N₂-sorption data by DR-, BET-and t-plot. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 132, n. 3, p. 572-575, 2010.

SDIRI, Ali et al. Effects of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous systems. *Journal of environmental management*, v. 93, n. 1, p. 245-253, 2012.

SEN, Tushar Kanti; GOMEZ, Dustin. Adsorption of zinc (Zn²⁺) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination*, v. 267, n. 2-3, p. 286-294, 2011.

SHABAN, Mohamed; ABUKHADRA, Mostafa R. Geochemical evaluation and environmental application of Yemeni natural zeolite as sorbent for Cd²⁺ from solution: kinetic modeling, equilibrium studies, and statistical optimization. *Environmental Earth Sciences*, v. 76, n. 8, p. 310, 2017.

SHAVANDI, M. A. et al. Removal of Fe (III), Mn (II) and Zn (II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 43, n. 5, p. 750-759, 2012.

SHEHA, R. R.; METWALLY, E. Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption onto magnetic materials. *Journal of hazardous materials*, v. 143, n. 1-2, p. 354-361, 2007.

SHEN, Weijun et al. Experimental study and isotherm models of water vapor adsorption in shale rocks. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 52, p. 484-491, 2018.

SHRIVER D. F.; ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*. Tradução da 4ª edição inglesa. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848p.

SILVA, Taís L. et al. Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R. *Chemical Engineering Journal*, v. 303, p. 467-476, 2016.

SIMONIN, Jean-Pierre. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, v. 300, p. 254-263, 2016.

SING, Kenneth. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 187, p. 3-9, 2001.

SINGLA, Nidhi et al. "Turn on/off" proton transfer based fluorescent sensor for selective detection of environmentally hazardous metal ions (Zn²⁺, Pb²⁺) in aqueous media. *Journal of Luminescence*, v. 165, p. 46-55, 2015.

SKOOG, D. A. et al. *Fundamentos de Química Analítica*. Tradução da 8ª edição norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2005. 1124 p.

SPRYNSKY, Myroslav et al. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite. *Journal of colloid and interface science*, v. 304, n. 1, p. 21-28, 2006.

SRIVASTAVA, Rajendra. Synthesis and applications of ordered and disordered mesoporous zeolites: Present and future prospective. *Catalysis Today*, 2017.

STOJAKOVIC, Djordje et al. On the zinc sorption by the Serbian natural clinoptilolite and the disinfecting ability and phosphate affinity of the exhausted sorbent. *Journal of hazardous materials*, v. 185, n. 1, p. 408-415, 2011.

STURIKOVA, Helena et al. Zinc, zinc nanoparticles and plants. *Journal of hazardous materials*, 2018.

SU, B. L. et al. Organic group-bridged hybrid materials with a Faujasite X zeolite structure (ZOF-X). *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 105, n. 1-2, p. 49-57, 2007.

SZALA, Barbara et al. BTX sorption on Na-P1 organo-zeolite as a process controlled by the amount of adsorbed HDTMA. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 202, p. 115-123, 2015.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of hazardous materials*, v. 154, n. 1-3, p. 337-346, 2008.

TAO, Yousheng et al. Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications. *Chemical reviews*, v. 106, n. 3, p. 896-910, 2006.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda MB; GOMES, Ailton S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química nova*, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TERRA, Bianca Freitas et al. Heavy metal in tissues of three fish species from different trophic levels in a tropical Brazilian river. *Water, air, and soil pollution*, v. 187, n. 1-4, p. 275-284, 2008.

TEUTLI-SEQUEIRA, A.; SOLACHE-RÍOS, M.; OLGUÍN, M. T. Influence of Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and NH₄⁺ on the sorption behavior of Cd²⁺ from aqueous solutions by a Mexican zeolitic material. *Hydrometallurgy*, v. 97, n. 1-2, p. 46-52, 2009.

THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

THOMMES, Matthias. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie Ingenieur Technik*, v. 82, n. 7, p. 1059-1073, 2010.

TOLBIN, Alexander Yu; PUSHKAREV, Victor E.; TOMILOVA, Larisa G. A mathematical analysis of deviations from linearity of Beer's law. *Chemical Physics Letters*, p.520-524, 2018.

TRAN, Hai Nguyen; VAN VIET, Pham; CHAO, Huan-Ping. Surfactant modified zeolite as amphiphilic and dual-electronic adsorbent for removal of cationic and oxyanionic metal ions and organic compounds. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 147, p. 55-63, 2018.

TREACY, Michael MJ; HIGGINS, John B. *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition*. Elsevier, 2007.

TSENG, Ru-Ling; WU, Feng-Chin. Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich constant. *Journal of hazardous materials*, v. 155, n. 1-2, p. 277-287, 2008.

TSENG, Ru-Ling; WU, Feng-Chin; JUANG, Ruey-Shin. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 41, n. 6, p. 661-669, 2010.

TSUCHIDA, Jefferson Esquina. *Estrutura local em vidros fosfatos de álcalis mistos e álcali-alumínio analisada por ressonância magnética nuclear de estado sólido*. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

TÜMER, Zeynep; MØLLER, Lisbeth B. Menkes disease. *European Journal of Human Genetics*, v. 18, n. 5, p. 511, 2010.

US GEOLOGICAL SURVEY. *Minerals Yearbook. Cadmium*, 2016.

US GEOLOGICAL SURVEY. *Minerals Yearbook. Copper*, 2015.

US GEOLOGICAL SURVEY. *Minerals Yearbook. Zinc*, 2015.

VAN ERP, Titus S.; MARTENS, Johan A. A standardization for BET fitting of adsorption isotherms. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 145, n. 1-3, p. 188-193, 2011.

VELI, Sevil; ALYÜZ, Bilge. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of hazardous materials*, v. 149, n. 1, p. 226-233, 2007.

VIDAL, Carla B. et al. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. *Journal of environmental management*, v. 112, p. 178-185, 2012.

VOLLI, Vikranth; PURKAIT, M. K. Selective preparation of zeolite X and A from flyash and its use as catalyst for biodiesel production. *Journal of hazardous materials*, v. 297, p. 101-111, 2015.

WAN, Meng-Wei et al. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. *Carbohydrate Polymers*, v. 80, n. 3, p. 891-899, 2010.

WANG, Gensheng; FOWLER, Bruce A. Roles of biomarkers in evaluating interactions among mixtures of lead, cadmium and arsenic. *Toxicology and applied pharmacology*, v. 233, n. 1, p. 92-99, 2008.

WANG, Hongquan et al. In situ transformation of geopolymer gels to self-supporting NaX zeolite monoliths with excellent compressive strength. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 261, p. 164-169, 2018.

WANG, Xiangxue et al. Uptake of Pb (II) and U (VI) ions from aqueous solutions by the ZSM-5 zeolite. *Journal of Molecular Liquids*, v. 207, p. 338-342, 2015.

WEITKAMP, Jens. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, v. 131, n. 1, p. 175-188, 2000.

WIDIASTUTI, Nurul et al. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination*, v. 277, n. 1-3, p. 15-23, 2011.

WU, Deyi et al. Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, n. 3, p. 415-423, 2008.

WU, Feng-Chin et al. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: a mini-review. *Chemical Engineering Journal*, v. 151, n. 1-3, p. 1-9, 2009.

XIMENES-DA-SILVA, Adriana. Metal ion toxins and brain aquaporin-4 expression: an overview. *Frontiers in neuroscience*, v. 10, p. 233, 2016.

XIONG, Wenhui; PENG, Jian; HU, Yongfeng. Use of X-ray absorption near edge structure (XANES) to identify physisorption and chemisorption of phosphate onto ferrihydrite-modified diatomite. *Journal of colloid and interface science*, v. 368, n. 1, p. 528-532, 2012.

XU, Bin et al. Effect of framework Si/Al ratio and extra-framework aluminum on the catalytic activity of Y zeolite. *Applied Catalysis A: General*, v. 333, n. 2, p. 245-253, 2007.

XU, Huifang; XU, David C.; WANG, Yifeng. Natural indices for the chemical hardness/softness of metal cations and ligands. *ACS Omega*, v. 2, n. 10, p. 7185-7193, 2017.

XU, Wanjing; LI, Loretta Y.; GRACE, John R. Zinc removal from acid rock drainage by clinoptilolite in a slurry bubble column. *Applied Clay Science*, v. 50, n. 1, p. 158-163, 2010.

XU, Xianghua et al. Toxicological effects, mechanisms, and implied toxicity thresholds in the roots of *Vicia faba* L. seedlings grown in copper-contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 18, p. 13858-13869, 2015.

YAKOUT, Sobhy M.; BORAI, Emad H. Adsorption behavior of cadmium onto natural chabazite: batch and column investigations. *Desalination and Water Treatment*, v. 52, n. 22-24, p. 4212-4222, 2014.

YE, Lin et al. The Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Duyun, Guizhou province, southwest China: ore genesis and mechanisms of cadmium concentration. *Mineralium Deposita*, v. 47, n. 6, p. 683-700, 2012.

YEN, Chia-Hsin et al. Adsorption of precious metals in water by dendrimer modified magnetic nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, v. 322, p. 215-222, 2017.

YU, Haitao et al. Proteomic alterations of brain subcellular organelles caused by low-dose copper exposure: implication for Alzheimer's disease. *Archives of toxicology*, v. 92, n. 4, p. 1363-1382, 2018.

YUAN, Ye et al. Zinc and its effects on oxidative stress in Alzheimer's disease. *Neurological Sciences*, v. 35, n. 6, p. 923-928, 2014.

YUAN, Yuan et al. Molecular dynamics simulations study for the effect of cations hydration on the surface tension of the electrolyte solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 539, p. 80-84, 2018.

ZARE, Ehsan Nazarzadeh; MOTAHARI, Ahmad; SILLANPÄÄ, Mika. Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review. *Environmental research*, v. 162, p. 173-195, 2018.

ZHANG, Pengfei et al. Characterization of shale pore system: A case study of Paleogene Xin'gouzui Formation in the Jiangnan basin, China. *Marine and Petroleum Geology*, v. 79, p. 321-334, 2017.

ZHANG, Xu et al. *Synthesis* of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO₂/Al₂O₃ on the particulate properties of zeolite crystals. *Powder technology*, v. 235, p. 322-328, 2013.

ZHENG, Hong et al. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Journal of hazardous materials*, v. 167, n. 1-3, p. 141-147, 2009.

ZHENG, Wei; MONNOT, Andrew D. Regulation of brain iron and copper homeostasis by brain barrier systems: implication in neurodegenerative diseases. *Pharmacology & therapeutics*, v. 133, n. 2, p. 177-188, 2012.

ZHOU et al. *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*. In: ZHOU, Weilie; WANG, Zhong Lin (Ed.). *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. Springer science & business media, 2007.

ZHU, Bo et al. Gonad differential proteins revealed with proteomics in oyster (*Saccostrea cucullata*) using alga as food contaminated with cadmium. *Chemosphere*, v. 87, n. 4, p. 397-403, 2012.