



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

BRENO ARAGÃO DOS SANTOS

**COMPÓSITO DE ZEÓLITA A MAGNÉTICA SINTETIZADA A PARTIR DAS
CINZAS VOLANTES DO CARVÃO PARA ADSORÇÃO DE POLUENTES
METÁLICOS**

FORTALEZA

2019

BRENO ARAGÃO DOS SANTOS

COMPÓSITO DE ZEÓLITA A MAGNÉTICA SINTETIZADA A PARTIR DAS CINZAS
VOLANTES DO CARVÃO PARA ADSORÇÃO DE POLUENTES METÁLICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

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

- S233c Santos, Breno Aragão dos.
Compósito de zeólita A magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes metálicos / Breno Aragão dos Santos. – 2019.
125 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.
1. Adsorção. 2. Cinzas. 3. Zeólita. 4. Compósito magnético. 5. Íons metálicos. I. Título.
- CDD 540
-

BRENO ARAGÃO DOS SANTOS

COMPÓSITO DE ZEÓLITA A MAGNÉTICA SINTETIZADA A PARTIR DAS CINZAS
VOLANTES DO CARVÃO PARA ADSORÇÃO DE POLUENTES METÁLICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: 18/03/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Elisane Longhinotti
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna
Universidade Estadual do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Carla Bastos Vidal
Universidade Estadual do Ceará (UFC)

A Deus.

À minha mãe Sergia, ao meu irmão Felipe e à
minha esposa Luana.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por essa grandiosa oportunidade de crescer profissionalmente. Pelos dias difíceis que me fizeram crescer e me motivaram a continuar.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 (BRASIL, 2018).

Ao professor Ronaldo, por me receber de tão bom grado no grupo de pesquisa. Pela confiança e apoio.

Ao professor Adonay, pelo recebimento como membro do seu grupo, pelas conversas, congressos, apoio e amizade.

Aos meus companheiros de pesquisa, do LANAGUA, Carla, Mayza, Fran, aos companheiros do LAT e POA, Amanda, Rouse, Hélio, Daniel, Tatiana, Juliene, Igor, Luiza, Larissa, aos companheiros do LMN, Diego, Edipo, Raquel, Conceição, Natália, Tales, Vitória, pelos momentos de confraternização e crescimento acadêmico, pelo apoio durante todo o período de pesquisa e pela amizade.

Aos alunos de ensino profissionalizante e tecnológico, pela oportunidade de ensinar e, sobretudo, aprender.

Aos meus amigos, Paulo, Vitor, Joaquim, Halisson, pela presença constante durante este período de tamanha importância para mim. Pelo companheirismo e amizade, força e apoio.

À minha família, Sergia e Felipe, pela compreensão nos momentos difíceis, amor, amizade, acolhimento.

À minha esposa, companheira, amiga, Luana, por todo o amor entregue para mim, pelas conversas edificantes, pelos momentos de calma, paz espiritual, leveza, gratidão, amparo, acolhimento, dedicação, apoio, fidelidade, confiança e carinho. Por não me fazer desistir nos momentos de fraqueza, por me aceitar e me amar.

A todas as pessoas que cruzaram meu caminho neste período, que me ajudaram em grupos de estudos, momentos de conversas, reflexão, brincadeiras e lutas.

“Sometimes you fall before you rise,
sometimes you lose it all to find, you’ve gotta
keep fighting and get back up again, my
Champion.” (ALTER BRIDGE, 2016).

RESUMO

A utilização de adsorventes provenientes de materiais de baixo custo, tais como as cinzas volantes do carvão, tem se tornado um alvo nas pesquisas desenvolvidas no campo da adsorção. Esses resíduos oriundos da indústria da queima do carvão têm potencial de reciclagem visando a síntese de materiais porosos, tais como zeólitas do tipo 4A, que possuem alto poder de adsorção de cátions metálicos. Neste estudo, materiais zeolíticos foram sintetizados a partir das cinzas volantes do carvão fornecidas pela Energia Pecém (Ceará, Brasil). A caracterização desse material zeolítico e adsorvente magnético permitiu identificar a presença de duas fases no material, zeólita 4A (LTA) como fase majoritária e, como fase secundária, sodalita (SOD). Nas ótimas condições de adsorção propostas, a velocidade de agitação e a dosagem do adsorvente foram, respectivamente, 200 rpm e $2,5 \text{ g L}^{-1}$, ao passo que o tempo de contato foi em torno de 20 minutos. Os estudos de cinética de adsorção sugerem o modelo de pseudo-segunda ordem como o principal mecanismo que governa a velocidade de adsorção, sugerindo que o processo de quimissorção envolveu a troca catiônica como o processo predominante. Os modelos de difusão (Weber-Morris e Boyd) indicaram a influência da transferência de massa externa (intrafilme) como uma das etapas limitantes da cinética de adsorção envolvida. Desta forma, o processo de troca iônica foi comprovado a partir da determinação da concentração dos íons Na^+ antes e após o processo de adsorção em função do tempo. Os dados de equilíbrio de isotermas de adsorção para Zn^{2+} foram governadas pelo modelo de Langmuir, ao passo que o modelo de Sips ajustou-se melhor à isoterma de adsorção do íon Cu^{2+} e o modelo de Redlich-Peterson ajustou-se melhor às isotermas de Pb^{2+} e Cd^{2+} . De acordo com o modelo de Langmuir, as capacidades de adsorção para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} foram, respectivamente, $9,28 \times 10^{-1}$, $2,53 \times 10^{-1}$, $8,88 \times 10^{-1}$ e $1,60 \text{ mmol g}^{-1}$. O estudo comparativo para os tipos de equações lineares e não-linear de Langmuir indicou forte desvio nos valores de $Q_{\text{máx}}$ e K_L , obtidos por meio dos coeficientes (linear e angular) das equações linearizadas, indicando limitação destes modelos na representação dos dados experimentais. O estudo de competitividade e seletividade entre as espécies Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} indicou eficiente seletividade do adsorvente magnético somente para o íon Pb^{2+} , por outro lado ocorreu forte redução das capacidades de adsorção para todos os cátions metálicos devido à competição entre os mesmos pelos sítios de adsorção do adsorvente magnético.

Palavras-chave: Adsorção. Cinzas. Zeólita. Compósito magnético. Íons metálicos.

ABSTRACT

The use of adsorbents from low cost materials, such as fly ash from coal, has become a target in research in the field of adsorption. These residues from the coal burning industry have recycling potential for the synthesis of porous materials, such as type 4A zeolites, which have high adsorption capacity of metallic cations. In this study, zeolitic materials were synthesized from the coal fly ash supplied by Energia Pecém (Ceará, Brazil). The characterization of this zeolite material and magnetic adsorbent allowed to identify the presence of two phases in the material, zeolite 4A (LTA) as major phase and, as secondary phase, sodalite (SOD). At the optimum adsorption conditions proposed, the stirring rate and dosage of the adsorbent were respectively 200 rpm and 2.5 g L⁻¹, while the contact time was about 20 minutes. Adsorption kinetics studies suggest the pseudo-second order model as the main mechanism governing the rate of adsorption, suggesting that the process of chemisorption involved cation exchange as the predominant process. The diffusion models (Weber-Morris and Boyd) indicated the influence of external mass transfer (intrafilm) as one of the limiting steps of the adsorption kinetics involved. In this way, the ion exchange process was verified by determining the concentration of Na⁺ ions before and after the adsorption process as a function of time. The adsorption isotherm equilibrium data for Zn²⁺ were governed by the Langmuir model, whereas the Sips model fitted better to the Cu²⁺ ion adsorption isotherm and the Redlich-Peterson model was better fitted to the Pb²⁺ and Cd²⁺. According to the Langmuir model, adsorption capacities for Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Cu²⁺ were respectively 9.28 x 10⁻¹, 2.53 x 10⁻¹, 8.88 x 10⁻¹ and 1.60 mmol g⁻¹. The comparative study for linear and nonlinear types of Langmuir equations indicated a strong deviation in the values of Q_{max} and K_L, obtained by linear and angular coefficients of the linearized equations, indicating the limitation of these models in the representation of the experimental data. The study of competitiveness and selectivity between the species Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Cu²⁺ indicated efficient selectivity of the magnetic adsorbent only for the Pb²⁺ ion, on the other hand there was a strong reduction of adsorption capacities for all metallic cations due to the competition between them adsorption sites of the magnetic adsorbent.

Keywords: Adsorption. Ashes. Zeolite. Magnetic composite. Metal ions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tetraedro (a) e compartilhamento do átomo de oxigênio entre dois tetraedros (b)	27
Figura 2 – Estrutura química dos aluminossilicatos	28
Figura 3 – Unidade primária de construção (PBUs) (a) originando unidades secundárias de construção (SBUs) (b) e formação de estruturas porosas (c) .	29
Figura 4 – Formação da estrutura da zeólita A (LTA). Representação das unidades de construção constituintes	30
Figura 5 – Ilustração dos componentes característicos de um sistema de adsorção	31
Figura 6 – Modelo de célula unitária da magnetita	40
Figura 7 – Atração magnética dos materiais sintetizados: MNPs (a), MC (b), MC em meio aquoso (c)	49
Figura 8 – Difratoograma de fases cristalinas para as cinzas volantes (FA)	50
Figura 9 – Difratoograma de fases cristalina para o material zeolítico (ZtA)	50
Figura 10 – Difratoograma de fases cristalina para as nanopartículas magnéticas (MNPs)	51
Figura 11 – Difratoograma de fases cristalina para o compósito magnético (MC)	52
Figura 12 – Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier: FA (a), ZtA (b), MNPs (c) e MC (d)	57
Figura 13 – Micrografia eletrônica de varredura para as FA (a) e (b), ZtA (c) e (d), MNPs (e) MC (f)	60
Figura 14 – Micrografia eletrônica de varredura para o MC após os estudos de adsorção	61
Figura 15 – Análise química por espectroscopia de energia dispersiva para o MC após os estudos de adsorção	62
Figura 16 – pH _{pcz} para a cinza volante (FA), material zeolítico (ZtA), nanopartículas magnéticas (MNPs) e compósito magnético (MC)	63
Figura 17 – Eficiência de remoção dos cátions metálicos pelo MC em função da velocidade de agitação. Condições: sistema multielementar, C ₀ ~100 mg L ⁻¹ pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 10	65

minutos, temperatura: 28 ± 2 °C	
Figura 18 – Eficiência de remoção dos cátions metálicos pelo MC em função da dosagem do adsorvente. Condições: sistema multielementar, $C_0 \sim 100$ mg L ⁻¹ , pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 10 minutos, temperatura: 28 ± 2 °C	69
Figura 19 – Influência do tempo de contato na remoção de cátions metálicos. Condições: sistema multielementar, $C_0 \sim 100$ mg L ⁻¹ , pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, temperatura: 28 ± 2 °C	71
Figura 20 – Ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais. Condições: sistema multielementar, $C_0 \sim 100$ mg L ⁻¹ , pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, temperatura: 28 ± 2 °C	75
Figura 21 – Ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais. Condições: sistema multielementar, $C_0 \sim 100$ mg L ⁻¹ , pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, temperatura: 28 ± 2 °C	76
Figura 22 – Aplicação do modelo cinético de difusão intrapartícula de Weber e Morris aos dados experimentais de tempo de contato. Condições: sistema multielementar, $C_0 \sim 100$ mg L ⁻¹ , pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, temperatura: 28 ± 2 °C	80
Figura 23 – Aplicação do modelo de difusão de Boyd aos dados experimentais de tempo de contato. Condições: sistema multielementar, $C_0 \sim 100$ mg L ⁻¹ , pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, temperatura: 28 ± 2 °C	84
Figura 24 – Variação da concentração de Na ⁺ em função do tempo. Condições: sistema multielementar, $C_0 \sim 100$ mg L ⁻¹ , pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, temperatura: 28 ± 2 °C	85
Figura 25 – Isoterma de adsorção para os íons Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ e Cu ²⁺ . Condições: sistema multielementar, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 20 minutos, temperatura: 28 ± 2 °C	87
Figura 26 – Aplicação dos modelos de isotermas de adsorção para os cátions Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ e Cu ²⁺ . Condições: sistema multielementar, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 20 minutos, temperatura: 28 ± 2 °C	89

Figura 27 – Relação entre fator de separação e concentração inicial	93
Figura 28 – Influência do efeito competição para o íon Pb^{2+} em diferentes sistemas de adsorção. Condições: $C_0 \sim 200 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 20 minutos, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	100
Figura 29 – Influência do efeito competição para o íon Cd^{2+} em diferentes sistemas de adsorção. Condições: $C_0 \sim 200 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 20 min, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	102
Figura 30 – Influência do efeito competição para o íon Zn^{2+} em diferentes sistemas de adsorção. Condições: $C_0 \sim 200 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 20 minutos, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	104
Figura 31 – Influência do efeito competição para o íon Cu^{2+} em diferentes sistemas de adsorção. Condições: $C_0 \sim 200 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 20 minutos, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores máximos permitidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)	24
Tabela 2 – Reagentes e solventes utilizados na síntese do compósito magnético e nos testes de adsorção (continua)	40
Tabela 3 – Descrição dos sistemas metálicos utilizados nos estudos de adsorção	46
Tabela 4 – Tamanho médio de cristalito para as fases presentes nos materiais estudados (continua)	51
Tabela 5 – Composição química dos materiais estudados	53
Tabela 6 – Comparação entre as bandas de absorção no espectro vibracional de infravermelho para os materiais estudados (continua)	56
Tabela 7 – Composição química do MC após os estudos de adsorção por mapeamento através de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) (continua)	60
Tabela 8 – Principais parâmetros físico-químicos dos cátions metálicos que influenciam na interação com o adsorvente	64
Tabela 9 – Influência da velocidade de agitação na capacidade de adsorção dos cátions metálicos pelo adsorvente MC em sistema multielementar	64
Tabela 10 – Relação entre dosagem do adsorvente e quantidade adsorvida para cada cátion metálico	67
Tabela 11 – Comparação entre tempos de equilíbrio na adsorção de cátions metálicos	70
Tabela 12 – Relação entre o tempo de contato e a quantidade adsorvida para cada cátion metálico	71
Tabela 13 – Parâmetros cinéticos do modelo linear de pseudo-primeira ordem para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}	73
Tabela 14 – Parâmetros cinéticos do modelo linear pseudo-segunda ordem para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}	74
Tabela 15 – Parâmetros do modelo cinético linear de difusão intrapartícula de Weber-Morris para os cátions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} (continua)	78

Tabela 16 – Parâmetros do modelo de difusão intraporo de Boyd para os cátions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}	81
Tabela 17 – Parâmetros isotérmicos dos modelos não-lineares ajustados aos dados experimentais de adsorção de cátions metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}	85
Tabela 18 – Comparação entre capacidades de adsorção de cátions metálicos para diferentes adsorventes zeolíticos	89
Tabela 19 – Equações dos modelos lineares de Langmuir	91
Tabela 20 – Comparação entre modelos lineares e não-linear de Langmuir ajustados aos dados de isothermas de adsorção dos cátions metálicos estudados	91
Tabela 21 – Seletividade do MC para o íon Pb^{2+} em função da competição iônica e efeitos de interação presentes nos sistemas de adsorção	97
Tabela 22 – Seletividade do MC para o íon Cd^{2+} em função da competição iônica e efeitos de interação presentes nos sistemas de adsorção	99
Tabela 23 – Seletividade do MC para o íon Zn^{2+} em função da competição iônica e efeitos de interação presentes nos sistemas de adsorção	101
Tabela 24 – Seletividade do MC para o íon Cu^{2+} em função da competição iônica e efeitos de interação presentes nos sistemas de adsorção	103

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo geral	21
2.2	Objetivos específicos	21
3	REVISÃO DE LITERATURA	22
3.1	Poluição ambiental	22
3.2	Cinzas volantes do carvão	24
3.3	Zeólitas	25
3.3.1	Zeólita A	27
3.4	Adsorção	28
3.4.1	Isotermas de adsorção	30
3.4.1.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	30
3.4.1.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	31
3.4.1.3	<i>Isoterma de Redlich-Peterson</i>	32
3.4.1.4	<i>Isoterma de Sips</i>	32
3.4.2	Cinética de adsorção	33
3.4.2.1	<i>Modelo de pseudo-primeira ordem</i>	33
3.4.2.2	<i>Modelo de pseudo-segunda ordem</i>	34
3.4.2.3	<i>Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris</i>	34
3.4.2.4	<i>Modelo de difusão intrapartícula de Boyd</i>	35
3.5	Separação magnética	36
3.6	Magnetita	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	Materiais, reagentes e solventes	39
4.2	Síntese da zeólita A	40
4.3	Síntese das nanopartículas de magnetita	40
4.4	Síntese do compósito magnético	41
4.5	Caracterização dos materiais	41
4.5.1	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	41
4.5.2	<i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i>	41
4.5.3	<i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier</i>	42

	<i>(FTIR)</i>	
4.5.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	42
4.5.6	<i>pH ponto de carga zero (pH_{pcz})</i>	42
4.6	<i>Estudo de adsorção em batelada</i>	42
4.6.1	<i>Efeito da velocidade de agitação</i>	42
4.6.2	<i>Efeito da dosagem do adsorvente</i>	43
4.6.3	<i>Estudo do tempo de contato</i>	43
4.6.4	<i>Cinética de adsorção</i>	44
4.6.5	<i>Isotermas de adsorção</i>	44
4.6.6	<i>Estudos em sistemas binário, ternário e quaternário</i>	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Evidência magnética dos materiais	46
5.2	Caracterização dos materiais por Difração de Raios-X (DRX)	47
5.3	Caracterização dos materiais por Fluorescência de Raios-X (FRX)	51
5.4	Caracterização dos materiais por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	53
5.5	Caracterização dos materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
5.6	pH ponto de carga zero (pH_{pcz})	60
5.7	Estudos de adsorção	61
5.7.1	<i>Estudo da velocidade de agitação</i>	61
5.7.2	<i>Estudo da dosagem do adsorvente</i>	64
5.7.3	<i>Estudo do tempo de contato</i>	67
5.7.4	<i>Cinética de adsorção</i>	71
5.7.5	<i>Mecanismos de adsorção</i>	75
5.7.6	<i>Mecanismo de troca iônica</i>	81
5.7.7	<i>Isotermas de adsorção</i>	82
5.7.7.1	<i>Efeitos da linearização</i>	89
5.7.8	<i>Estudo competitivo em sistemas binários, ternários e quaternários</i>	93
5.7.8.1	<i>Adsorção competitiva do íon Pb²⁺</i>	95
5.7.8.2	<i>Adsorção competitiva do íon Cd²⁺</i>	97
5.7.8.3	<i>Adsorção competitiva do íon Zn²⁺</i>	99
5.7.8.4	<i>Adsorção competitiva do íon Cu²⁺</i>	100

6	CONCLUSÃO	103
7	ESTUDOS FUTUROS	105
	REFERÊNCIAS	106

1 INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento industrial, avanço da tecnologia, urbanização e atividades voltadas para a agricultura vêm acarretando o aumento da poluição ambiental, devido à grande quantidade de resíduos e efluentes gerados e dispostos no meio ambiente (CAROLIN *et al.*, 2017; LU; ASTRUC, 2018). Conseqüentemente, a contaminação de recursos hídricos e solos se dá, principalmente, devido ao descuido das indústrias no tratamento de efluentes antes de descartá-los. Estes efluentes, após serem despejados com seus poluentes característicos, provocam a alteração da qualidade dos corpos receptores e, à vista disso, sua poluição (MELO; RIELLA, 2010).

Uma variedade de impactos no meio ambiente e na saúde dos seres vivos são causados devido à estabilidade, alta solubilidade e extensa atividade de migração de íons metálicos tóxicos presentes em efluentes de águas residuais. Sobretudo, quando esses efluentes são liberados em corpos d'água de forma não tratados ou inadequadamente tratados. Dessa forma, faz-se necessário a remoção e recuperação de íons metálicos tóxicos de efluentes industriais (BURAKOV *et al.*, 2018; FANG *et al.*, 2018).

É sabido que o aumento das atividades industriais proporciona a geração e acúmulo de resíduos sólidos no meio ambiente. Dentre eles, encontra-se a cinza volante do carvão, que é um subproduto da combustão do carvão em usinas termelétricas, sendo um dos materiais antropogênicos mais complexos e abundantes, predominantemente inorgânico (YAO *et al.*, 2015). Os principais componentes das cinzas e suas propriedades químicas dependem principalmente do tipo de carvão queimado (por exemplo, antracito, betuminoso, subbetuminoso ou lignito), bem como dos métodos de combustão, regimes de aquecimento e resfriamento da caldeira do carvão. O quartzo e a mulita são os principais constituintes cristalinos das cinzas volantes, além do conteúdo de hematita e óxidos de cálcio, incluindo também aluminossilicatos amorfos (ZACCO *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2017). A conversão das cinzas volantes em zeólitas é uma das possíveis alternativas para a reciclagem deste resíduo, uma vez que a mesma é constituída de altos teores de sílica e alumina que são a base fundamental para a formação de zeólitas (APIRATIKUL; PAVASANT, 2008; AHMARUZZAMAN, 2010; ALQADAMI *et al.*, 2017).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de ocorrência natural ou sintética, que possuem estrutura tridimensional coordenada por tetraedros TO_4 (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co,...) que estão interligados uns aos outros através de átomos de oxigênio compartilhados nos vértices dos tetraedros (AMEH *et al.*, 2017). Os canais de microporos das

zeólitas têm diâmetros muito bem definidos, de modo que as moléculas volumosas ficam excluídas da superfície interna. A estrutura da zeólita permite a transferência entre os espaços intracristalinos, porém, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita (RIGO *et al.*, 2009).

Portanto, as zeólitas apresentam inúmeras características decorrentes de suas estruturas, sendo estas: alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de espaços vazios quando desidratada, alta estabilidade da estrutura cristalina mesmo quando desidratada, propriedades de troca catiônica, canais de dimensões uniformes, propriedades catalíticas e de adsorção (AGUIAR; NOVAES, 2002).

A adsorção é definida como o aumento da concentração ou acúmulo de uma espécie, em particular, na superfície ou interface entre duas fases (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). No presente contexto, uma dessas fases é um sólido onde serão concentradas as espécies químicas (íons ou moléculas) e a outra, um fluido (gás ou líquido). O sólido que dispõe da superfície para o fenômeno da adsorção é conhecido como adsorvente ou adsorbente, por outro lado, as espécies que se concentram no sólido são chamadas de adsorvato ou adsorbato (RUTHVEN, 1984).

Dentre as várias tecnologias desenvolvidas para a remoção de poluentes metálicos, os métodos mais eficientes para tratamento de água residual são baseados em processos de adsorção (CHOI; YU; KIM, 2016; FANG *et al.*, 2018). A adsorção é considerada um processo eficiente e flexível, apresentando fáceis condições operacionais, produzindo efluentes de qualidade, alta capacidade de interação com metais, atuação em ampla faixa de pH e utilização de adsorventes de baixo custo. Além disso, como a adsorção é, às vezes, um processo reversível, os adsorventes podem ser regenerados pelo processo de dessorção adequado (FU; WANG, 2011; IHSANULLAH *et al.*, 2016). No entanto, os processos de adsorção também apresentam algumas desvantagens, tal como a geração de resíduos secundários, como o adsorvente saturado, compostos recuperados e sem valor agregado, exigindo a demanda de tratamento fora do local ou descarte adequado (SJOHOLM *et al.*, 2001).

A aplicação de adsorventes magnéticos nanoestruturados, especialmente aqueles contendo nanopartículas de óxido de ferro na solução de problemas relacionados ao meio ambiente, é uma das novas tecnologias que têm recebido considerável atenção devido à sua capacidade de ser facilmente separado do meio aquoso por um campo magnético externo após o processo de adsorção. Dentre as nanopartículas magnéticas mais comumente utilizadas, destacam-se maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4) (GÓMEZ-PASTORA; BRINGAS;

ORTIZ, 2014). A tecnologia da separação magnética surge como uma alternativa para os problemas apresentados pelos processos de separação convencionais, uma vez que adsorventes magnéticos podem ser facilmente e rapidamente separados quando expostos a um campo magnético externo (JAVANBAKHT *et al.*, 2016).

A síntese de um compósito magnético de zeólita A, a partir de resíduos siderúrgicos, para ser aplicado na adsorção visando a remoção de cátions tóxicos (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) em solução aquosa é realizado neste estudo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar o compósito magnético de zeólita A utilizando as cinzas volantes do carvão e nanopartículas de magnetita para posterior aplicação na adsorção dos cátions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} em solução aquosa.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar o compósito magnético de zeólita A empregando as cinzas volantes do carvão como fonte de silício e alumínio;
- ✓ Caracterizar o adsorvente magnético obtido através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e pH ponto de carga zero (pH_{pcz});
- ✓ Estudar a influência de fatores como velocidade de agitação, dosagem do adsorvente e tempo de contato na remoção de cátions metálicos;
- ✓ Elaborar os estudos de cinética e isotermas de adsorção;
- ✓ Realizar estudos de competição adsortiva em sistemas binário, ternário e quaternário entre os cátions metálicos.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Poluição ambiental

O rápido desenvolvimento das indústrias, avanço tecnológico, urbanização e atividades agrícolas vêm acarretando o aumento da poluição ambiental, crescendo significativamente a quantidade de resíduos e efluentes gerados (CAROLIN *et al.*, 2017; LU; ASTRUC, 2018). Dessa forma, a contaminação de recursos hídricos e solos se dá, principalmente, devido à negligência das indústrias no tratamento de efluentes antes de descartá-los. Tais efluentes, após serem despejados com seus poluentes característicos, causam a alteração da qualidade dos corpos receptores e, conseqüentemente, sua poluição (MELO; RIELLA, 2010).

Existem duas fontes principais de metais pesados em efluentes de águas residuais, sendo elas, as fontes naturais e antropogênicas. O primeiro inclui a erosão do solo, as atividades vulcânicas, a erosão das rochas e dos minerais, enquanto o segundo compreende o processamento de minerais, a combustão de combustíveis, os escorridos nas ruas, aterros sanitários, atividades agrícolas e atividades industriais (mineração, fabricação de placas impressas, acabamento e revestimento de metais, fundição, galvanoplastia, fabricação de semicondutores e baterias, indústrias têxteis, etc) (FANG *et al.*, 2018). Devido à estabilidade, alta solubilidade e extensa atividade de migração de metais pesados em meio aquoso, os efluentes de águas residuais contaminados por metais não tratados ou inadequadamente tratados causam uma variedade de impactos no meio ambiente e na saúde quando liberados em corpos d'água. As águas residuais das indústrias metalúrgicas, de mineração e de fabricação de baterias, entre outras, geralmente contêm muitos tipos de íons de metais poluentes. Esses elementos atraíram atenção crescente por causa de sua toxicidade e outros efeitos adversos na saúde pública e no meio ambiente. Assim, é significativo remover e reciclar metais pesados de efluentes industriais (BURAKOV *et al.*, 2018; FANG *et al.*, 2018).

Grandes quantidades de metais são frequentemente lançadas em sistemas hídricos, com alto risco de toxicidade, uma vez que quando descartados em meio aquoso, adquirem forma iônica hidratada altamente reativa, quando comparado à sua forma elementar, sendo absorvidos mais rapidamente pelos organismos e desregulando processos enzimáticos. Além disso, possuem comportamento recalcitrante em meio aquoso, não-biodegradáveis e bioacumulativos nos organismos vivos, mesmo em baixas concentrações, ocasionando doenças graves (VISA, 2016a; CAROLIN *et al.*, 2017; WEN *et al.*, 2019). Uma vez ingeridos no

corpo humano, mesmo em pequenas quantidades, os poluentes metálicos podem resultar em danos nocivos, uma vez que não podem ser eliminados de forma eficaz (HUANG *et al.*, 2018). Quando ingeridos por organismos humanos ou animais, esses elementos podem se acumular em órgãos internos, tais como rins, fígado e cérebro. Altos níveis de toxicidade resultam em intoxicação aguda ou crônica, causando várias doenças, incluindo dermatite, bronquite e câncer no trato digestivo (LI *et al.*, 2018). Dentre os cátions metálicos que se encontram descartados no meio ambiente, destacam-se os metais chumbo (Pb), cádmio (Cd), Mercúrio (Hg), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni), cobalto (Co). Cromo é um dos metais que se encontram em águas residuais em dois estados de oxidação estáveis, sendo estes Cr (III) e Cr (VI) (ABBAS *et al.*, 2016; RENU *et al.*, 2017; CHU *et al.*, 2019). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2011) Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011, determinou os padrões máximos de lançamentos de efluentes. Os valores de concentração máxima permitida para descarte se encontram na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores máximos permitidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg/L As
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁺⁶
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr ⁺³
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Zinco total	5,0 mg/L Zn

Fonte: Brasil (2011).

3.2 Cinzas volantes do carvão

O aumento das atividades industriais ocasiona a geração e acúmulo de outros tipos de resíduos, tais como resíduos sólidos. Dentre eles, encontram-se as cinzas volantes do carvão, que são subprodutos da combustão do carvão em usinas termelétricas, sendo um dos materiais antropogênicos mais complexos e abundantes (YAO *et al.*, 2015). Estima-se que a produção anual atual de cinzas volantes do carvão em todo o mundo é estimada em cerca de 780 milhões de toneladas (TRIPATHY *et al.*, 2019). Apesar de que uma grande proporção desses resíduos seja utilizada pelo setor de construção, ainda existe uma fração que é descartada em lagoas ou aterros sanitários. Portanto, o descarte indevido desse subproduto pode causar poluição da água e do solo, além de perturbar os ciclos ecológicos e provocar riscos ambientais (QUEROL *et al.*, 2002; AHMARUZZAMAN, 2010; TEMUJIN *et al.*, 2019). Para esse fim, diversas pesquisas estão sendo conduzidas em todo o mundo sobre o uso de materiais provenientes de resíduos industriais, a fim de evitar uma crescente ameaça tóxica para o meio ambiente, ou para agilizar as formas corretas de descarte de resíduos. Futuramente, as limitações de localização mais restritas, a redução da disponibilidade do aterro sanitário e a escalada dos custos de disposição são antecipadas, pelo que é imperativo desenvolver novas técnicas de reciclagem de cinzas volantes do carvão (YAO *et al.*, 2015).

A cinza volante do carvão é um resíduo decorrente dos processos de combustão do carvão em usinas termelétricas, sendo predominantemente inorgânico. Os principais componentes e propriedades químicas dependem principalmente do tipo de carvão queimado (por exemplo, antracito, betuminoso, sub-betuminoso e lignito), assim como os métodos de combustão, regimes de aquecimento e resfriamento da caldeira do carvão. O quartzo e a mulita são os principais constituintes cristalinos das cinzas volantes, além do conteúdo de hematita e óxidos de cálcio, incluindo também aluminossilicatos amorfos (ZACCO *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2017).

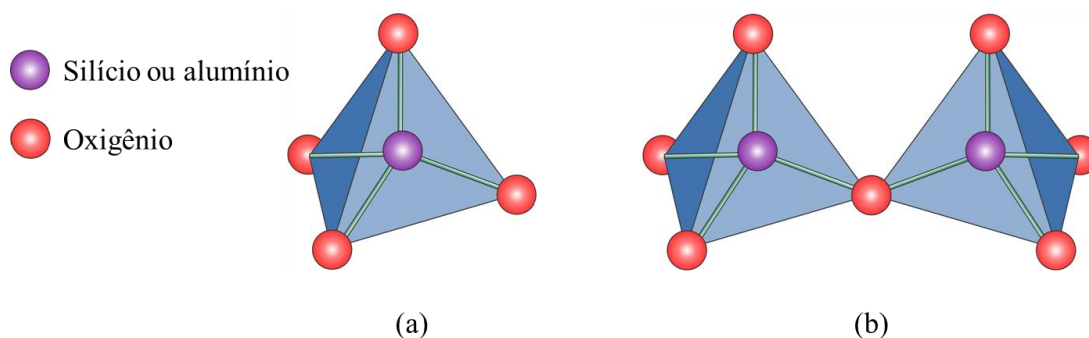
A utilização de cinzas volantes do carvão tem importantes implicações econômicas e ambientais. Dentre as inúmeras aplicações deste resíduo, destinam-se as cinzas volantes na indústria do cimento (AYDIN; AREL, 2017; CHO; JUNG; CHOI, 2019), concreto (SOSOI *et al.*, 2018), tratamento de asfalto (SARIDE *et al.*, 2015), síntese de zeólitas (KOSHY; SINGH, 2016), entre outras. A conversão das cinzas volantes em zeólitas é uma das possíveis alternativas para a reciclagem desse material, uma vez que a mesma é constituído de altos teores de sílica e alumina, que são a base fundamental na formação de zeólitas (APIRATIKUL; PAVASANT, 2008; AHMARUZZAMAN, 2010; ALQADAMI *et al.*, 2017).

3.3 Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de ocorrência natural ou sintética, que possuem estrutura tridimensional coordenada por tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co, \dots$) que estão interligados uns aos outros através dos átomos de oxigênio compartilhados nos vértices (AMEH *et al.*, 2017), representado na Figura 1. Tais estruturas são conhecidas como unidades primárias de construção (BRECK, 1984).

Devido ao alto grau de organização da sua estrutura, estes compostos possuem poros com dimensões moleculares e disposição regular de cavidades e canais, variando de 3 a 15 Å, que podem ou não estar interligados (ALVES *et al.*, 2014). Os canais de microporos das zeólitas têm diâmetros muito bem definidos, de modo que as moléculas volumosas ficam excluídas da superfície interna. A estrutura da zeólita permite a transferência entre os espaços intracristalinos, porém, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita (KUBŮ; MILLINI; ŽILKOVÁ, 2019). Dessa forma, só podem ingressar ou sair dos espaços intracristalinos aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita para outra (RIGO *et al.*, 2009).

Figura 1 – Tetraedro (a) e compartilhamento do átomo de oxigênio entre dois tetraedros (b).

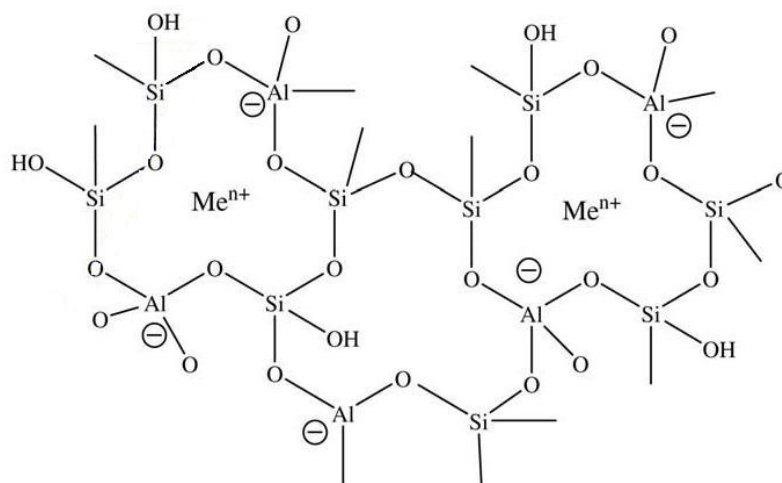


Fonte: Autor (2019).

As estruturas destes aluminossilicatos contêm tetraedros de óxidos de silício e alumínio, produzindo assim uma carga negativa nas estruturas, conforme é mostrado na Figura 2. Portanto, torna-se necessária a presença de cátions de compensação (Me^{n+} , sendo Me e n, o cátion trocável e a carga, respectivamente) para equilibrar eletroquimicamente a carga negativa introduzida pelos átomos de Al presentes nas zeólitas, sendo Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ os principais cátions trocáveis (MELO; RIELLA, 2010). Pode-se inferir que uma

proporção maior de Al^{3+} resultaria em maior capacidade de troca de cátions (BUKHARI *et al.*, 2015). Essa estrutura confere, a esses materiais, propriedades interessantes para aplicações que incluem troca catiônica, peneira molecular, catálise e adsorção (BANDURA *et al.*, 2016).

Figura 2 – Estrutura química dos aluminossilicatos.



Fonte: Valdés, Pérez-Cordoves e Díaz-García (2006).

Assim como é descrito por Hashimoto (2003), a Equação (1) apresentada abaixo se refere à representação da fórmula geral das zeólitas:

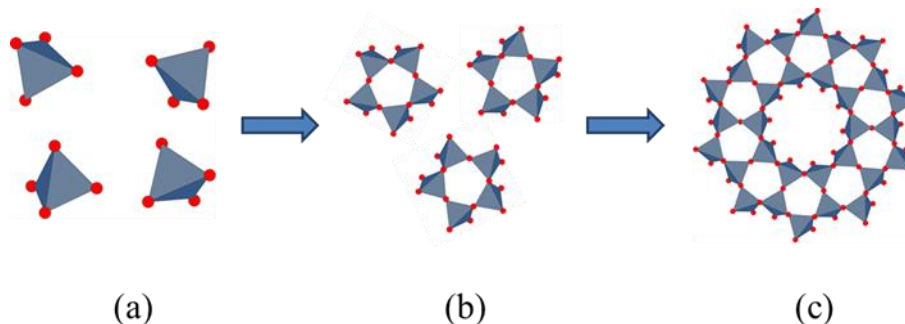


Onde, M representa um cátion de valência n; $x + y$ é o número total de tetraedros na cela unitária; m é o número de moléculas de água por célula unitária.

As estruturas cristalinas das zeólitas são normalmente classificadas em unidades primárias de construção (PBUs) e unidades secundárias de construção (SBUs). Os PBUs são os tetraedros (SiO_4) e (AlO_4). Esses se combinam compartilhando oxigênios com o tetraedro adjacente para formar um arranjo espacial de formas geométricas simples – os SBUs (Figura 3). As SBUs vêm em uma variedade de formas, algumas são anéis únicos, anéis duplos, poliedros ou unidades ainda mais complexas que são interligadas de várias maneiras para produzir um sistema único de canais e gaiolas. A célula unitária de uma zeólita contém sempre um número inteiro de SBUs. Atualmente, 23 tipos diferentes de SBUs são conhecidos (MOSHOESHOE; NADIYE-TABBIRUKA; OBUSENG, 2017). Esse arranjo de SBUs contribui para a formação da estrutura cristalina, o tipo e a morfologia de diferentes espécies

de zeólitas.

Figura 3 – Unidade primária de construção (PBUs) (a) originando unidades secundárias de construção (SBUs) (b) e formação de estruturas porosas (c).



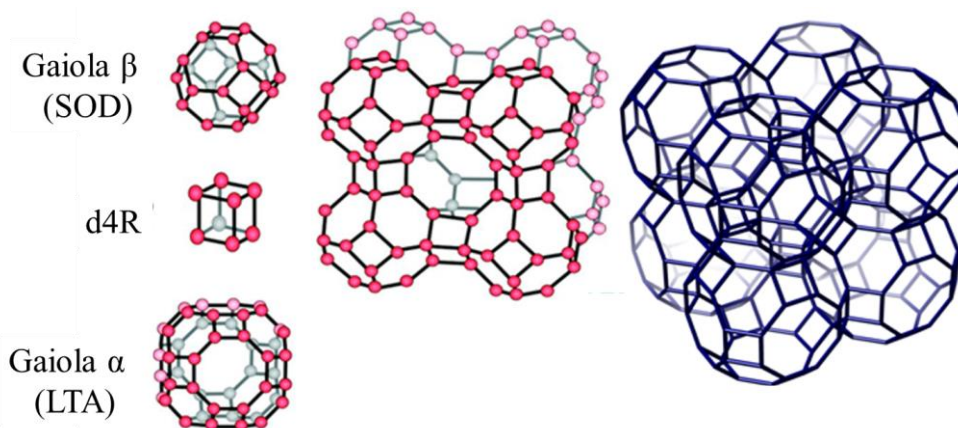
Fonte: Autor (2019).

Além das PBUs e SBUs descritas acima, as zeólitas podem conter outros componentes, como anéis duplos e gaiolas. Estes são chamados de unidades de construção compostas (CBUs). Eles aparecem em várias estruturas diferentes e podem ser úteis na identificação entre os tipos de zeólitas (MOSHOESHOE; NADIYE-TABBIRUKA; OBUSENG, 2017; KUBŮ; MILLINI; ŽILKOVÁ, 2019).

3.3.1 Zeólita A

A zeólita A é sintetizada normalmente na forma sódica e apresenta uma relação Si/Al igual a 1. Pertence ao sistema cúbico e quando está completamente hidratada e na forma sódica tem parâmetro de célula unitária igual a 24,60 Å. A fórmula química de sua célula unitária pode ser expressa como $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$. A zeólita A (LTA) com relação estrutural Si/Al de 1, que é um dos sistemas modelo mais amplamente utilizados para estudos de mecanismos de cristalização de zeólitas, cristaliza por auto-montagem de gaiolas d4r, gaiolas α (LTA) e gaiolas β (SOD) (Figura 4) (BOUAZIZ *et al.*, 2019). As cavidades grandes possuem raio de aproximadamente 12,3 Å e são compostas por 72 átomos de oxigênio, referidos a gaiolas α (LTA), ao passo que as gaiolas β (SOD), com cavidades menores, apresentam raio de cerca de 6,6 Å e são compostas por 36 átomos de oxigênio (BRECK, 1974).

Figura 4 – Formação da estrutura da zeólita A (LTA). Representação das unidades de construção constituintes.



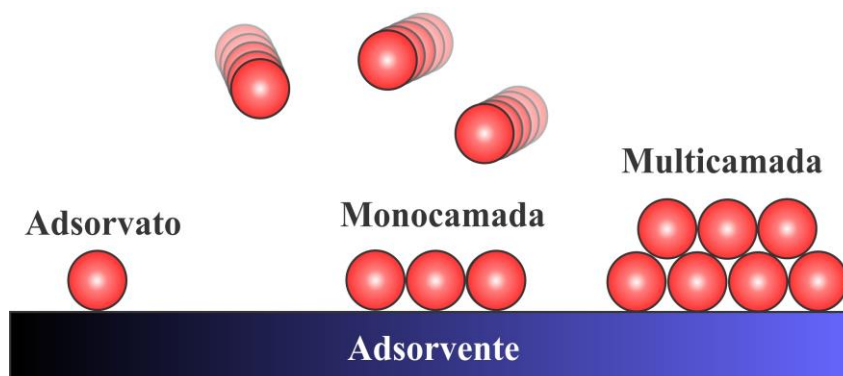
Fonte: Adaptado de Dusselier e Davis (2018).

Portanto, as zeólitas apresentam inúmeras características decorrentes de suas estruturas, sendo estas: alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de espaços vazios quando desidratada, alta estabilidade da estrutura cristalina mesmo quando desidratada, propriedades de troca catiônica, canais de dimensões uniformes, propriedades catalíticas e de adsorção (AGUIAR; NOVAES, 2002).

3.4 Adsorção

A adsorção é definida como o aumento da concentração ou acúmulo de uma espécie, em particular, na superfície ou interface entre duas fases (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). No presente contexto, uma dessas fases é um sólido onde serão concentradas as espécies químicas (íons ou moléculas) e a outra, um fluido (gás ou líquido). O sólido que dispõe da superfície para o fenômeno da adsorção é conhecido como adsorvente ou adsorbente, por outro lado, as espécies que se concentram no sólido são chamadas de adsorvato ou adsorbato (RUTHVEN, 1984). Esses componentes do sistema adsorvente encontram-se ilustrados na Figura 5. Da mesma forma, esta Figura caracteriza a formação de monocamadas e multicamadas na superfície do adsorvente.

Figura 5 – Ilustração dos componentes característicos de um sistema de adsorção



Fonte: Autor (2019).

A adsorção é um fenômeno que depende de vários fatores, tais como a natureza do adsorvente, adsorvato e as condições de operação. Dentre as características do adsorvente, podem ser citadas a área superficial, tamanho de poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, destacam-se as particularidades das espécies de adsorvato, tais como polaridade, tamanho da molécula, solubilidade, acidez e basicidade. As condições de operação envolvem, principalmente, concentração inicial, tempo de contato, temperatura, pH, dosagem do adsorvente, velocidade de agitação e natureza do solvente (RUTHVEN, 1984; COONEY, 1999; BURAKOV *et al.*, 2018). Por ser considerado um fenômeno de superfície, a adsorção depende diretamente da área da superfície por unidade de massa sólida. Portanto, quanto maior a área superficial disponível para a concentração de espécies de adsorvato, mais favorável será a adsorção (RUTHVEN, 1984).

Dentre as várias tecnologias desenvolvidas para a remoção de poluentes metálicos, os métodos mais eficientes para tratamento de água residual são baseados em processos de adsorção (CHOI; YU; KIM, 2016; FANG *et al.*, 2018). A adsorção é considerada um processo eficiente e flexível, apresentando fáceis condições operacionais, produzindo efluentes de qualidade, alta capacidade de interação com metais, atuação em ampla faixa de pH e utilização de adsorventes de baixo custo. Além disso, como a adsorção é, às vezes, um processo reversível, os adsorventes podem ser regenerados pelo processo de dessorção adequado (FU; WANG, 2011; IHSANULLAH *et al.*, 2016). No entanto, os processos de adsorção também apresentam algumas desvantagens, tal como a geração de resíduos secundários, como o adsorvente gasto, compostos recuperados e sem utilidade,

exigindo a demanda de tratamento fora do local ou descarte adequado (SJOHOLM *et al.*, 2001).

3.4.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são expressões que correlacionam a quantidade de soluto adsorvido e a concentração de soluto na fase fluida, em uma dada temperatura constante (COONEY, 1999). Dentre os modelos de isotermas mais utilizados, destacam-se os modelos de Langmuir e Freundlich, possuindo dois parâmetros cada. Dentre os modelos que apresentam três parâmetros, podem ser citados os modelos de Redlich-Peterson e Sips.

3.4.1.1 Isoterma de Langmuir

A equação de Langmuir foi originalmente desenvolvida para representar a quimissorção em um conjunto de sítios de adsorção distintamente localizados (RUTHVEN, 1984). O modelo de Langmuir apresenta os seguintes pressupostos (LANGMUIR, 1918):

- 1 As moléculas de adsorvato são adsorvidas em um número fixo de sítios de adsorção;
- 2 Cada sítio de adsorção pode reter apenas uma espécie de adsorvato;
- 3 Todos os sítios de adsorção são energeticamente equivalentes;
- 4 Não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos;
- 5 A adsorção ocorre em monocamada.

Dessa forma, a equação que representa o modelo de isoterma de Langmuir é expresso como:

$$Q_s = \frac{Q_{m\acute{a}x} K_L C_s}{1 + K_L C_s} \quad (2)$$

Em que:

Q_e = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio (mmol g^{-1});

$Q_{m\acute{a}x}$ = capacidade máxima de adsorção (mmol g^{-1});

K_L = constante de interação adsorvato-adsorvente (L mmol^{-1});

C_e = concentração do adsorvato na fase fluida no equilíbrio (mmol L^{-1}).

O fator de separação R_L é uma constante adimensional utilizada para expressar as principais

características das isotermas de Langmuir (HALL *et al.*, 1966), sendo expressa como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Em que:

K_L = constante de equilíbrio de Langmuir ($L \text{ mmol}^{-1}$);

C_0 = concentração do adsorvato na fase fluida (mmol L^{-1}).

A constante R_L indica a forma da curva de isoterma baseado na afinidade do adsorvato pelo adsorvente. Assim, se o soluto prefere fortemente a fase sólida a fase líquida (consequentemente, dando uma boa adsorção) R_L é menor que 1. Se R_L é maior que 1, a isoterma tem um formato côncavo, indicando que o soluto prefere a fase fluida a fase sólida, não sendo um caso comum. Quando $R_L = 1$, a isoterma tem a forma linear (COONEY, 1999).

3.4.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) é um modelo empírico baseado numa adsorção em superfície heterogênea, uma vez que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os diversos tipos de sítios de adsorção, que possuem energias de adsorção distintas. Além disso, o modelo de Freundlich assume que a adsorção ocorre de forma desigual na superfície do adsorvente, uma vez que a distribuição da energia na superfície não é uniforme, sendo um modelo termodinamicamente inconsistente (MOHSENI-BANDPI *et al.*, 2016). Este modelo é aplicado em processos não ideais de adsorção, assumindo a formação de multicamadas e não prevê a saturação da superfície. A isoterma de Freundlich é dada pela Equação (4):

$$Q_s = K_F C_s^{1/n} \quad (4)$$

Em que:

Q_e = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio (mmol g^{-1});

K_F = constante de capacidade de adsorção [$(\text{mmol g}^{-1}) (\text{L mmol}^{-1})^{1/n}$];

C_e = concentração do adsorvato na fase fluida no equilíbrio (mmol L^{-1});

n = constante relacionada à heterogeneidade da superfície do adsorvente.

Os valores de $1/n$ variam de 0 a 1 (ou os valores de n variam de 1 a 10) em função da intensidade da adsorção ou da heterogeneidade da superfície do adsorvente. A superfície se torna mais heterogênea à medida que o valor de $1/n$ (altos valores de n) se aproxima de 0. Um valor de $1/n$ menor que 1 indica um processo favorável, enquanto a unidade implica que a partição entre a fase líquida e a fase sólida são independentes da concentração. Por outro lado, quando $1/n$ é maior que 1, sugere-se adsorção cooperativa (DADA *et al.*, 2012; KAREEM, 2016).

3.4.1.3 Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de isoterma proposta por Redlich e Peterson (1958) trata-se de um modelo empírico, contendo parâmetros empíricos. O mecanismo de adsorção é distinto e não segue a adsorção ideal em monocamada. Dessa forma, este modelo fornece a melhor concordância com os dados experimentais (BAGHDADI, 2017). A isoterma de Redlich-Peterson pode ser expressa de acordo com a Equação (5):

$$Q_s = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha C_e^\beta} \quad (5)$$

Em que, K_{RP} ($L \text{ mmol}^{-1}$) e α ($L \text{ mmol}^{-1}$) $^{-\beta}$ são constantes da isoterma de Redlich-Peterson e β é um expoente que reflete a heterogeneidade do adsorvente, o qual se situa entre 1 e 0. A Equação (5) converge aos modelos de Henry e Langmuir quando os valores de β são 0 e 1, respectivamente. A isoterma de Redlich-Peterson também pode representar a isoterma de Freundlich quando o parâmetro αC_e^β é muito maior que 1 (KUMAR *et al.*, 2010). C_e e Q_e apresentam os mesmos significados apresentados nos modelos anteriores.

3.4.1.4 Isoterma de Sips

O modelo de isoterma de Sips (SIPS, 1948) é uma combinação dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Este modelo é utilizado para prever o comportamento de sistemas heterogêneos de adsorção. Pode ser representado pela Equação (6):

$$Q_s = \frac{Q_{máx} K_S C_e^{1/ns}}{1 + K_S C_e^{1/ns}} \quad (6)$$

Em que:

Q_e = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio (mmol g^{-1});

$Q_{\text{máxS}}$ = capacidade máxima de adsorção (mmol g^{-1});

K_S = constante de relação adsorvato-adsorvente (L mmol^{-1});

C_e = concentração do adsorvato na fase fluida no equilíbrio (mmol L^{-1});

n_S = grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente.

A constante n_S situa-se entre 0 e 1. Quando $n_S = 1$, significa que a superfície do adsorvente é homogênea, igualando-se, assim, ao modelo de Langmuir (Equação 2). $n_S < 1$ indica o aumento do grau de heterogeneidade da superfície. A isoterma de Sips tem sido empregada para a modelagem de processos de adsorção em superfícies heterogêneas (DA SILVA GUILARDUCI *et al.*, 2006).

3.4.2 Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos de adsorção são empregados a fim de sugerir o mecanismo de adsorção presente na interação entre adsorvato e adsorvente. Dessa forma, são conhecidos e amplamente utilizados modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

3.4.2.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de adsorção em sistema sólido-líquido, baseado na capacidade dos sólidos (NASCIMENTO *et al.*, 2014b), sendo o mais utilizado para determinar a taxa de adsorção de um adsorvato em uma solução líquida, sendo expresso como a equação (7):

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_s - Q_t) \quad (7)$$

Ao integrar e aplicar as condições $Q_t = 0$ e $t = 0$; $Q_t = Q_t$ e $t = t$, obtemos a equação (8):

$$\text{Log}(Q_s - Q_t) = \text{Log}Q_s - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t \quad (8)$$

Em que:

Q_e = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

Q_t = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo t (mg g^{-1});

K_1 = constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

As constantes Q_e e K_1 são determinadas através da plotagem de $\text{Log}(Q_e - Q_t)$ versus t . As constantes de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem K_1 (min^{-1}) e Q_e (mg g^{-1}) podem ser calculadas a partir dos valores do intercepto e da inclinação da reta.

3.4.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na quantidade de adsorvato adsorvida no material adsorvente (HO; MCKAY, 1999). Este modelo cinético é baseado na suposição que a etapa limitante do processo de adsorção pode ser uma reação química ou quimissorção envolvendo troca ou partilha de elétrons entre adsorvente e adsorvato (HUI; CHAO; KOT, 2005). Se o mecanismo que governar o processo for dessa ordem, a equação a ser expressa será:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_s - Q_t)^2 \quad (9)$$

Para as condições limite de $t = 0$ a $t = t$ e $Q_t = 0$ a $Q_t = Q_t$, a forma integrada da Equação (9) pode ser expressa por:

$$\frac{1}{(Q_s - Q_t)} = \frac{1}{Q_s} + K_2 t \quad (10)$$

Que é a lei da fração integrada para uma reação de pseudo-segunda ordem. A Equação (10) pode ser rearranjada para se obter a forma linear:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_s^2} + \frac{1}{Q_s} t \quad (11)$$

Em que:

Q_e = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

Q_t = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo t (mg g^{-1});

K_2 = constante da velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

As constantes Q_e e K_2 podem ser determinadas pela plotagem de t/q_t versus t . As constantes de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e Q_e (mg g^{-1}) podem ser calculadas a partir dos valores do intercepto e da inclinação da reta.

3.4.2.3 Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris

O modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (1963) sugere que a difusão intrapartícula é o fator determinante na velocidade de adsorção. A adsorção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Dessa forma, a equação (12) expressa o presente modelo:

$$Q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (12)$$

Em que:

Q_t = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo t (mg g^{-1});

K_d = coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$);

C = constante relacionada com a espessura da camada limite e resistência à difusão (mg g^{-1}).

As constantes K_d e C podem ser obtidas a partir dos valores da inclinação e interseção da curva do gráfico de Q_t versus $t^{1/2}$. Os valores de C representam o efeito da camada líquida que delimita a superfície do adsorvente, assim, quanto maior os valores de C , maior o efeito desta camada na difusão do adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014b).

Os gráficos obtidos a partir de Q_t versus $t^{1/2}$ podem apresentar vários segmentos lineares, sugerindo que mais de uma etapa limita o processo de adsorção (MCKAY; HO; NG, 1999; EL-KHAIARY; MALASH, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014b), sendo a etapa inicial (I) adsorção na superfície externa, onde a adsorção é instantânea, seguida por (II) adsorção intrapartícula gradual, podendo ser uma etapa limitante, e (III) a etapa de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a diminuir devido à baixa concentração das espécies de adsorvato na solução.

3.4.2.4 Modelo de difusão intrapartícula de Boyd

Boyd *et al.*, (1947) desenvolveram modelos teóricos de troca catiônica. É um dos modelos mais amplamente utilizados para estudar os mecanismos de adsorção. Este modelo pode ser aplicado a dados cinéticos para determinar qual a etapa de limite de velocidade,

difusão intrapartícula ou difusão no filme (VIEGAS *et al.*, 2014). A expressão que simboliza a equação deste modelo é:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp(-n^2 Bt) \quad (13)$$

Em que, F é obtido pela equação (14):

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} \quad (14)$$

Em que:

Q_t = quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo t (mg g⁻¹);

Q_e = quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo infinito (mg g⁻¹);

B = função matemática de F.

O valor de B é determinado a partir da combinação de duas equações desenvolvidas por Reichenberg (1953):

$$\text{Se } F > 0,85, \text{ então } Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (15)$$

$$\text{Se } F < 0,85, \text{ então } Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3}\right)} \right)^2 \quad (16)$$

O termo Bt é calculado para cada valor de F e, posteriormente, os valores obtidos de Bt são plotados contra t. Se o gráfico gerar uma reta que atravessa a origem, conclui-se que o processo de difusão intraporto é a etapa limitante do processo de adsorção para a faixa de tempo especificada. A inclinação é igual à constante B (constante de Boyd). O coeficiente de difusão D (cm² min⁻¹) está relacionado à constante de Boyd através da Equação (17):

$$B = \frac{(\pi^2 D)}{d^2} \quad (17)$$

Em que:

D = coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$);

d = diâmetro médio das partículas (cm);

B = constante de Boyd.

3.5 Separação magnética

Geralmente, processos de separação convencionais, tais como filtração ou centrifugação, demandam tempo e custos elevados, uma vez que a separação de materiais adsorventes se torna difícil com a utilização de grandes volumes de solução. A tecnologia da separação magnética surge como uma alternativa a esse problema, uma vez que adsorventes magnéticos podem ser separados fácil e rapidamente quando expostos a um campo magnético externo (JAVANBAKHT *et al.*, 2016). Adsorventes magnéticos possuem duas técnicas de separação que se resumem à adsorção e atração magnética. Dessa forma, a remoção dos poluentes é promovida pelo processo de adsorção, e em seguida, as partículas do adsorvente magnético são aglomeradas e atraídas instantaneamente por um campo magnético externo, sendo separadas do meio líquido. Tal processo prescinde o uso de outras tecnologias habitualmente empregadas na separação sólido/líquido (FUNGARO; YAMAURA; GRACIANO, 2010).

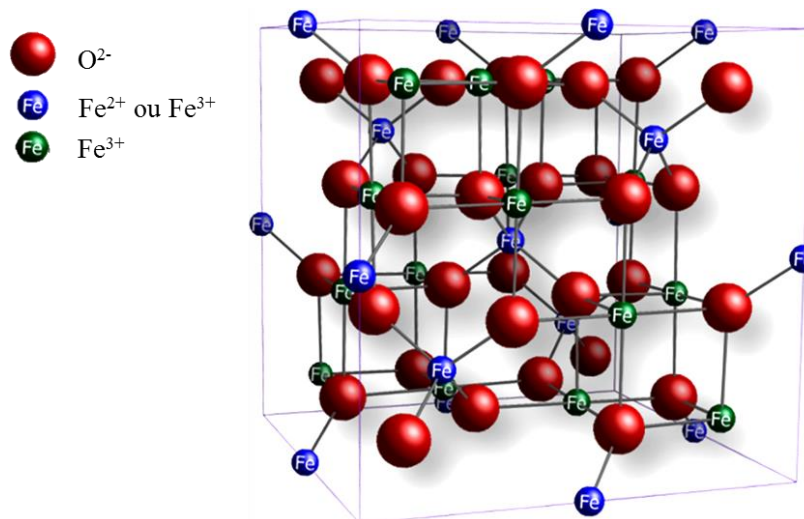
A aplicação de adsorventes magnéticos nanoestruturados, especialmente aqueles contendo nanopartículas de óxido de ferro na solução de problemas relacionados ao meio ambiente, é uma das novas tecnologias que tem recebido considerável atenção nos últimos anos, devido à sua capacidade de serem facilmente separados da água por um campo magnético externo após o processo de adsorção. Dentre as nanopartículas magnéticas mais comumente utilizadas, destacam-se maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) (GÓMEZ-PASTORA; BRINGAS; ORTIZ, 2014).

Compósitos de zeólitas magnéticas têm sido amplamente aplicadas em estudos de fotodegradação e remoção de corantes (SHIRANI *et al.*, 2014; GHANBARI *et al.*, 2016), aplicação como agente de contraste em ressonância magnética (ATASHI *et al.*, 2017), pré-concentração de metais (NAGHIZADEH *et al.*, 2017), aplicação como transportadores de drogas anti-cancer (SAĞIR *et al.*, 2016) e adsorção de metais (SALEM ATTIA; HU; YIN, 2014; MTHOMBENI; ONYANGO; AOYI, 2015; YAMADA *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2015; MTHOMBENI *et al.*, 2016; SHARIFI; BAGHDADI, 2016) uma vez que mostram grande eficiência na purificação de água e separação de poluentes tóxicos (GHANBARI *et al.*, 2016).

3.6 Magnetita

A composição da magnetita é representada por $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$, com relação de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,5$. A estrutura cristalina da magnetita é espinela inversa com uma célula unitária constituída por 32 átomos de oxigênio em uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) e parâmetro de célula unitária igual a 0,839 nm. Nesta estrutura cristalina, os íons $\text{Fe}(\text{II})$ e a metade dos íons $\text{Fe}(\text{III})$ ocupam sítios octaédricos e a outra metade do $\text{Fe}(\text{III})$ ocupa sítios tetraédricos (Figura 6). O comportamento magnético natural da magnetita é o ferrimagnetismo, pois os spins dos elétrons dos íons Fe são antiparalelos com magnitudes diferentes, gerando o momento magnético. Os números de oxidação do ferro ($\text{Fe}(\text{II})$ e $\text{Fe}(\text{III})$) contribuem para as propriedades magnéticas da magnetita, tornando-a muito viável para aplicações biomédicas (fornecimento de medicamentos, separação, sensores) e materiais eletromagnéticos (CHEN *et al.*, 2015; RANI; VARMA, 2015; SUPPIAH; ABD HAMID, 2016; SCAPIM *et al.*, 2017), bem como em separações magnéticas.

Figura 6 – Modelo de célula unitária da magnetita.



Fonte: Usman et al., (2018).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese do compósito magnético foi realizada no Laboratório de Materiais Nanoestruturados (LMN) situado no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI). Os testes de adsorção foram executados no Laboratório de Análise de Traços (LAT) com apoio do Laboratório Núcleo de Água (LANAGUA) e Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LABPOA) situados no Departamento de Química Analítica e Físico-Química (DQAFQ), sendo todos estes localizados na Universidade Federal do Ceará.

4.1 Materiais, reagentes e solventes

As cinzas volantes do carvão, cedidas pelo grupo ENEVA (Energia Pecém, Ceará, Brasil), foram colhidas diretamente nos filtros de manga da termelétrica do Pecém. Os demais reagentes utilizados na síntese do adsorvente e nos testes de adsorção estão listados na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2 – Reagentes e solventes utilizados na síntese do compósito magnético e nos testes de adsorção (continua)

Nome	Fórmula molecular	Grau de pureza	Marca
Acetato de Sódio	CH ₃ COONa	≥ 99%	Vetec
Ácido Acético	CH ₃ COOH	≥ 99%	Vetec
Aluminato de Sódio	NaAlO ₂	40 – 45%	Sigma-Aldrich
Cloreto de Ferro (III) Hexahidratado	FeCl ₃ ·6H ₂ O	≥ 97%	Vetec
Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	28 – 30%	Vetec
Hidróxido de Sódio	NaOH	≥ 97%	Vetec
Nitrato de Cádmio Tetrahidratado	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	≥ 99%	Vetec
Nitrato de Chumbo	Pb(NO ₃) ₂	≥ 99%	Vetec
Nitrato de Cobre Trihidratado	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	≥ 99%	Vetec

Tabela 2 – Reagentes e solventes utilizados na síntese do compósito magnético e nos testes de adsorção (continuação)

Nome	Formula molecular	Grau de pureza	Marca
Nitrato de Zinco Hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$\geq 98\%$	Vetec
Sulfato de Ferro (II) Heptahidratado	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$\geq 99\%$	Vetec

Fonte: Autor (2019).

4.2 Síntese da zeólita A

Cinzas volantes (FA) fornecidas pela Energia Pecém (Ceará, Brasil) foram previamente tratadas com hidróxido de sódio para a extração de sílica e alumina. A zeólita A (ZtA) foi sintetizada a partir das cinzas volantes via rota hidrotérmica, baseado no procedimento proposto por Hui, Chao e Kot (2005). Uma amostra de 10,0 g de FA foi misturada com 65,5 mL de NaOH 4,3 mol L⁻¹ em um frasco de polipropileno. Esta mistura foi agitada magneticamente e aquecida a 90 °C, durante 1 h. Essa mistura foi centrifugada a 6000 rpm durante 6 minutos e, em seguida, filtrada, utilizando-se apenas o sobrenadante obtido. 1,34 g de NaAlO₂ foram solubilizados no sobrenadante, afim de atingir a mistura reacional necessária para a obtenção do material desejado. Essa mistura foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestido internamente com um tubo de teflon, sendo aquecida a 90 °C durante 4 horas. O produto obtido (~15% de rendimento) foi lavado com água destilada e seco a 80 °C.

4.3 Síntese das nanopartículas de magnetita

As nanopartículas magnéticas (MNPs) foram obtidas a partir de uma adaptação do método de co-precipitação proposto por Neto *et al.*, (2017). 1,1 g de FeSO₄.7H₂O juntamente com 1,9 g de FeCl₃.6H₂O foram solubilizados em 25 mL de H₂O deionizada, permanecendo sob aquecimento a 60 °C e agitação mecânica durante 10 minutos. Em seguida, 7 mL de NH₄OH foram adicionados gota-a-gota com o auxílio de uma bureta, permanecendo em agitação durante 20 minutos após o fim do gotejamento. As nanopartículas magnéticas foram separadas utilizando um campo magnético externo e lavadas rigorosamente com água destilada afim de remover o excesso de NH₄OH. Finalmente, as MNPs foram levadas para a

estufa a 70 °C durante 24 h.

4.4 Síntese do compósito magnético

Baseado no procedimento proposto por Bessa *et al.*, (2017), o compósito magnético (MC) foi preparado a partir da impregnação física das nanopartículas de magnetita na superfície da zeólita. A proporção em massa de 3:1 (0,75 g ZtA/0,25 g MNPs) foi macerada e transferida para um becker de 250 mL, formando suspensão com 50 mL de água destilada. A mistura seguiu sob agitação mecânica e aquecimento a 50 °C por 1 hora. Logo após, a mistura foi submetida à secagem a 80 °C. O adsorvente magnético MC foi novamente macerado e peneirado (250 mesh = 62 µm).

4.5 Caracterização dos materiais

4.5.1 Difração de raios-X (DRX)

Os padrões de difração de raios-X das diferentes amostras foram obtidos utilizando um difratômetro de raios-X da marca PANalytical. As condições de operação envolveram o uso de radiação CoK α (1,78896 Å) a 40 kV e 40 mA. As amostras foram obtidas no intervalo de 10 a 80 ° (2 θ). A identificação das fases cristalinas foi feita utilizando o software X-PertHighScore (Panalytical) e as fichas referentes às fases encontradas foram obtidas utilizando a base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e COD (Crystallography Open Database).

4.5.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química e as relações dos elementos Si/Al dos materiais estudados foram estimados através de medidas de Fluorescência de Raios-X com o auxílio do equipamento ZSXMini – II Rigaku, localizado no Laboratório de Raios-X (LRX) da Universidade Federal do Ceará.

4.5.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi utilizada a fim de determinar as vibrações características das ligações presentes em cada amostra, onde as amostras foram preparadas em pastilhas de KBr e analisadas na região de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando equipamento Perkin-Elmer, modelo FT-IR SPECTRUM.

4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia de cada amostra foi analisada a partir da Microscopia eletrônica de varredura, onde as amostras foram previamente preparadas em fita de carbono dupla face sobre suportes de alumínio, metalizadas com ouro em atmosfera de argônio sob baixa pressão, em equipamento Quorum, modelo Q15DT ES e analisadas em equipamento FEG, modelo Quanta 450, tensão 20kV.

4.5.6 pH ponto de carga zero (pH_{pcz})

O pH_{pcz} foi determinado através do método descrito por Postai et al., (2016). 0,02 g do material adsorvente foram adicionados a 20 mL de solução NaCl 0,1 mol L^{-1} . Os valores de pH inicial foram ajustados para 2, 4, 6, 8 e 10. As misturas foram agitadas durante 24 h a 250 rpm. Os valores de pH final das soluções foram determinados utilizando o medidor de pH TEC-5 (Tecnal). O valor de pH_{pcz} foi obtido a partir do gráfico $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ versus pH_i . Portanto, o valor de pH_{pcz} é estimado quando $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ é igual a zero.

4.6 Estudo de adsorção em batelada

4.6.1 Efeito da velocidade de agitação

Visando determinar a influência da velocidade de agitação no processo de adsorção dos íons metálicos (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) pelo adsorvente MC, experimentos foram realizados variando-se as velocidades de agitação de 50, 100, 150 e 200 rpm. Os testes consistiram na utilização de soluções (100 mg L^{-1} , tampão ácido acético/acetato de sódio pH 5) multielementar dos íons supracitados. Foram adicionados 50 mg do adsorvente MC e 20 mL de solução em cada erlenmeyer, os quais foram mantidos sob velocidade de agitação por

10 minutos. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente ($28\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$). O adsorvente MC foi separado com o auxílio de um ímã e a solução final foi recuperada e analisada para averiguar a porcentagem de remoção e a quantidade adsorvida dos cátions estudados. Os testes foram realizados em duplicata.

4.6.2 Efeito da dosagem do adsorvente

Tendo em vista que a quantidade de adsorvente utilizada nos testes influi no número de sítios ativos disponíveis para o processo de adsorção, a variação da massa de adsorvente foi estudada. Foram utilizadas diferentes concentrações do adsorvente MC (2,5; 5,0; 7,5; 10,0 g L⁻¹) sendo adicionadas de 20 mL de solução (100 mg L⁻¹, tampão ácido acético/acetato de sódio pH 5) multielementar (Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ e Cu²⁺) em cada erlenmeyer, permanecendo sob agitação durante 10 minutos. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente ($28\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$). O adsorvente MC foi separado com o auxílio de um ímã e a solução final foi recuperada e analisada para averiguar a porcentagem de remoção e a quantidade adsorvida dos cátions estudados. Os testes foram realizados em duplicata.

As medidas de porcentagem de remoção (%R) e capacidade de adsorção (Q) foram realizadas através das equações (18) e (19), respectivamente:

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (18)$$

$$Q = \frac{(C_i - C_f)}{M} \cdot V \quad (19)$$

Em que, C_i e C_f as concentrações iniciais e finais (mg L⁻¹), respectivamente, dos cátions metálicos que residem na solução, V o volume de solução (mL) contendo os cátions metálicos e M a massa de composto magnético (g) empregado nos testes.

4.6.3 Estudo do tempo de contato

O estudo da influência do tempo de contato foi realizado utilizando solução multielementar (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) de concentração 100 mg L^{-1} , tampão ácido acético/acetato de sódio pH 5, 50 mg do adsorvente MC e velocidade de agitação igual a 200 rpm. Variou-se intervalos de tempo pré-determinados (1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 min) a fim de verificar a taxa de remoção dos cátions metálicos em função do tempo. Os experimentos foram realizados sob as seguintes condições: massa de MC: 50 mg, volume de solução: 20 mL, pH: 5, velocidade de agitação: 200 rpm, temperatura: $28 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$. Os testes foram realizados em duplicata.

4.6.4 Cinética de adsorção

Os estudos de cinética de adsorção foram realizados baseando-se nos dados experimentais obtidos no estudo do tempo de contato. Dessa forma, foram aplicados os modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula (Weber-Morris e Boyd) para estimar o mecanismo de adsorção presente no processo de remoção dos cátions metálicos pelo adsorvente MC. Os experimentos foram realizados sob as seguintes condições: massa de MC: 50 mg, volume de solução: 20 mL, tampão ácido acético/acetato de sódio pH: 5, velocidade de agitação: 200 rpm, temperatura: $28 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$. Os testes foram realizados em duplicata.

4.6.5 Isotermas de adsorção

Os estudos de isotermas de adsorção basearam-se na aplicação de diferentes concentrações (50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900 mg L^{-1}). Os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips foram investigados com o propósito de ajustá-los aos dados experimentais com a finalidade de prever o mecanismo de adsorção entre adsorvato e adsorvente. Os experimentos foram realizados sob as seguintes condições: massa de MC: 50 mg, volume de solução: 20 mL, tampão ácido acético/acetato de sódio pH: 5, velocidade de agitação: 200 rpm, temperatura: $28 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$. Os testes foram realizados em duplicata.

4.6.6 Estudos em sistemas binário, ternário e quaternário

Foram realizados estudos em sistemas contendo apenas um íon metálico e combinações de dois, três e quatro íons de metais poluentes visando analisar a interferência da presença de outras espécies de metais poluentes na adsorção. Os experimentos foram realizados sob as seguintes condições: massa de MC: 50 mg, volume de solução: 20 mL solução metálica 200 mg L⁻¹, tampão ácido acético/acetato de sódio pH: 5, velocidade de agitação: 200 rpm, tempo: 20 minutos, temperatura: 28 °C ± 2. Os testes foram realizados em duplicata. Todos os sistemas encontram-se listados na Tabela 3 abaixo:

Tabela 3 – Descrição dos sistemas metálicos utilizados nos estudos de adsorção

Sistemas	Simple	Binário	Ternário	Quaternário
Componentes		Pb ²⁺ /Cd ²⁺		
	Pb ²⁺	Pb ²⁺ /Zn ²⁺	Pb ²⁺ /Cd ²⁺ /Cu ²⁺	
	Cd ²⁺	Pb ²⁺ /Cu ²⁺	Pb ²⁺ /Cd ²⁺ /Zn ²⁺	Pb ²⁺ /Cd ²⁺ /Zn ²⁺ /Cu ²⁺
	Zn ²⁺	Cd ²⁺ /Zn ²⁺	Pb ²⁺ /Cu ²⁺ /Zn ²⁺	
	Cu ²⁺	Cd ²⁺ /Cu ²⁺	Cd ²⁺ /Cu ²⁺ /Zn ²⁺	
		Zn ²⁺ /Cu ²⁺		

Fonte: Autor (2019).

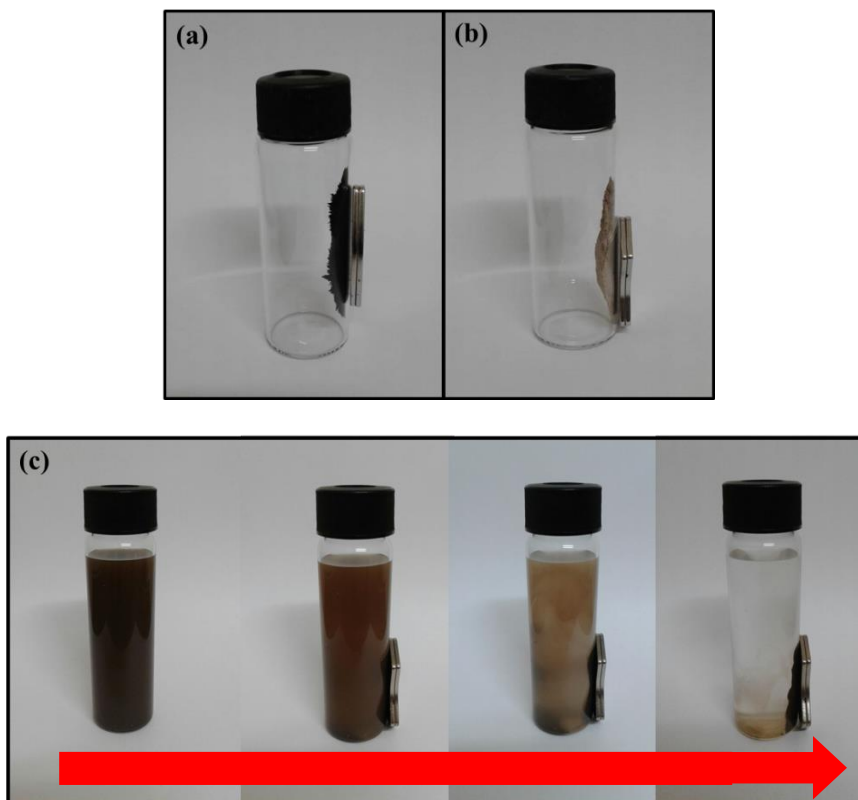
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Evidência magnética dos materiais

O compósito magnético MC apresenta-se como um pó fino e de coloração marrom devido à presença das nanopartículas magnéticas presentes na superfície da zeólita, por outro lado, as nanopartículas magnéticas MNPs caracterizam-se pela cor preta, particular da magnetita.

Após a síntese do compósito magnético (MC), o material foi submetido a um campo magnético externo (ímã de neodímio), apresentando propriedades magnéticas, uma vez que todo o material foi atraído pelo magneto. As Figuras 7(a) e (b), abaixo, exibem esse fenômeno evidenciando os comportamentos magnéticos das nanopartículas de magnetita (MNPs) e do compósito magnético (MC), respectivamente.

Figura 7 – Atração magnética dos materiais sintetizados: MNPs (a), MC (b), MC em meio aquoso (c).



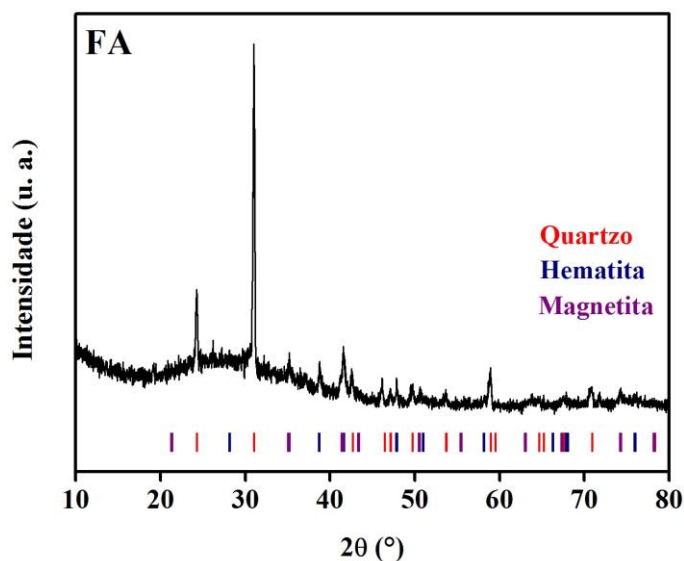
Fonte: Autor (2019).

A Figura 7(c) evidencia o comportamento do adsorvente MC em meio aquoso, salientando o deslocamento das partículas magnetizadas até o ímã após, aproximadamente, 5 minutos de exposição ao campo magnético externo, comprovando, dessa forma, sua eficiência no processo de separação magnética, comumente observado em compósitos de zeólitas magnéticas (BARQUIST; LARSEN, 2010; FUNGARO; YAMAURA; CARVALHO, 2011; YAMAURA; FUNGARO, 2013).

5.2 Caracterização dos materiais por Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados obtidos por DRX permitem a identificação das fases cristalinas presentes nos materiais. As Figuras 8, 9, 10 e 11 apresentam os difratogramas contendo as fases cristalinas que caracterizam os materiais estudados FA, ZtA, MNPs e MC, respectivamente.

Figura 8 – Difratograma de fases cristalinas para as cinzas volantes (FA).

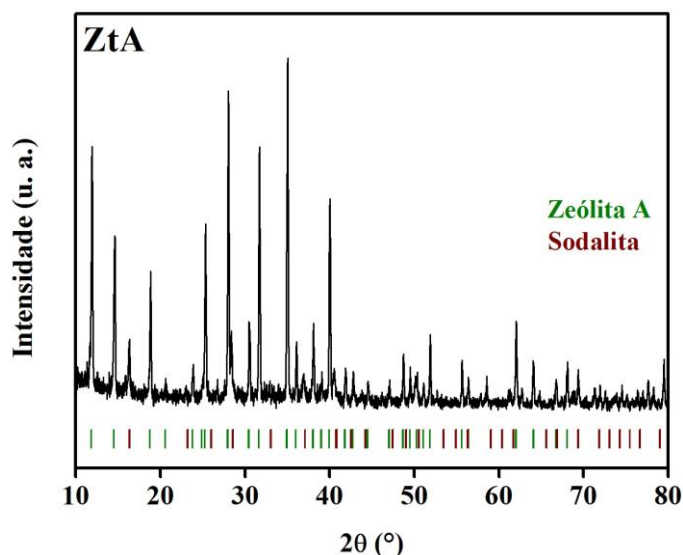


Fonte: Autor (2019).

Na Figura 8, o padrão de DRX da FA evidencia principalmente a presença de quartzo cristalino (SiO_2), referente ao CIF 01-089-8935, uma das fontes de silício utilizada na síntese da ZtA. Além disso, a cinza volante é constituída de magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3), identificados pelos CIFs de número 96-900-2319 e 01-085-0987, respectivamente. A principal fonte de silício, também presente nas cinzas volantes, são os aluminossilicatos amorfos. A presença dessa fase amorfa pode ser justificada pela modificação da linha de base

em menores ângulos de difração, tornando-a não linear (OJHA; PRADHAN; SAMANTA, 2004).

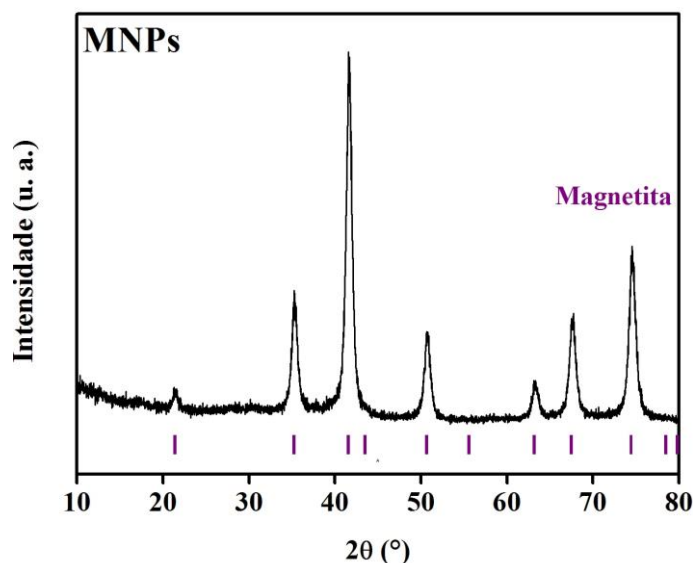
Figura 9 – Difratoograma de fases cristalina para o material zeolítico (ZtA).



Fonte: Autor (2019).

A Figura 9 ilustra o padrão de DRX dos produtos zeolíticos proveniente das FA. Observa-se que as fases cristalinas das FA estão ausentes do difratograma referente à zeólita formada, demonstrando que a síntese em questão foi efetiva, uma vez que é possível visualizar uma fase predominante referente à zeólita 4A (LTA – $\text{Na}_{96}\text{Al}_{196}\text{Si}_{196}\text{O}_{384}216\text{H}_2\text{O}$), de acordo com o padrão de DRX encontrado pelo CIF de número 00-039-0223. Em menor quantidade, também foram observados picos de intensidades menores, característicos da hidroxissodalita (SOD – $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$), de CIF 01-076-1639, formada como fase secundária (ALVES *et al.*, 2014; OJUMU; DU PLESSIS; PETRIK, 2016). Por se tratar de uma fase metaestável, a zeólita A tende a se transformar em sodalita. Este fato se deve, possivelmente, ao tempo e temperatura de cristalização elevados, ocasionando a evaporação de moléculas de água da estrutura cristalina e formação de fases mais densas, bem como a alta concentração do agente cristalizante (OJUMU; DU PLESSIS; PETRIK, 2016; TASSOPOULOS; THOMPSON, 1987; ALDAHRI *et al.*, 2016; MURAYAMA; YAMAMOTO; SHIBATA, 2002; IZIDORO *et al.*, 2012). Ambas as fases possuem sistemas cúbicos e sódio como cátion de compensação, responsável pelo direcionamento estrutural de cada fase zeolítica (FLANIGEN, M., KHATAMI, H., SZYMANSKI, 1974).

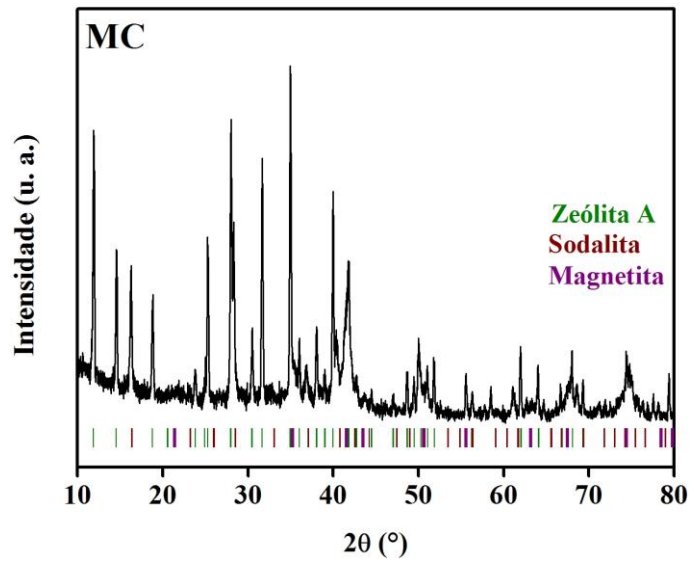
Figura 10 – Difratoograma de fases cristalina para as nanopartículas magnéticas (MNPs).



Fonte: Autor (2019).

Na Figura 10, verifica-se para as MNPs obtidas a presença da fase cristalina de magnetita (Fe_3O_4), identificada pelo CIF 96-900-2319. Vale salientar a presença de picos com meia altura mais larga, sugerindo a obtenção de partículas magnéticas de tamanho nanométrico. Como esperado, a ausência de picos em $2\theta = 21,22^\circ$ e $33,15^\circ$ indica que ambos goetita e hematita não foram formados, assim como outras fases de hidróxidos de óxidos de ferro ($\gamma\text{-FeO(OH)}$ e $\delta\text{-FeO(OH)}$) não são identificadas quando há a ausência de picos de Fe(OH)_3 ($2\theta = 26,38^\circ$) (YAMAURA, 2004). O difratograma da Figura 10 sugere a obtenção de nanopartículas de magnetita sem formação de fases secundárias.

A Figura 11 apresenta as fases cristalinas presentes no adsorvente MC. Os picos mostrados comprovam a estabilidade da estrutura cristalina da ZtA, no entanto, os mesmos se apresentam com menores intensidades, o que se deve possivelmente à presença das MNPs em sua superfície (BESSA *et al.*, 2017).

Figura 11 – Difratoograma de fases cristalina para o compósito magnético (MC).

Fonte: Autor (2019).

Os tamanhos médios de cristalitos das fases presentes em todos os materiais foram obtidos através da equação de Scherrer (Equação 20) apresentada abaixo.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (20)$$

Onde, D é o tamanho médio de cristalito para cada fase presente nos materiais, K = 0,9 é o fator de forma da partícula, considerando a forma esférica da partícula, $\lambda = 1,7889010$ é o comprimento de onda do Co, β é a largura de meia altura do pico no difratograma e θ é o ângulo de difração do pico (BASERI; TIZRO, 2017).

Tabela 4 – Tamanho médio de cristalito para as fases presentes nos materiais estudados (continua)

Materiais	Fases	Tamanho de cristalito (nm)
FA	Quartzo	27,69
	Hematita	32,49
	Magnetita	15,28
ZtA	Zeólita A	50,02
	Sodalita	32,65

Tabela 4 – Tamanho médio de cristalito para as fases presentes nos materiais estudados (continuação)

Materiais	Fases	Tamanho de cristalito (nm)
MNP	Magnetita	15,85
	Zeólita A	44,53
MC	Sodalita	35,25
	Magnetita	36,80

Fonte: Autor (2019).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4, verifica-se, principalmente, a alteração no tamanho médio de cristalito das MNPs. Inicialmente, as MNPs apresentaram valor de 15,85 nm, semelhante a outros resultados já encontrados (BARRETO *et al.*, 2011; SHIRANI *et al.*, 2014; ALQADAMI *et al.*, 2017; BASERI; TIZRO, 2017; ELFEKY; EBRAHIM; FAHMY, 2017; SCAPIM *et al.*, 2017), no entanto, foi observado um aumento de 2,3 vezes após a síntese do adsorvente MC. Isso pode ser um indício da influência da temperatura utilizada na síntese do adsorvente MC no aumento do tamanho dos cristalitos de MNPs. Este fato pode ser devido à contribuição da temperatura elevada na formação de cristalitos maiores, pois, em altas temperaturas, o estágio de crescimento é predominante comparado ao estágio de nucleação (SHAO *et al.*, 2005; NABIYOUNI *et al.*, 2015). Considerando as fases de zeólita A (LTA) e sodalita (SOD) presentes nos materiais ZtA e MC, não foram observadas mudanças abruptas nos tamanhos médios dos cristalitos.

5.3 Caracterização dos materiais por Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise da composição química dos materiais até agora estudados foi realizada a partir da técnica de Fluorescência de Raios-X. Tal determinação possibilitou a quantificação dos elementos presentes em todos os materiais analisados. A partir da Tabela 5, observa-se que os elementos Si e Al integram cerca de 52% da composição química da FA, conferindo potencial aplicação deste resíduo na síntese de zeólitas, uma vez que o conteúdo dessas consiste principalmente nestes dois elementos. Além disso, as cinzas volantes também apresentam alto teor de Fe (29,4%), o que justifica a presença de hematita e magnetita na estrutura do material, como já foi evidenciado por DRX.

Tabela 5 – Composição química dos materiais estudados

Elementos	Composição química (% massa)				
	FA	ZtA	MNPs	MC	MCMc
Si	39,726	47,205	0,207	25,780	27,607
Fe	29,405	0,652	99,134	38,490	24,285
Al	12,209	45,220	-	28,360	22,086
Na	2,234	3,144	-	2,387	2,247
Ca	7,607	0,833	0,060	0,399	0,126
K	4,756	-	-	0,545	0,422
Ti	1,984	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	11,705
Cd	-	-	-	-	4,381
Zn	0,134	-	0,166	-	3,957
Cu	-	-	-	-	2,889
Outros	1,945	2,946	0,433	4,039	0,294

Fonte: Autor (2019).

A composição química do material zeolítico (ZtA) sintetizado a partir das cinzas volantes (FA) caracterizou-se pela presença majoritária de Si e Al em sua composição (94,057% em massa). Uma quantidade significativa de sódio é incorporada na zeólita devido ao tratamento hidrotérmico com NaOH, evidenciando, dessa maneira, a formação da zeólita A na forma sódica (Na-A) (IZIDORO *et al.*, 2012). Possivelmente, a presença de impurezas, tais como Fe, Ca, K e outros elementos traço na ZtA sintetizada, deve-se à solubilização e incorporação desses elementos durante o processo de solubilização das cinzas e cristalização da zeólita (HUI; CHAO, 2006). As nanopartículas magnéticas (MNPs) apresentaram, como esperado, quase 100% da presença de Fe em sua composição. O MC, por sua vez, apresentou maiores teores de silício, alumínio e ferro, sendo os dois primeiros relativos ao material zeolítico empregado em maior quantidade na síntese, bem como o último, referente à magnetita.

A partir da análise de FRX, foi possível determinar a razão Si/Al. A FA apresentou razão Si/Al igual a 3,25, o que faz deste resíduo uma fonte adequada de silício e alumínio para a síntese de zeólitas (IZIDORO *et al.*, 2012). Por outro lado, as razões Si/Al para ZtA e MC foram, respectivamente, iguais a 1,04 e 0,91. A razão Si/Al para o adsorvente após a adsorção dos cátions metálicos (MCMc) foi igual a 1,25. Observa-se que a razão Si/Al para o

adsorvente MCMe apresentou leve alteração em relação ao adsorvente MC, o que pode estar atrelado com a perda de massa em alguma etapa de recuperação após o processo de adsorção.

Observa-se a presença dos metais Pb, Cd, Zn e Cu na composição do compósito magnético após o processo de adsorção (MCMe). Claramente, o íon Pb^{2+} é o cátion que se encontra em maior quantidade no adsorvente magnético, seguido dos íons Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} .

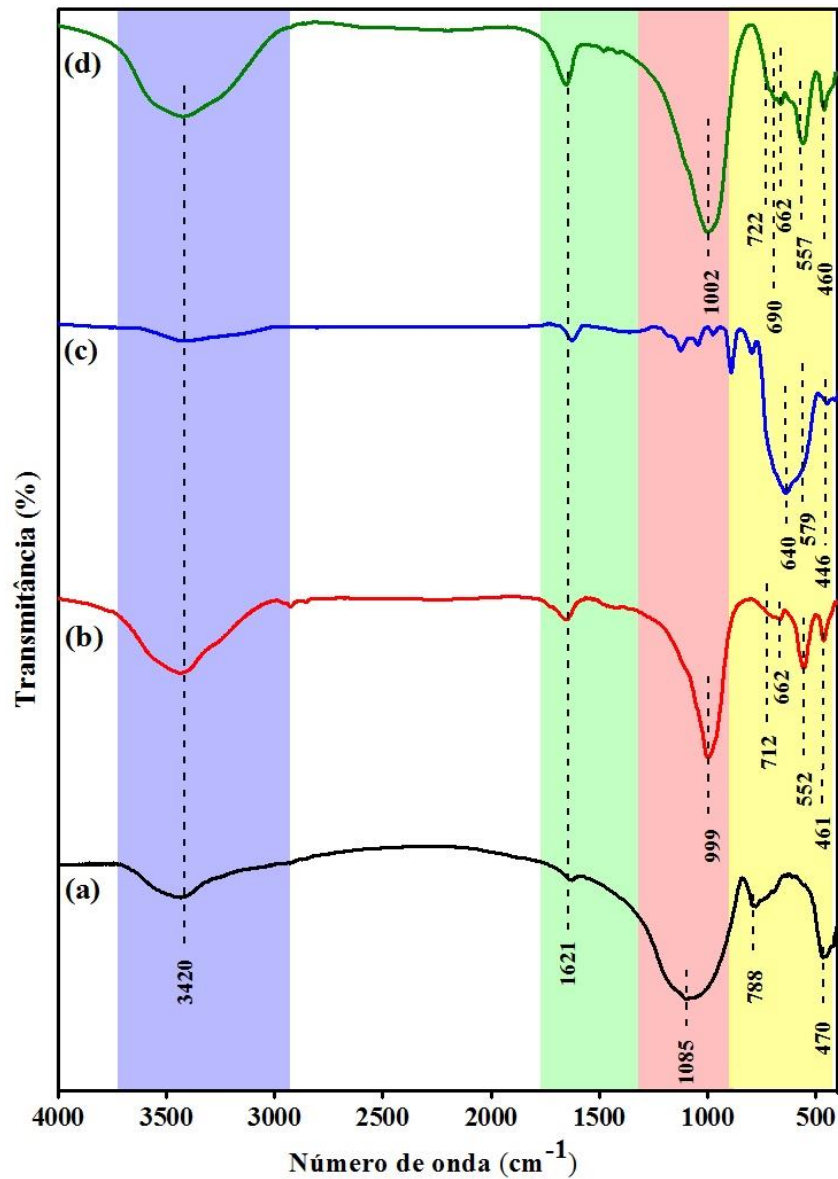
5.4 Caracterização dos materiais por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho se apresenta como uma estratégia complementar que permite a identificação de bandas referentes à absorção da radiação infravermelho pelas ligações entre os átomos presentes na estrutura dos materiais estudados. A Figura 12 exibe os espectros de infravermelho para as amostras.

Analisando o espectro de infravermelho, é possível observar que todos os materiais apresentaram bandas de absorção em regiões próximas de 3420 e 1621 cm^{-1} , as quais são presumidamente associadas aos estiramentos assimétricos (ν_a) e deformações angulares (δ), respectivamente, da ligação -OH presente na superfície das amostras, que se deve, possivelmente, às moléculas de água aderidas na superfície devido à umidade do meio (TOMBÁČZ, 2009). Vale ressaltar a maior intensidade dessas duas bandas no espectro vibracional pertencente à ZtA. Este fenômeno indica a presença de grande quantidade de moléculas de água que ocupam seus canais intersticiais, assim como na superfície desse material (FLANIGEN, M., KHATAMI, H., SZYMANSKI, 1974).

Ao analisar a Figura 12(a), referente à cinza volante (FA), é possível observar a presença de uma banda na região de 1085 cm^{-1} , a qual se refere ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Si-O-Al , sendo essas ligações relacionadas ao quartzo e aos aluminossilicatos amorfos, respectivamente. Da mesma forma, a banda na região de 788 cm^{-1} é relativa ao estiramento simétrico das ligações Si-O-Si e Si-O-Al presentes na cinza volante. A banda que aparece em 470 cm^{-1} corresponde ao modo de deformação da ligação Al-O-Al (HE *et al.*, 2016).

Figura 12 – Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier: FA (a), ZtA (b), MNPs (c) e MC (d).



Fonte: Autor (2019).

Examinando a Figura 12(b), referente ao material zeolítico (ZtA), observa-se uma banda na região de 999 cm^{-1} a qual é atribuída às vibrações internas de estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Si-O-Al presentes nos tetraedros internos da zeólita (HARJA *et al.*, 2012). As bandas presentes nas regiões entre $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ estão associadas a vibrações típicas das unidades de construção secundárias (SBU), classificadas como *finger print* (impressão digital) de cada zeólita (AMEH *et al.*, 2017; BANDURA *et al.*, 2016). As bandas em 461 , 552 e 662 cm^{-1} são, respectivamente, típicas de vibrações associadas às deformações das ligações externas T-O, vibrações de deformações nos anéis D4R e vibrações

de estiramento T-O dos tetraedros internos da zeólita A (AMEH *et al.*, 2017; GOUGAZEH; BUHL, 2014), sendo observadas, também, na Figura 12(d), referente ao compósito magnético (MC), em 460, 557 e 662 cm^{-1} , respectivamente. Bandas na região entre 650-745 cm^{-1} identificam a presença da fase secundária sodalita (GOUGAZEH; BUHL, 2014). As bandas nas regiões de 712 e 722 cm^{-1} (Figura 12(b) e (d), respectivamente) representam o modo de estiramento assimétrico das ligações T-O-T presentes na estrutura da sodalita, assim como a banda em torno de 690 cm^{-1} (Figura 12(d)) evidencia o modo de estiramento simétrico desta mesma ligação. As bandas na região de 461 e 460 cm^{-1} , observadas nas Figuras 12(b) e (d), respectivamente, também podem representar o modo de deformação da ligação O-T-O na estrutura da sodalita (NASKAR; KUNDU; CHATTERJEE, 2011; MELO; PAZ; ANGÉLICA, 2017).

Na Figura 12(c), referente às nanopartículas magnéticas (MNPs), a banda de absorção em 579 cm^{-1} corresponde a vibração de estiramento da ligação ferro-oxigênio nos sítios tetraédricos $(\text{Fe-O})_{\text{tetra}}$, enquanto em 446 cm^{-1} , observa-se a banda referente ao alongamento da ligação ferro-oxigênio nos sítios octaédricos $(\text{Fe-O})_{\text{oct}}$. A intensa banda observada em 640 cm^{-1} evidencia a formação de partículas de magnéticas em tamanho nanométrico (MA *et al.*, 2003; YAMAURA, 2004; JAVANBAKHT *et al.*, 2016; SAREBAN; JAVANBAKHT, 2017). Não é possível observar na Figura 12(d) a banda referente à ligação Fe-O, possivelmente, devido a sobreposição dessas bandas de Fe-O com as fortes vibrações de alongamento de TO_4 da zeólita (BESSA *et al.*, 2017; ABDULLAH *et al.*, 2017). A Tabela 6 a seguir apresenta as principais regiões vibracionais no espectro de infravermelho para os quatro materiais.

Tabela 6 – Comparação entre as bandas de absorção no espectro vibracional de infravermelho para os materiais estudados (continua)

Associações	FA (cm^{-1})	ZtA (cm^{-1})	MNPs (cm^{-1})	MC (cm^{-1})
$\nu_{(\text{O-H})}$ água	3436	3432	3418	3421
$\delta_{(\text{O-H})}$ água	1626	1645	1624	1652
$\nu_{\text{a}(\text{Si-O-Si e Si-O-Al})}$	1085	999	-	1002
$\nu_{\text{a}(\text{Al-O})\text{Sod}}$	-	712	-	722
$\nu_{\text{s}(\text{Si-OH})}$	788	-	-	-
$\nu_{\text{s}(\text{T-O-T})\text{Sod}}$	-	-	-	690

Tabela 6 – Comparação entre as bandas de absorção no espectro vibracional de infravermelho para os materiais estudados (continuação)

Associações	FA (cm ⁻¹)	ZtA (cm ⁻¹)	MNPs (cm ⁻¹)	MC (cm ⁻¹)
V _s (Si-O-Si e Si-O-Al)	-	662	-	662
V(Fe-O) _{tetra}	-	-	579	-
V _{D4R}	-	552	-	557
δ _(Al-O-Al)	470	-	-	-
δ _(TO4)	-	461	-	460
δ _{(O-T-O)_{Sod}}	-	-	-	-
V(Fe-O) _{Oct}	-	-	446	-

Fonte: Autor (2019).

5.5 Caracterização dos materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

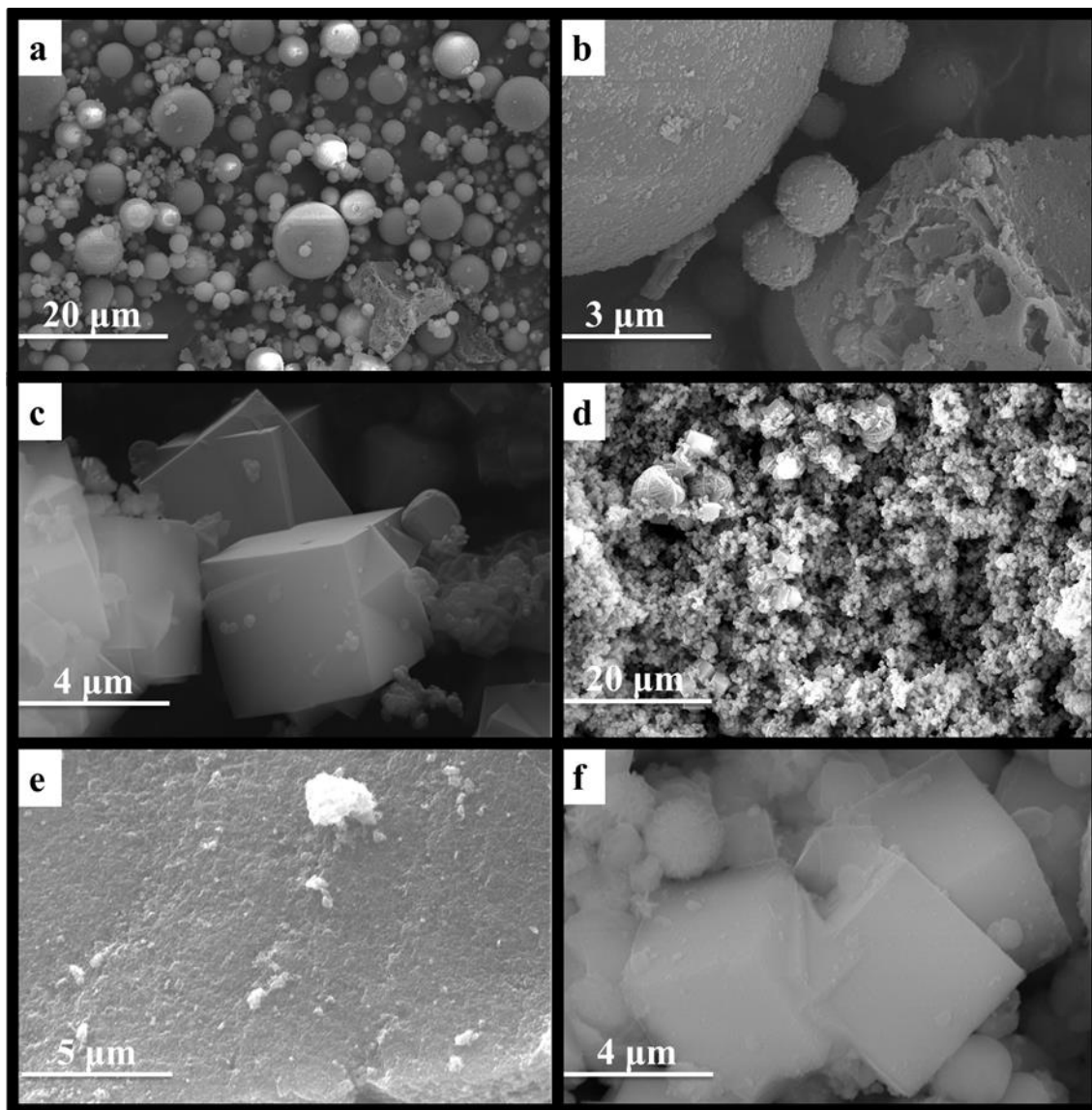
A Figura 13 evidencia as morfologias das partículas de FA, bem como dos cristais presentes em ZtA e MNPs que compõem o adsorvente MC.

As cinzas volantes do carvão (FA) representam um material heterogêneo que é formado pela súbita condensação da fração inorgânica queimada durante a combustão do carvão. Esse material é tipicamente composto por pequenas esferas de diferentes tamanhos, além de apresentar superfície rugosa e irregular, devido à cobertura amorfa (AMEH *et al.*, 2017), Figura 13(a). Também podem ser encontradas em amostras de FA algumas partículas porosas e sem forma definida, semelhantes a coques, as quais são partículas de carvão não queimados, encontrando-se concentradas como partículas de tamanhos maiores, como se observa ao fundo da Figura 13(b).

A ZtA, Figura 13(c), é constituída de aglomerados de pequenas partículas com tamanhos na ordem de 1 µm, sendo cristais cúbicos, característicos da fase de zeólita A. Observa-se nesta micrografia a presença de cristais cúbicos com arestas bem definidas, morfologia típica da zeólita A (ROUND *et al.*, 1997; MAIA *et al.*, 2007). A Figura 13(d) evidencia a presença de cristais cúbicos de zeólita A de forma majoritária, em concordância com os dados de DRX. A fase de sodalita (Figura 13(d)) pode ser facilmente identificada devido à presença de um conjunto de cristais interligados que assumem formas arredondadas, característicos de policristais, do tipo novelo de lã (MAIA *et al.*, 2007; MELO; PAZ; ANGÉLICA, 2017). Resultados semelhantes foram obtidos por Nascimento *et al.*, (2014a), ao

sintetizar zeólita A utilizando diatomita como fonte de silício e alumínio.

Figura 13 – Micrografia eletrônica de varredura para as FA (a) e (b), ZtA (c) e (d), MNPs (e) MC (f).



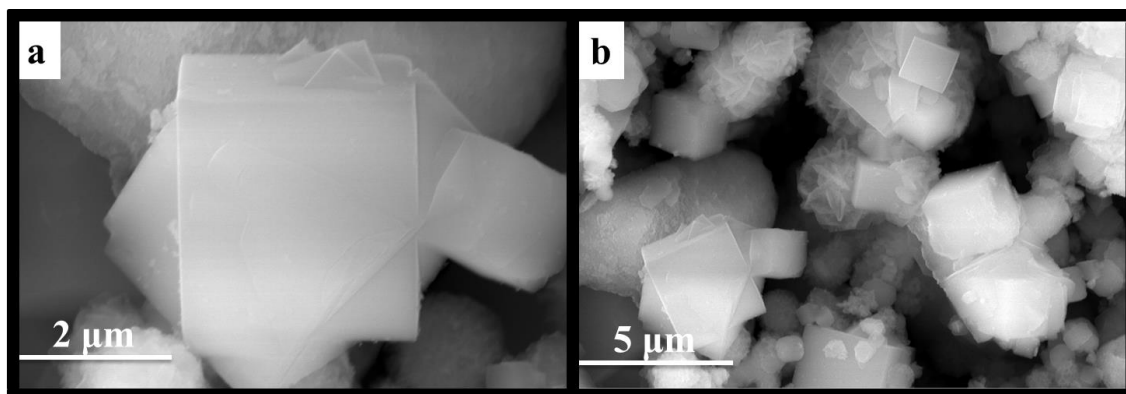
Fonte: Autor (2019).

As MNPs, Figura 13(e), se apresentam como aglomerados de partículas sem forma definida. A aglomeração observada deve-se possivelmente à interação de magneto-dipolo entre as partículas magnetizadas (BARRETO *et al.*, 2011). A presença de pequenos cristais na superfície da zeólita, (Figura 13(f)), indica o acúmulo das nanopartículas magnéticas que se encontram distribuídas nas faces dos cristais de zeólita A, proporcionando caráter magnético ao adsorvente MC. A Figura 13(f) evidencia também que os cristais de

zeólita A conservam suas formas cúbicas após o processo de impregnação das nanopartículas de magnetita em sua superfície para a obtenção do adsorvente magnético (MC).

As Figuras 14(a) e (b) apresentam a morfologia dos cristais de zeólita A e sodalita após o processo de adsorção. Notadamente, percebe-se que mesmo após as etapas de adsorção dos cátions metálicos, os cristais de ZtA mantiveram suas formas aparentemente conservadas, não sofrendo nenhuma alteração em suas morfologias. É possível analisar, de forma mais minuciosa, a contínua presença das MNPs na superfície do material zeolítico (Figura 14(a)). Observa-se as pequenas partículas distribuídas na superfície dos cristais de zeólita, comprovando a eficiência da metodologia empregada na síntese do MC.

Figura 14 – Micrografia eletrônica de varredura para o MC após os estudos de adsorção.



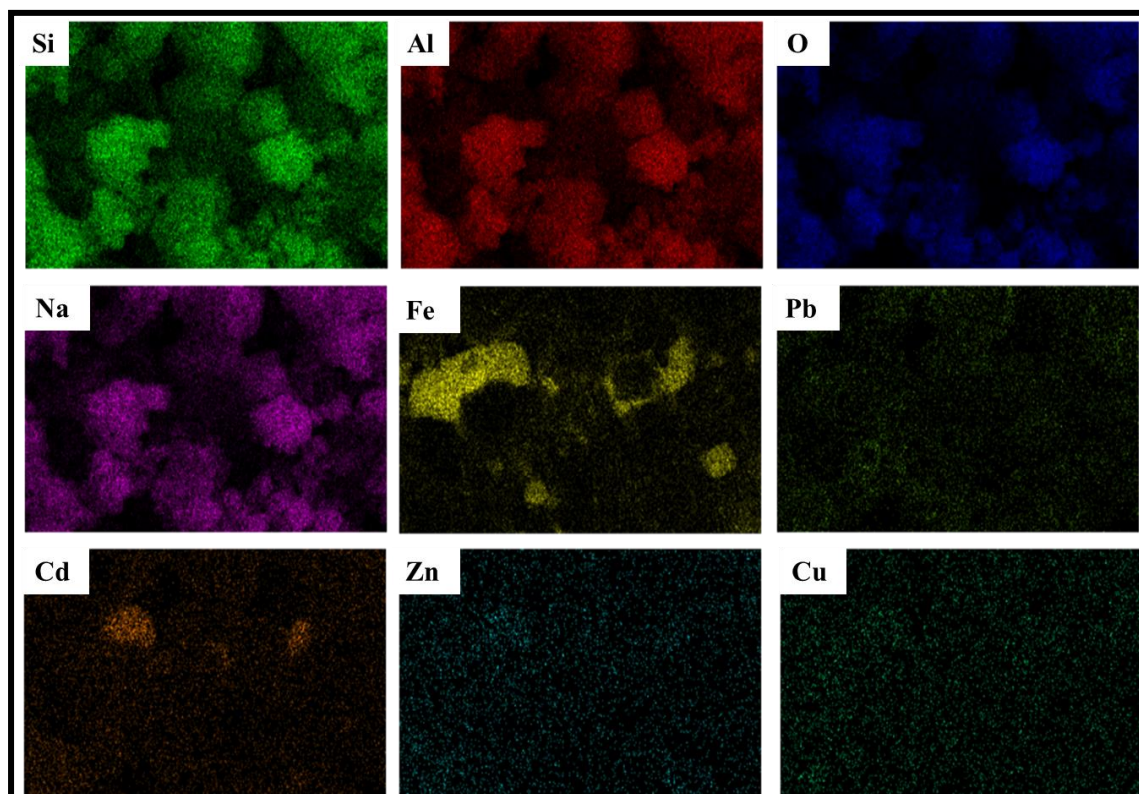
Fonte: Autor (2019).

A análise qualitativa dos elementos químicos distribuídos na superfície do MCMe após o processo de adsorção foi realizada a partir da técnica de mapeamento por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). Dessa forma, pode-se observar a presença e distribuição dos principais elementos constituintes do MCMe (Si, Al, Na, O, Fe, Pb, Cd, Zn e Cu). Comprova-se a presença dos cátions metálicos na superfície do MCMe após o processo de adsorção, já evidenciados anteriormente pela análise por FRX. Observa-se na Figura 15 a distribuição dos elementos metálicos aderidos à superfície do adsorvente, relativos ao processo de adsorção ocorrido. De acordo com a tabela 7, os íons que se encontram em maiores concentrações (% massa) seguem a ordem de $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} = Cu^{2+}$. Esse resultado indica a maior aderência dos íons Pb^{2+} à superfície do adsorvente magnético (MC), sendo os íons Zn^{2+} e Cu^{2+} menos adsorvidos. Esta ordem de adsorção corrobora com os resultados obtidos por FRX, sendo expressamente baseado na % massa.

Kumari, Pittman e Mohan (2015) identificaram, através da técnica de EDS a

presença de cátions Cr^{4+} e Pb^{2+} na superfície de nanopartículas de magnetita mesoporosa, comprovando a presença destas espécies na superfície do adsorvente após o processo de adsorção. Huang et al., (2018) utilizaram a técnica de EDS para a análise elementar do adsorvente ZFI-67 (Zeolitic Imidazolate Frameworks) após a adsorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} .

Figura 15 – Análise química por espectroscopia de energia dispersiva para o MC após os estudos de adsorção.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 7 – Composição química do MC após os estudos de adsorção por mapeamento através de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) (continua)

Composição	Quantidade (% massa)
Si	12,5
Al	13,7
O	46,3
Na	14,3
Fe	7,9
Pb	2,0

Tabela 7 – Composição química do MC após os estudos de adsorção por mapeamento através de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) (continuação)

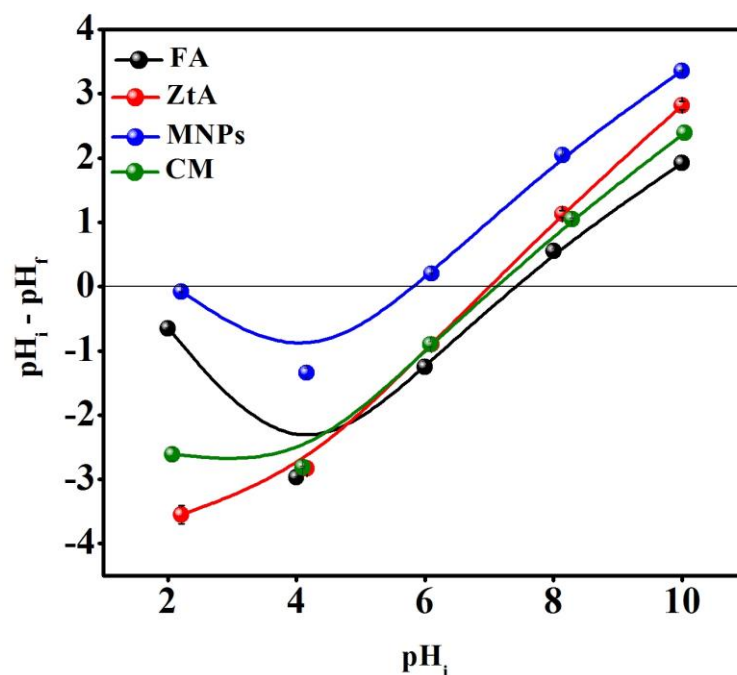
Composição	Quantidade (% massa)
Cd	1,3
Zn	1,0
Cu	1,0

Fonte: Autor (2019).

5.6 pH ponto de carga zero (pH_{pcz})

Uma das principais propriedades de superfície dos materiais adsorventes que governam suas aplicações é a carga superficial, a qual pode ser encontrada pela determinação do pH_{pcz} . Este parâmetro é o valor de pH no qual a superfície do adsorvente tem uma carga líquida igual a zero (AGHAEI *et al.*, 2017). Portanto, o pH da solução desempenha um papel importante no processo de adsorção e, em particular, na capacidade de adsorção (SAREBAN; JAVANBAKHT, 2017). A Figura 16 mostra o comportamento dos materiais estudados em diferentes valores iniciais de pH.

Figura 16 – pH_{pcz} para a cinza volante (FA), material zeolítico (ZtA), nanopartículas magnéticas (MNPs) e compósito magnético (MC).



Fonte: Autor (2019).

Observa-se na Figura 16 que as MNPs apresentam o valor mais baixo de pH_{pcz} (5,82), seguido por ZtA (7,03), MC (7,15) e FA (7,41). Em valores de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, a superfície do material apresentará carga positiva, favorecendo a interação com espécies aniônicas, por outro lado, quando o valor de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$, a superfície do material assumirá carga negativa, favorecendo a interação com espécies catiônicas. Em pH inferior ao valor de pH_{pcz} , as espécies H^+ interagem com os grupos funcionais localizados na superfície do adsorvente, tornando-a inadequada para a adesão de cátions metálicos (SAFINEJAD *et al.*, 2017). Entretanto, em pH superior ao valor de pH_{pcz} , a superfície adsorvente torna-se desprotonada, facilitando a interação com espécies catiônicas. Contudo, sabe-se que dependendo do pH , os íons metálicos podem formar complexos iônicos, o que afeta o processo de adsorção dependendo do tipo de especiação da espécie metálica, bem como podem precipitar em altos valores de pH (QIU; ZHENG, 2009; YUAN *et al.*, 2018). Dessa forma, optou-se pelo valor de pH igual 5 nos testes de adsorção (VISA, 2016b), desde que os processos de especiação e equilíbrio de precipitação são desconsiderados.

Outros trabalhos também estudaram pH_{pcz} para zeólitas (VISA, 2016a; WASSEL *et al.*, 2016), magnetita (KUMARI; PITTMAN; MOHAN, 2015; RAJPUT; PITTMAN; MOHAN, 2016; YAZDANI; SEDDIGH, 2016) e compósitos magnéticos (CHANG *et al.*, 2016a; MOHSENI-BANDPI *et al.*, 2016; RAJABI; SOHRABNEZHAD, 2017).

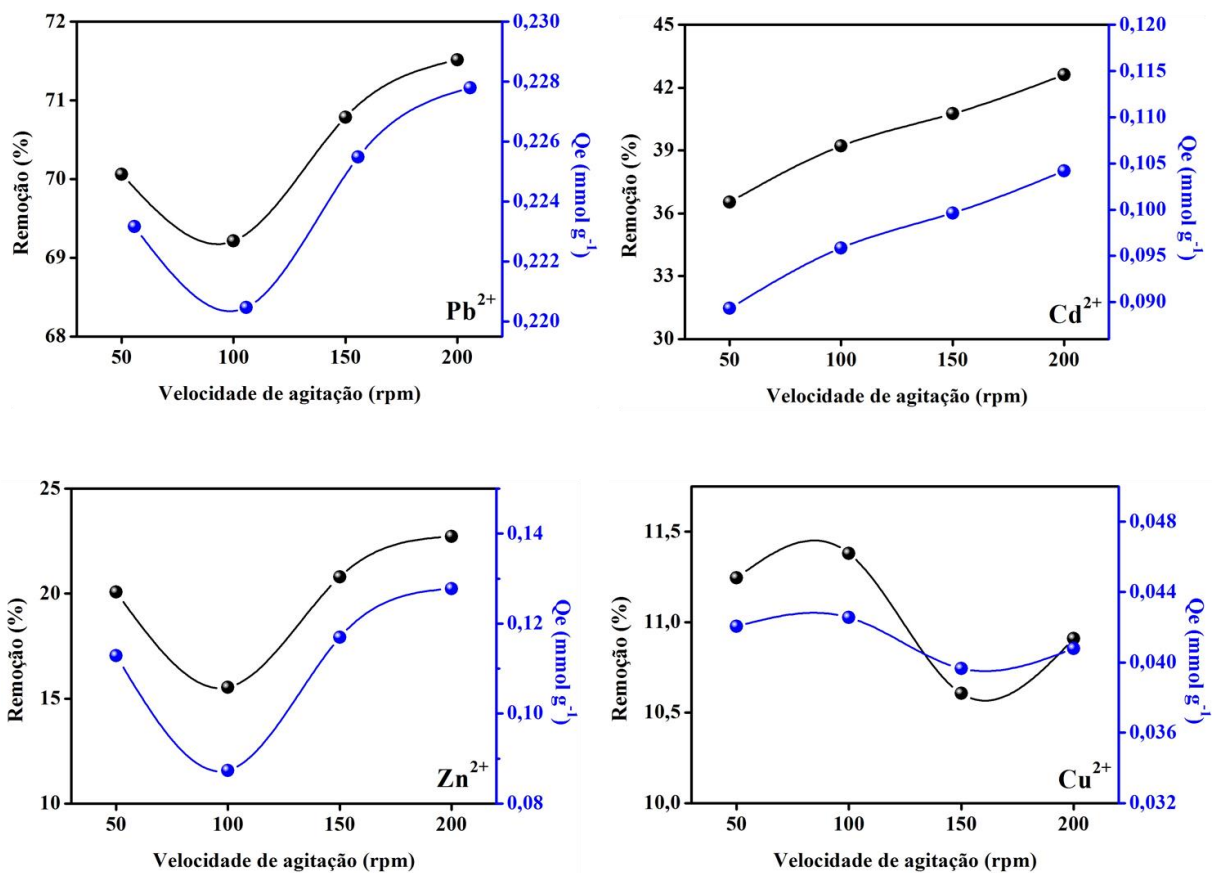
5.7 Estudos de adsorção

5.7.1 Estudo da velocidade de agitação

A agitação é um efeito determinante no processo de adsorção, uma vez que afeta de forma significativa a distribuição do soluto no seio da solução assim como a redução da camada limite presente ao redor da partícula adsorvente, agindo também sobre a interação superficial entre adsorvente e adsorvato (NANDI; GOSWAMI; PURKAIT, 2009). O aumento da velocidade de agitação proporciona maior energia cinética para as espécies presentes no meio, facilitando o processo de adsorção. Além da distribuição e mistura do adsorvente, a agitação também fornece o tempo e a chance necessários para a aderência das moléculas de adsorvatos na superfície do sólido adsorvente (BANERJEE; BARMAN; HALDER, 2017). Diante disso, viu-se a necessidade de realizar o estudo de velocidade de agitação na faixa de 50 a 200 rpm.

Como observado na Figura 17, a variação da velocidade de agitação não afeta significativamente a remoção dos cátions metálicos estudados. No entanto, é notado um leve aumento na remoção de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} . Portanto, baseado na % de remoção, verifica-se também que o adsorvente MC assume ordem de seletividade como segue $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

Figura 17 – Eficiência de remoção dos cátions metálicos pelo MC em função da velocidade de agitação. Condições: sistema multielementar, $C_0 \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 10 minutos, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2019).

Esse comportamento pode estar relacionado à energia de hidratação dos cátions metálicos (Tabela 8) que segue essa mesma ordem de remoção (ou adsorção), uma vez que quanto menor a energia de hidratação, maior a possibilidade do desprendimento das moléculas de água que solvata os cátions metálicos. Dessa forma, este fato reflete na facilidade com que o cátion interage com o adsorvente (ZENDELSKA; GOLOMEOVA, 2014). Por outro lado, sabendo que alguns íons metálicos possuem raio de hidratação maior

que o raio dos poros da zeólita (4,1 Å), acredita-se que ocorra parcial desidratação desses íons para que os mesmos tenham acesso à superfície interna do adsorvente (CHOI; YU; KIM, 2016; HUI; CHAO; KOT, 2005).

Além disso, o raio iônico da espécie é outro fator contribuinte nesta ordem seletiva encontrada. Quanto maior o raio iônico menor será a capacidade de hidratação deste íon, pois o mesmo apresenta interações fracas com a fase aquosa. Este fato resulta em maior adsorção da espécie cujo raio iônico é maior (BOHLI; VILLAESCUSA; OUEDERNI, 2013; VISA, 2016b). A Tabela 8 apresenta os parâmetros físico-químicos dos cátions metálicos mencionados acima.

Tabela 8 – Principais parâmetros físico-químicos dos cátions metálicos que influenciam na interação com o adsorvente

Cátions metálicos	Pb²⁺	Cd²⁺	Zn²⁺	Cu²⁺
Raio iônico de hidratação (Å)	2,61	4,26	4,30	2,95
Raio iônico (Å)	1,22	0,97	0,74	0,72
Energia de hidratação (kJ mol ⁻¹)	-1481	-1807	-2046	-2100

Fonte: (NIGHTINGALE, 1959; VISA, 2016a).

Examinando a Tabela 9, nota-se que a capacidade de adsorção do adsorvente MC não sofre rigorosas modificações com o aumento da velocidade de agitação para os cátions Cd²⁺, Zn²⁺ e Cu²⁺, por outro lado, o mesmo apresentou maior capacidade de adsorção para o íon Pb²⁺ em 200 rpm. Dessa forma, baseado na capacidade de adsorção (Q), observou-se que a ordem decrescente é como segue Pb²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺.

Tabela 9 – Influência da velocidade de agitação na capacidade de adsorção dos cátions metálicos pelo adsorvente MC em sistema multielementar

Velocidade	Pb²⁺	Cd²⁺	Zn²⁺	Cu²⁺	Total
(rpm)	(mmol g⁻¹)	(mmol g⁻¹)	(mmol g⁻¹)	(mmol g⁻¹)	(mmol g⁻¹)
50	2,23 x 10 ⁻¹	8,93 x 10 ⁻²	1,13 x 10 ⁻¹	4,20 x 10 ⁻²	4,67 x 10 ⁻¹
100	2,20 x 10 ⁻¹	9,59 x 10 ⁻²	8,74 x 10 ⁻²	4,65 x 10 ⁻²	4,46 x 10 ⁻¹
150	2,25 x 10 ⁻¹	9,96 x 10 ⁻²	1,17 x 10 ⁻¹	3,97 x 10 ⁻²	4,81 x 10 ⁻¹
200	2,28 x 10 ⁻¹	1,04 x 10 ⁻¹	1,28 x 10 ⁻¹	4,08 x 10 ⁻²	5,01 x 10 ⁻¹

Fonte: Autor (2019).

Portanto, verificou-se que a velocidade de agitação de 200 rpm como sendo a mais adequada para a realização dos demais testes de adsorção, uma vez que nesta velocidade maiores capacidades de adsorção para os íons Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} foram obtidas. Além disso, foi constatado que nesta velocidade, houve uma suspensão adequada das partículas do sólido na solução, bem como uma distribuição propícia dos íons na solução. Maiores velocidades de adsorção minimizam a resistência à transferência de massa que há na camada periférica da superfície do adsorvente. Este fator contribui com o deslocamento do adsorvato, presente na fase fluida, até a superfície externa da partícula sólida (NANDI; GOSWAMI; PURKAIT, 2009). Diante disso, é importante destacar que a variação da velocidade de agitação apresentou maior influência no aumento da capacidade de adsorção do Cd^{2+} , em cerca de 17,7% com relação ao aumento da velocidade de agitação de 50 a 200 rpm.

Dessa forma, a velocidade de agitação pode influenciar o processo de adsorção de várias maneiras (VISA, 2016a). Por exemplo, a remoção de cátions contaminantes em menores velocidades de agitação é, habitualmente, mínima em virtude do acúmulo de partículas do sólido que dificultam a exposição adequada da superfície adsorvente para adesão. Entretanto, para alguns cátions, tal como Cu^{2+} , maiores velocidades de agitação reduzem as quantidades adsorvidas devido ao fato de que o tempo necessário para a adesão é comparativamente menor. Além disso, em alguns casos, pode ocorrer a dessorção dos íons já adsorvidos no material adsorvente, levando a sua diminuição global na taxa de remoção percentual (BANERJEE; BARMAN; HALDER, 2017).

5.7.2 Estudo da dosagem do adsorvente

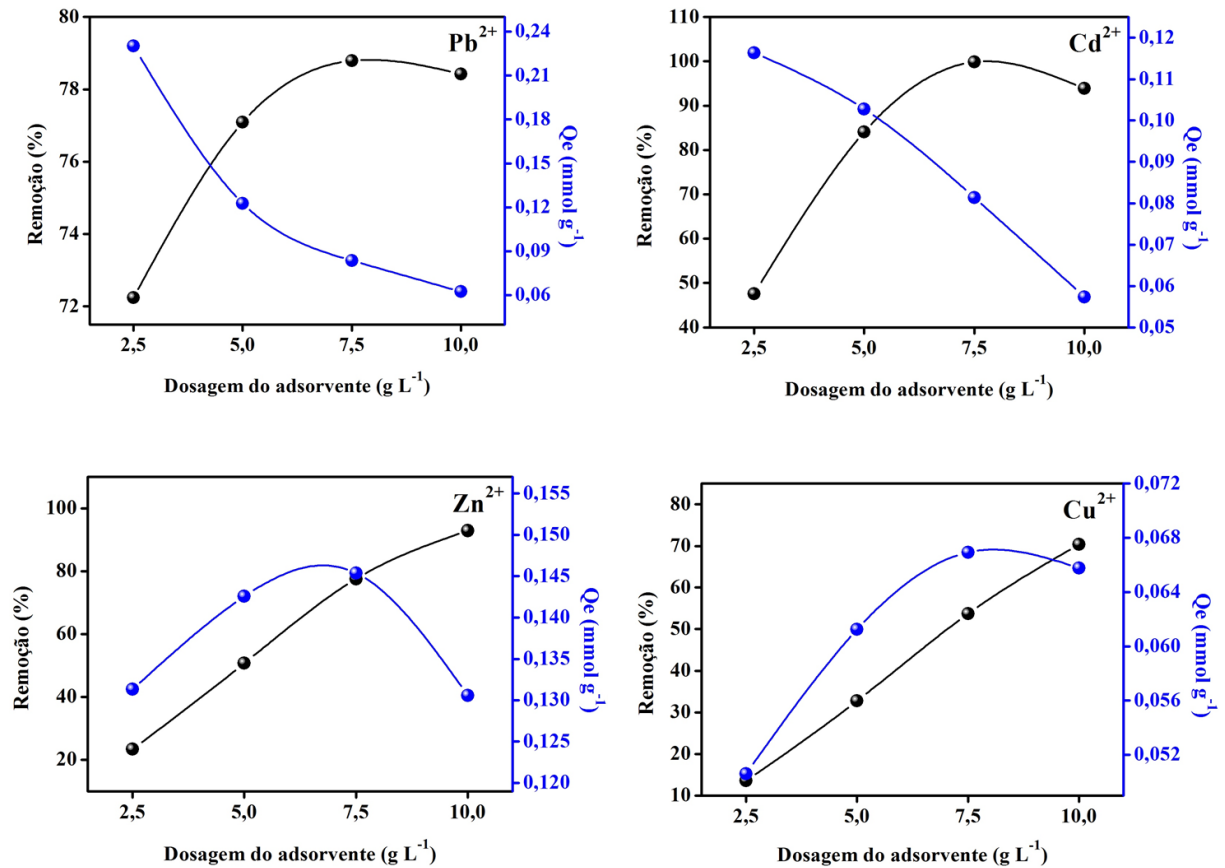
A dosagem do adsorvente é um fator determinante no processo de adsorção uma vez que influencia na capacidade de adsorção. O aumento da dosagem do adsorvente promove maior disponibilidade de sítios ativos do adsorvente, estabelecendo maiores porcentagens de remoção (AHALI ABADEH; IRANNAJAD, 2017). O estudo da dosagem do adsorvente permite a escolha da dosagem mínima do adsorvente necessária para alcançar a melhor capacidade de adsorção dos íons em estudo.

Os perfis para Pb^{2+} e Cd^{2+} , na Figura 18, mostra que embora a porcentagem de remoção aumente com o aumento da dosagem do adsorvente, a capacidade de adsorção decresce. Isso pode estar relacionado com a insaturação de sítios de adsorção no adsorvente, pois o aumento da dosagem do adsorvente contribui com o aumento de sítios ativos disponíveis. Portanto, percentuais maiores de íons são obtidos devido ao maior número de

sítios ativos disponíveis. Contudo, uma fração destes sítios permanece insaturada, diminuindo a capacidade de adsorção. Além disso, a diminuição da área superficial ocasionada pela aglomeração das partículas do adsorvente em altas concentrações também contribui com a diminuição da capacidade de adsorção (AHALI ABADEH; IRANNAJAD, 2017). Resultados semelhantes foram obtidos em processos de adsorção de Cu^{2+} utilizando argilas naturais (KSAKAS *et al.*, 2018).

O comportamento mostrado na Figura 18 indica que à medida que a concentração do adsorvente aumenta de 2,5 para 10,0 g L^{-1} , a porcentagem de remoção dos íons Zn^{2+} e Cu^{2+} aumenta, respectivamente, de 23,36 para 92,90% e de 13,53 para 70,37%. Um aumento na remoção também pode ser observado para os íons Pb^{2+} e Cd^{2+} , respectivamente, de 72,24 para 78,78% e de 47,60 para 99,85% até a concentração de 7,5 g L^{-1} do adsorvente. Entretanto, observou-se que a dosagem em 10,0 g L^{-1} ocasiona uma leve diminuição na remoção de Pb^{2+} e Cd^{2+} , com valores respectivos de 78,42% e 93,88%. Este resultado pode estar relacionado com a aglomeração das partículas do adsorvente em elevadas dosagens, no qual alguns sítios ativos presentes na superfície do adsorvente se sobrepõem, dificultando o acesso de alguns íons aos mesmos e, conseqüentemente, diminuindo a taxa de remoção (ZHANG *et al.*, 2018; MAHDAVI *et al.*, 2013).

Figura 18 – Eficiência de remoção dos cátions metálicos pelo MC em função da dosagem do adsorvente. Condições: sistema multielementar, $C_0 \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 10 minutos, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 10 – Relação entre dosagem do adsorvente e quantidade adsorvida para cada cátion metálico

Dosagem (g L ⁻¹)	Pb ²⁺ (mmol g ⁻¹)	Cd ²⁺ (mmol g ⁻¹)	Zn ²⁺ (mmol g ⁻¹)	Cu ²⁺ (mmol g ⁻¹)	Total (mmol g ⁻¹)
2,5	$2,30 \times 10^{-1}$	$1,16 \times 10^{-1}$	$1,31 \times 10^{-1}$	$5,06 \times 10^{-2}$	$5,28 \times 10^{-1}$
5,0	$1,23 \times 10^{-1}$	$1,03 \times 10^{-1}$	$1,43 \times 10^{-1}$	$6,12 \times 10^{-2}$	$4,30 \times 10^{-1}$
7,5	$8,36 \times 10^{-2}$	$8,14 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^{-1}$	$6,69 \times 10^{-2}$	$3,77 \times 10^{-1}$
10,0	$6,24 \times 10^{-2}$	$5,74 \times 10^{-2}$	$1,31 \times 10^{-1}$	$6,58 \times 10^{-2}$	$3,17 \times 10^{-1}$

Fonte: Autor (2019).

De acordo com a Tabela 10, observa-se que à medida que a concentração de sólido adsorvente aumenta, a capacidade de adsorção (Q) diminui, como pode ser observado na equação (19). Portanto, o aumento da massa de adsorvente diminui sua capacidade de

adsorção para alguns íons metálicos, tais como Pb^{2+} e Cd^{2+} . Tal fenômeno pode decorrer da insuficiência dos íons em solução com respeito ao elevado número de sítios ativos aptos para a adsorção (ZHANG *et al.*, 2018).

Portanto, nestas condições, sugere-se que a dosagem mínima necessária para a realização dos demais testes de adsorção seja igual a $2,5 \text{ g L}^{-1}$. Por outro lado, dosagens maiores não afetam significativamente as capacidades de adsorção dos íons estudados.

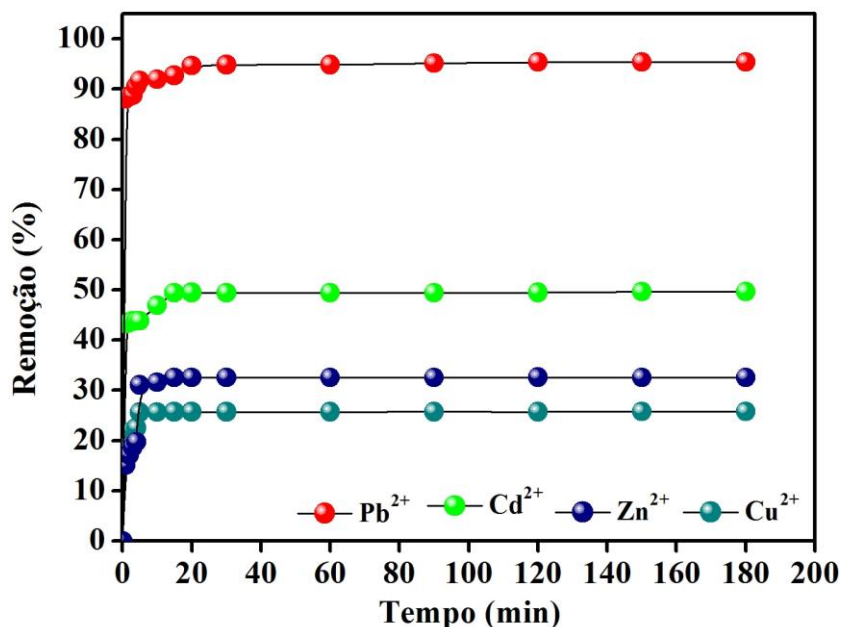
5.7.3 Estudo do tempo de contato

A velocidade de adsorção em função do tempo é um importante parâmetro uma vez que este fator pode interferir na cinética das interações entre adsorvente e adsorvato (LIU *et al.*, 2013). Portanto, o estudo do tempo de contato auxilia na seleção de condições operacionais ótimas para o processo em escala piloto envolvendo processos de batelada e coluna de leito fixo. Além disso, tal estudo permite a determinação de parâmetros cinéticos importantes que predizem a velocidade de adsorção quando são utilizados modelos cinéticos (KALAVATHY *et al.*, 2005). Dessa forma, o estudo do tempo de contato foi realizado para determinar o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio de adsorção.

Observa-se, na Figura 19, a adesão dos íons metálicos à superfície sólida ocorre muito rapidamente (entre 1 e 5 minutos), mesmo assim, o equilíbrio ainda não é atingido nesse curto intervalo de tempo.

Para todos os cátions metálicos estudados, o equilíbrio foi alcançado próximo aos 20 minutos de contato entre adsorvente e adsorvato. Considerando a remoção de Pb^{2+} , observa-se que no primeiro minuto de contato com o adsorvente, ocorre cerca de 88,05% de remoção deste íon. No equilíbrio, foi alcançado 94,63% de remoção. Estas assertivas indicam a alta afinidade deste cátion metálico pela superfície do material adsorvente investigado. Isso, provavelmente, se deve às características físico-químicas do Pb^{2+} , tais como raio iônico, raio iônico de hidratação e sua energia de hidratação (VISA, 2016b), ver Tabela 8 na seção 5.7.1.

Figura 19 – Influência do tempo de contato na remoção de cátions metálicos. Condições: sistema multielementar, $C_0 \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2019).

Para o Cd^{2+} , cerca de 43,25% de sua remoção foi observado no primeiro minuto, apresentando 49,46% de remoção no equilíbrio. Na metade do tempo de equilíbrio (10 minutos), a porcentagem de remoção deste cátion alcançou 46,90%.

Porcentagens de remoção iguais a 15,06% e 18,57%, respectivamente, para os íons Zn^{2+} e Cu^{2+} foram observadas no primeiro minuto. No entanto, com 5 minutos de contato entre adsorvente e cátions metálicos, a remoção do Zn^{2+} (31,0%) foi maior que a do Cu^{2+} (25,6%), indicando que, apesar de haver maior taxa de remoção do íon Cu^{2+} (no minuto inicial), o adsorvente MC apresenta maior porcentagem de remoção de Zn^{2+} em maiores tempos de contato. No tempo de equilíbrio, as taxas de remoção para Zn^{2+} e Cu^{2+} são, respectivamente, 32,6% e 25,7%. Para Zn^{2+} e Cu^{2+} observou-se menores taxas de remoção em função do tempo em relação aos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} .

Provavelmente, o comportamento de uma rápida velocidade de adsorção de um cátion metálico pode ser atribuído à abundância de sítios de adsorção ou locais de troca iônica livres na superfície externa do adsorvente (SAFINEJAD *et al.*, 2017). O pequeno tamanho das partículas de MC e a presença de grupos hidroxila em sua superfície (Figura 12) auxiliam na rápida adsorção dos íons metálicos (BARRETO *et al.*, 2011; SAFINEJAD *et al.*, 2017). Estudos anteriores reportam que a força motriz para a adsorção e a diferença de concentração

entre a solução e a interface sólido/líquido podem resultar em alta taxa de remoção inicial (IBRAHIM *et al.*, 2018; SHALABY *et al.*, 2018). A ocupação gradual dos sítios ativos caracteriza a etapa de adsorção mais lenta, uma vez que o transporte das espécies adsorptivas passa a ser controlado, resultando em menor migração dessas para a superfície interna do adsorvente (MITTAL *et al.*, 2010; IBRAHIM *et al.*, 2018; SHALABY *et al.*, 2018).

A Tabela 11 exibe dados de comparação entre os tempos de equilíbrio de adsorção de cátions metálicos por diferentes adsorventes.

Tabela 11 – Comparação entre tempos de equilíbrio na adsorção de cátions metálicos

Adsorvente	Tempo de Equilíbrio	Íons metálicos	Condições	Referência
Zeólita X	120 min	Pb ²⁺ /Cd ²⁺ /Cu ²⁺	pH 5, 21 ± 2 °C, 0,03 g ads ^a	(APIRATIKUL; PAVASANT, 2008)
Zeólita magnética	120 min	Ga ³⁺ /In ³⁺	pH 5, 25 ± 1 °C, 0,02 g ads	(ZHAO <i>et al.</i> , 2015)
Zeólita nanométrica	120 min	Cs ⁺ /Sr ²⁺	pH 7, 28 ± 2 °C, 0,2 g ads	(IBRAHIM <i>et al.</i> , 2018)
Zeólita NaP1	90 min	Pb ²⁺ /Cd ²⁺ /Cu ²⁺ /Zn ²⁺ /Ni ²⁺	pH 5, 22 ± 1 °C, 0,2 g ads	(VISA, 2016b)
Zeólita magnética	20 min	Zn ²⁺ /Cu ²⁺	pH 6, 27 °C, 0,1 g ads	(SHALABY <i>et al.</i> , 2018)
Grafeno magnético	5 min	Cr ⁴⁺	pH 7, 1 g L ⁻¹ ads	(ZHU <i>et al.</i> , 2013)
MC	20 min	Pb ²⁺ /Cd ²⁺ /Cu ²⁺ /Zn ²⁺	pH 5, 28 ± 2 °C, 0,05 g ads	Este estudo

a: massa de adsorvente

Fonte: Autor (2019).

As quantidades em milimol de cada cátion metálico adsorvido por grama de MC em função do tempo podem ser observadas na Tabela 12. Verifica-se que a capacidade de adsorção do MC para os cátions metálicos estudados aumenta à medida que o tempo de contato aumenta até atingir um valor constante para cada metal.

Tabela 12 – Relação entre o tempo de contato e a quantidade adsorvida para cada cátion metálico

Tempo (min)	Pb²⁺ (mmol g⁻¹)	Cd²⁺ (mmol g⁻¹)	Zn²⁺ (mmol g⁻¹)	Cu²⁺ (mmol g⁻¹)
1	1,39 x 10 ⁻¹	1,38 x 10 ⁻¹	8,54 x 10 ⁻²	1,08 x 10 ⁻¹
2	1,40 x 10 ⁻¹	1,39 x 10 ⁻¹	9,75 x 10 ⁻²	1,09 x 10 ⁻¹
3	1,40 x 10 ⁻¹	1,39 x 10 ⁻¹	1,06 x 10 ⁻¹	1,28 x 10 ⁻¹
4	1,43 x 10 ⁻¹	1,40 x 10 ⁻¹	1,12 x 10 ⁻¹	1,31 x 10 ⁻¹
5	1,45 x 10 ⁻¹	1,40 x 10 ⁻¹	1,76 x 10 ⁻¹	1,49 x 10 ⁻¹
10	1,46 x 10 ⁻¹	1,50 x 10 ⁻¹	1,79 x 10 ⁻¹	1,49 x 10 ⁻¹
15	1,47 x 10 ⁻¹	1,58 x 10 ⁻¹	1,85 x 10 ⁻¹	1,49 x 10 ⁻¹
20	1,49 x 10 ⁻¹	1,58 x 10 ⁻¹	1,85 x 10 ⁻¹	1,50 x 10 ⁻¹
30	1,50 x 10 ⁻¹	1,57 x 10 ⁻¹	1,85 x 10 ⁻¹	1,50 x 10 ⁻¹
60	1,50 x 10 ⁻¹	1,57 x 10 ⁻¹	1,84 x 10 ⁻¹	1,50 x 10 ⁻¹
90	1,51 x 10 ⁻¹	1,58 x 10 ⁻¹	1,84 x 10 ⁻¹	1,49 x 10 ⁻¹
120	1,51 x 10 ⁻¹	1,58 x 10 ⁻¹	1,85 x 10 ⁻¹	1,49 x 10 ⁻¹
150	1,51 x 10 ⁻¹	1,59 x 10 ⁻¹	1,85 x 10 ⁻¹	1,49 x 10 ⁻¹
180	1,51 x 10 ⁻¹	1,59 x 10 ⁻¹	1,84 x 10 ⁻¹	1,50 x 10 ⁻¹

Fonte: Autor (2019).

5.7.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de adsorção do soluto no adsorvente, uma vez que a velocidade é fator determinante no tempo de equilíbrio. Além disso, este estudo promove a seleção da ótima condição operacional para a escala de processos por colunas (leitos fixos) ou batelada (NASCIMENTO *et al.*, 2014b).

Os estudos de cinética de adsorção fornecem informações sobre o possível mecanismo de adsorção e os diferentes estados de transição no caminho para a formação do complexo final adsorvato-adsorvente (SEN; BHATTACHARYYA, 2011). Os modelos cinéticos de adsorção podem prever a velocidade de adsorção (K) e a capacidade de adsorção no equilíbrio ($Q_{e,cal}$), os quais desempenham importantes funções no mecanismo de adsorção (CHANG *et al.*, 2016a).

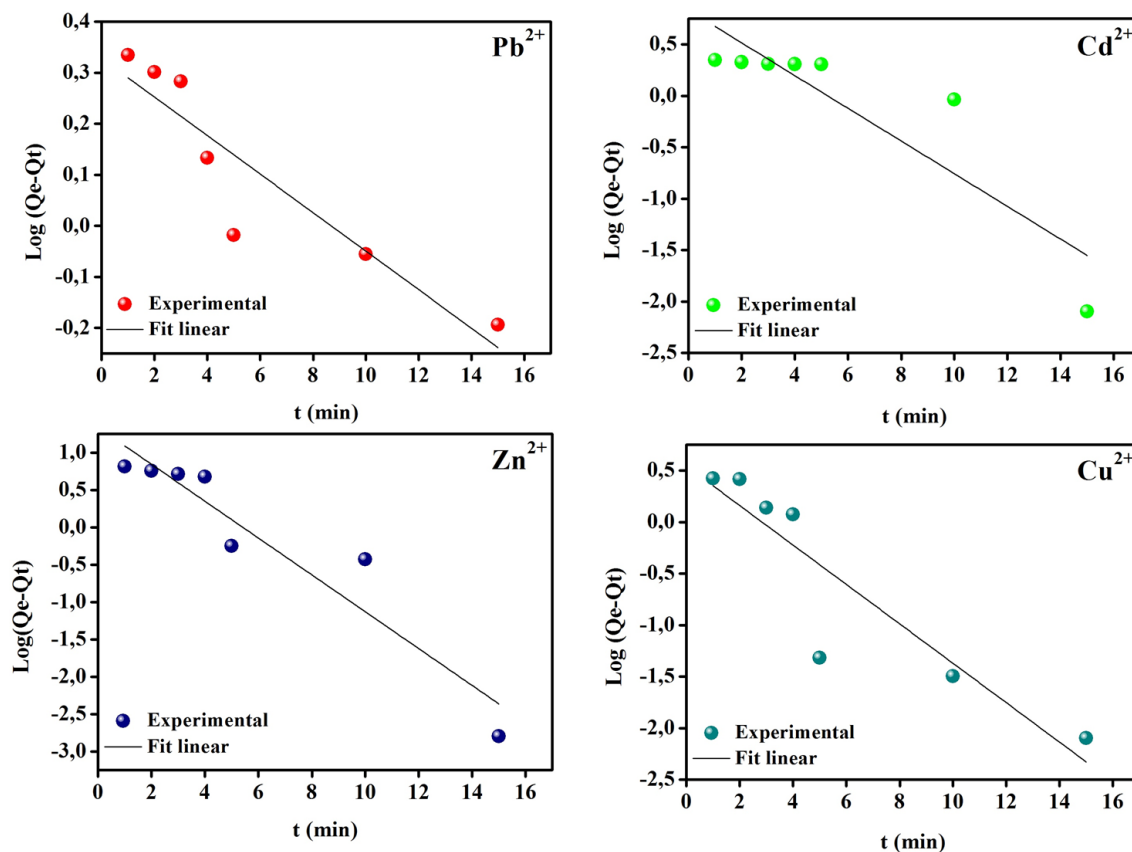
Portanto, com a finalidade de prever o mecanismo responsável pela adsorção dos cátions metálicos no adsorvente MC, foram aplicados os modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, representados pelas Equações (21) e (22), respectivamente. Na equação de pseudo-primeira ordem, as constantes K_1 e $Q_{e,calc}$ são obtidas, respectivamente, através dos coeficientes angular e linear. Para a equação de pseudo-segunda ordem, as constantes K_2 e $Q_{e,calc}$ são obtidas através do coeficientes linear e angular. Ver significado das constantes nas seções 3.4.2.1 e 3.4.2.2.

$$\text{Log}(Q_s - Q_t) = \text{Log}Q_s - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t \quad (21)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_s^2} + \frac{1}{Q_s} t \quad (22)$$

Nas Figuras 20 e 21 estão apresentados os ajustes dos modelos cinéticos lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente, aos dados experimentais, seguidas das Tabelas 13 e 14 contendo, respectivamente, as informações obtidas dos parâmetros dos modelos cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Figura 20 – Ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais. Condições: sistema multielementar, $C_0 \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



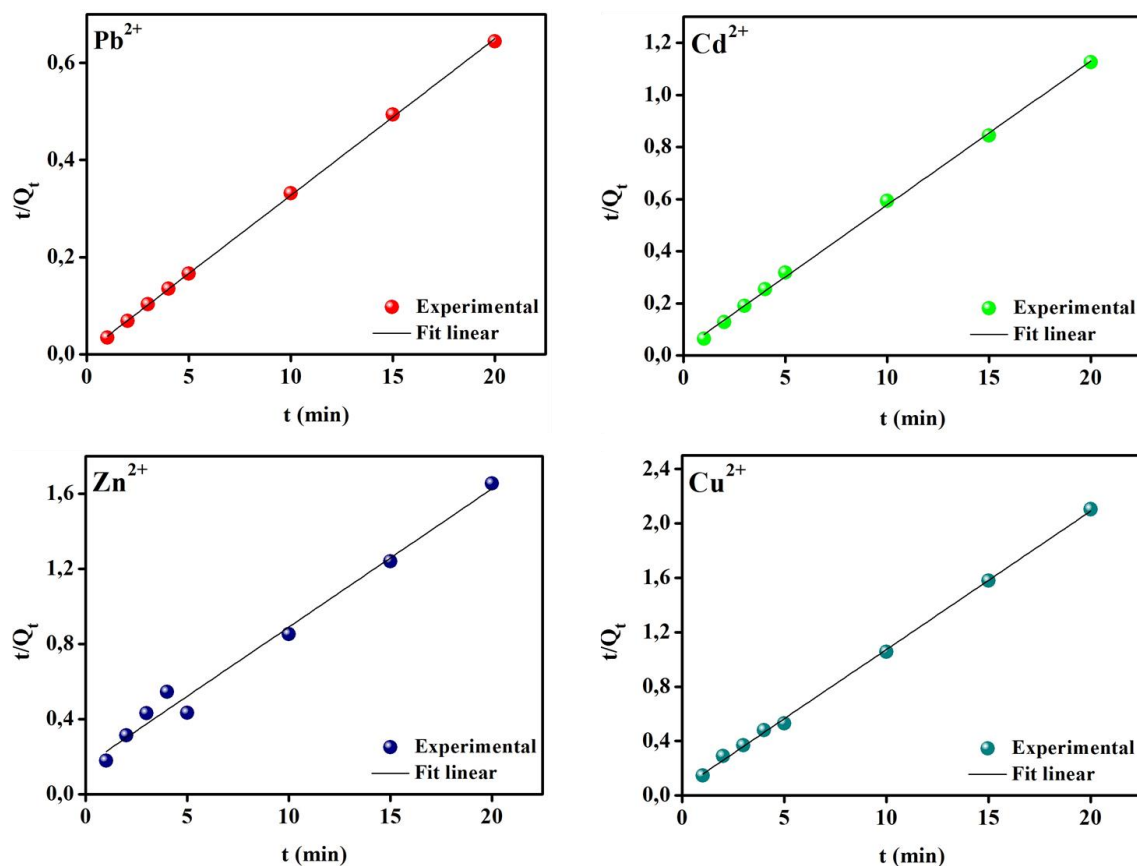
Fonte: Autor (2019).

Tabela 13 – Parâmetros cinéticos do modelo linear de pseudo-primeira ordem para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} .

Modelos cinéticos	Parâmetros	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
Pseudo-primeira ordem	$Q_{e,\text{exp}}$ (mg g^{-1})	31,04	17,76	12,08	9,50
	$Q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1})	2,13	6,79	21,69	3,48
	K_1 (min^{-1})	$8,70 \times 10^{-2}$	$3,66 \times 10^{-1}$	$5,68 \times 10^{-1}$	$4,40 \times 10^{-1}$
	R^2	0,8518	0,7857	0,9016	0,8377
	SQE	$3,75 \times 10^{-2}$	1,0433	1,0064	1,0736

Fonte: Autor (2019).

Figura 21 – Ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais. Condições: sistema multielementar, $C_0 \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 14 – Parâmetros cinéticos do modelo linear pseudo-segunda ordem para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} .

Modelos cinéticos	Parâmetros	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
Pseudo-segunda ordem	$Q_{e,\text{exp}}$ (mg g^{-1})	31,04	17,76	12,08	9,50
	$Q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1})	31,04	17,77	12,08	9,50
	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	$1,89 \times 10^{-1}$	$1,24 \times 10^{-1}$	$4,43 \times 10^{-2}$	$1,98 \times 10^{-1}$
	R^2	0,9998	0,9990	0,9860	0,9991
	SQE	$7,90 \times 10^{-5}$	$9,99 \times 10^{-4}$	$2,55 \times 10^{-2}$	$3,23 \times 10^{-3}$

Fonte: Autor (2019).

Observando os perfis de cada gráfico e comparando com os valores apresentados nas Tabelas 13 e 14, pode-se sugerir o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a representação dos dados experimentais, levando-se em conta os valores de capacidade de adsorção (experimentais e teóricos), erros e coeficiente de determinação.

De acordo com os valores de $Q_{e,cal}$ obtidos pelo modelo de pseudo-primeira ordem, observa-se que os mesmos se desviaram consideravelmente dos valores de $Q_{e,exp}$ para todos os íons metálicos estudados. De acordo com McKay, Ho e Ng (1999), o modelo de pseudo-primeira ordem, geralmente, ajusta-se melhor aos dados experimentais apenas nos minutos iniciais de tempo de contato. No entanto, não foi possível ajustá-lo aos dados experimentais obtidos neste estudo, como corroborado pelos baixos valores de R^2 observados para este modelo.

Dentre algumas desvantagens do modelo de pseudo-primeira ordem, deve-se salientar que (I) o ajuste da equação linear geralmente não fornece valores de $Q_{e,cal}$ que concordam com valores de $Q_{e,exp}$, (II) após os minutos iniciais, os dados experimentais e calculados não se correlacionam bem. Uma sugestão para as diferenças nos valores de $Q_{e,cal}$ é que haja um intervalo de tempo, possivelmente devido a uma camada limite ou resistência externa controlando no início do processo de adsorção (MCKAY; HO; NG, 1999). Além disso, outro fator importante é a escolha do $Q_{e,exp}$ apropriado. Certamente, o valor de $Q_{e,exp}$ não deve ser inferior ao valor medido de $Q_{t,exp}$. Isso ocorre por conta dos erros associados à obtenção do logaritmo de um número negativo quando se usa a equação de pseudo-primeira ordem (TRAN *et al.*, 2017).

De acordo com os dados dispostos na Tabela 14, os valores do coeficiente de determinação (R^2) próximos da unidade mostram um melhor ajuste do modelo cinético linear de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais (MOUSSOUT *et al.*, 2018). Estudos de adsorção de Ni^{2+} por zeólita magnética elaborados por Baseri e Tizro (2017) sugeriram o modelo de pseudo-segunda ordem para representar o mecanismo de adsorção, uma vez que este modelo apresentou valores de R^2 acima de 0,95, além de obterem valores de $Q_{e,cal}$ mais consistentes com os valores de $Q_{e,exp}$.

Notadamente, o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta os menores valores de Soma do Quadrado dos Erros (SQE), implicando em menores desvios dos valores obtidos em torno da média dos dados. Outro ponto a ser destacado é o valor de $Q_{e,cal}$ para cada íon metálico, muito próximos aos valores de $Q_{e,exp}$ (Tabela 14).

A representação dos dados obtidos experimentalmente pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem implica no mecanismo de adsorção dependente do adsorvente e das

espécies adsorptivas, propondo, portanto, que a etapa limitante da velocidade de adsorção seja sorção química envolvendo, provavelmente, troca iônica, forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre a superfície do adsorvente e as espécies metálicas (HUANG *et al.*, 2018; SHALABY *et al.*, 2018). É esperado que tanto a concentração das espécies metálicas quanto os sítios de adsorção presentes no adsorvente MC contribuam no mecanismo e velocidade de adsorção (AHALI ABADEH; IRANNAJAD, 2017). Presume-se, também, que a adsorção é controlada pela disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente, e não apenas pela concentração das espécies adsorptivas, como é sugerido pelo modelo de pseudo-primeira ordem (YOON *et al.*, 2017).

A análise das constantes de velocidade de adsorção (K_2) calculadas pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, sinaliza que é possível propor quais íons metálicos são adsorvidos com maior velocidade pelo adsorvente. Portanto, quanto menor o valor dessa constante, mais rapidamente a espécie alcança o sítio ativo no processo adsorptivo. Nesse caso, de acordo com os valores das constantes de K_2 para os cátions metálicos estudados, sugere-se que a ordem seja igual a $Zn^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+}$. Resultados semelhantes foram encontrados por Deng *et al.*, (2017), os mesmos sugeriram a relação entre a constante K_2 com a velocidade de adsorção, no equilíbrio dos cátions Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} estudando biocarvão modificado por dianidrido de quitosana-piromelítica.

5.7.5 Mecanismos de adsorção

Os modelos de difusão são amplamente utilizados para identificar as etapas de reação, bem como os mecanismos de adsorção, predizendo a etapa limitante do processo de adsorção (TRAN *et al.*, 2017), uma vez que modelos como os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não são capazes de descrever individualmente as etapas do processo de adsorção (VIEGAS *et al.*, 2014).

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em função do tempo, a qual envolve a transferência de massa de uma ou mais espécies contidas na fase externa para o interior da partícula adsorvente, as quais deverão se difundir através dos poros em direção às regiões mais interiores da partícula. Fundamentalmente, a cinética de adsorção pode ser governada por diferentes processos (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO *et al.*, 2014b), sendo eles:

- (I) Transferência de massa externa: correspondente à transferência das moléculas de adsorvato da fase fluida para a superfície externa do adsorvente, através de uma

camada líquida que recobre a interface sólido/líquido.

- (II) Difusão no poro: ocasionada pela difusão das moléculas de adsorvato no fluido para o interior dos poros.
- (III) Difusão na superfície do poro: corresponde à difusão das moléculas de adsorvato totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

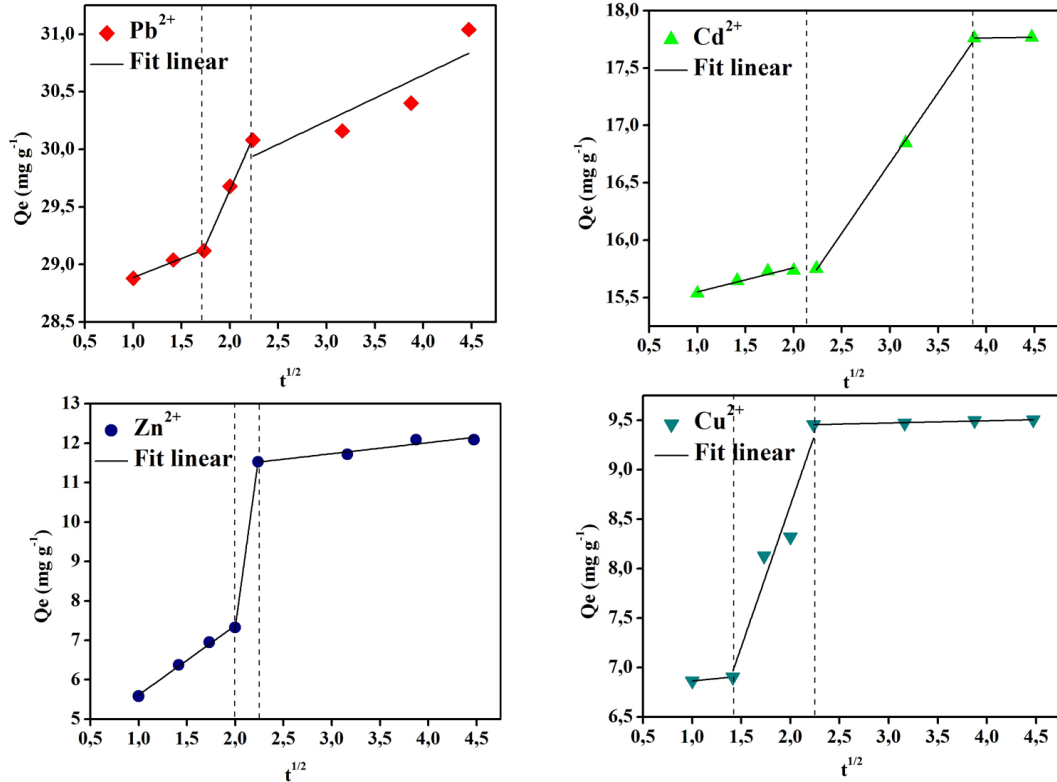
O modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris é comumente utilizado em estudos de adsorção (WEBER; MORRIS, 1963). Este modelo é representado pela Equação (23). As constantes K_d e C são obtidas, respectivamente, através dos coeficientes angular e linear da reta. Ver significado das constantes na seção 3.4.2.3.

$$Q_t = K_d t^{0,5} + C \quad (23)$$

Ao ajustar o modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais, espera-se o surgimento de uma reta. Contudo, os resultados devem ser interpretados de outra forma, pois os pontos obtidos formam, geralmente, vários segmentos lineares. Portanto, sugere-se que esses segmentos representem as etapas de difusão das espécies de adsorvato na partícula adsorvente, podendo ser divididas em três fases: (1) adsorção na superfície externa, (2) difusão intrapartícula e (3) adsorção nos sítios no interior da partícula e equilíbrio (EL-KHAIARY; MALASH, 2011; MOHSENI-BANDPI *et al.*, 2016). Vários estudos propõe a interpretação correta do mecanismo intrapartícula a partir do ajuste deste modelo aos dados experimentais (EL-KHAIARY; MALASH, 2011; TRAN *et al.*, 2017).

Ao examinar a Figura 22, referente ao ajuste do modelo cinético de difusão intrapartícula aos dados experimentais, verifica-se que as retas não passam pela origem, sugerindo que o processo de difusão intrapartícula não é o principal mecanismo de adsorção dos cátions metálicos (FUNGARO; YAMAURA; CARVALHO, 2011; HUANG *et al.*, 2011; CHANG *et al.*, 2016b), indicando um complexo mecanismo de adsorção superficial e difusão intrapartícula. No entanto, o fato de o coeficiente linear ser diferente de zero sugere que a adsorção intrafilme também faça parte do mecanismo de adsorção, onde o valor de C (Tabela 15) representa a influência da espessura da camada líquida que recobre as partículas do adsorvente na difusão do adsorvato até a superfície externa do sólido (WEBER; MORRIS, 1963; RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO *et al.*, 2014b).

Figura 22 – Aplicação do modelo cinético de difusão intrapartícula de Weber e Morris aos dados experimentais de tempo de contato. Condições: sistema multielementar, $C_0 \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2019).

A Tabela 15 exibe os valores de coeficiente de difusão (K_d) em todas as três etapas do processo de adsorção bem como a influência da espessura do filme (C) em cada uma das etapas observadas nos gráficos da Figura 22. Para o modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris, o comportamento do gráfico sugere que a difusão intrapartícula também contribuiu no mecanismo de adsorção dos cátions metálicos, isso é indicado pelo maior valor de K_d no segundo segmento linear (MOHSENI-BANDPI *et al.*, 2016).

Tabela 15 – Parâmetros do modelo cinético linear de difusão intrapartícula de Weber-Morris para os cátions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} (continua).

Parâmetros	Etapas	Metais			
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
K_d ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$)	Primeira	$3,31 \times 10^{-1}$	$2,09 \times 10^{-1}$	1,76	$9,60 \times 10^{-2}$
	Segunda	1,91	1,22	2,82	2,87

Tabela 15 – Parâmetros do modelo cinético linear de difusão intrapartícula de Weber-Morris para os cátions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} (continuação).

Parâmetros	Etapas	Metais			
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
K_d ($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$)	Terceira	$4,00 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$2,79 \times 10^{-1}$	$2,3 \times 10^{-2}$
C ($mg\ g^{-1}$)	Primeira	28,5	15,3	3,86	6,77
	Segunda	25,8	13,0	17,8	2,91
	Terceira	29,0	17,7	10,9	9,40

Fonte: Autor (2019).

A discussão dos modelos cinéticos de difusão intrapartícula de Weber-Morris e Boyd, baseada em multiestágios, foi adotada desde que é a forma mais correta e aceita na literatura atual (EL-KHAIARY; MALASH, 2011; TRAN *et al.*, 2017). Dessa forma, observando a Figura 22, verifica-se que o plote Q_e versus $t^{1/2}$ é expresso em pelo menos três estágios lineares, indicando que três etapas do processo de difusão ocorreram durante a adsorção dos cátions metálicos estudados. A primeira região linear representa a etapa de difusão dos cátions metálicos até a superfície externa do adsorvente, sendo uma etapa instantânea. Na segunda região, a adsorção é gradual, pois a difusão dentro da partícula é controlada por uma velocidade limitante. A terceira região reflete a fase final de equilíbrio, na qual a difusão intrapartícula começa a diminuir por consequência da baixa concentração das espécies em solução (NASCIMENTO *et al.*, 2014b; KERA *et al.*, 2017; LIAO; WANG, 2018).

Sabendo que a adsorção das espécies metálicas ocorre muito rapidamente, o modelo proposto por Weber-Morris não permite, com clareza, a identificação do processo em tempos próximos de 0, uma vez que a equação envolve $t^{1/2}$. Portanto, não é possível saber, ao certo, se nos estágios iniciais a difusão intraporo é predominante ou não (SOUSA NETO *et al.*, 2013).

O modelo cinético de difusão de Boyd (Equação 24) foi aplicado aos dados experimentais afim de verificar se o processo de adsorção ocorre via transporte externo (difusão no filme) ou através de mecanismo intrapartícula. Os coeficientes de difusão (D) foram obtidos utilizando-se os valores da constante B que, por sua vez, é igual ao coeficiente angular da reta Bt versus t . Ver significado das constantes na seção 3.4.2.4.

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp(-n^2 Bt) \quad (24)$$

As principais constantes são calculadas através das Equações (25), (26), (27) e (28):

$$F = \frac{Q_t}{Q_s} \quad (25)$$

Considera-se que:

$$\text{Se } F > 0,85, \text{ então } Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (26)$$

$$\text{Se } F < 0,85, \text{ então } Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3}\right)} \right)^2 \quad (27)$$

$$B = \frac{(\pi^2 D)}{d^2} \quad (28)$$

Esse modelo sugere o mecanismo de difusão intraporto quando o gráfico B_t versus t plotado gera uma reta que passa pela origem. No entanto, este modelo também pode apresentar segmentos lineares que devem ser analisados separadamente para se obter os correspondentes coeficientes de difusão (EL-KHAIARY; MALASH, 2011).

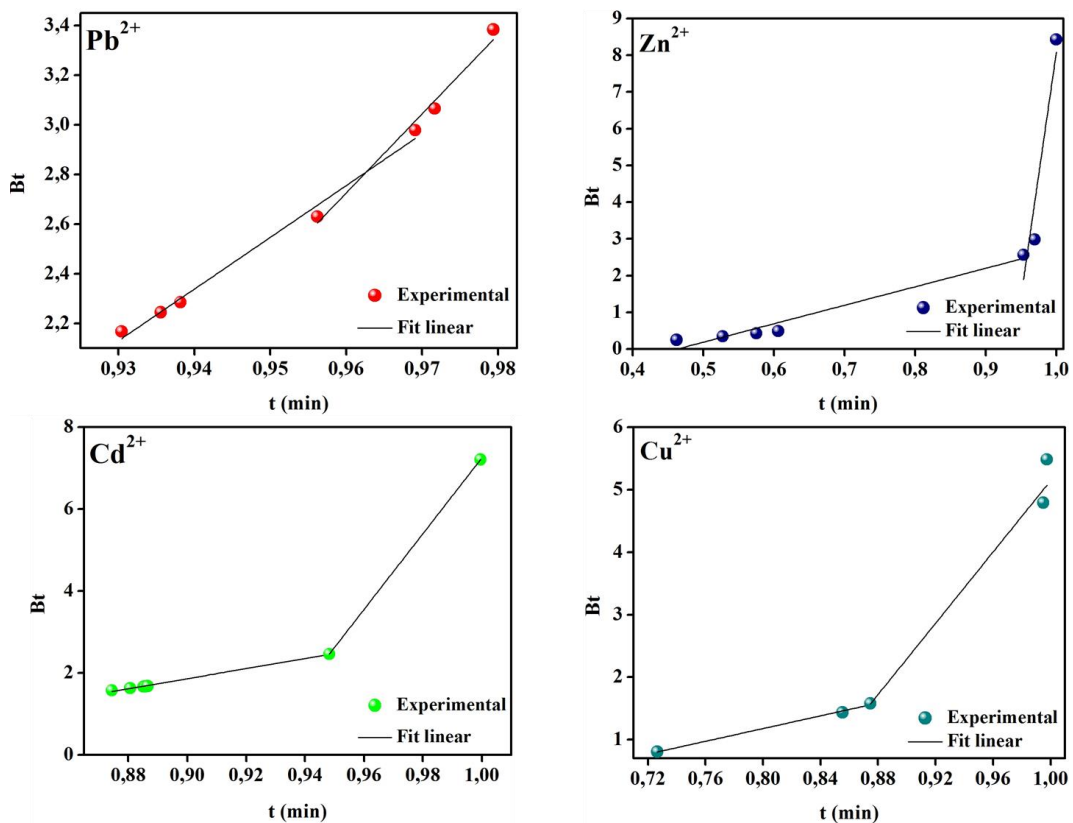
Nestas condições, observa-se que os gráficos gerados por Bt versus t geram dois segmentos lineares (Figura 23), onde o primeiro segmento não passa pela origem, indicando que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante do processo. Sobretudo, este fato sugere a difusão intrafilme como etapa limitante do processo de adsorção dos cátions metálicos, corroborando com os resultados obtidos através do modelo de difusão de Weber-Morris. Dessa forma, considerando-se que o comportamento seja não linear e não passa pela origem, pode-se sugerir que a etapa limitante do processo também pode ser dependente de uma reação química (EL-KHAIARY; MALASH, 2011; VIEGAS *et al.*, 2014). Na Tabela 16, encontram-se os valores de difusão D_1 e D_2 relativos aos primeiro e segundo segmentos, respectivamente.

Tabela 16 – Parâmetros do modelo de difusão intraporo de Boyd para os cátions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} .

Etapas	Parâmetros	Cátions metálicos			
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
Etapa I	D_1 ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$)	$8,12 \times 10^{-5}$	$4,79 \times 10^{-5}$	$1,96 \times 10^{-5}$	$1,98 \times 10^{-5}$
	R^2	0,9876	0,9963	0,9499	0,9939
	SQE	$4,29 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-1}$	$1,03 \times 10^{-3}$
Etapa II	D_2 ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$)	$1,24 \times 10^{-4}$	$3,60 \times 10^{-4}$	$5,18 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-4}$
	R^2	0,9756	0,9999	0,8485	0,9580
	SQE	$4,63 \times 10^{-3}$	-	1,62	$2,58 \times 10^{-1}$

Fonte: Autor (2019).

Figura 23 – Aplicação do modelo de difusão de Boyd aos dados experimentais de tempo de contato. Condições: sistema multielementar, $C_0 \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



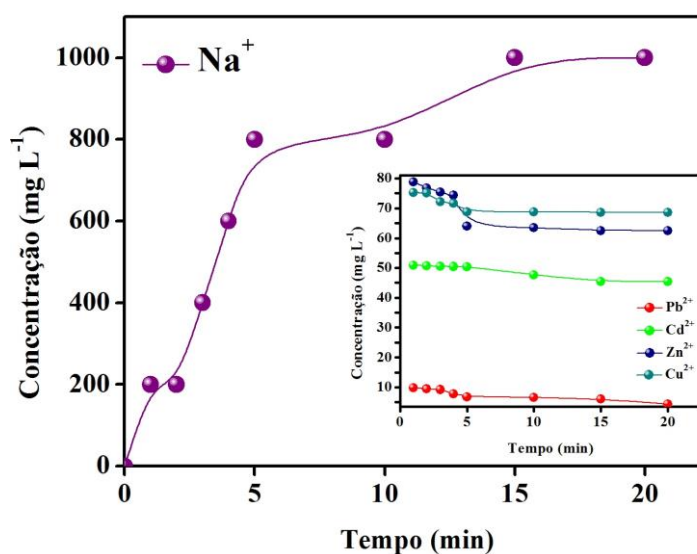
Fonte: Autor (2019).

5.7.6 Mecanismo de troca iônica

Zeólitas possuem estruturas porosas que envolvem cavidades ocupadas por íons e moléculas de água, ambos com considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica (LOBO, 2003). Durante o processo de adsorção, os cátions metálicos se movem através dos poros da zeólita, por meio de canais de rede cristalina e podem substituir os cátions trocáveis (VISA, 2016b; XIE *et al.*, 2018). Os cátions trocáveis também são encontrados na superfície externa das zeólitas, ligados à estrutura de aluminossilicatos por interações eletrostáticas fracas, onde podem ser permutados (MOSHOESHOE; NADIYE-TABBIRUKA; OBUSENG, 2017).

Levando em conta que, em meio ao mecanismo de adsorção, haja reação química, sugere-se que a troca catiônica esteja presente durante a adsorção das espécies metálicas, uma vez que este é o principal mecanismo de reação entre zeólitas e íons de metais tóxicos (SHINZATO, 2008). Uma vez que a zeólita sódica (4A) é um dos componentes do adsorvente MC, propõe-se a ocorrência da permuta catiônica entre o íon Na^+ (cátion de compensação da zeólita 4A) e os cátions metálicos encontrados em solução aquosa. Uma evidência empírica desta reação é a comprovação do aumento da concentração dos íons Na^+ no decorrer do tempo. A Figura 24 apresenta a variação da concentração de íons sódio com o tempo e correlaciona com a diminuição da concentração dos cátions metálicos em solução aquosa.

Figura 24 – Variação da concentração de Na^+ em função do tempo. Condições: sistema multielementar, $C_0 \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2019).

A Figura 24 evidencia o aumento da concentração dos íons Na^+ em solução em função do tempo, podendo ser um indício da permuta catiônica entre o cátion de compensação da zeólita 4A e os cátions metálicos, que por sua vez ocupam o local anteriormente preenchido pelos íons sódio, compensando a carga negativa presente na estrutura zeolítica. Observa-se claramente que nos primeiros 5 minutos, a concentração dos íons Na^+ aumenta à medida que a concentração dos cátions metálicos diminui em solução aquosa. Portanto, este fato sugere a existência do mecanismo de troca catiônica na adsorção dos cátions metálicos pelo adsorvente MC. No processo de adsorção, a concentração do íon sódio aumenta cerca de 200 mg L^{-1} no primeiro minuto de reação. Considerando o tempo de equilíbrio ($\sim 20 \text{ min}$), o aumento desta concentração atinge aproximadamente 1000 mg L^{-1} de Na^+ , onde, na metade deste tempo ($\sim 10 \text{ min}$) a concentração já alcançava 800 mg L^{-1} .

5.7.7 Isotermas de adsorção

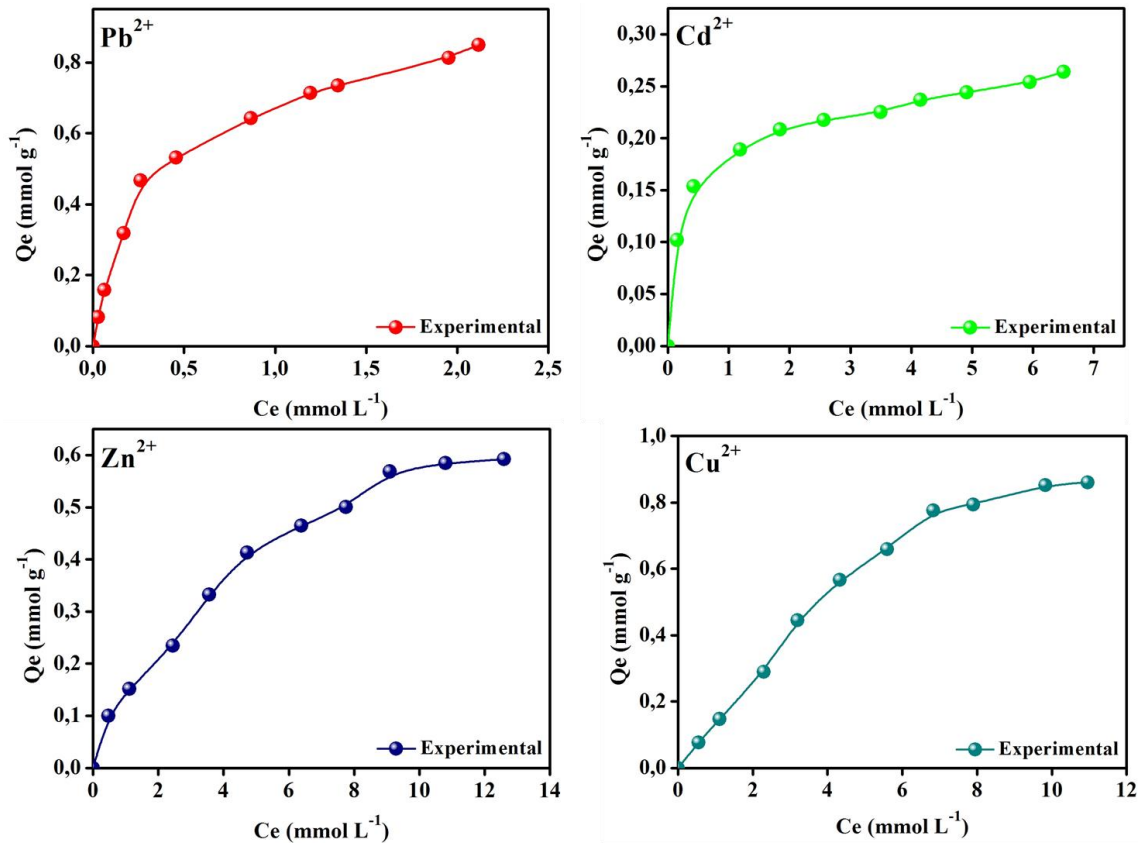
O equilíbrio é uma condição fundamental para a obtenção de informações relevantes em um processo de separação por adsorção. Dessa forma, quando determinada quantidade de material adsorvente entra em contato com um fluido contendo espécies adsorptivas, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO *et al.*, 2014b). Em geral, as isotermas de adsorção apresentam a relação entre a quantidade de espécies adsorvidas em função da concentração das mesmas, considerando o estágio de equilíbrio de ambos, em determinada temperatura constante.

Na Figura 25 a seguir, observa-se que a capacidade de adsorção de todos os cátions metálicos aumenta eficientemente com o aumento da concentração inicial dos mesmos. O fato observado pode estar relacionado ao fenômeno da força motriz do sistema, uma vez que em baixas concentrações, os sítios de adsorção estão mais disponíveis, levando um aumento no gradiente de concentração e na velocidade de difusão do adsorvato para o adsorvente (BASERI; TIZRO, 2017). Entretanto, em altas concentrações, os sítios disponíveis do adsorvente diminuem e a capacidade de adsorção do adsorvato é dependente da concentração inicial (BASERI; TIZRO, 2017).

As isotermas obtidas podem ser classificadas no formato do tipo L, segundo a classificação disposta (GILES *et al.*, 1960; GILES; SMITH, 1974). Curvas do tipo L assumem, inicialmente, que à medida que os sítios ativos são ocupados, torna-se ainda mais difícil que outros adsorvatos, ainda não aderidos à superfície do adsorvente, encontrem sítios ativos disponíveis. Portanto, isotermas côncavas ao eixo de concentração são favoráveis,

indicando que elevadas quantidades podem ser adsorvidas em baixas concentrações de adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014b).

Figura 25 – Isoterma de adsorção para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} . Condições: sistema multielementar, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 20 minutos, temperatura: 28 ± 2 °C.



Fonte: Autor (2019).

Os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips representados, respectivamente, pelas Equações (29), (30), (31) e (32) abaixo, foram ajustadas aos dados experimentais de isothermas de adsorção dos cátions metálicos estudados. Ver significado das constantes no item 3.4.

$$Q_s = \frac{Q_{m\acute{a}x} K_L C_s}{1 + K_L C_s} \quad (29)$$

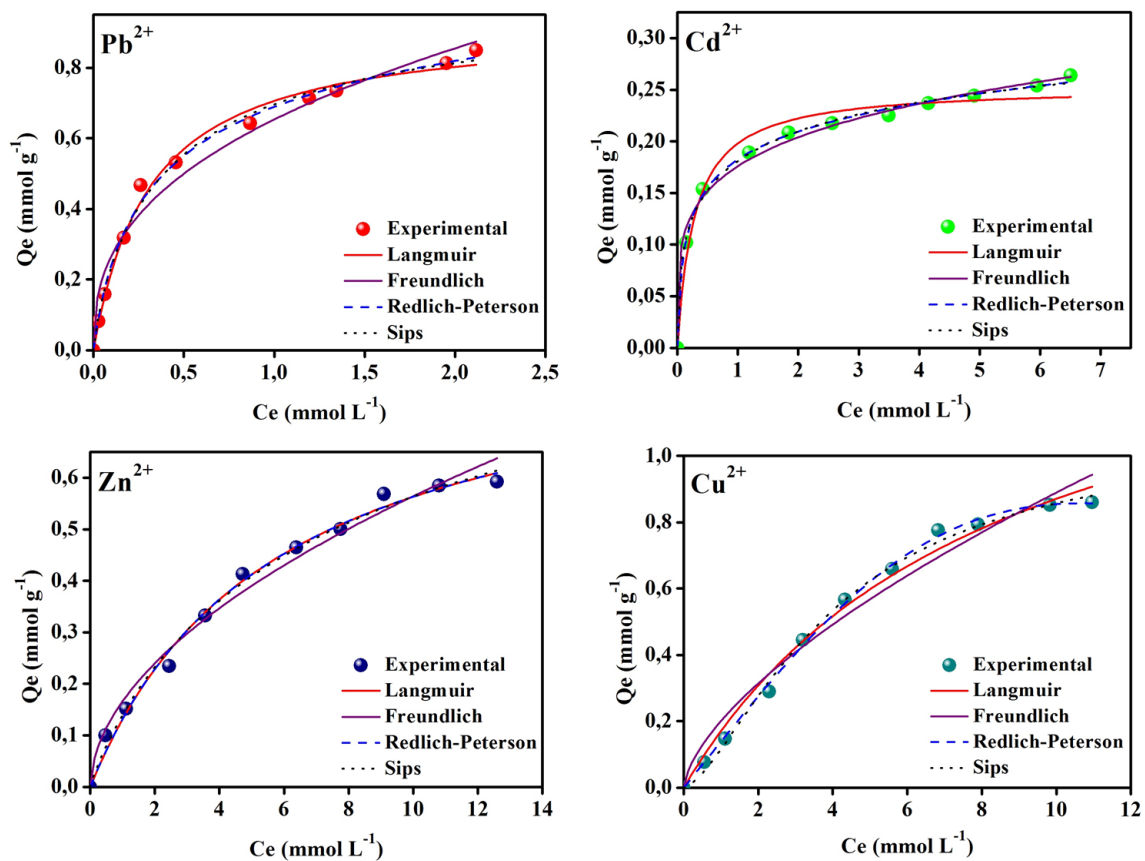
$$Q_s = K_F C_s^{1/n} \quad (30)$$

$$Q_s = \frac{K_{RP} C_s}{1 + \alpha C_s^\beta} \quad (31)$$

$$Q_s = \frac{Q_{m\acute{a}x} (K_S C_s)^{1/ns}}{1 + (K_S C_s)^{1/ns}} \quad (32)$$

A Figura 26 apresenta os ajustes dos modelos supracitados aos dados experimentais de isotermas de adsorção para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} . A Tabela 17 apresenta os valores dos parâmetros destes modelos e os erros contidos em suas respectivas modelagens.

Figura 26 – Aplicação dos modelos de isotermas de adsorção para os cátions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} . Condições: sistema multielementar, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 20 minutos, temperatura: 28 ± 2 °C.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 17 – Parâmetros isotérmicos dos modelos não-lineares ajustados aos dados experimentais de adsorção de cátions metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} .

Modelos de isotermas	Parâmetros	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}
Langmuir	$Q_{máx}$ (mmol g ⁻¹)	$9,28 \times 10^{-1}$	$2,53 \times 10^{-1}$	$8,88 \times 10^{-1}$	1,60
	K_L (L mmol ⁻¹)	3,17	3,57	$1,73 \times 10^{-1}$	$1,19 \times 10^{-1}$
	R^2	0,9921	0,9743	0,9917	0,9877
	SQE	$6,53 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-3}$	$3,26 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-2}$
Freundlich	K_F (mmol g ⁻¹) (L mmol ⁻¹) ^{1/n}	$6,53 \times 10^{-1}$	$1,76 \times 10^{-1}$	$1,66 \times 10^{-1}$	$2,01 \times 10^{-1}$
	n	2,52	4,68	1,88	1,55
	R^2	0,9732	0,9924	0,9834	0,9671
	SQE	$2,20 \times 10^{-2}$	$4,27 \times 10^{-4}$	$6,56 \times 10^{-3}$	$3,09 \times 10^{-2}$
	Redlich-Peterson	K_{RP} (L mmol ⁻¹)	3,99	2,54	$1,54 \times 10^{-1}$
α (L mmol ⁻¹) ^{-β}		4,79	12,89	$1,75 \times 10^{-1}$	$2,75 \times 10^{-3}$
β		$8,68 \times 10^{-1}$	$8,48 \times 10^{-1}$	$9,97 \times 10^{-1}$	2,36
R^2		0,9948	0,9973	0,9907	0,9979
SQE		$3,82 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-4}$	$3,26 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-3}$
Sips	$Q_{máx}$ (mmol g ⁻¹)	1,03	$3,90 \times 10^{-1}$	1,00	1,07
	K_S (L mmol ⁻¹)	2,39	$7,11 \times 10^{-1}$	$1,33 \times 10^{-1}$	$2,49 \times 10^{-1}$
	n_S	1,19	2,35	1,11	$6,59 \times 10^{-1}$
	R^2	0,9930	0,9956	0,9913	0,9957
	SQE	$5,12 \times 10^{-3}$	$2,19 \times 10^{-4}$	$3,06 \times 10^{-3}$	$3,61 \times 10^{-3}$

Fonte: Autor (2019).

De acordo com os dados apresentados na Figura 26 e na Tabela 17, observa-se que o modelo de Redlich-Peterson melhor se adequa aos dados experimentais. Isso é corroborado, como observado na Tabela 17, pelos satisfatórios valores de R^2 para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} , sendo esses resultados expressamente baseados nos valores da função de erro SQE. Os valores de β para Pb^{2+} e Cd^{2+} são, respectivamente, $8,68 \times 10^{-1}$ e $8,48 \times 10^{-1}$, evidenciando a heterogeneidade dos sítios de adsorção uma vez que esses valores são menores que 1 (KUMAR *et al.*, 2010). Entretanto, considerando Cu^{2+} , o valor de β encontrou-se fora do intervalo previsto (0 – 1). Portanto, apesar dos bons resultados de R^2 e SQE do ajuste deste modelo para esse cátion metálico, sugere-se que o mesmo não representa os dados experimentais

Analisando o ajuste do modelo de Redlich-Peterson para a isoterma de Zn^{2+} , verifica-se que o parâmetro β aproxima-se de 1, indicando que os dados podem ser preferivelmente ajustados ao modelo de Langmuir (VIDAL *et al.*, 2011). Isso pode ser observado pela proximidade dos valores de K_L e α dos dois modelos (MELO *et al.*, 2013).

Portanto, para o íon Zn^{2+} , os valores de R^2 e SQE sugerem que o processo de adsorção é governado pelo modelo de Langmuir, sugerindo que a adsorção na superfície foi governada pela adsorção homogênea em monocamada (VIDAL *et al.*, 2011; TONG *et al.*, 2018; SAXENA; KUMAR; MANDAL, 2019).

O ajuste do modelo de adsorção de Sips apresentou valores de R^2 maiores que 0,99 para as isotermas de Cu^{2+} . Ao analisar o valor da constante n_s do modelo de Sips para a isoterma de Cu^{2+} , verifica-se que este é menor que 1, indicando que a energia dos sítios ativos apresentam maior grau de heterogeneidade. Os valores de n_s para Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} são maiores que a unidade (1,19 e 2,35, respectivamente), estando fora do intervalo previsto (0 – 1).

Dessa forma, conclui-se que o modelo de Redlich-Peterson se ajustou aos dados experimentais de Pb^{2+} e Cd^{2+} , ao passo que os modelos de Langmuir e Sips se ajustaram melhor aos dados de isotermas de Zn^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente.

Os valores da constante de Langmuir (K_L) indicam a grandeza da afinidade do adsorvato pelos sítios ativos (LV; TSOI; ZHAO, 2004; DA SILVA GUILARDUCI *et al.*, 2006). Portanto, de acordo com os valores de K_L , a ordem de afinidade dos íons metálicos pelo adsorvente MC é $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$, sendo, esta ordem, a mesma observada ao se analisar os valores da constante n , de Freundlich, que relaciona a interação entre adsorvato e adsorvente. Entretanto, deve-se notar que esta ordem não segue a mesma ordem de $Q_{máx}$ de Langmuir ($Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$), ao passo que a constante K_F de Freundlich indica a

capacidade de adsorção, em $(\text{mmol g}^{-1}) (\text{L mmol}^{-1})^{1/n}$, apresentando a ordem $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Resultados semelhantes foram encontrados por Lv, Tsoi e Zhao (2004), ao estudarem a adsorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} em Titanosilicato microporoso ETS-10, onde a ordem de capacidade máxima de adsorção ($\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$) destoou da ordem apresentada pela constante K_L ($\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$).

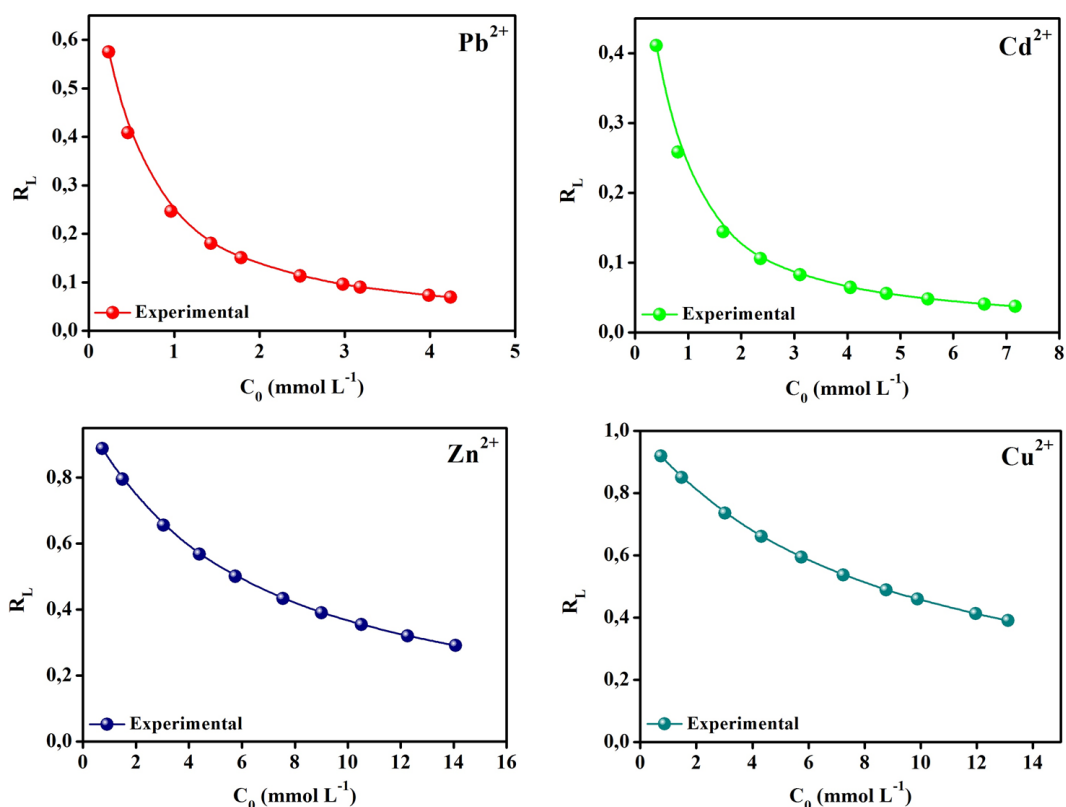
Os valores de $Q_{\text{máx}}$ obtidos através dos modelos de Langmuir e Sips, ambos em mmol g^{-1} , seguem a mesma ordem ($\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$). Desta forma, ao analisar os parâmetros $Q_{\text{máx}}$ destes dois modelos, acredita-se que o valor apresentado pelo modelo de Sips para o íon Cd^{2+} representa melhor os dados experimentais de adsorção do que aquele proposto pelo modelo de Langmuir, visto que o valor de capacidade de adsorção pelo modelo de Langmuir ($2,53 \times 10^{-1} \text{ mmol g}^{-1}$) é menor que o valor encontrado experimentalmente em altas concentrações ($2,64 \times 10^{-1} \text{ mmol g}^{-1}$).

Portanto, segundo o modelo de Langmuir, as capacidades de adsorção para os cátions metálicos são: $\text{Pb}^{2+} = 9,28 \times 10^{-1} \text{ mmol g}^{-1}$, $\text{Cd}^{2+} = 2,53 \times 10^{-1} \text{ mmol g}^{-1}$, $\text{Zn}^{2+} = 8,88 \times 10^{-1} \text{ mmol g}^{-1}$ e $\text{Cu}^{2+} = 1,60 \text{ mmol g}^{-1}$.

Analisando o modelo de Freundlich, verifica-se que a constante n encontra-se entre 1 e 10, indicando que a adsorção foi um processo favorável para todos os cátions metálicos estudados (BHATT *et al.*, 2012; SADEGHALVAD; AZADMEHR; ARMAGHAN, 2014). Além disso, esse valor também indica a intensidade da interação entre adsorvato-adsorvente. Portanto, o modelo sugere a seguinte ordem decrescente desta interação é $\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, ordem equivalente àquela apresentada pela constante K_L do modelo de Langmuir. No entanto, observa-se que o modelo de Freundlich se ajusta melhor apenas em menores concentrações iniciais de adsorvato, não se adaptando aos dados em concentrações iniciais mais elevadas (IGWE; ABIA, 2007; DENG *et al.*, 2017).

Baseado nos resultados obtidos a partir da aplicação do modelo de Langmuir, calculou-se os valores de R_L . A Figura 27 apresenta a distribuição dos valores do Fator de Separação (R_L) ao longo de todas as concentrações iniciais (C_0) utilizadas no estudo de isotermas de adsorção. Observa-se que o valor de R_L manteve-se dentro da faixa esperada ($0 < R_L < 1$), indicando que a adsorção para todos os cátions metálicos foi favorável em toda a faixa de concentração utilizada neste estudo mesmo em um sistema multielementar, onde ocorre competição pelos sítios de adsorção.

Figura 27 – Relação entre fator de separação e concentração inicial



Fonte: Autor (2019).

É notado que, para todos os cátions metálicos estudados, a adsorção foi um processo favorável, uma vez que apresentou valores de R_L entre 0 e 1. Observa-se, portanto, que os valores de R_L para os íons Pb^{2+} e Cd^{2+} ficaram mais próximos de 0 em concentrações mais elevadas, evidenciando um processo adsorptivo mais favorável quando a concentração inicial dos adsorvatos aumenta (MEROUFEL *et al.*, 2015). Por outro lado, para os cátions Zn^{2+} e Cu^{2+} , mesmo com R_L entre 0 e 1, a adsorção destes é menos favorável que a adsorção dos cátions anteriormente citados, uma vez que as curvas do gráfico de R_L versus C_0 relativa aos íons Zn^{2+} e Cu^{2+} encontram-se acima das curvas de Pb^{2+} e Cd^{2+} . Este fator pode ser um indicativo da afinidade dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} pela superfície do MC, visto que estes apresentam maiores valores de K_L (Tabela 17), relatando a magnitude da ligação adsorvato-adsorvente (BISWAS *et al.*, 2014). A Tabela 18 mostra uma comparação entre as capacidades de adsorção de metais para diferentes adsorventes.

Tabela 18 – Comparação entre capacidades de adsorção de cátions metálicos para diferentes adsorventes zeolíticos

Adsorvente	$Q_{\text{máx}}$ (mmol g ⁻¹) 1)	Metal	Condições	Referência
Zeólita	1,369	Cu ²⁺	pH 5, 28 ± 2 °C	(OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2004)
magnética	1,744	Zn ²⁺		
Zeólita	3,620 x 10 ⁻¹	Pb ²⁺	pH 5	(KHODADADI; MALEKPOUR; ANSARITABAR, 2017)
magnética	2,172 x 10 ⁻¹	Cu ²⁺	pH 3	
Zeólita	2,588 x 10 ⁻¹	As ⁵⁺	pH 2,5, 22 ± 2 °C, 0,05 g ads	(SALEM ATTIA; HU; YIN, 2014)
magnética				
Zeólita	1,779 x 10 ⁻¹	Cd ²⁺	pH 2, 0,08 g ads	(SHARIFI; BAGHDADI, 2016)
magnética				
MC	9,283 x 10 ⁻¹	Pb ²⁺	pH 5, 28 ± 2 °C, 50 mg ads.	Este estudo
	2,534 x 10 ⁻¹	Cd ²⁺		
	8,884 x 10 ⁻¹	Zn ²⁺		
	1,602	Cu ²⁺		

Fonte: Autor (2019).

5.7.7.1 Efeitos da linearização

No campo da pesquisa em adsorção, alguns erros na análise de modelagem de dados aparece constantemente e, neste sentido, vários autores abordam a importância da interpretação correta dos dados experimentais (BOLSTER; HORNBERGER, 2008; EL-KHAIARY; MALASH, 2011; SUBRAMANYAM; DAS, 2014; TRAN *et al.*, 2017). Considerando a aplicação dos modelos de isotermas, sabe-se que apesar das equações linearizadas e não-linearizadas serem matematicamente equivalentes, existem várias limitações e erros embutidos na utilização de equações linearizadas (BOLSTER; HORNBERGER, 2008). Uma limitação clara de modelos lineares é que a transformação dos dados experimentais para a linearização pode resultar em modificações das funções de erros, introdução de erros na variável independente e alteração no peso colocado em cada dado experimental, gerando diferenças nos valores dos parâmetros calculados pelos modelos lineares e não-lineares (BOLSTER; HORNBERGER, 2008; TRAN *et al.*, 2017). As

modificações apresentadas entre os parâmetros obtidos por modelos lineares e não lineares pode ser devido a erros decorrentes da computação dos valores destes parâmetros (SUBRAMANYAM; DAS, 2014). O modelo de Langmuir possui quatro formas linearizadas conhecidas, portanto, sua linearização gera discrepâncias nos valores dos parâmetros, uma vez esta equação é originalmente não linear (BOLSTER; HORNBERGER, 2008).

As formas lineares do modelo de Langmuir dos tipos I, II, III e IV estão descritas na Tabela 19 abaixo, bem como seus parâmetros $Q_{m\acute{a}x}$ e K_L , os quais são calculados através dos coeficientes angulares (CA) e coeficientes lineares (CL) das retas obtidas.

Tabela 19 – Equações dos modelos lineares de Langmuir

Tipo	Equação	Gráfico	Parâmetros
I	$\frac{1}{Q_s} = \frac{1}{K_L Q_{m\acute{a}x} C_s} + \frac{1}{Q_{m\acute{a}x}}$	$1/Q_s$ versus $1/C_s$	$Q_{m\acute{a}x} = 1/CL$ $K_L = CL/CA$
II	$\frac{C_s}{Q_s} = \frac{1}{Q_{m\acute{a}x}} C_s + \frac{1}{Q_{m\acute{a}x} K_L}$	C_s/Q_s versus C_s	$Q_{m\acute{a}x} = 1/CA$ $K_L = CA/CL$
III	$Q_s = -\frac{Q_s}{K_L C_s} + Q_{m\acute{a}x}$	Q_s versus Q_s/C_s	$Q_{m\acute{a}x} = CL$ $K_L = 1/-CA$
IV	$\frac{Q_s}{C_s} = -K_L Q_s + K_L Q_{m\acute{a}x}$	Q_s/C_s versus Q_s	$Q_{m\acute{a}x} = -CL/CA$ $K_L = -CA$

Fonte: Autor (2019).

Os modelos lineares e não linear de Langmuir foram ajustados aos dados experimentais de isotermas de adsorção visando a obtenção dos valores dos parâmetros $Q_{m\acute{a}x}$ e K_L . Na Tabela 20, o modelo não-linear de Langmuir foi denominado como Lang N-Lin, bem como os modelos lineares de Langmuir dos tipos I, II, III e IV foram denominados, respectivamente, como Lang Lin 1, Lang Lin 2, Lang Lin 3 e Lang Lin 4. Para melhor entendimento, foram utilizados os módulos dos valores de K_L e $Q_{m\acute{a}x}$, uma vez que alguns valores calculados pelos modelos lineares foram negativos.

Tabela 20 – Comparação entre modelos lineares e não-linear de Langmuir ajustados aos dados de isotermas de adsorção dos cátions metálicos estudados.

Metais	Modelos	Parâmetros		R ²	SQE
		Q _{máx} (mmol g ⁻¹)	K _L (L mmol ⁻¹)		
Pb ²⁺	Lang N-Lin	9,283 x 10 ⁻¹	3,172	0,9921	6,53 x 10 ⁻³
	Lang Lin 1	3,380 x 10 ⁻¹	9,630 x 10 ⁻¹	0,9890	1,129 x 10
	Lang Lin 2	1,119	3,699	0,9807	1,057 x 10 ⁻¹
	Lang Lin 3	2,019	5,755 x 10 ⁻¹	0,2231	6,420
	Lang Lin 4	3,969	1,731 x 10 ⁻¹	0,2231	6,396 x 10 ⁻¹
Cd ²⁺	Lang N-Lin	2,534 x 10 ⁻¹	3,571	0,9743	1,440 x 10 ⁻³
	Lang Lin 1	4,286 x 10 ⁻¹	3,182	0,6750	1,192 x 10
	Lang Lin 2	3,805	8,05 x 10 ⁻¹	0,9913	4,265 x 10 ⁻¹
	Lang Lin 3	3,298 x 10 ⁻¹	1,074	0,0292	3,727 x 10 ⁻¹
	Lang Lin 4	1,556	1,357 x 10 ⁻¹	0,0292	5,431 x 10 ⁻²
Zn ²⁺	Lang N-Lin	8,884 x 10 ⁻¹	1,733 x 10 ⁻¹	0,9917	3,260 x 10 ⁻³
	Lang Lin 1	3,606	1,312	0,9269	2,472 x 10 ⁻¹
	Lang Lin 2	2,294 x 10 ⁻²	4,083 x 10 ⁻³	0,9055	2,912 x 10 ⁸
	Lang Lin 3	7,577	7,143 x 10 ²	0,0200	1,105 x 10 ²
	Lang Lin 4	23,13	8,688 x 10	0,0200	7,065 x 10 ⁶
Cu ²⁺	Lang N-Lin	1,602	1,191 x 10 ⁻¹	0,9877	1,153 x 10 ⁻²
	Lang Lin 1	24,15	2,889 x 10 ⁻¹	0,9976	6,320 x 10 ⁻³
	Lang Lin 2	1,645 x 10 ⁻²	5,122 x 10 ⁻³	0,6472	7,319 x 10 ⁸
	Lang Lin 3	6,458	1,000 x 10 ⁴	0,0054	6,715 x 10
	Lang Lin 4	47,83	36,77	0,0054	1,697 x 10 ⁷

Fonte: Autor (2019).

Inicialmente, é possível notar na Tabela 20 que todos os modelos lineares apresentam diferentes valores de K_L e Q_{máx} entre si e em relação ao modelo não-linear, bem como os dados de capacidade de adsorção calculados pelo modelo não-linear de Langmuir são concordantes com os experimentais.

Estudos realizados por Subramanyam e Das, (2009), evidenciaram o desvio dos valores de Q_{máx} e, principalmente, K_L calculados pelos modelos lineares de Langmuir em

relação aos calculados pelo modelo não-linear. Hamzaoui, Bestani e Benderdouche (2018) compararam a modelagem linear e não-linear do modelo de Langmuir no estudo de adsorção de do corante verde-4 sobre carvão ativado à base de serragem. Neste estudo, os autores obtiveram desvios nos valores de $Q_{m\acute{a}x}$ e K_L calculados pelos modelos lineares e não-linear de Langmuir.

Portanto, durante a linearização, os erros nos cálculos dos parâmetros podem ser responsáveis pela variação nos valores de capacidade máxima de adsorção ($Q_{m\acute{a}x}$) e constante de Langmuir (K_L). Isso significa que a transformação do modelo não-linear para modelos linearizados altera implicitamente as funções de erro. Logo, a limitação deste tipo de linearização torna-a inapropriada para o referido uso (BOLSTER; HORNBERGER, 2008).

Observando-se, portanto, a discrepância dos valores dos parâmetros obtidos a partir dos modelos lineares e não-linear para Pb^{2+} , verifica-se que o modelo Lang Lin 2 apresentou valores de $Q_{m\acute{a}x}$ e K_L mais próximos dos obtidos pelo modelo Lang N-Lin. No entanto, observa-se que o modelo Lang N-Lin apresentou valores de R^2 mais próximos da unidade e menores valores de SQE. Da mesma forma, considerando o ajuste dos modelos à isoterma do Cd^{2+} , os valores de $Q_{m\acute{a}x}$ e K_L que melhor se aproximaram aos valores obtidos por Lang N-Lin foram, respectivamente, os modelos Lang Lin 3 e Lang Lin 1. No entanto, estes modelos apresentaram baixos valores de R^2 e maiores valores de SQE.

Para Zn^{2+} e Cu^{2+} , os valores de $Q_{m\acute{a}x}$ obtidos pelos modelos Lang Lin 1 e Lang Lin 4 foram exorbitantes em relação aos valores calculados pelo modelo não-linear. Para Zn^{2+} , os valores de R^2 são mais próximos da unidade para o modelo Lang N-Lin, apresentando menores valores de SQE. Considerando o Cu^{2+} , o valor de R^2 foi satisfatório quando o modelo Lang Lin 1 foi aplicado, apresentando menor valor de SQE, entretanto, os valores de $Q_{m\acute{a}x}$ e K_L obtidos por este modelo foram discrepantes dos valores obtidos através do modelo Lang N-Lin, tornando-o inadequado para representar os dados experimentais de isoterma de adsorção.

Em resumo, os modelos lineares de Langmuir, quando plotados, apresentam características como o agrupamento de ponto próximos à origem (Lang Lin 1), além de serem sensíveis a variabilidades em baixos valores de Q_e (altos valores de $1/Q_e$). Por outro lado, estes modelos são sobrestimados, pois na relação Q_e versus Q_e/C_e , por exemplo, as variáveis não são independentes e o modelo conduz correlações espúrias, reversão de pesos relativos das variáveis, além de diferentes distribuições de erro entre C_e e Q_e e distorção nos valores dos mesmo (BOLSTER; HORNBERGER, 2008; TRAN *et al.*, 2017).

Shyam et al., (2013) aplicaram a equação linearizada de Langmuir aos dados de

isotermas de adsorção dos cátions Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{4+} em amostras de cinzas volantes, obtendo valores negativos de capacidades de adsorção, além de baixos valores de R^2 . Esse estudo não evidencia os erros obtidos pela aplicação dos modelos lineares de Langmuir. Faghihian et al., (2013) utilizaram a equação linearizada de Langmuir para a representar os dados experimentais de adsorção mesmo não apresentando os valores de erro embutidos na linearização das equações.

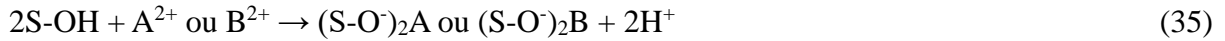
5.7.8 Estudo competitivo em sistemas binários, ternários e quaternários

Sistemas contendo multi espécies de adsorvatos apresentam alguns fatores que podem ser determinantes na adsorção destes por um dado adsorvente. Dentre estes fatores, podem ser citados a concentração do adsorvato, uma vez que os valores de remoção e capacidade de adsorção são diretamente influenciados por suas concentrações iniciais em solução aquosa. Outro fator decisório em processos adsorptivos é a seletividade do adsorvente, visto que nem todas as espécies de adsorvato presentes na solução irão competir pelos mesmos sítios de adsorção (COONEY, 1999), isso implica numa afinidade diferenciada destes sítios presentes na superfície do adsorvente por determinadas espécies de adsorvato. Acrescenta-se também as características dos sítios ativos (grupos funcionais, estrutura) e as propriedades dos metais adsorvatos (raio iônico, raio iônico de hidratado, energia de hidratação) (CHANG; CHEN, 1998; COONEY, 1999; LV *et al.*, 2005) como fatores importantes no processo de seletividade do adsorvente. Portanto, os íons metálicos com maior afinidade podem substituir os de menor afinidade de acordo com as propriedades físico-químicas de cada espécie (KANG *et al.*, 2004; LV *et al.*, 2005).

Dessa forma, estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de analisar o efeito competitivo existente entre espécies iônicas (CHANG; CHEN, 1998; INGLEZAKIS; LOIZIDOU; GRIGOROPOULOU, 2003; LIU *et al.*, 2013; JIN *et al.*, 2014; HE *et al.*, 2016; JAIN *et al.*, 2016; VISA, 2016b; QIU *et al.*, 2018).

Em sistemas binários, ternários ou quaternários, a competição entre íons H^+ , Na^+ e cátions metálicos por locais de troca iônica ou sítios de adsorção pode ser cooperativa (LV; TSOI; ZHAO, 2004; LV *et al.*, 2005). Sugere-se que algumas reações ocorram em sistemas como estes, de acordo com as seguintes equações:





Onde, S representa os sítios de adsorção ou troca iônica presentes no adsorvente, M^+ representa o cátion metálico alcalino trocável (Na^+), A^{2+} equivale a uma espécie preferencialmente adsorvida na superfície S comparada a espécie B^{2+} .

A Equação (33) representa um mecanismo de troca catiônica, onde a permuta ocorre entre os cátions M^+ e A^{2+} ou B^{2+} . A Equação (34) evidencia a preferência da superfície do adsorvente pelo cátion A^{2+} em relação ao cátion B^{2+} . Finalmente, a Equação (35) mostra as interações eletrostáticas que ocorrem entre os grupos funcionais (-OH) presentes na superfície do adsorvente e os cátions metálicos carregados positivamente.

A avaliação da taxa de seletividade (S) do adsorvente MC para cada íon metálico nos sistemas binários, ternários e quaternários estudados foi determinada, respectivamente, através das equações (36), (37) e (38) abaixo:

$$S = \frac{(Q_{e,a}/C_{e,a})}{(Q_{e,b}/C_{e,b})} \quad (36)$$

$$S = \frac{(Q_{e,a}/C_{e,a})}{(Q_{e,b}/C_{e,b} + Q_{e,c}/C_{e,c})} \quad (37)$$

$$S = \frac{(Q_{e,a}/C_{e,a})}{(Q_{e,b}/C_{e,b} + Q_{e,c}/C_{e,c} + Q_{e,d}/C_{e,d})} \quad (38)$$

Em que, $Q_{e,a}$, $Q_{e,b}$, $Q_{e,c}$ e $Q_{e,d}$ se referem, respectivamente, capacidades de adsorção dos metais “a”, “b”, “c” e “d” no equilíbrio e $C_{e,a}$, $C_{e,b}$, $C_{e,c}$ e $C_{e,d}$ são, respectivamente, as concentrações dos metais “a”, “b”, “c” e “d” no equilíbrio. Quando $S < 1$, o adsorvente apresenta maior seletividade pelos metais co-existent no sistema de adsorção, por outro lado, quando $S > 1$, o adsorvente prefere o metal “a”. Uma vez que $S = 1$, a adsorção do metal “a” não é interferida pelos metais “b”, “c” ou “d”.

O efeito da interação entre íons no processo de adsorção em sistemas contendo multicomponentes pode ser representado pela razão da capacidade de adsorção para cada íon ‘i’ na presença de outros íons (Q_i^{mix}), pela capacidade de adsorção do mesmo íon em sistema monocomponente (Q_i^0). Portanto, quando:

$Q_i^{mix}/Q_i^o > 1$, a adsorção do íon 'i' é aumentada pela presença de outros íons (efeito sinérgico);

$Q_i^{mix}/Q_i^o = 1$, o íon 'i' não tem nenhum efeito sobre os outros íons, não exibindo interação considerável;

$Q_i^{mix}/Q_i^o < 1$, a adsorção do íon 'i' é suprimida pela presença de outros íons (efeito antagônico).

Outro efeito da interação entre íons em sistema multicomponente é a taxa de redução de adsorção (ΔY), que é obtida através da equação (39) a seguir (ANNA *et al.*, 2014):

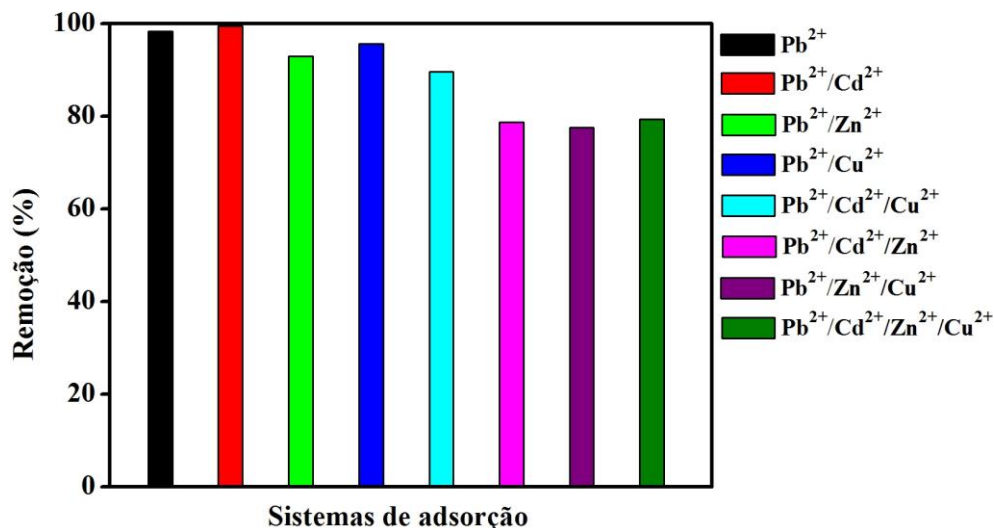
$$\Delta Y = \frac{Q_i^o - Q_i^{mix}}{Q_i^o} \cdot 100 \quad (39)$$

As Figuras 28, 29, 30 e 31 apresentam os resultados do estudo da influência da co-existência de íons em diferentes sistemas na adsorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} em comparação a adsorção em sistema monoelementar pelo adsorvente MC.

5.7.8.1 Adsorção competitiva do íon Pb^{2+}

Especificamente na Figura 28, observa-se o comportamento do Pb^{2+} nos diversos sistemas de adsorção na presença de íons co-existent. Os sistemas de adsorção Pb^{2+} , Pb^{2+}/Cd^{2+} , Pb^{2+}/Zn^{2+} , Pb^{2+}/Cu^{2+} , $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Cu^{2+}$, $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$, $Pb^{2+}/Zn^{2+}/Cu^{2+}$ e $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}/Cu^{2+}$ foram denominados, respectivamente, como Pb(S), Pb(B1), Pb(B2), Pb(B3), Pb(T1), Pb(T2), Pb(T3) e Pb(Q), representando os sistemas simples, binários, ternários e quaternários.

Figura 28 – Influência do efeito competição para o íon Pb^{2+} em diferentes sistemas de adsorção. Condições: $C_0 \sim 200 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 20 minutos, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2019).

Em todos os sistemas de adsorção, os íons Pb^{2+} são preferencialmente adsorvidos, apresentando maiores porcentagens de remoção. Observa-se, contudo, que no sistema Pb(B1) há o aumento da remoção de íons Pb^{2+} , passando de 98,37% para 99,53% quando comparado ao sistema Pb(S). Por outro lado, nos demais sistemas binários, as porcentagens de remoção do íon Pb^{2+} foram reduzidas, sugerindo a existência de competição entre os cátions metálicos pelos sítios de adsorção. Outros estudos também evidenciaram a seletividade do adsorvente pelo Pb^{2+} em sistemas competitivos (LV *et al.*, 2005).

Em sistemas contendo íons Zn^{2+} é possível verificar o decréscimo da porcentagem de remoção dos íons Pb^{2+} , sugerindo um efeito inibitório dos íons Zn^{2+} na adsorção dos íons Pb^{2+} . Nos sistemas Pb(B2), Pb(T2) e Pb(T3) as porcentagens de remoção foram, respectivamente, 92,95%, 78,63% e 77,55%.

De acordo com a Tabela 21, é possível observar que o adsorvente MC é seletivo para Pb^{2+} em todos os sistemas de adsorção estudados. Vale salientar a presença do maior valor de seletividade (S) no sistema Pb (B1), mesmo sendo o íon Cd^{2+} o segundo cátion com maior porcentagem de remoção.

Tabela 21 – Seletividade do MC para o íon Pb^{2+} em função da competição iônica e efeitos de interação presentes nos sistemas de adsorção.

Sistemas	C_e^a	Q_e^b	Seletividade	Q_i^{mix}/Q_i^0	% ΔY	EI ^c
Pb(S)	$1,54 \times 10^{-2}$	$3,72 \times 10^{-1}$	-	-	-	-
Pb(B1)	$3,86 \times 10^{-3}$	$3,31 \times 10^{-1}$	259,8	0,89	11,15	Antagonista
Pb(B2)	$6,18 \times 10^{-2}$	$3,26 \times 10^{-1}$	33,4	0,87	12,36	Antagonista
Pb(B3)	$3,67 \times 10^{-2}$	$3,27 \times 10^{-1}$	46,9	0,88	12,09	Antagonista
Pb(T1)	$8,49 \times 10^{-2}$	$2,92 \times 10^{-1}$	9,6	0,78	21,50	Antagonista
Pb(T2)	$1,93 \times 10^{-1}$	$2,84 \times 10^{-1}$	4,6	0,76	23,65	Antagonista
Pb(T3)	$1,87 \times 10^{-1}$	$2,59 \times 10^{-1}$	15,5	0,69	30,37	Antagonista
Pb(Q)	$2,14 \times 10^{-1}$	$3,30 \times 10^{-1}$	6,6	0,88	11,29	Antagonista

a: Concentração no equilíbrio ($mmol L^{-1}$).

b: Capacidade de adsorção no equilíbrio ($mmol g^{-1}$).

c: Efeito de interação.

Fonte: Autor (2019).

Verifica-se também, que a seletividade para este mesmo íon é maior no sistema Pb(B1), apresentando apenas 11,15% de redução na capacidade de adsorção em relação ao sistema simples contendo apenas Pb^{2+} . Por outro lado, o sistema que apresentou maior redução na capacidade de adsorção (ΔY) foi o Pb(T3), concordando com a menor porcentagem de remoção (77,55%) observada na Figura 28.

A alta seletividade do adsorvente MC pelo Pb^{2+} pode ser devida ao menor valor de raio iônico de hidratação do Pb^{2+} (ver Tabela 8), facilitando, assim, sua acessibilidade aos poros do adsorventes, quando comparado aos outros íons estudados.

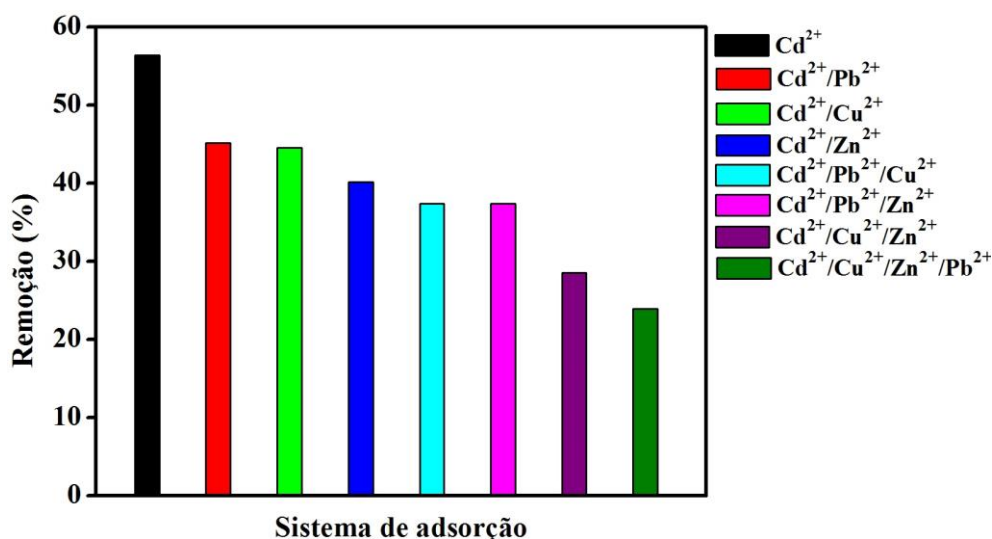
De acordo com os valores de % ΔY obtidos, observou-se que as menores e maiores reduções de capacidade de adsorção ocorreram, respectivamente, nos sistemas Pb(B1) (11,15%) e Pb(T3) (30,37%). Em todos os sistemas de adsorção, predominou o efeito antagonico, indicando a supressão dos íons co-existentes na remoção de Pb^{2+} .

5.7.8.2 Adsorção competitiva do íon Cd^{2+}

Os sistemas de adsorção Cd^{2+} , Cd^{2+}/Pb^{2+} , Cd^{2+}/Cu^{2+} , Cd^{2+}/Zn^{2+} , $Cd^{2+}/Pb^{2+}/Cu^{2+}$, $Cd^{2+}/Pb^{2+}/Zn^{2+}$, $Cd^{2+}/Cu^{2+}/Zn^{2+}$ e $Cd^{2+}/Pb^{2+}/Zn^{2+}/Cu^{2+}$ foram denominados, respectivamente,

como Cd(S), Cd(B1), Cd(B2), Cd(B3), Cd(T1), Cd(T2), Cd(T3) e Cd(Q), representando os sistemas simples, binários, ternários e quaternários.

Figura 29 – Influência do efeito competição para o íon Cd^{2+} em diferentes sistemas de adsorção. Condições: $C_0 \sim 200 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 20 min, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2019).

Observa-se, claramente, na Figura 29 uma redução gradual na remoção dos íons Cd^{2+} à medida que os sistemas de adsorção apresentam mais espécies de cátions metálicos ($\%R_{\text{Simples}} > \%R_{\text{Binário}} > \%R_{\text{Ternário}} > \%R_{\text{Quaternário}}$) devido à competição pelos sítios ativos do adsorvente, com menor porcentagem de remoção no sistema quaternário (23,89%). Ao comparar o sistema Cd(S) com o sistema Cd(Q), observa-se uma redução de 55,52% na capacidade de adsorção no equilíbrio (Q_e) do Cd^{2+} (Tabela 22).

De acordo com a Tabela 22, o adsorvente MC foi seletivo para Cd^{2+} apenas nos sistemas Cd(B2), Cd(B3) e Cd(T3), apresentando valores de seletividade igual a 3,50, 2,82 e 1,09, respectivamente. Em todos os demais sistemas de adsorção, o adsorvente MC não foi seletivo para o íon Cd^{2+} , apresentando valor de $S < 1$.

Conforme a Tabela 22 indica, a menor taxa de redução da capacidade de adsorção para o íon Cd^{2+} foi observada no sistema binário Cd(B1) (17,49%), por outro lado, a maior taxa de redução foi obtida no sistema Cd(Q) (55,98%). Este fato é significativo, visto que no sistema quaternário há maior quantidade de íons metálicos competindo pelos sítios ativos disponíveis. Dessa forma, o efeito de interação em todos os sistemas de adsorção foi

antagônico, pois a presença de outros íons suprimiu a adsorção dos íons Cd^{2+} .

Tabela 22 – Seletividade do MC para o íon Cd^{2+} em função da competição iônica e efeitos de interação presentes nos sistemas de adsorção

Sistemas	C_e^a	Q_e^b	Seletividade	Q_i^{mix}/Q_i^0	% ΔY	EI ^c
Cd(S)	$6,64 \times 10^{-1}$	$3,45 \times 10^{-1}$	-	-	-	-
Cd(B1)	$8,60 \times 10^{-1}$	$2,83 \times 10^{-1}$	$3,8 \times 10^{-3}$	0,82	17,49	Antagonista
Cd(B2)	$8,44 \times 10^{-1}$	$2,71 \times 10^{-1}$	3,4	0,79	20,99	Antagonista
Cd(B3)	$8,68 \times 10^{-1}$	$2,33 \times 10^{-1}$	2,9	0,68	32,07	Antagonista
Cd(T1)	1,01	$2,42 \times 10^{-1}$	$6,7 \times 10^{-1}$	0,70	29,45	Antagonista
Cd(T2)	1,01	$2,43 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-1}$	0,71	29,15	Antagonista
Cd(T3)	1,16	$1,85 \times 10^{-1}$	1,1	0,54	46,06	Antagonista
Cd(Q)	1,20	$1,51 \times 10^{-1}$	$7,6 \times 10^{-2}$	0,44	55,98	Antagonista

a: Concentração no equilíbrio (mmol L^{-1}).

b: Capacidade de adsorção no equilíbrio (mmol g^{-1}).

c: Efeito de interação.

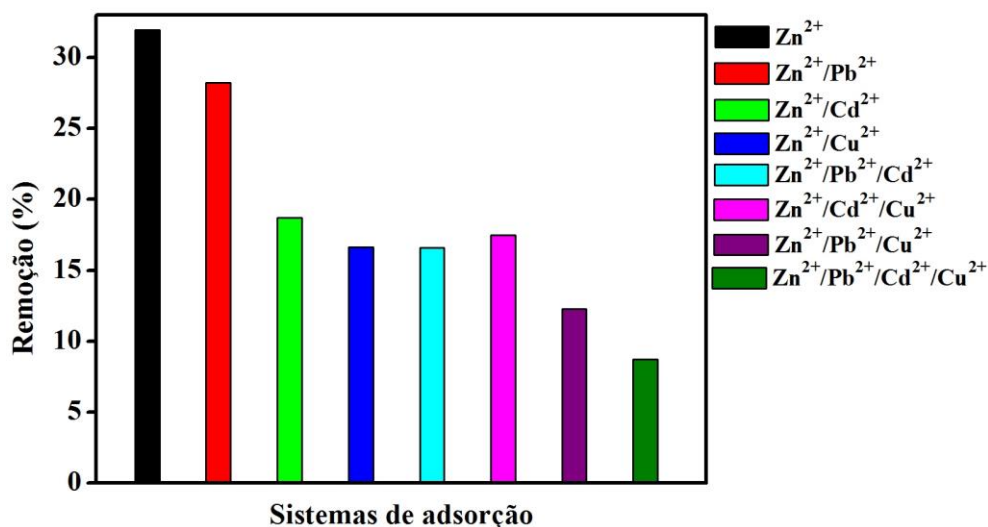
Fonte: Autor (2019).

5.7.8.3 Adsorção competitiva do íon Zn^{2+}

Os sistemas de adsorção Zn^{2+} , $\text{Zn}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Zn}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Zn}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ foram denominados, respectivamente, como Zn(S), Zn(B1), Zn(B2), Zn(B3), Zn(T1), Zn(T2), Zn(T3) e Zn(Q), representando os sistemas simples, binários, ternários e quaternários.

A Figura 30 aponta o comportamento da remoção de Zn^{2+} pelo adsorvente MC nos diferentes sistemas de adsorção propostos. Como esperado, foi observado maior porcentagem de remoção deste cátion no sistema simples (31,95%) e menor valor de remoção no sistema quaternário (8,72%). Este resultado evidencia, possivelmente, a competição entre os cátions co-existentes no meio e a maior afinidade do MC pelos outros íons presentes nos sistemas (JAIN *et al.*, 2016). A Tabela 23 evidencia, claramente, que o adsorvente MC não foi seletivo para o íon Zn^{2+} em nenhum dos sistemas de adsorção estudados ($S < 1$), indicando maior afinidade deste adsorvente para outros íons. Este resultado também reflete o efeito da competição presente em sistemas contendo íons co-existentes.

Figura 30 – Influência do efeito competição para o íon Zn^{2+} em diferentes sistemas de adsorção. Condições: $C_0 \sim 200 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 20 minutos, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2019).

A menor taxa de redução de adsorção (ΔY) para o íon Zn^{2+} foi observada no sistema Zn(B1) (10,17%) e maior taxa no sistema Zn(Q) (73,31%) (Tabela 23). O efeito antagonista também foi observado em todos os sistemas de adsorção contendo Zn^{2+} , causado pela competição iônica pelos sítios de adsorção.

Tabela 23 – Seletividade do MC para o íon Zn^{2+} em função da competição iônica e efeitos de interação presentes nos sistemas de adsorção.

Sistemas	C_e^a	Q_e^b	Seletividade	Q_i^{mix}/Q_i^0	% ΔY	EI ^c
Zn(S)	1,83	$3,44 \times 10^{-1}$	-	-	-	-
Zn(B1)	1,96	$3,09 \times 10^{-1}$	$2,9 \times 10^{-2}$	0,89	10,17	Antagonista
Zn(B2)	2,06	$1,89 \times 10^{-1}$	$3,4 \times 10^{-1}$	0,55	45,06	Antagonista
Zn(B3)	2,22	$1,77 \times 10^{-1}$	$6,5 \times 10^{-1}$	0,51	48,55	Antagonista
Zn(T1)	2,19	$1,74 \times 10^{-1}$	$4,6 \times 10^{-2}$	0,51	49,42	Antagonista
Zn(T2)	2,23	$1,88 \times 10^{-1}$	$3,8 \times 10^{-1}$	0,55	45,35	Antagonista
Zn(T3)	2,25	$1,25 \times 10^{-1}$	$3,9 \times 10^{-2}$	0,36	63,66	Antagonista
Zn(Q)	2,40	$9,18 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-2}$	0,27	73,31	Antagonista

a: Concentração no equilíbrio (mmol L^{-1}).

b: Capacidade de adsorção no equilíbrio (mmol g^{-1}).

c: Efeito de interação.

Fonte: Autor (2019).

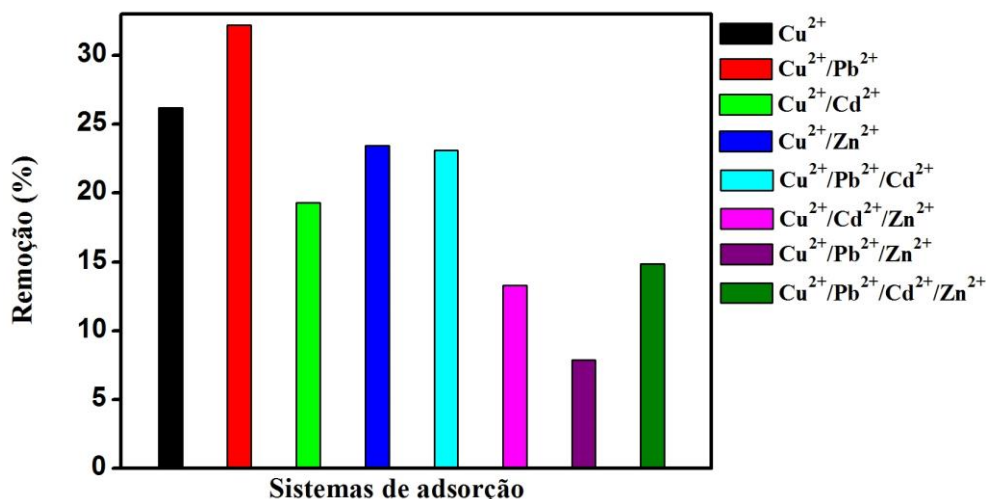
5.7.8.4 Adsorção competitiva do íon Cu^{2+}

Os sistemas de adsorção Cu^{2+} , $\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ foram denominados, respectivamente, como Cu(S), Cu(B1), Cu(B2), Cu(B3), Cu(T1), Cu(T2), Cu(T3) e Cu(Q), representando os sistemas simples, binários, ternários e quaternários.

Ao analisar a Figura 31, observa-se claramente que o comportamento do Cu^{2+} difere dos demais discutidos até o momento. No sistema simples, contendo apenas este íon, sua remoção foi de 26,16%, enquanto no sistema binário Cu(B1) a porcentagem de remoção deste íon aumentou para 32,21%, sendo, este valor, a maior porcentagem de remoção de Cu^{2+} dentre todos os sistemas estudados. Este fato revela que a presença do íon Pb^{2+} no sistema impulsiona a remoção de Cu^{2+} pelo adsorvente MC, assim como é observado nos sistemas Cu(T1) e Cu(Q), sendo o sistema ternário Cu(T3) uma exceção ao que foi observado. Este fato pode estar relacionado às concentrações iniciais (C_0) do íon Cu^{2+} , visto que maiores concentrações de adsorvato implica em maiores contribuições da força motriz em superar a resistência à transferência de massa entre adsorvente e o meio de sorção (LV *et al.*, 2005; ANNA *et al.*, 2014; JIN *et al.*, 2014).

Examinando a Tabela 24, verifica-se que o adsorvente MC foi seletivo para o Cu^{2+} apenas no sistema Cu(B3), não sendo seletivo em nenhum dos outros sistemas. As menores e maiores taxas de redução de capacidade de adsorção ocorreram, respectivamente, nos sistemas binário Cu(B3) (10,54%) e ternário Cu(T3) (72,72%). Observa-se claramente que, no sistema binário Cu(B1), a capacidade de adsorção do Cu^{2+} aumenta 24,93% em relação ao sistema simples contendo apenas o Cu^{2+} . Devido a isso, diferentemente dos demais íons, a razão Q_i^{mix}/Q_i^0 é maior que 1, indicando o efeito sinérgico presente neste sistema, ou seja, a presença de Pb^{2+} contribuiu com a adsorção de Cu^{2+} .

Figura 31 – Influência do efeito competição para o íon Cu^{2+} em diferentes sistemas de adsorção. Condições: $C_0 \sim 200 \text{ mg L}^{-1}$, pH: 5,0, rotação: 200 rpm, massa de MC: 50 mg, tempo de contato: 20 minutos, temperatura: $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor (2019).

Portanto, baseado nos resultados obtidos a partir do estudo em sistemas simples, é notável que a afinidade do adsorvente MC pelos cátions estudados segue a mesma ordem já observada anteriormente: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

Tabela 24 – Seletividade do MC para o íon Cu^{2+} em função da competição iônica e efeitos de interação presentes nos sistemas de adsorção.

Sistemas	C_e^a	Q_e^b	Seletividade	Q_i^{mix}/Q_i^0	% ΔY	EI ^c
Cu(S)	2,07	$2,94 \times 10^{-1}$	-	-	-	-
Cu(B1)	1,93	$3,67 \times 10^{-1}$	$2,1 \times 10^{-2}$	1,25	-	Sinérgico
Cu(B2)	2,09	$1,99 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-1}$	0,68	32,31	Antagonista
Cu(B3)	2,81	$2,63 \times 10^{-1}$	1,5	0,89	10,54	Antagonista
Cu(T1)	2,18	$2,61 \times 10^{-1}$	$3,3 \times 10^{-2}$	0,89	11,22	Antagonista
Cu(T2)	2,45	$1,49 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-1}$	0,51	49,34	Antagonista
Cu(T3)	2,35	$8,02 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-1}$	0,27	72,72	Antagonista
Cu(Q)	2,47	$1,71 \times 10^{-1}$	$4,1 \times 10^{-2}$	0,58	41,84	Antagonista

a: Concentração no equilíbrio (mmol L^{-1}).

b: Capacidade de adsorção no equilíbrio (mmol g^{-1}).

c: Efeito de interação.

Fonte: Autor (2019).

Claramente, na maioria dos casos observados, a adsorção simultânea dos cátions metálicos resulta em diminuições das capacidades de adsorção e porcentagens de remoção desses, o que sugere o efeito de competição das espécies de adsorvato pelos sítios de adsorção (WANG; TERDKIATBURANA; TAD, 2008; JAIN *et al.*, 2016). Segundo de Carvalho *et al.*, (1995), apesar da diminuição da capacidade de adsorção ocasionada pelo efeito competição entre metais secundários e primários em um sistema, isso não significa, necessariamente, que a quantidade de metais retidos pelo adsorvente não seja aumentada por sua exposição a uma solução contendo mais de um cátion metálico.

Os valores de $Q_i^{mix} / Q_i^o < 1$ indicaram o efeito antagônico para a maioria dos sistemas estudados, exceto no sistema Cu(B1), o qual apresenta efeito sinérgico. Portanto, os cátions metálicos competem pelos sítios de adsorção do adsorvente MC com os cátions metálicos co-existentes, sendo a adsorção suprimida pela presença destes outros íons (ANNA *et al.*, 2014). Estudos anteriores também obtiveram resultados evidenciando a supressão dos íons presentes no sistema de adsorção contendo íons co-existentes (MELO *et al.*, 2013, 2016).

Portanto, as diminuições na capacidade de adsorção e porcentagem de remoção dos cátions metálicos em sistemas binários, ternários e quaternário é um indício da interferência progressiva da co-adsorção devido à sobreposição dos cátions metálicos nos sítios ativos disponíveis (DE CARVALHO; CHONG; VOLESKY, 1995; JAIN *et al.*, 2016).

6 CONCLUSÃO

As cinzas volantes apresentam-se como uma fonte alternativa de silício e alumínio na síntese de zeólitas. Portanto, adsorventes magnéticos obtidos a partir destes resíduos industriais apresentam-se como uma opção de baixo custo na remoção de poluentes metálicos (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) de águas residuais.

A caracterização da zeólita por Difração de Raios-X, indicou 2 fases distintas, apresentando a zeólita A (LTA) como fase majoritária e a sodalita (SOD), fase secundária, ao passo que a técnica de EDS proporcionou a determinação da composição química do adsorvente, bem como após o processo de adsorção, identificou a presença dos cátions metálicos na superfície do adsorvente MC.

O estudo monovariado dos parâmetros de otimização do processo de adsorção indicaram a influência da velocidade de agitação, sendo de 200 rpm, dosagem do adsorvente de $2,5 \text{ g L}^{-1}$ e alcançando o equilíbrio em aproximadamente 20 minutos para todos os íons.

O estudo de cinética de adsorção foi representado pelo modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que o processo é governado por quimissorção ou reação química. No entanto, os modelos de difusão intrapartícula utilizados (Webber-Morris e Boyd) indicaram que o mecanismo de adsorção sofre influência da transferência de massa externa (intrafilme) ou reação química, como troca catiônica. Testes experimentais indicaram o aumento da concentração do íon sódio em solução durante o processo de adsorção dos cátions metálicos, sugerindo-se a existência do mecanismo de troca catiônica na adsorção dos íons metálicos pelo adsorvente MC.

Os estudos de isotermas de adsorção indicaram que o processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} foi melhor ajustado ao modelo de Redlich-Peterson, ao passo que a isoterma de Zn^{2+} foi representada pelo modelo de Langmuir, indicando a formação de monocamadas na superfície do adsorvente MC. O modelo de Sips se ajustou melhor aos dados de isoterma de adsorção para o íon Cu^{2+} , indicando a heterogeneidade do sistema, uma vez que a constante n_s foi menor que a unidade. De acordo com o modelo de Langmuir, as capacidades de adsorção para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} foram, respectivamente, iguais a $9,283 \times 10^{-1}$, $2,534 \times 10^{-1}$, $8,884 \times 10^{-1}$ e $1,602 \text{ mmol g}^{-1}$.

O adsorvente MC apresenta alta seletividade para o íon Pb^{2+} , ao passo que é seletivo para os demais cátions metálicos apenas em alguns sistemas de adsorção. Foi possível observar a redução dos valores de capacidade de adsorção dos cátions metálicos quando estes estão em sistemas contendo íon co-existent, sendo um indício da competitividade pelos

sítios ativos presentes na superfície do adsorvente estudado (efeito antagonista), ao passo que o Cu^{2+} apresentou maior capacidade de adsorção no sistema Cu(B1), indicando efeito sinérgico, isto é, a promoção da adsorção dos íons Cu^{2+} devido a presença dos íons Pb^{2+} no sistema.

7 ESTUDOS FUTUROS

- ✓ Realizar medidas de magnetização (VSM) a fim de obter informações magnéticas das nanopartículas de magnetita (MNPs) e do compósito magnético (MC);
- ✓ Medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do adsorvente;
- ✓ Caracterizar a distribuição de poros e área superficial do material através da adsorção-dessorção de N₂;
- ✓ Promover estudos de regeneração do adsorvente.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, A.; AL-AMER, A. M.; LAOUI, T.; AL-MARRI, M. J.; NASSER, M. S.; KHRAISHEH, M.; ALI ATIEH, M. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 141–161, 2016. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S1383586615303622/1-s2.0-S1383586615303622-main.pdf?_tid=04f2d9ce-5c1b-11e7-b612-00000aab0f6c&acdnat=1498665857_e53a822b0f014fcd104958c223fe948d. Acesso em: 21 abr. 2018.
- ABDULLAH, N. H.; SHAMELI, K.; ETESAMI, M.; CHAN ABDULLAH, E.; ABDULLAH, L. C. Facile and green preparation of magnetite/zeolite nanocomposites for energy application in a single-step procedure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 719, p. 218–226, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.028>. Acesso em: 02 ago. 2018.
- AGHAEI, E.; ALORRO, R.; ENCILA, A.; YOO, K. Magnetic Adsorbents for the Recovery of Precious Metals from Leach Solutions and Wastewater. **Metals**, v. 7, n. 12, p. 529, 2017. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2075-4701/7/12/529>. Acesso em: 20 jun. 2017.
- AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C. REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR ALUMINOSSILICATOS. **Quim. Nova**, v. 25, n. 6, p. 1145–1154, 2002. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000700015&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 02 dez. 2017.
- AHALI ABADDEH, Z.; IRANNAJAD, M. Removal of Ni and Cd ions from aqueous solution using iron dust-zeolite composite: Analysis by thermodynamic, kinetic and isotherm studies. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 33, n. 2, p. 318–326, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40242-017-6150-x>. Acesso em: 13 jun. 2018.
- AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 327–363, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>. Acesso em: 14 jul. 2018.
- ALDAHRI, T.; BEHIN, J.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. Synthesis of zeolite Na-P from coal fly ash by thermo-sonochemical treatment. **Fuel**, v. 182, p. 494–501, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.019>. Acesso: 09 set. 2018.
- ALQADAMI, A. A.; NAUSHAD, M.; ABDALLA, M. A.; AHAMAD, T.; ABDULLAH ALOTHMAN, Z.; ALSHEHRI, S. M.; GHFAR, A. A. Efficient removal of toxic metal ions from wastewater using a recyclable nanocomposite: A study of adsorption parameters and interaction mechanism. **Journal of Cleaner Production**, v. 156, p. 426–436, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.085>. Acesso em: 20 jun. 2017.
- ALVES, J. A. B. L. R.; DANTAS, E. R. S.; PERGHER, S. B. C.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Synthesis of high value-added zeolitic materials using glass powder residue as a silica source. **Materials Research**, v. 17, n. 1, p. 213–218, 2014. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392014000100028&lng=en&tlng=en. Acesso em: 02 dez. 2017.

AMEH, A. E.; FATOBA, O. O.; MUSYOKA, N. M.; PETRIK, L. F. Influence of aluminium source on the crystal structure and framework coordination of Al and Si in fly ash-based zeolite NaA. **Powder Technology**, v. 306, p. 17–25, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.11.003>. Acesso em: 14 jul. 2017.

ANNA, B.; KLEOPAS, M.; CONSTANTINE, S.; ANESTIS, F.; MARIA, B. Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono- and multi-metal systems. **Environmental Earth Sciences**, v. 73, n. 9, p. 5435–5444, 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12665-014-3798-0>. Acesso em: 22 out. 2018.

APIRATIKUL, R.; PAVASANT, P. Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ using modified zeolite from coal fly ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 2, p. 245–258, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894708000612>. Acesso em: 16 set. 2017.

ATASHI, Z.; DIVBAND, B.; KESHTKAR, A.; KHATAMIAN, M.; FARAHMAND-ZAHED, F.; NAZARLO, A. K.; GHAREHAGHAJI, N. Synthesis of cytocompatible Fe₃O₄@ZSM-5 nanocomposite as magnetic resonance imaging contrast agent. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 438, p. 46–51, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.04.062>. Acesso em: 03 nov. 2018.

AYDIN, E.; AREL, H. Ş. Characterization of high-volume fly-ash cement pastes for sustainable construction applications. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 96–107, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061817318883>. Acesso em: 14 fev. 2018.

BAGHDADI, M. UT (University of Tehran) isotherm as a novel and useful adsorption isotherm for investigation of adsorptive removal of pollutants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1906–1919, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.037>. Acesso em: 23 mar. 2018.

BANDURA, L.; PANEK, R.; ROTKO, M.; FRANUS, W. Synthetic zeolites from fly ash for an effective trapping of BTX in gas stream. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 223, p. 1–9, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181115005776>. Acesso em: 13 jan. 2019.

BANERJEE, S.; BARMAN, S.; HALDER, G. Sorptive elucidation of rice husk ash derived synthetic zeolite towards deionization of coalmine waste water: A comparative study. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 5, n. June, p. 137–151, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gsd.2017.06.004>. Acesso em: 16 abr. 2018.

BARQUIST, K.; LARSEN, S. C. Chromate adsorption on bifunctional, magnetic zeolite composites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 130, p. 197–202, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181109005101>. Acesso em: 23 jun. 2018.

BARRETO, A. C. H.; SANTIAGO, V. R.; MAZZETTO, S. E.; DENARDIN, J. C.; LAVÍN, R.; MELE, G.; RIBEIRO, M. E. N. P.; VIEIRA, I. G. P.; GONÇALVES, T.; RICARDO, N. M.

P. S.; FECHINE, P. B. A. Magnetic nanoparticles for a new drug delivery system to control quercetin releasing for cancer chemotherapy. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 12, p. 6545–6553, 2011. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11051-011-0559-9>. Acesso em: 26 jun. 2018.

BASERI, H.; TIZRO, S. Treatment of nickel ions from contaminated water by magnetite based nanocomposite adsorbents : Effects of thermodynamic and kinetic parameters and modeling with Langmuir and Freundlich isotherms. v. 9, p. 465–477, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0957582017301398>. Acesso em: 23 jun. 2018.

BESSA, R. de A.; COSTA, L. de S.; OLIVEIRA, C. P.; BOHN, F.; DO NASCIMENTO, R. F.; SASAKI, J. M.; LOIOLA, A. R. Kaolin-based magnetic zeolites A and P as water softeners. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 245, p. 64–72, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181117301610>. Acesso em: 14 abr. 2018.

BHATT, A. S.; SAKARIA, P. L.; VASUDEVAN, M.; PAWAR, R. R.; SUDHEESH, N.; BAJAJ, H. C.; MODY, H. M. Adsorption of an anionic dye from aqueous medium by organoclays: Equilibrium modeling, kinetic and thermodynamic exploration. **RSC Advances**, v. 2, n. 23, p. 8663–8671, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/236165917_Adsorption_of_an_Anionic_Dye_from_Aqueous_Medium_by_Organoclays_Equilibrium_Modeling_Kinetic_and_Thermodynamic_Exploration. Acesso em: 26 fev. 2019.

BISWAS, S.; SULTAN, Z.; SAJEEB, B. K.; BACHAR, S. C. Determination of Binding Capacity and Affinity Constants of Sevelamer Hydrochloride and its Market Preparation. v. 13, n. 1, p. 37–49, 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/263721032_Determination_of_Binding_Capacity_and_Affinity_Constants_of_Sevelamer_Hydrochloride_and_its_Market_Preparation. Acesso em: 17 fev. 2019.

BOHLI, T.; VILLAESCUSA, I.; OUEDERNI, A. Comparative Study of Bivalent Cationic Metals Adsorption Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) on Olive Stones Chemically Activated Carbon. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 4, n. 4, p. 1–7, 2013. Disponível em: <https://www.omicsonline.org/comparative-study-of-bivalent-cationic-metals-adsorption-pbii-cdii-niii-and-cuii-on-olive-stones-chemically-activated-carbon-2157-7048.1000158.php?aid=13941>. Acesso em: 14 out. 2018.

BOLSTER, C. H.; HORNBERGER, G. M. On the Use of Linearized Langmuir Equations. **Soil Science Society of America Journal**, v. 72, n. 6, p. 1848, 2008. Disponível em: <https://www.soils.org/publications/sssaj/abstracts/72/6/1848>. Acesso: 26 fev. 2018.

BOUAZIZ, N.; BEN MANAA, M.; AOUBAINI, F.; BEN LAMINE, A. Investigation of hydrogen adsorption on zeolites A, X and Y using statistical physics formalism. **Materials Chemistry and Physics**, v. 225, p. 111–121, 2019. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058418310629>. Acesso em: 19 ago. 2018.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS, L. S. The Exchange Adsorption of Ions from

Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 11, p. 2836–2848, 1947. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01203a066>. Acesso em: 11 abr. 2018.

BRASIL. Ministério da Educação. Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Portaria nº 206, de 4 de setembro de 2018. **Diário Oficial da União**, Brasília, nº 172, 5 set. 2018. Seção 1, p. 22. Disponível em: http://www.imprensanacional.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/39729251/do1-2018-09-05-portaria-n-206-de-4-de-setembro-de-2018-39729135. Acesso em: 19 out. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA N°430, de 13/05/2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 22 abr. 2018.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves**. New York: Wiley, 1984.

BUKHARI, S. S.; BEHIN, J.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. **Fuel**, v. 140, p. 250–266, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.077>. Acesso em: 20 jan. 2019.

BURAKOV, A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S.; TKACHEV, A. G.; GUPTA, V. K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, n. August 2017, p. 702–712, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>. Acesso em: 23 jan. 2019.

CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. J.; NAUSHAD, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2782–2799, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343717302208>. Acesso em: 14 jul. 2018.

CHANG, J.; MA, J.; MA, Q.; ZHANG, D.; QIAO, N.; HU, M.; MA, H. Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 132–140, 2016a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.038>. Acesso em: 22 out. 2017.

CHANG, J.; MA, J.; MA, Q.; ZHANG, D.; QIAO, N.; HU, M.; MA, H. Applied Clay Science Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 132–140, 2016b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.038>. Acesso em: 16 nov. 2017.

CHANG, J. S.; CHEN, C. C. Quantitative Analysis and Equilibrium Models of Selective Adsorption in Multimetal Systems Using a Bacterial Biosorbent. **Separation Science and Technology**, v. 33, n. 5, p. 611–632, 1998. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496399808544779>. Acesso em: 08 nov. 2018.

CHEN, L.; ZHOU, Q.; XIONG, Q.; LI, W.; LIU, J.; YANG, X. Shape-Evolution and Growth Mechanism of Fe₃O₄ Polyhedrons. **Advances in Materials Science and Engineering**, p. 1–7, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/286903796_Shape-Evolution_and_Growth_Mechanism_of_Fe_3_O_4_Polyhedrons. Acesso em: 18 out. 2017.

CHO, Y. K.; JUNG, S. H.; CHOI, Y. C. Effects of chemical composition of fly ash on compressive strength of fly ash cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 204, p. 255–264, 2019. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819302430>. Acesso em: 19 set. 2018.

CHOI, H. J.; YU, S. W.; KIM, K. H. Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 482–489, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.005>. Acesso em: 22 set. 2018.

CHU, Z.; FAN, X.; WANG, W.; HUANG, W. Quantitative evaluation of heavy metals' pollution hazards and estimation of heavy metals' environmental costs in leachate during food waste composting. **Waste Management**, v. 84, p. 119–128, 2019. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X18307098>. Acesso em: 26 mar. 2018.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

DA SILVA GUILARDUCI, V. V.; DE MESQUITA, J. P.; MARTELLI PATRÍCIA, B.; DE FÁTIMA GORGULHO, H. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226–1232, 2006. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422006000600015&script=sci_arttext. Acesso em: 30 set. 2018.

DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLANTUNYA, A. M.; DADA, O. Langmuir , Freundlich , Temkin and Dubinin – Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ + Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38–45, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/284791520_Langmuir_Freundlich_Temkin_and_Dubinin-Radushkevich_Isotherms_Studies_of_Equilibrium_Sorption_of_Zn_2_Unto_Phosphoric_Acid_Modified_Rice_Husk. Acesso em: 15 jan. 2018.

DE CARVALHO, R. P.; CHONG, K. -H; VOLESKY, B. Evaluation of the Cd, Cu, and Zn Biosorption in Two-Metal Systems Using an Algal Biosorbent. **Biotechnology Progress**, v. 11, n. 1, p. 39–44, 1995. Disponível em: <http://biosorption.mcgill.ca/publication/PDFs/99-BP95-11,39-44-2Mchong.pdf>. Acesso em: 06 fev. 2019.

DENG, J.; LIU, Y.; LIU, S.; ZENG, G.; TAN, X.; HUANG, B. Competitive adsorption of Pb (II), Cd (II) and Cu (II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 506, p. 355–364, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.069>. Acesso em: 11 ago. 2018.

DUSSELIER, M.; DAVIS, M. E. Small-Pore Zeolites: Synthesis and Catalysis. **Chemical**

Reviews, v. 118, n. 11, p. 5265–5329, 2018. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.7b00738>. Acesso em: 21 nov. 2017.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105, n. 3–4, p. 314–320, 2011. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.005>. Acesso em: 18 out. 2017.

ELFEKY, S. A.; EBRAHIM, S.; FAHMY, A. Applications of CTAB modified magnetic nanoparticles for removal of chromium (VI) from contaminated water. **Journal of Advanced Research**, v. 8, n. 4, p. 435–443, 2017. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2017.06.002>. Acesso em: 14 fev. 2018.

FAGHIHIAN, H.; MOAYED, M.; FIROOZ, A.; IRAVANI, M. Synthesis of a novel magnetic zeolite nanocomposite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solution : Kinetic , equilibrium , and thermodynamic studies. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 393, p. 445–451, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.010>. Acesso em: 15 out. 2018.

FANG, L.; LI, L.; QU, Z.; XU, H.; XU, J.; YAN, N. A novel method for the sequential removal and separation of multiple heavy metals from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 342, p. 617–624, 2018. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.072>. Acesso em: 12 mar. 2018.

FLANIGEN, M., KHATAMI, H., SZYMANSKI, H. A. **Molecular Sieve Zeolites**.

Washington: Advances in Chemistry: American Chemical Society, 1974.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>. Acesso em: 23 abr. 2018.

FUNGARO, D. A.; YAMAURA, M.; CARVALHO, T. E. M. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on zeolite from fly ash-iron oxide magnetic nanocomposite. **The Journal of Atomic and Molecular Sciences**, v. 2, n. 4, p. 305–316, 2011. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/216712135_Adsorption_of_anionic_dyes_from_aqueous_solution_on_O_zeolite_from_fly_ash-iron_oxide_magnetic_nanocomposite. Acesso em: 04 abr. 2018.

FUNGARO, D. A.; YAMAURA, M.; GRACIANO, J. E. A. Remoção de íons zn²⁺, cd²⁺ e pb²⁺ de soluções aquosas usando compósito magnético de zeólita de cinzas de carvão. **Quim. Nova**, v. 33, n. 6, p. 1275–1278, 2010. Disponível em:

https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000600011. Acesso em: 16 fev. 2018.

GHANBARI, D.; SHARIFI, S.; NARAGHI, A.; NABIYOUNI, G. Photo-degradation of azo-dyes by applicable magnetic zeolite Y–Silver–CoFe₂O₄ nanocomposites. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 5, p. 5315–5323, 2016. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/293044755_Photo-degradation_of_azo-dyes_by_applicable_magnetic_zeolite_Y-Silver-CoFe2O4_nanocomposites. Acesso: 26 out. 2017.

GILES, C. H.; SMITH, D. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm Part I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 775–765, 1974. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0021979774902525>. Acesso em: 23 abr. 2018.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **J. Chem. Soc.**, v. 0, p. 3973–3993, 1960. Disponível em: <http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000%20WC/PDF/J%20Che%20Soc60,%203973.pdf>. Acesso: 25 nov. 2017.

GÓMEZ-PASTORA, J.; BRINGAS, E.; ORTIZ, I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 187–204, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138589471400881X>. Acesso em: 02 out. 2017.

GOUGAZEH, M.; BUHL, J. C. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 15, n. 1, p. 35–42, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaubas.2013.03.007>. Acesso em: 13 out. 2018.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; vermeulen, t. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **I & E C FUNDAMENTALS**, v. 5, n. 2, p. 212–223, 1966. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/i160018a011>. Acesso em: 16 nov. 2018.

HAMZAOUI, M.; BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N. The use of linear and nonlinear methods for adsorption isotherm optimization of basic green 4-dye onto sawdust-based activated carbon. **J. Mater. Environ. Sci.** v. 2508, n. 4, p. 1110–1118, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/322896771_The_use_of_linear_and_nonlinear_methods_for_adsorption_isotherm_optimization_of_basic_green_4-dye_onto_sawdust-based_activated_carbon. Acesso em: 09 set. 2017.

HARJA, M.; RUSU, L.; BUCUR, D.; MUNTEANU, C.; CIOCINTA, R. C. Fly ash-derived zeolites as adsorbents for Ni removal from waste water. **Revue Roumaine de Chimie**, v. 57, n. 6, p. 587–597, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/259148197_Fly_ash-derived_zeolites_as_adsorbents_for_Ni_removal_from_waste_water. Acesso em: 29 abr. 2018.

HASHIMOTO, S. Zeolite photochemistry: Impact of zeolites on photochemistry and feedback from photochemistry to zeolite science. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 1, p. 19–49, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1389556703000030>. Acesso em: 02 nov. 2017.

HE, K.; CHEN, Y.; TANG, Z.; HU, Y. 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. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/282761055_Removal_of_heavy_metal_ions_from_aqueous_solution_by_zeolite_synthesized_from_fly_ash. Acesso em: 25 nov. 2017.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125>. Acesso em: 26 mar. 2018.

HUANG, X.; BU, H.; JIANG, G.; ZENG, M. International Journal of Biological Macromolecules Cross-linked succinyl chitosan as an adsorbent for the removal of Methylene Blue from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 49, n. 4, p. 643–651, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.06.023>. Acesso em: 19 jan. 2019.

HUANG, Y.; ZENG, X.; GUO, L.; LAN, J.; ZHANG, L.; CAO, D. Heavy metal ion removal of wastewater by zeolite-imidazolate frameworks. **Separation and Purification Technology**, v. 194, n. November 2017, p. 462–469, 2018. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.068>. Acesso em: 26 abr. 2018.

HUI, K. S.; CHAO, C. Y. H. Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 401–409, 2006. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389406001464>. Acesso em: 13 abr. 2018.

HUI, K. S.; CHAO, C. Y. H.; KOT, S. C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, n. 1–3, p. 89–101, 2005. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389405003547>. Acesso em: 15 out. 2018.

IBRAHIM, H. A.; MOAMEN, O. A. A.; MONEM, N. A.; ISMAIL, I. M.; MOAMEN, O. A. A.; MONEM, N. A.; ISMAIL, I. M. Assessment of kinetic and isotherm models for competitive sorption of Cs and Sr from binary metal solution onto nanosized zeolite. **Chemical Engineering Communications**, v. 205, n. 9, p. 1274–1287, 2018. Disponível em:
<https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1446004>. Acesso em: 18 nov. 2018.

IGWE, J. C.; ABIA, A. A. Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. **Eclética Química**, v. 32, n. 1, p. 33–42, 2007. Disponível em:
https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702007000100005. Acesso em: 04 out. 2017.

IHSANULLAH; ABBAS, A.; AL-AMER, A. M.; LAOUI, T.; AL-MARRI, M. J.; NASSER, M. S.; KHRAISHEH, M.; ATIEH, M. A. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 141–161, 2016. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.039>. Acesso em: 23 jan. 2018.

INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. D.; GRIGOROPOULOU, H. P. Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} on natural clinoptilolite : selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 261, p. 49–54, 2003. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979702002448>. Acesso em: 23 out. 2018.

IZIDORO, J. D. C.; FUNGARO, D. A.; DOS SANTOS, F. S.; WANG, S. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. **Fuel Processing Technology**, v. 97, p. 38–44, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.009>. Acesso em: 14 fev. 2018.

JAIN, M.; GARG, V. K.; KADIRVELU, K.; SILLANPÄÄ, M. Adsorption of heavy metals from multi-metal aqueous solution by sunflower plant biomass-based carbons. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 2, p. 493–500, 2016.

Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/282547157_Adsorption_of_heavy_metals_from_multi-metal_aqueous_solution_by_sunflower_plant_biomass-based_carbons. Acesso em: 16 set. 2017.

JAVANBAKHT, V.; GHOREISHI, S. M.; HABIBI, N.; JAVANBAKHT, M. A novel magnetic chitosan/c clinoptilolite/magnetite nanocomposite for highly efficient removal of $Pb(II)$ ions from aqueous solution. **Powder Technology**, v. 302, p. 372–383, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.08.069>. Acesso em: 26 ago. 2017.

JIN, Y.; WU, Y.; CAO, J.; WU, Y. Adsorption behavior of $Cr(VI)$, $Ni(II)$, and $Co(II)$ onto zeolite 13X. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, n. 2, p. 511–524, 2014. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.883333>. Acesso em: 02 nov. 2017.

KALAVATHY, M. H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. Kinetic and isotherm studies of $Cu(II)$ adsorption onto H_3PO_4 -activated rubber wood sawdust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p. 354–362, 2005. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979705006491>. Acesso em: 30 out. 2018.

KANG, S.; LEE, J.; MOON, S.; KIM, K. Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. **Chemosphere**, v. 56, p. 141–147, 2004. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15120560/>. Acesso em: 19 set. 2018.

KAREEM, K. A. Removal and Recovery of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution using Avena Fatua Seed Husk. **Journal of Pure & Appl. Sci.**, v. 29, n. 3, p. 179–194, 2016. Disponível em: <https://www.iasj.net/iasj/article/122565>. Acesso em: 26 abr. 2018.

KERA, N. H.; BHAUMIK, M.; PILLAY, K.; RAY, S. S.; MAITY, A. Selective removal of toxic $Cr(VI)$ from aqueous solution by adsorption combined with reduction at a magnetic nanocomposite surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 503, p. 214–228, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979717305349>. Acesso em: 20 out. 2018.

KHODADADI, M.; MALEKPOUR, A.; ANSARITABAR, M. Removal of Pb (II) and Cu (II) from aqueous solutions by NaA zeolite coated magnetic nanoparticles and optimization of method using experimental design. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 248, p. 256–265, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.032>. Acesso em: 22 mar. 2018.

KOSHY, N.; SINGH, D. N. Fly ash zeolites for water treatment applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1460–1472, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.002>. Acesso em: 19 mar. 2018.

KSAKAS, A.; TANJI, K.; EL BALI, B.; TALEB, M.; KHERBECHE, A. Removal of Cu (II) ions from aqueous solution by adsorption using natural clays: Kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 9, n. 3, p. 1075–1085, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/323385338_Removal_of_Cu_II_Ions_from_Aqueous_Solution_by_Adsorption_Using_Natural_Clays_Kinetic_and_Thermodynamic_Studies. Acesso em: 17 dez. 2018.

KUBŮ, M.; MILLINI, R.; ŽILKOVÁ, N. 10-ring Zeolites: Synthesis, characterization and catalytic applications. **Catalysis Today**, v. 324, p. 3–14, 2019. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586118302864>. Acesso em: 25 fev. 2019.

KUMAR, K. V.; DE CASTRO, M. M.; MARTINEZ-ESCANDELL, M.; MOLINA-SABIO, M.; SILVESTRE-ALBERO, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. A continuous site energy distribution function from Redlich-Peterson isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces. **Chemical Physics Letters**, v. 492, n. 1–3, p. 187–192, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2010.04.044>. Acesso em: 18 out. 2018.

KUMARI, M.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D. Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe₃O₄) nanospheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 442, p. 120–132, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.012>. Acesso em: 16 jul. 2018.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 26 nov. 2017.

LEE, Y. R.; SOE, J. T.; ZHANG, S.; AHN, J. W.; PARK, M. B.; AHN, W. S. Synthesis of nanoporous materials via recycling coal fly ash and other solid wastes: A mini review. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 821–843, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.124>. Acesso em: 22 jun. 2018.

LI, Z.; WANG, L.; MENG, J.; LIU, X.; XU, J.; WANG, F.; BROOKES, P. Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 1–11, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.036>. Acesso em: 29 nov. 2018.

LIAO, H.; WANG, Z. Adsorption removal of amaranth by nanoparticles-composed Cu₂O

microspheres. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 769, p. 1088–1095, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.088>. Acesso em: 29 nov. 2018.

LIU, H.; WANG, C.; LIU, J.; WANG, B.; SUN, H. Competitive adsorption of Cd (II), Zn (II) and Ni (II) from their binary and ternary acidic systems using tourmaline. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 727–734, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.024>. Acesso em: 29 jan. 2019.

LOBO, R. F. Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites. In: MARCEL DEKKER, I. (Ed.). **Handbook of zeolite science and technology**. University of Delaware, Newark, Delaware, U.S.A.: Copyright, 2003. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/289692029_Introduction_to_the_Structural_Chemistry_of_Zeolites. Acesso em: 26 jun. 2018.

LU, F.; ASTRUC, D. Nanomaterials for removal of toxic elements from water. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 356, p. 147–164, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.003>. Acesso em: 16 jan. 2019.

LV, L.; HOR, M. P.; SU, F.; ZHAO, X. S. Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺ ions on microporous titanosilicate ETS-10. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 178–184, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979705000834>. Acesso em: 02 ago. 2018.

LV, L.; TSOI, G.; ZHAO, X. S. Uptake Equilibria and Mechanisms of Heavy Metal Ions on Microporous Titanosilicate ETS-10. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 43, p. 7900–7906, 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0498044>. Acesso em: 02 ago. 2018.

MA, M.; ZHANG, Y.; YU, W.; SHEN, H.; ZHANG, H.; GU, N. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 212, n. 2–3, p. 219–226, 2003. Disponível em: <http://www.scientific.net/AMM.618.24>. Acesso em: 07 abr. 2017.

MAHDAVI, M.; AHMAD, M. Bin; HARON, M. J.; GHARAYEBI, Y.; SHAMELI, K.; NADI, B. Fabrication and Characterization of SiO₂/(3-Aminopropyl)triethoxysilane-Coated Magnetite Nanoparticles for Lead(II) Removal from Aqueous Solution. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 23, n. 3, p. 599–607, 2013. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10904-013-9820-2>. Acesso em: 06 mar. 2018.

MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R. F. The use of kaolin wastes from the Amazon region on the synthesis of zeolite A. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 319–324, 2007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132007000300017&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 12 jun. 2018.

MCKAY, G.; HO, Y. S.; NG, J. C. Y. Biosorption of Copper from Waste Waters : A Review. **SEPARATION AND PURIFICATION REVIEWS**, v. 28, n. 1, p. 87–125, 1999. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Biosorption-of-Copper-from-Waste-Waters%3A-A-Review-Mckay-Ho/3eb0e85c780e72982b58e2fb8aad6312c6d8ef94>. Acesso em: 20 jul. 2018.

MELO, C. C. A.; PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S. Fases sodalita formadas a partir de caulinitas amazônicas sob condições de digestão bayer. **Revista Materia**, v. 22, n. 3, 2017. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762017000300412. Acesso em: 23 abr. 2018.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**, v. 56, p. 340–346, 2010. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132010000400005. Acesso em: 22 ago. 2017.

MELO, D. de Q.; VIDAL, C. B.; MEDEIROS, T. C.; RAULINO, G. S. C.; DERVANOSKI, A.; PINHEIRO, M. do C.; NASCIMENTO, R. F. do. Biosorption of metal ions using a low cost modified adsorbent (*Mauritia flexuosa*): experimental design and mathematical modeling. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 37, n. 17, p. 2157–2171, 2016. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2016.1144796?journalCode=tent20>. Acesso em: 22 jan. 2019.

MELO, D. Q.; NETO, V. O. S.; OLIVEIRA, J. T.; BARROS, A. L.; GOMES, E. C. C.; RAULINO, G. S. C.; LONGUINOTTI, E.; NASCIMENTO, R. F. Adsorption equilibria of Cu²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ on EDTA-functionalized silica spheres. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 58, n. 3, p. 798–806, 2013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je3013364>. Acesso em: 16 fev. 2018.

MEROUFEL, B.; BENALI, O.; BENYAHIA, M.; BENMOUSSA, Y.; ZENASNI, M. A. Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by mixture of Kaolin and Bentonite clay: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Iranica Journal OF Energy & Environment**, v. 6, n. 2, p. 482–491, 2015. Disponível em: <http://www.ijee.net/Journal/ijee/vol6/no2/11.pdf>. Acesso em: 19 fev. 2018.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; GUPTA, V. K. Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials Structure of Chrysoidine Y. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 344, p. 497–507, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S002197971000038X?via%3Dihub>. Acesso em: 28 jun. 2018.

MOHSENI-BANDPI, A.; AL-MUSAWI, T. J.; GHAHRAMANI, E.; ZARRABI, M.; MOHEBI, S.; VAHED, S. A. Improvement of zeolite adsorption capacity for cephalixin by coating with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 615–624, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.092>. Acesso em: 25 abr. 2018.

MOSHOESHOE, M.; NADIYE-TABBIRUKA, M. S.; OBUSENG, V. Properties and applications of zeolites: A Review. **American journal of Materials Science**, v. 7, n. 5, p. 191–221, 2017. Disponível em: <http://article.sapub.org/10.5923.j.materials.20170705.12.html>. Acesso em: 26 jul. 2018.

MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; MAGHAT, H. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala**

International Journal of Modern Science, v. 4, n. 2, p. 244–254, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>. Acesso em: 29 nov. 2018.

MTHOMBENI, N. H.; MBAKOP, S.; OCHIENG, A.; ONYANGO, M. S. Vanadium (V) adsorption isotherms and kinetics using polypyrrole coated magnetized natural zeolite.

Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 66, p. 172–180, 2016.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S187610701630181X>.

Acesso em: 20 out. 2018.

MTHOMBENI, N. H.; ONYANGO, M. S.; AOYI, O. Adsorption of hexavalent chromium onto magnetic natural zeolite-polymer composite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 50, p. 242–251, 2015. Disponível em:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876107014004519>. Acesso em: 16 ago. 2017.

MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. **International Journal of Mineral Processing**, v. 64, n. 1, p. 1–17, 2002. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301751601000461>. Acesso em: 22 fev. 2018.

NABIYOUNI, G.; SHABANI, A.; KARIMZADEH, S.; GHASEMI, J.; RAMAZANI, H.

Synthesis, characterization and magnetic investigations of Fe₃O₄ nanoparticles and zeolite-Y nanocomposites prepared by precipitation method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 8, p. 5677–5685, 2015. Disponível em:

<http://link.springer.com/10.1007/s10854-015-3118-9>. Acesso em: 26 out. 2017.

NAGHIZADEH, M.; TAHER, M. A.; BEHZADI, M.; MOGHADDAM, F. H. Preparation a novel magnetic natural nano zeolite for preconcentration of cadmium and its determination by ETAAS. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 8, n. September, p. 261–267, 2017. Disponível em:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2215153217300442>. Acesso em: 14 jan. 2018.

NAM, N. H.; ARAKI, S.; SHIRAGA, H.; KAWASAKI, S.; NOZUE, Y. Magnetic property of potassium clusters in pressure-doped zeolite A. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 310, n. 2 SUPPL. PART 2, p. 1016–1018, 2007. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885306014053>. Acesso em: 25 nov. 2017.

NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3–4, p. 583–590, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.015>. Acesso em: 23 jun. 2018.

NASCIMENTO, C. R.; SOBRINHO, E. M. O.; ASSIS, R. B.; FAGUNDES, R. F.; BIESEKI, L.; PERGHER, S. B. C. Síntese da zeólita A utilizando diatomita como fonte de silício e alumínio. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 63–68, 2014a. Disponível em:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132014000100009&lng=pt&tlng=pt. Acesso em: 26 nov. 2017.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO,

G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014b. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 26 mar. 2017.

NASKAR, M. K.; KUNDU, D.; CHATTERJEE, M. Effect of process parameters on surfactant-based synthesis of Hydroxy sodalite particles. **Materials Letters**, v. 65, n. 3, p. 436–438, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.008>. Acesso em: 15 out. 2017.

NETO, D. M. A.; FREIRE, R. M.; GALLO, J.; FREIRE, T. M.; QUEIROZ, D. C.; RICARDO, N. M. P. S.; VASCONCELOS, I. F.; MELE, G.; CARBONE, L.; MAZZETTO, S. E.; BAÑOBRE-LÓPEZ, M.; FECHINE, P. B. A. Rapid Sonochemical Approach Produces Functionalized Fe₃O₄ Nanoparticles with Excellent Magnetic, Colloidal, and Relaxivity Properties for MRI Application. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 43, p. 24206–24222, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jpcc.7b04941>. Acesso em: 29 jun. 2018.

NIGHTINGALE, E. R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1381–1387, 1959. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j150579a011>. Acesso em: 26 nov. 2017.

OJHA, K.; PRADHAN, N. C.; SAMANTA, A. N. Zeolite from fly ash: Synthesis and characterization. **Bulletin of Materials Science**, v. 27, n. 6, p. 555–564, 2004. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02707285>. Acesso em: 22 abr. 2018.

OJUMU, T. V.; DU PLESSIS, P. W.; PETRIK, L. F. Synthesis of zeolite A from coal fly ash using ultrasonic treatment - A replacement for fusion step. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 342–349, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.016>. Acesso em: 14 out. 2017.

OLIVEIRA, L. C. A.; PETKOWICZ, D. I.; SMANIOTTO, A.; PERGHER, S. B. C. Magnetic zeolites : a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. **Water Research**, v. 38, p. 3699–3704, 2004. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/8364111_Magnetic_Zeolites_A_New_Adsorbent_for_Removal_of_Metallic_Contaminants_from_Water. Acesso em: 19 ago. 2017.

POSTAI, D. L.; DEMARCHI, C. A.; ZANATTA, F.; MELO, D. C. C.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 2, p. 1713–1723, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016816300308>. Acesso em: 06 out. 2017.

QIU, Q.; JIANG, X.; LV, G.; CHEN, Z.; LU, S.; NI, M. Adsorption of heavy metal ions using zeolite materials of municipal solid waste incineration fly ash modified by microwave-assisted hydrothermal treatment. **Powder Technology**, v. 335, p. 156–163, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.05.003>. Acesso em: 15 dez. 2018.

QIU, W.; ZHENG, Y. Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 3,

p. 483–488, 2009. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894708002532>. Acesso em: 27 jun. 2018.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAA, J. C.; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, n. 1–4, p. 413–423, 2002. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0166516202001246>. Acesso em: 24 nov. 2017.

RAJABI, S. K.; SOHRABNEZHAD, S. Synthesis and characterization of magnetic core with two shells: Mordenite zeolite and CuO to form Fe₃O₄@MOR@CuO core-shell: As a visible light driven photocatalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 242, p. 136–143, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.024>. Acesso em: 26 nov. 2017.

RAJPUT, S.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D. Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water.

Journal of Colloid and Interface Science, v. 468, p. 334–346, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.008>. Acesso em: 06 dez. 2017.

RANI, S.; VARMA, G. D. Superparamagnetism and metamagnetic transition in Fe₃O₄ nanoparticles synthesized via co-precipitation method at different pH. **Physica B: Condensed Matter**, v. 472, p. 66–77, 2015. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2015.05.016>. Acesso em: 30 jan. 2018.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **Journal Physic Chemical**, v. 63, n. 6, p. 1024, 1958. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j150576a611>.

Acesso em: 14 abr. 2018.

REICHENBERG, D. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 3, p. 589–597, 1953. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01099a022>. Acesso em: 14 abr. 2018.

RENU, M. A.; SINGH, K.; UPADHYAYA, S.; DOHARE, R. K. Removal of heavy metals from wastewater using modified agricultural adsorbents. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 9, p. 10534–10538, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.415>. Acesso em: 22 jan. 2018.

RIGO, R. T.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. . Dos. A new procedure for a zeolite synthesis from natural clays. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 21–25, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000100004&script=sci_arttext&tlng=.. Acesso em: 26 nov. 2017.

ROUND, C. I.; HILL, S. J.; LATHAM, K.; WILLIAMS, C. D. The crystal morphology of zeolite A. The effects of the source of the reagents. **Microporous Materials**, v. 11, n. 3–4, p. 213–225, 1997. Disponível em: [isi:A1997XY93600012](http://www.isi.com/isi:A1997XY93600012). Acesso em: 23 mar. 2018.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley

& Sons (Asia) Pte Ltd, 1984.

SADEGHALVAD, B.; AZADMEHR, M.; ARMAGHAN, A. Using Iranian Bentonite (Birjand Area) to Remove Cadmium from Aqueous Solutions. **Mine Water and the Environment**, v. 33, p. 79–88, 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10230-013-0253-5>. Acesso em: 22 nov. 2017.

SAFINEJAD, A.; GOUDARZI, N.; CHAMJANGALI, M. A.; BAGHERIAN, G. Effective simultaneous removal of Pb (II) and Cd (II) ions by a new magnetic zeolite prepared from stem sweep. **Materials Research Express**, v. 4, p. 0–16, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/320749763_Effective_simultaneous_removal_of_Pb_II_and_CdII_ions_by_a_new_magnetic_zeolite_prepared_from_stem_sweep. Acesso em: 02 out. 2018.

SAĞIR, T.; HUYSAL, M.; DURMUS, Z.; KURT, B. Z.; SENEL, M.; ISIK, S. Preparation and in vitro evaluation of 5-flourouracil loaded magnetite-zeolite nanocomposite (5-FU-MZNC) for cancer drug delivery applications. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, v. 77, p. 182–190, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0753332215303036?via%3Dihub>. Acesso em: 13 ago. 2017.

SALEM ATTIA, T. M.; HU, X. L.; YIN, D. Q. Synthesised magnetic nanoparticles coated zeolite (MNCZ) for the removal of arsenic (As) from aqueous solution. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 9, n. 6, p. 551–560, 2014. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17458080.2012.677549>. Acesso em: 28 set. 2017.

SAREBAN, Z.; JAVANBAKHT, V. Preparation and characterization of a novel nanocomposite of clinoptilolite / maghemite / chitosan / urea for manganese removal from aqueous solution. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 11, p. 2886–2900, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/320003719_Preparation_and_characterization_of_a_novel_nanocomposite_of_clinoptilolitemaghemitechitosanurea_for_manganese_removal_from_aqueous_solution. Acesso em: 17 abr. 2018.

SARIDE, S.; AVIRNENI, D.; JAVVADI, S. C. P.; PUPPALA, A. J.; HOYOS, L. R. Evaluation of Fly ash Treated Reclaimed Asphalt Pavement for Base/Subbase Applications. **Indian Geotechnical Journal**, v. 45, n. 4, p. 401–411, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/303657376_Evaluation_of_Fly_ash_Treated_Reclaimed_Asphalt_Pavement_for_BaseSubbase_Applications. Acesso em: 26 abr. 2018.

SAXENA, N.; KUMAR, A.; MANDAL, A. Adsorption analysis of natural anionic surfactant for enhanced oil recovery: The role of mineralogy, salinity, alkalinity and nanoparticles. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 173, n. September 2018, p. 1264–1283, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.002>. Acesso em: 30 nov. 2018.

SCAPIM, L. C. M.; BORGES, S. B.; PAULA, J. N. de; FERREIRA, L. P.; ALMEIDA III, P. R. de. Síntese E Caracterização De Nanomagnetita Pelo Processo De Coprecipitação. **The**

Journal of Engineering and Exact Sciences, v. 3, n. 8, p. 1182–1191, 2017. Disponível em: <http://www.seer.ufv.br/seer/rbeq2/index.php/req2/article/view/384>. Acesso em: 29 out. 2018.

SEN, S.; BHATTACHARYYA, K. 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. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004>. Acesso em: 16 jun. 2017.

SHALABY, T.; EISSA, M.; EL, M.; SUZAN, K.; EL, A. Geochemistry of El - Salam Canal and the adjacent groundwater in north Sinai , Egypt : an application to a water treatment process using magnetic zeolite nanoparticles. **Applied Water Science**, v. 8, n. 105, p. 1–17, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13201-018-0741-7>. Acesso em: 15 fev. 2018.

SHAO, H.; LEE, H.; HUANG, Y.; KO, I.; KIM, C. Control of iron nanoparticles size and shape by thermal decomposition method. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 41, n. 10, p. 3388–3390, 2005. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=1519315>. Acesso em: 20 mar. 2018.

SHARIFI, M.; BAGHDADI, M. Enhanced selectivity and capacity of clinoptilolite for Cd 2 þ removal from aqueous solutions by incorporation of magnetite nanoparticles and surface modification with cysteine Masumeh Shari fi and Majid Baghdadi. **Water Science & Technology** |, v. 73, n. 9, p. 2284–2293, 2016. Disponível em: <https://iwaponline.com/wst/article-abstract/73/9/2284/24819/Enhanced-selectivity-and-capacity-of?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 20 abr. 2018.

SHINZATO, M. C. zeólitas naturais, adsorção, troca iônica, metais pesados. **Revista do Instituto Geológico**, v. 28, p. 65–78, 2008. Disponível em: <http://ppegeog.igc.usp.br/index.php/rig/article/view/8911/8177>. Acesso em: 23 out. 2017.

SHIRANI, M.; SEMNANI, A.; HADDADI, H.; HABIBOLLAHI, S. Optimization of simultaneous removal of methylene blue, crystal violet, and fuchsine from aqueous solutions by magnetic NaY zeolite composite. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 225, n. 8, 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11270-014-2054-2>. Acesso em: 22 out. 2018.

SHYAM, R.; PURI, J. K.; KAUR, H.; AMUTHA, R.; KAPILA, A. Single and binary adsorption of heavy metals on fly ash samples from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 178, p. 31–36, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2012.10.031>. Acesso em: 13 abr. 2018.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1746922>. Acesso em: 16 nov. 2017.

SJOHOLM, P.; INGHAM, D. B.; LEHTIMAKI, M.; PERTTU-ROIHA, L.; GOODFELLOW, H.; TORVELA, H. 13 - GAS-CLEANING TECHNOLOGY. In: GOODFELLOW, H.; TÄHTI, E. B. T.-I. V. D. G. (Ed.). San Diego: Academic Press, 2001. p. 1197–1316. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780122896767500163?via%3Dihub>.

Acesso em: 19 set. 2017.

SOSOI, G.; BARBUTA, M.; SERBANOIU, A. A.; BABOR, D.; BURLACU, A. Wastes as aggregate substitution in polymer concrete. **Procedia Manufacturing**, v. 22, p. 347–351, 2018. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2351978918303469>. Acesso em: 20 set. 2018.

SOUSA NETO, V. de O.; RAULINO, G. S. C.; FREIRE, PAULO DE TARSO C. ARAÚJO-SILVA, M. A.; NASCIMENTO, R. F. do. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic metal ions for wastewater treatment. In: ALOTHMAN, M. N. AND Z. A. (Ed.). **A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction**. [s.l.] Nova Science Publishers, Inc., 2013. p. 145–182. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/286266905_Equilibrium_and_kinetic_studies_in_adsorption_of_toxic_metal_ions_for_wastewater_treatment. Acesso em: 15 abr. 2017.

SUBRAMANYAM, B.; DAS, A. Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil. v. 6, n. 4, p. 633–640, 2009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03326104>. Acesso em: 22 jan. 2018.

SUBRAMANYAM, B.; DAS, A. Linearised and non-linearised isotherm models optimization analysis by error functions and statistical means. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n. 1, p. 1–6, 2014. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4091749/>. Acesso em: 25 out. 2018.

SUPPIAH, D. D.; ABD HAMID, S. B. One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 414, p. 204–208, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.04.072>. Acesso em: 11 nov. 2018.

TASSOPOULOS, M.; THOMPSON, R. W. Transformation behaviour of zeolite A to hydroxysodalite in batch and semi-batch crystallizers. **Zeolites**, v. 7, n. 3, p. 243–248, 1987. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0144244987900595>. Acesso em: 14 jul. 2018.

TEMUJIN, J.; SURENJAV, E.; RUESCHER, C. H.; VAHLBRUCH, J. Processing and uses of fly ash addressing radioactivity (critical review). **Chemosphere**, v. 216, p. 866–882, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.112>. Acesso em: 22 fev. 2019.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology and Design**. [s.l.] Elsevier Science & Technology Books, 1998. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/book/9780750619592/adsorption-technology-and-design>. Acesso em: 23 jun. 2017.

TOMBÁČZ, E. Ph-dependent surface charging of metal oxides. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 53, n. 2, p. 77–86, 2009. Disponível em: <https://pp.bme.hu/ch/article/download/194/89/>. Acesso em: 26 abr. 2017.

TONG, D. S.; WU, C. W.; ADEBAJO, M. O.; JIN, G. C.; YU, W. H.; JI, S. F.; ZHOU, C. H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto porous cellulose-derived carbon/montmorillonite nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 161, n. May, p. 256–264,

2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.02.017>. Acesso em: 20 jan. 2019.

TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H.-P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135417302695>. Acesso em: 12 jun. 2018.

TRIPATHY, A. K.; BEHERA, B.; AISHVARYA, V.; SHEIK, A. R.; DASH, B.; SARANGI, C. K.; TRIPATHY, B. C.; SANJAY, K.; BHATTACHARYA, I. N. Sodium fluoride assisted acid leaching of coal fly ash for the extraction of alumina. **Minerals Engineering**, v. 131, n. October 2018, p. 140–145, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.10.019>. Acesso em: 14 fev. 2019.

USMAN, M.; BYRNE, J. M.; CHAUDHARY, A.; ORSETTI, S.; HANNA, K.; RUBY, C.; KAPPLER, A.; HADERLEIN, S. B. Magnetite and Green Rust: Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Mixed-Valent Iron Minerals. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 7, p. 3251–3304, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.7b00224>. Acesso em: 30 jul. 2018.

VALDÉS, M. G.; PÉREZ-CORDOVES, A. I.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 24–30, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165993605001500>. Acesso em: 12 jan. 2018.

VIDAL, C. B.; BARROS, A. L.; MOURA, C. P.; DE LIMA, A. C. A.; DIAS, F. S.; VASCONCELLOS, L. C. G.; FECHINE, P. B. A.; NASCIMENTO, R. F. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, n. 2, p. 466–473, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.013>. Acesso em: 17 fev. 2018.

VIEGAS, R. M. C.; CAMPINAS, M.; COSTA, H.; ROSA, M. J. How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes. **Adsorption**, v. 20, n. 5–6, p. 737–746, 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/263669471_How_do_the_HSDM_and_Boyd's_model_compare_for_estimating_intraparticle_diffusion_coefficients_in_adsorption_processes. Acesso em: 23 jul. 2018.

VISA, M. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. **Powder Technology**, v. 294, p. 338–347, 2016a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.02.019>. Acesso em: 14 jan. 2018.

VISA, M. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. **Powder Technology**, v. 294, p. 338–347, 2016b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032591016300596>. Acesso em: 26 jul. 2018.

WANG, S.; TERDKIATBURANA, T.; TAD, M. O. Adsorption of Cu (II), Pb (II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 64–70, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586608000208>. Acesso em: 23 Jun. 2018.

WASSEL, M. A.; SHEHATA, H. A.; YOUSSEF, H. F.; ELZAREF, A. S.; FAHMY, A. Nickel Ions Adsorption by Prepared Zeolite-A : Examination of Process Parameters , Kinetics and Isotherms. **International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology**. v. 3, n. 7, p. 422–429, 2016. Disponível em: http://ijiset.com/vol3/v3s7/IJSET_V3_I7_49.pdf. Acesso em: 15 abr. 2018.

WEN, X.; LU, J.; WU, J.; LIN, Y.; LUO, Y. Influence of coastal groundwater salinization on the distribution and risks of heavy metals. **Science of The Total Environment**, v. 652, p. 267–277, 2019. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718341469>. Acesso em: 14 fev. 2019.

XIE, W.; ZHOU, F.; BI, X.; CHEN, D.; LI, J.; SUN, S.; LIU, J.; CHEN, X. Accelerated crystallization of magnetic 4A-zeolite synthesized from red mud for application in removal of mixed heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 358, n. July, p. 441–449, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.007>. Acesso em: 15 nov. 2018.

YAMADA, K.; JOHAN, E.; MATSUE, N.; ITAGAKI, Y.; AONO, H. Preparation of mordenite and its composite material with nano-sized magnetite from diatomites for radioactive Cs decontamination. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 123, n. 3, p. 129–135, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/275277140_Preparation_of_mordenite_and_its_composite_material_with_nano-sized_magnetite_from_diatomites_for_radioactive_Cs_decontamination. Acesso em: 20 mar. 2017.

YAMAURA, M.; CAMILO, R. L.; SAMPAIO, L. C.; MACÊDO, M. A.; NAKAMURA, M. N.; THOMA, H. E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. v. 279, p. 210–217, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885304001829>. Acesso em: 23 nov. 2017.

YAMAURA, M.; FUNGARO, D. A. Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 14, p. 5093–5101, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885304001829>. Acesso em: 15 nov. 2017.

YAO, Z. T.; JI, X. S.; SARKER, P. K.; TANG, J. H.; GE, L. Q.; XIA, M. S.; XI, Y. Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. **Earth-Science Reviews**, v. 141, p. 105–121, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0012825214002219>. Acesso em: 22 fev. 2018.

YAZDANI, F.; SEDDIGH, M. Magnetite nanoparticles synthesized by co-precipitation method: The effects of various iron anions on specifications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 184, p. 318–323, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.09.058>. Acesso em: 26 ago. 2018.

YOON, Y.; ZHENG, M.; AHN, Y. T.; PARK, W. K.; YANG, W. S.; KANG, J. W. Synthesis of magnetite/non-oxidative graphene composites and their application for arsenic removal. **Separation and Purification Technology**, v. 178, p. 40–48, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.025>. Acesso em: 13 set. 2018.

YUAN, M.; XIE, T.; YAN, G.; CHEN, Q.; WANG, L. Effective removal of Pb²⁺ from aqueous solutions by magnetically modified zeolite. **Powder Technology**, v. 332, p. 234–241, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.03.043>. Acesso em: 22 fev. 2019.

ZACCO, A.; BORGESSE, L.; GIANONCELLI, A.; STRUIS, R. P. W. J.; DEPERO, L. E.; BONTEMPI, E. Review of fly ash inertisation treatments and recycling. **Environmental Chemistry Letters**, v. 12, n. 1, p. 153–175, 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/263493464_Review_of_fly_ash_inertisation_treatments_and_recycling. Acesso em: 10 jul. 2017.

ZENDELSKA, A.; GOLOMEOVA, M. Effect of competing cations (Cu, Zn, Mn, Pb) adsorbed by natural zeolite. **International Journal of Science, Engineering and Technology**, v. 2, n. 5, p. 483–492, 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/264553804_Effect_of_competing_cations_Cu_Zn_Mn_Pb_adsorbed_by_natural_zeolite. Acesso em: 18 nov. 2017.

ZHANG, Y.; DONG, J.; GUO, F.; SHAO, Z.; WU, J. Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash Produced by a Gasification Process for Ni²⁺ Removal from Water. **Minerals**, v. 8, n. 3, p. 116, 2018. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2075-163X/8/3/116>. Acesso em: 16 dez. 2018.

ZHAO, F.; ZOU, Y.; LV, X.; LIANG, H.; JIA, Q.; NING, W. Synthesis of CoFe₂O₄-Zeolite Materials and Application to the Adsorption of Gallium and Indium. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 5, p. 1338–1344, 2015. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je501039u>. Acesso em: 29 mar. 2018.

ZHU, J.; WEI, S.; CHEN, M.; GU, H.; RAPOLE, S. B.; PALLAVKAR, S.; HO, T. C.; HOPPER, J.; GUO, Z. Magnetic nanocomposites for environmental remediation. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 2, p. 459–467, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2012.10.012>. Acesso em: 12 jul. 2018.