



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANTONIA MAYZA DE MORAIS FRANÇA

**DESENVOLVIMENTO DE ZEÓLITA A COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA
COMO ADSORVENTE VERSÁTIL PARA REMOÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}
EM MEIO AQUOSO**

FORTALEZA

2024

ANTONIA MAYZA DE MORAIS FRANÇA

DESENVOLVIMENTO DE ZEÓLITA A COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA COMO
ADSORVENTE VERSÁTIL PARA REMOÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} , Cd^{2+} E Pb^{2+} EM MEIO
AQUOSO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.
Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Co-orientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- F881d França, Antonia Mayza de Moraes.
Desenvolvimento de zeólita A com estrutura hierárquica como adsorvente versátil para remoção de íons Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ em meio aquoso / Antonia Mayza de Moraes França. – 2024.
201 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2024.
Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.
Coorientação: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.
1. Zeólita. 2. Hierarquização. 3. Fibras de vidro Al₂O₃-SiO₂. 4. Beads de alginato. 5. Adsorção em batelada. I. Título.

CDD 540

ANTONIA MAYZA DE MORAIS FRANÇA

DESENVOLVIMENTO DE ZEÓLITA A COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA COMO
ADSORVENTE VERSÁTIL PARA REMOÇÃO DE ÍONS Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} EM MEIO
AQUOSO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.
Área de concentração: Química Analítica.

Aprovado em: 21/06/2024

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola (Co-orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Prof. Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Carla Bastos Vidal
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

A Deus, pela constante força que me impulsiona a nunca desistir. Aos meus pais, Francisco França e Romana França, exemplos de determinação e dedicação, cujo amor incondicional sempre priorizou a educação. Aos meus irmãos, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando. Ao meu esposo, Ambrósio, e meu filho, Emanuel, assim como ao ser que está crescendo em meu ventre, fontes inesgotáveis de amor e carinho, que tornam cada desafio uma jornada especial.

AGRADECIMENTOS

A Deus, cujo apoio constante tem sido minha fonte de fortaleza, abençoando-me com a determinação para enfrentar todos os desafios que surgem em meu caminho;

Aos meus pais, Francisco França e Romana França, cujos sonhos sempre vislumbraram um futuro brilhante para mim e meus irmãos. Suas inúmeras renúncias em prol da nossa educação nunca passaram despercebidas, demonstrando um amor incondicional que é verdadeiramente inspirador;

Ao meu esposo, Ambrosio, por sua inabalável dedicação, amor e apoio ao longo desta jornada. Sua presença constante, carinho e cuidado foram o alicerce que sustentou cada passo que dei. Além disso, sou muito grata por suas contribuições inestimáveis na realização deste trabalho, tanto no aspecto experimental quanto na redação. Sou imensamente grata pela sua presença em minha vida e pela sua parceria incansável;

Ao meu amado filho, Emanuel, e ao novo ser que está crescendo em meu ventre. Seu amor transbordante preenche meu coração e ilumina cada momento da minha vida, tornando-me a mulher mais feliz e realizada deste mundo.

Aos meus irmãos, cujo apoio inabalável e preocupação constante têm sido uma bênção em minha jornada. Mesmo à distância, eles nunca hesitaram em oferecer seu carinho e apoio, impulsionando-me em direção aos meus objetivos;

Ao meu cunhado Sebastião pelo apoio incansável e suas contribuições fundamentais, que fortaleceram meu caminho e enriqueceram minha jornada;

Ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento. Sua orientação acadêmica, generosidade, amizade e companheirismo ao longo desses anos de pós-graduação, foram de inestimável valor para o sucesso da minha jornada acadêmica. Seu apoio constante foi fundamental para que eu pudesse concluir este ciclo com êxito.

A todos os colegas dos Laboratórios de Análise de Traços (LAT), Análise de Água (LANAGUA) e Processos Oxidativos Avançados (LABPOA), bem como aos professores parceiros, que me ensinaram e me apoiaram ao longo desta jornada. Cada momento compartilhado foi fundamental na construção de um ambiente de trabalho colaborativo e enriquecedor (Juliene, Daniel, Rouse, Hélio, Joaquim, Nataniela, Inácio, Thiago Vasconcelos, Amanda, Jonas, Jefferson, Andressa Gabriela, Iara, Josália, Katia, Larissa, Lucas, Gabrielle Sampaio, Marcos Vinicius, Diego Quadros, Gisele Roulino, Carla Bastos, Elisane Longhinotti, Antoninho Valentini e Belmino);

Ao prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola pelas suas orientações incansáveis em todas as etapas deste trabalho. Seu apoio, disponibilidade e amizade foram pilares essenciais para o sucesso desta tese;

Aos colegas e amigos do laboratório de materiais nanoestruturados (LMN) por me acolherem como parte integrante do grupo de pesquisa. O apoio e a colaboração de vocês foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho;

À minha querida amiga Raquel Bessa, minha primeira e melhor amiga nesta jornada. Sua amizade e companheirismo foram essenciais em todos os momentos. Também expresso minha gratidão à minha grande amiga Jessica Miranda, por ser meu alicerce nos momentos mais difíceis, por sempre me ouvir e aconselhar ao longo desta jornada;

Aos gestores do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), expresso minha profunda gratidão pela paciência e compreensão que demonstraram ao longo deste período. Agradeço por me permitirem ir a Fortaleza para concluir os experimentos restantes, o que foi fundamental para o sucesso do projeto;

A todos os amigos do Maranhão que estiveram ao meu lado nesta jornada, gostaria de expressar minha sincera gratidão. Suas palavras de incentivo, carinho e apoio foram fundamentais para me manter motivado e focado em alcançar meus objetivos;

Aos meus colegas da pós-graduação, compartilho minha gratidão por cada momento de angústia e superação que vivemos juntos nesta jornada acadêmica;

Aos laboratórios parceiros que colaboraram fornecendo valiosas medidas de caracterização. Em especial, ao Laboratório de Raios-X (LRX) pelas análises de raios-X, à Central Analítica do Departamento de Física pelas medidas de MEV e à Central Analítica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica pelas análises de infravermelho e termogravimétrica.

À Universidade Federal do Ceará (UFC), em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química, por fornecerem a infraestrutura, apoio e oportunidades fundamentais para o progresso da minha carreira científica;

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho e que me apoiaram ao longo desta jornada. Sua colaboração foi inestimável.

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

“Um navio no porto está seguro, mas não é para isso que os navios são feitos. Vá para o mar aberto para fazer novas coisas” (Grace Hopper).

RESUMO

O estudo concentra-se na otimização da eficácia das zeólitas na remoção de íons metálicos como Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , superando desafios relacionados ao tamanho dos poros. Utilizando o método de hierarquização, as propriedades de transporte e difusão das zeólitas foram aprimoradas. Zeólitas hierarquizadas foram testadas na adsorção desses íons em sistemas de batelada e leito fixo. Duas fibras de vidro $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (FB1 e FB2), de marcas diferentes, foram revestidas com zeólitas e beads de alginato de cálcio com zeólita (AGZA) foram produzidos por revestimento *in-situ* e geleificação ionotrópica, respectivamente. Durante o processo de síntese inicial das fibras, foram exploradas diferentes temperaturas (85, 90, 93, 95 e 100 °C). Tanto as fibras quanto os beads obtidos foram extensivamente caracterizados utilizando diversas técnicas. Os resultados destacaram o excelente desempenho das amostras de fibras sintetizadas a 95 °C (FB1-95 e FB2-95) na adsorção em batelada, com uma preferência notável pela adsorção de Pb^{2+} . Essas amostras foram selecionadas para o estudo em leito fixo, onde a ordem de adsorção observada foi $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Os modelos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos foram eficazes na descrição do comportamento de adsorção no processo, com o modelo LDF se mostrando adequado para descrever os dados experimentais de adsorção em leito fixo. Nos beads de AGZA, os experimentos de adsorção em batelada mostraram alto desempenho, especialmente para o Pb^{2+} , com melhor ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem e isotérmicos de Langmuir. O estudo termodinâmico indicou que a adsorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} é exotérmica e favorecida por temperaturas mais baixas, enquanto o oposto foi observado para Cd^{2+} , com todos os processos sendo espontâneos. Houve um efeito competitivo entre os íons metálicos no estudo de adsorção em leito fixo, com preferência pela adsorção de Pb^{2+} . A recuperação dos íons metálicos nos beads de AGZA foi bem-sucedida utilizando HNO_3 . Em resumo, os resultados sugerem que tanto as fibras revestidas quanto os beads de AGZA têm grande potencial para aplicação na remoção de íons metálicos de soluções aquosas, contribuindo para métodos sustentáveis de tratamento de água.

Palavras-chave: zeólita; hierarquização; fibras de vidro $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$; beads de alginato; adsorção em batelada; adsorção em leito fixo; íons metálicos.

ABSTRACT

Study focuses on optimizing the effectiveness of zeolites in removing metal ions such as Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} , overcoming challenges related to fixed bed column packing and improving analyte access to adsorption pores. Using the hierarchy method, the transport and diffusion properties of zeolites were improved. Hierarchical zeolites were tested for the adsorption of these ions in batch and fixed bed systems. Two $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass fibers (FB1 and FB2), of different brands, were coated with zeolites and zeolite calcium alginate (AGZA) beads were produced by *in-situ* coating and ionotropic gelation, respectively. During the initial fiber synthesis process, different temperatures were explored (85, 90, 93, 95 and 100 °C). Both the fibers and the beads obtained were extensively characterized using different techniques. Results highlighted the excellent performance of fiber samples synthesized at 95 °C (FB1-95 and FB2-95) in batch adsorption, with a notable preference for Pb^{2+} adsorption. These samples were selected for the fixed bed study, where the observed adsorption order was $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Kinetic, isothermal and thermodynamic models were effective in describing the adsorption behavior in the process, with the LDF model proving adequate to describe the experimental data of adsorption in a fixed bed. For AGZA Beads, batch adsorption experiments showed high performance, especially for Pb^{2+} , with better fit to pseudo-second order kinetic and Langmuir isothermal models. Thermodynamic study indicated that the adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} is exothermic and favored by lower temperatures, while the opposite was observed for Cd^{2+} , with all processes being spontaneous. There was a competitive effect between metal ions in the fixed bed adsorption study, with preference for Pb^{2+} adsorption. The recovery of metal ions in AGZA beads was successful using HNO_3 . In summary, the results suggest that both AGZA coated fibers and beads have great potential for application in the removal of metal ions from aqueous solutions, contributing to sustainable water treatment methods.

Keywords: zeolite; hierarchization; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass fibers; alginate beads; batch adsorption; fixed bed adsorption; metal ions.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Rotas para transporte de elementos traço no meio ambiente	27
Figura 2	– Diagrama das espécies de Cu^{2+} em função do pH obtido por meio do Software Hydra/medus	30
Figura 3	– Diagrama das espécies de Cd^{2+} em função do pH obtido por meio do Software Hydra/medus	32
Figura 4	– Diagrama das espécies de Pb^{2+} em função do pH obtido por meio do Software Hydra/medus	34
Figura 5	– Mecanismo de adsorção em fase líquida: (a) mecanismo estérico (b) mecanismo de equilíbrio (c) mecanismo cinético	36
Figura 6	– Etapas da cinética de adsorção: (a) Difusão no filme líquido (b) Difusão no intraporto (c) Difusão na superfície do poro	38
Figura 7	– Formas possíveis de isotermas de adsorção	42
Figura 8	– Esquema de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo	48
Figura 9	– Utilização das unidades de construção primaria e secundaria para a construção das estruturas zeolíticas	51
Figura10	– Estrutura da zeólita LTA	53
Figura 11	– Classificação proposta em sistemas hierárquicos de poros	55
Figura 12	– Porcentagem de mercado de fibra de vidro em diferentes aplicações	56
Figura 13	– Fórmula estrutural do ácido algínico	58
Figura 14	– Difratoograma para (a) fibra FB1 e materiais derivados de FB1 e (b) fibra FB2 e materiais derivados de FB2, acompanhados pelos padrões de referência de XRD das fases zeolíticas identificadas	69
Figura 15	– Espectros IV de (a) fibra FB1 e materiais derivados de FB1 e (b) fibra FB2 e materiais derivados de FB2	71
Figura 16	– Imagens de MEV para os materiais (ab) FB1, (cd) FB1-85, (ef) FB1-90, (gh) FB1-93, (ij) FB1-95 e (kl) FB1-100	73
Figura 17	– Imagens de MEV para os materiais (ab) FB2, (cd) FB2-85, (ef) FB2-90, (gh) FB2-93, (ij) FB2-95 e (kl) FB2-100	74
Figura 18	– Capacidade de adsorção para (a) materiais derivados de FB1 e (b) materiais derivados de FB2, utilizando solução multicomponente de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , em pH 5,0 e agitação de 200 rpm por 24 h	75

Figura 19	-	Curvas de ruptura para (a) sistemas mono e (b) multicomponente de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} com o material FB1-95. Condições: soluções mono e multicomponente a $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$; altura do leito de 2 cm; temperatura ambiente ($28 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$)	77
Figura 20	-	Curvas de ruptura para (a) sistemas mono e (b) multicomponente de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} com o material FB2-95. Condições: soluções mono e multicomponente a $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$; altura do leito de 2 cm; temperatura ambiente ($28 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$)	78
Figura 21	-	Curvas de ruptura experimentais e simuladas para sistemas multicomponentes de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 (a,b,c) e em FB2-95 (d,e,f). Condições: soluções multicomponentes $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; fluxo $2,0 \text{ mL min}^{-1}$; altura da cama 2 cm; temperatura ambiente ($28 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$)	80
Figura 22	-	Porcentagem de remoção dos íons metálicos utilizando diferentes massas de FB1-95 (a) e FB2-95 (b), concentração multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 5 e tempo de contato 24 h	89
Figura 23	-	Remoção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 (a) e FB2-95 (b) em função do tempo, dosagem de 0,2 g, solução multicomponente de concentração $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 5	91
Figura 24	-	Modelo cinético de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem. Concentração multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; 0,2 g de FB1-95 e pH 5,0	93
Figura 25	-	Modelo cinético de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem. Concentração multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; 0,2 g de FB2-95 e pH 5,0	94
Figura 26	-	Modelo cinético de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado aos dados experimentais de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 (a,b e c) e FB2-95 (d, e e f). Concentração multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; 0,2 g do adsorvente e pH 5,0	96
Figura 27	-	Modelos de isotermas de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95, sistema multicomponente, na temperatura de 298 K (a, b e c), 308 K (d, e e f) e 318 K (g, h e i)	100

Figura 28	–	Isotermas experimentais e teóricas dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB2-95, sistema multicomponente, na temperatura de 298 K (a, b e c), 308 K (d, e e f) e 318 K (g, h e i)	102
Figura 29	–	Gráfico de Van't Hoff de sistema multicomponente para adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em a) FB1-95 e b) FB2-95	104
Figura 30	–	Sistema de autoclave usado para a síntese da zeólita	111
Figura 31	–	Esquema do sistema utilizado na produção dos beads de alginato de. a) Solução de alginato de sódio (1,50 %) com zeólita (2,50 %); b) Bomba peristáltica (Controla o fluxo da solução); c) agulha hipodérmica (22,00 G) e d) solução de CaCl_2 (5,00 %)	112
Figura 32	–	Sistema utilizado nos experimentos de adsorção em leito fixo	115
Figura 33	–	Difratograma de raios-X para a) Zeólita A sintetizada e o padrão de identificação, b) AGZA e c) AG	119
Figura 34	–	Termogramas adquiridos em ar sintético com vazão de 40 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para amostras de AGZA com seu gráfico de diferenciação	120
Figura 35	–	Espectros de infravermelho em KBr para as amostras a) AG, b) AGZA e c) Zeólita A	122
Figura 36	–	Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras: a), b) e e) beads de AGZA fechadas; c) e f) beads de AGZA com corte transversal e d) zeólita A	124
Figura 37	–	pH _{pcz} para os beads de AGZA	126
Figura 38	–	Teste preliminar de adsorção em batelada para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}	127
Figura 39	–	Influência do fluxo da amostra na adsorção de íons metálicos em beads de AGZA. Condições: solução multicomponentes $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; fluxo: (a) $2,0 \text{ mL min}^{-1}$, (b) $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ e (c) $6,0 \text{ mL min}^{-1}$; altura da cama 2 cm; temperatura ambiente (25 ± 2)	128
Figura 40	–	Curvas de ruptura para sistemas (a) mono e (b) multicomponentes de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} adsorvidos em AGZA. Condições: solução mono e multicomponentes $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; fluxo $2,0 \text{ mL min}^{-1}$; altura da cama 2 cm; temperatura ambiente (25 ± 2)	130

Figura 41	–	Aplicação do modelo de Thomas aos dados experimentais do sistema multicomponente das curvas de ruptura do Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA	132
Figura 42	–	Percentagem de remoção dos íons metálicos utilizando diferentes massas de beads de AGZA, concentração multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 5 e tempo de contato 24 h	143
Figura 43	–	Remoção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em função do tempo, dosagem de 0,2 g, solução multicomponente de concentração $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH5	144
Figura 44	–	Modelo cinético de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . (a,b e c) pseudo-primeira ordem e (d, e e f) pseudo-segunda ordem. Concentração multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; 0,2 g de beads de AGZA e pH 5,0	146
Figura 45	–	Modelo cinético de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado aos dados experimentais de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA. Concentração multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; 0,2 g de beads de AGZA e pH 5,0	148
Figura 46	–	Isotermas experimentais e teóricas dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA, sistema multicomponente, na temperatura de 298 K (a, b e c), 308 K (d, e e f) e 318 K (g, h e i)	151
Figura 47	–	Gráfico de Van't Hoff para adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA.....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Limites máximos permitidos dos metais em estudo em água doce e efluentes segundo o CONAMA	28
Tabela 2	–	Características da adsorção física e química	36
Tabela 3	–	Fatores de correção das unidades de medidas da constante de Langmuir	46
Tabela 4	–	Composição química das fibras FB1 e FB2, determinada por FRX	68
Tabela 5	–	Comparação das capacidades máximas de adsorção com outros adsorventes de zeólita relatados na literatura em diversos sistemas	76
Tabela 6	–	Resumo dos dados das curvas de ruptura para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , utilizando os materiais FB1-95 e FB2-95 em sistemas mono e multicomponente	78
Tabela 7	–	Parâmetro de cinética de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 e FB2-95, solução multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$	95
Tabela 8	–	Parâmetros do modelo cinético linear de difusão intrapartícula de Weber-Morris para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 e FB2-95	97
Tabela 9	–	Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção dos Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95, sistema multicomponente em diferentes temperaturas (298, 308 e 318 K)	101
Tabela 10	–	Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção dos Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB2-95, sistema multicomponente em diferentes temperaturas (298, 308 e 318 K)	103
Tabela 11	–	Parâmetros termodinâmico de adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 e FB2-95	105
Tabela 12	–	Eventos térmicos observados para amostra de AGZA usando ar sintético a 40 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	121
Tabela 13	–	Atribuições das bandas de infravermelho identificadas para zeólita A e para as amostras AGZA E AG em KBr	123

Tabela 14	–	Dados obtidos com as curvas de ruptura dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , empregando os beads de AGZA, em sistemas monocomponentes e multicomponentes de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; fluxo $2,0 \text{ mL min}^{-1}$; altura da cama 2 cm; temperatura ambiente (25 ± 2)	130
Tabela 15	–	Parâmetros do modelo de Thomas obtidos das curvas de breakthrough do Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA	132
Tabela 16	–	Seletividade dos beads de AGZA para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em função da competição iônica e efeitos de interação presentes nos sistemas de adsorção	133
Tabela 17	–	Efeito do tipo de eluente na taxa de recuperação dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}	135
Tabela 18	–	Parâmetro de cinética de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA, solução multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$	147
Tabela 19	–	Parâmetros do modelo cinético linear de difusão intrapartícula de Weber-Morris para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}	149
Tabela 20	–	Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção dos Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA, sistema multicomponente em diferentes temperaturas (298, 308 e 318 K)	152
Tabela 21	–	Comparação do Q_{max} de vários materiais adsorvente para íons metálicos	153
Tabela 22	–	Parâmetros termodinâmico de adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA	155

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	21
2	CAPÍTULO II – OBJETIVOS	24
2.1	Objetivos gerais	24
2.2	Objetivos específicos	24
3	CAPÍTULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1	Água residual	25
3.2	Metais Tóxicos	26
3.2.1	<i>Cobre</i>	29
3.2.2	<i>Cádmio</i>	31
3.2.3	<i>Chumbo</i>	33
3.3	Adsorção	35
3.3.1	<i>Cinética de adsorção</i>	37
3.3.1.1	Modelo de Pseudo-primeira ordem	39
3.3.1.2	Modelo de Pseudo-segunda ordem	39
3.3.1.3	Modelo de difusão intrapartícula de Weber	40
3.3.2	<i>Isotermas</i>	41
3.3.2.1	Modelo de Langmuir	43
3.3.2.2	Modelo de Freundlich	44
3.3.3	<i>Termodinâmica</i>	45
3.4	Adsorção em leito fixo	47
3.4.1	<i>Capacidade de adsorção</i>	49
3.4.2	<i>Modelo de Thomas</i>	50
3.5	Zeólita	51
3.5.1	<i>Zeólita A</i>	52
3.5.2	<i>Zeólita hierarquicamente estruturada</i>	54
3.5.3	<i>Fibra de vidro</i>	56
3.5.4	<i>Beads de Alginato</i>	58
4	CAPÍTULO IV - SÍNTESE ECONÔMICA IN-SITU DA ZEÓLITA A EM FIBRAS DE VIDRO Al_2O_3-SiO_2 PARA ADSORÇÃO EM LEITO FIXO DE Cu^{2+}, Cd^{2+} E Pb^{2+}	60
4.1	Introdução	61

4.2	Experimental	62
4.2.1	<i>Revestimento in-situ da fibra de vidro Al₂O₃-SiO₂ com zeólita A</i>	62
4.2.2	<i>Caracterização</i>	63
4.2.2.1	Fluorescência de raio-X (FRX)	63
4.2.2.2	Difração de raio-X (DRX)	63
4.2.2.3	Infravermelho (IV)	64
4.2.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	64
4.2.3	<i>Teste preliminar de adsorção em batelada</i>	64
4.2.3.1	Isoterma de adsorção	65
4.2.4	<i>Estudo de adsorção em leito fixo</i>	65
4.2.4.1	Modelagem e estimativa de parâmetros de transferência de massa	66
4.3	Resultados e discussão	68
4.3.1	<i>Caracterização</i>	68
4.3.1.1	FRX	68
4.3.1.2	DRX	69
4.3.1.3	IV	70
4.3.1.4	MEV	72
4.3.2	<i>Adsorção em batelada</i>	74
4.3.3	<i>Estudo de adsorção em leito fixo</i>	76
4.3.3.1	Modelagem e estimativa de parâmetros de transferência de massa	79
4.4	Conclusão	81
5	CAPÍTULO V - AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO, ISOTÉRMICO E TERMODINÂMICO DA FIBRA DE VIDRO Al₂O₃-SiO₂ REVESTIDA COM ZEÓLITA NA ADSORÇÃO EM BATELADA DOS ÍONS Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺	82
5.1	Introdução	83
5.2	Experimental	85
5.2.1	<i>Síntese</i>	85
5.2.2	<i>Descrição dos materiais</i>	85
5.2.3	<i>Estudo de adsorção em batelada</i>	85
5.2.3.1	Efeito da dosagem	85
5.2.3.2	Tempo de contato	85
5.2.3.3	Modelos cinéticos	86

5.2.3.4	Isotermas de adsorção	87
5.2.3.5	Termodinâmica de adsorção	88
5.3	Resultados e discussão	89
5.3.1	<i>Estudo de adsorção em batelada</i>	89
5.3.1.1	Efeito da dosagem	89
5.3.1.2	Tempo de contato	90
5.3.1.3	Modelo cinético	92
5.3.1.4	Isoterma de adsorção	98
5.3.1.5	Termodinâmica de adsorção	104
5.4	Conclusão	107
6	CAPÍTULO VI – ESTUDO DA REMOÇÃO DOS ÍONS Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO BEADS DE ALGINATO DE CÁLCIO COM ZEÓLITA A	108
6.1	Introdução	110
6.2	Experimentos	110
6.2.1	<i>Sínteses</i>	110
6.2.1.1	Zeólita A	110
6.2.1.2	Beads de Ag e AGZA	111
6.2.2	<i>Caracterização</i>	113
6.2.2.1	Difração de raio-X (DRX)	113
6.2.2.2	Análise termogravimétrica (TG)	113
6.2.2.3	Infravermelho (IV)	113
6.2.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	113
6.2.2.5	pH no ponto de carga zero (pH _{pcz})	114
6.2.3	<i>Estudo de adsorção</i>	114
6.2.3.1	Teste preliminar de adsorção em batelada	114
6.2.3.2	Adsorção em leito fixo	115
6.3	Resultados e discussão	119
6.3.1	<i>Caracterização</i>	119
6.3.1.1	DRX	119
6.3.1.2	TG	120
6.3.1.3	IV	121
6.3.1.4	MEV	124

6.3.1.5	pH _{pcz}	125
6.3.2	<i>Estudo de adsorção</i>	126
6.3.2.1	Teste preliminar de adsorção em batelada	127
6.3.2.2	Estudo de adsorção em leito fixo	128
6.4	Conclusão	135
7	CAPÍTULO VII – ESTUDO DA ADSORÇÃO EM BATELADA DOS Cu²⁺, Cd²⁺ E Pb²⁺ DO MEIO AQUOSO USANDO ZEÓLITA A DISPERSA NA SUPERFÍCIE DE BEADS DE ALGINATO DE CÁLCIO	137
7.1	Introdução	138
7.2	Experimental	139
7.2.1	<i>Síntese</i>	139
7.2.2	<i>Estudo de adsorção em batelada</i>	139
7.2.2.1	Efeito de dosagem	140
7.2.2.2	Efeito de contato	140
7.2.2.3	Modelos cinéticos	140
7.2.2.4	Isotermas de adsorção	141
7.2.2.5	Termodinâmica de adsorção	142
7.3	Resultados e discussão	143
7.3.1	Estudo de adsorção em batelada	143
7.3.1.1	Efeito de dosagem	143
7.3.1.2	Tempo de contato	144
7.3.1.3	Modelo cinético	145
7.3.1.4	Isoterma de adsorção	149
7.3.1.5	Termodinâmica de adsorção	153
7.4	Conclusão	155
8	CAPÍTULO VIII – CONCLUSÃO	157
	REFERÊNCIA	159
	ANEXO A - PRODUÇÕES	195

1 CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

A contaminação de águas residuais por metais pesados, gerada por indústrias como o processamento mineral, atividades petroquímicas e instalações de metalurgia, é uma preocupação global crescente. Esses metais representam um sério risco para a saúde humana, resultando em impactos como redução do crescimento e desenvolvimento, bem como doenças graves como câncer, danos nos órgãos e no sistema nervoso, afetando também o ecossistema (HONG *et al.*, 2019b; KHAN, M. S. *et al.*, 2020; MO *et al.*, 2022).

Neste sentido, várias técnicas têm sido desenvolvidas com o intuito de remover esses metais de águas residuais, incluindo troca iônica, precipitação química, separação por membrana e adsorção. A adsorção se destaca como um método prático e eficaz, especialmente quando se utiliza um adsorvente com alta capacidade de adsorção dos metais pesados desejados, dentre os quais merece destaque uma classe de materiais: as zeólitas (ABD HAMID *et al.*, 2020; ELBOUGHDIRI, 2020; FAN *et al.*, 2021; REN *et al.*, 2010).

Zeólitas são aluminossilicatos com estruturas microporosas, caracterizadas por redes tridimensionais de tetraedros [TO₄], em que T usualmente denota silício ou alumínio, podendo também representar outros elementos trivalentes ou tetravalentes. Atualmente, mais de 220 tipos distintos de estruturas de zeólitas são conhecidos, exibindo variações na razão Si/Al que podem ir de 1 a infinito (BESSA; FRANÇA; *et al.*, 2021; LI, X. *et al.*, 2021; ZHANG; OSTRAAT, 2016). Essa diversidade impacta significativamente sua capacidade de troca iônica e hidrofiliidade. Por exemplo, a zeólita tipo A, com topologia LTA, e cuja fórmula química pode ser representada por Na₁₂[(AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂]·27H₂O, possui uma razão Si/Al de 1:1, conferindo-lhe uma notável capacidade de troca catiônica e excelente desempenho na sorção (HONG *et al.*, 2019b). Suas características únicas, como alta cristalinidade, microporo idade uniforme, alta área superficial e elevada acidez, fazem das zeólitas materiais amplamente utilizados em catálise e adsorção (LEE *et al.*, 2024; MARDIANA *et al.*, 2022; ZHAO *et al.*, 2022).

Entretanto, tais propriedades podem ser limitadas devido a problemas de transferência de massa no acesso aos sítios internos, ou por dificuldades na sua recuperação após a utilização. Nesse sentido, em processos de adsorção, materiais hierárquicos geralmente apresentam um desempenho superior, permitindo melhor acesso aos sítios ativos, seletividade aprimorada e facilitando a reutilização dos zeólitos (BESSA; FRANÇA; *et al.*, 2021; KURNIAWAN; AZIS, 2024; LI, X. *et al.*, 2021; SANGSURADET *et al.*, 2022).

Nos últimos anos um grande número de pesquisadores concentrou sua atenção no desenvolvimento de estratégias para a síntese de materiais hierarquicamente porosos (CHEN *et al.*, 2012; GRECCO *et al.*, 2013; GU *et al.*, 2010; SERRANO; PIZARRO, 2013; SUN *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2017). Na presente tese, será dada ênfase a síntese de compósitos hierárquicos por geleificação ionotrópica e por revestimento *in situ* utilizando suporte reativo. O primeiro baseia-se na capacidade dos polímeros polieletrólitos de reticular na presença de contra-íons, produzindo beads de hidrogel com estrutura de rede tridimensional e de elevada porosidade, na qual são utilizados com materiais adsorventes (HENAO *et al.*, 2018; NASRULLAH *et al.*, 2018; PATEL *et al.*, 2017). A segunda estratégia de síntese envolve sistemas fechados (autoclaves) em condições hidrotérmicas, que permitem a dissolução parcial do material do suporte, geralmente SiO_2 e/ou Al_2O_3 , e da incorporação destes na estrutura da zeólita, levando a um forte intercrescimento entre a camada da zeólita e o material de suporte remanescente (LOPEZ-OROZCO *et al.*, 2011; OKADA, 2018; SCHWIEGER *et al.*, 2016).

A tese está organizada em sete capítulos distintos: o CAPÍTULO I introduz o tema em questão, o CAPÍTULO II delinea os objetivos, e o CAPÍTULO III oferece uma revisão bibliográfica abrangente sobre o assunto. Os capítulos IV, V, VI e VII consistem em artigos submetidos ou a serem submetidos a periódicos especializados.

No CAPÍTULO IV, investiga-se a síntese de zeólita hierárquica a partir da fibra de vidro Al_2O_3 - SiO_2 , utilizando duas fibras com composições distintas, apresentando os resultados das caracterizações de ambos os materiais. Adicionalmente, são divulgados os resultados de um teste preliminar de adsorção em batelada dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , juntamente com um estudo de adsorção em leito fixo, com o intuito de avaliar o desempenho do material na adsorção em coluna para os três íons.

No CAPÍTULO V, aprofunda-se a compreensão do comportamento adsorptivo da zeólita obtida a partir da fibra de vidro Al_2O_3 - SiO_2 , apresentando um estudo detalhado de adsorção em batelada dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} utilizando o referido material. Exploram-se variáveis importantes, como dosagem, cinética, isoterma e termodinâmica, para avaliar a eficiência do processo de adsorção.

O escopo da pesquisa é expandido no CAPÍTULO VI, onde é relatada a produção de beads de alginato com zeólita (AGZA) pelo processo de geleificação ionotrópica. Além de apresentar os resultados da caracterização desses materiais, este capítulo inclui testes preliminares de adsorção em batelada e um estudo mais detalhado de adsorção em coluna, explorando o efeito competitivo entre os íons e a recuperação do material adsorvente.

O CAPÍTULO VII, é conduzido um estudo abrangente de adsorção em batelada dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} nos beads de AGZA, com avaliação de diversos fatores envolvidos no processo. Além disso, são investigados o comportamento adsorptivo por meio da análise cinética, isoterma e termodinâmica de adsorção.

Finalmente, o CAPÍTULO VIII encerra o trabalho com uma conclusão geral da pesquisa.

2 CAPÍTULO II - OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Avaliar a síntese de zeólitas hierarquicamente estruturadas por meio de duas abordagens distintas, visando obter propriedades adsorventes diferenciadas que sejam eficazes na remoção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em sistemas de adsorção em batelada e de leito fixo.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver zeólita hierarquicamente estruturada por revestimento in situ utilizando fibras de vidro $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$;
- Executar a síntese de zeólita A micrométrica para sua posterior utilização nos beads de AGZA;
- Formular compósitos estáveis, na forma de beads, de alginato com zeólita A;
- Verificar a eficácia das sínteses dos materiais hierárquicos, utilizando de diferentes técnicas de caracterização;
- Avaliar a capacidade adsorção dos materiais obtidos em um teste preliminar de adsorção em batelada de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} ;
- Analisar o comportamento adsorativo no sistema em batelada por meio dos parâmetros obtidos no estudo cinético, isotérmicos e termodinâmico de ambos os materiais obtidos;
- Averiguar o comportamento adsorativo de ambos os materiais no sistema de adsorção em leito fixo.

3 CAPÍTULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Água residual

O aumento exponencial da população mundial e o contínuo desenvolvimento industrial, aliados ao acréscimo constante das atividades antropogênicas, têm desencadeado um preocupante aumento da poluição ambiental. Esse fenômeno alarmante é resultado direto do descarte inadequado de águas residuais que, por sua vez, contêm poluentes de natureza tanto orgânica quanto inorgânica (ADIMALLA, 2020; BERA *et al.*, 2022; BRIFFA *et al.*, 2020; KHAN, F. S. A. *et al.*, 2020).

A categoria abrangente das águas residuais subdivide-se em duas principais vertentes: as domésticas e as industriais. No primeiro grupo estão incluídas as águas residuais provenientes de processos não fabris em residências, abrangendo desde esgotos sanitários até águas cinzentas originadas de banheiros e cozinhas. Por outro lado, as águas residuais industriais apresentam uma diversidade significativa de tipos, variando conforme o setor industrial e os contaminantes específicos envolvidos (MADEIRA; DE ARAÚJO, 2021; PALANI *et al.*, 2021). Essas águas, em sua maioria, encontram-se contaminadas por corantes, produtos farmacêuticos, fenóis, pesticidas, metais pesados e nitratos, causando impactos desastrosos no ambiente e acarretando prejuízos irreversíveis à fauna, flora e à saúde humana. Dada a onipresença desses poluentes e os efeitos prejudiciais que exercem nos ecossistemas aquáticos, torna-se premente a adoção de medidas de remediação para evitar a contaminação dos preciosos recursos de água doce (CAROLIN *et al.*, 2017a; SRIVASTAVA *et al.*, 2021; TEE *et al.*, 2016).

Apesar de amplamente utilizados, os métodos convencionais de tratamento físico-químico e biológico frequentemente se mostram inadequados para atender aos rigorosos padrões de descarga estabelecidos para poluentes orgânicos e inorgânicos complexos (SRIVASTAVA *et al.*, 2021). Diante desse desafio, a aplicação de métodos avançados de tratamento de águas residuais emerge como uma necessidade incontestável, visando garantir a qualidade ambiental antes do lançamento dessas águas no meio ambiente. Nesse cenário, diversos estudos têm se dedicado a propor e aprimorar estratégias avançadas para o tratamento de águas residuais, não apenas como forma de mitigar os impactos ambientais, mas também como um esforço fundamental na prevenção da transmissão de doenças pela água e na preservação do equilíbrio nos ecossistemas aquáticos (KESARI *et al.*, 2021; PALANI *et al.*,

2021). Estes métodos avançados representam uma abordagem mais eficiente e sustentável para lidar com a crescente complexidade e quantidade de poluentes presentes nas águas residuais, promovendo, assim, a saúde ambiental e humana a longo prazo.

3.2 Metais Tóxicos

O termo "metais pesados" está diretamente vinculado a elementos químicos pertencentes ao grupo de transição da tabela periódica. Esses elementos apresentam características específicas, como uma forma iônica com densidade elevada, ultrapassando $6,0 \text{ g cm}^{-3}$, ou uma massa atômica superior a 20 u. É relevante notar que, além dos metais, este conjunto engloba também os semi-metais e não metais. Essa definição ampla destaca a diversidade desses elementos, agrupados sob o rótulo de "metais pesados" (FIYADH *et al.*, 2019).

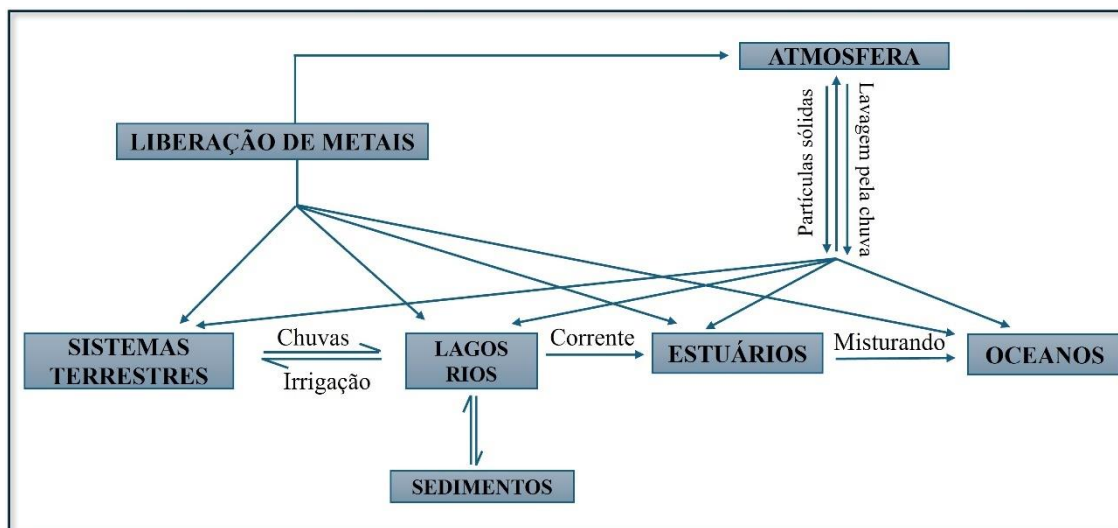
Alguns elementos desse grupo, conhecidos como micronutrientes ou elementos traços essenciais, são essenciais para a maioria dos organismos vivos em concentrações reduzidas. No entanto, a presença excessiva desses micronutrientes (como Cu, Mn, Fe, Zn, Co, Cr, Mo e Ni) pode resultar em toxicidade. Em contrapartida, os elementos que não desempenham funções biogeoquímicas essenciais são denominados "elementos não-essenciais" ou "elementos tóxicos" (As, Cd, Hg, Pb, Pu, Sb, Ti e U). Esses elementos causam toxicidade em concentrações que excedem a tolerância dos organismos, mas não provocam deficiência em concentrações mais baixas, diferentemente dos nutrientes (ALLOWAY; AYRES, 1997; CAROLIN *et al.*, 2017b).

Existem duas fontes principais de metais tóxicos em efluentes de águas residuais: as fontes naturais, como a erosão do solo, atividades vulcânicas, intemperismo de rochas e minerais; e as fontes antropogênicas, que englobam instalações modernas de produção de fertilizantes, indústrias químicas, instalações de metalurgia, uso de pesticidas, fabricação de baterias, extração de combustíveis fósseis, produção de papel, plástico e curtumes (AKPOR *et al.*, 2014; BURAKOV *et al.*, 2018; MA *et al.*, 2018).

Quando esses metais são lançados como resíduos na água, solo ou ar, seja de forma natural ou, predominantemente, via ação antropogênica (Figura 1), eles têm o potencial de serem absorvidos por plantas e animais. Essa absorção pode provocar graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar, dado às suas elevadas reatividades e à capacidade de bioacumulação

desses elementos (ALRAWIQ *et al.*, 2014; GIRIPUNJE *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2022; SRIKANTH *et al.*, 2013).

Figura 1 - Rotas para transporte de elementos traço no meio ambiente



Fonte: (RAULINO, 2011)

Embora os efeitos tóxicos dos metais, historicamente, tenham sido associados a eventos de curto prazo, agudos e evidentes, como diminuição ou supressão da excreção urinária e diarreia sanguinolenta causadas pela ingestão de mercúrio, uma compreensão contemporânea destaca a importância de considerar também os efeitos a longo prazo e crônicos associados à exposição constante a esses metais (BABEL; KURNIAWAN, 2005; BURAKOV *et al.*, 2018).

No entanto, as relações de causa e efeito das ocorrências a médio e longo prazo frequentemente carecem de evidências diretas e, em grande parte, permanecem subclínicas. Tais efeitos são de difícil distinção e perdem especificidade, uma vez que podem ser desencadeados por outras substâncias tóxicas ou resultar de interações complexas entre agentes químicos (GUTWIŃSKI *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2019). A manifestação dos efeitos tóxicos está intrinsecamente ligada à dose e pode disseminar-se por todo o organismo, impactando diversos órgãos e causando alterações nos processos bioquímicos, nas organelas e nas membranas celulares. Acredita-se que indivíduos idosos e crianças apresentem maior susceptibilidade à contaminação, devido ao elevado índice de absorção gastrointestinal. Os alimentos são identificados como as principais fontes de exposição a esses metais (MELO *et al.*, 2013). No entanto, a maioria da população carece de informações precisas acerca dos riscos e das consequências associadas à contaminação por tais metais em relação à saúde humana (RAJENDRAN *et al.*, 2022a).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução n° 357 de 2005, estabelece os padrões de qualidade para águas classificadas, levando em consideração a qualidade necessária para os seus usos predominantes (BRASIL, 2006). Essa resolução define limites específicos para cada substância em cada classe, conforme indicado na Tabela 1. Adicionalmente, essa tabela apresenta os efeitos prejudiciais à saúde humana decorrentes da presença de metais tóxicos, juntamente com os valores máximos permitidos para o lançamento de efluentes contendo tais metais em corpos d'água, conforme estabelecido pela Resolução 430 de 2011 do CONAMA (BRASIL, 2011; BURAKOV *et al.*, 2018).

Tabela 1 - Limites máximos permitidos dos metais em estudo em água doce e efluentes segundo o CONAMA

Metais tóxicos	CONAMA		CONAMA	Efeitos nocivos
	n° 357 de 2005		n° 357 de 2011	
	Classe I (mg L ⁻¹)	Classe III (mg L ⁻¹)	Efluentes (mg L ⁻¹)	
Cu	0,009	0,013	1,000	Dano hepático, doença de Wilson, insônia
Cd	0,001	0,01	0,200	Distúrbios e danos renais, carcinogênicos
Pb	0,010	0,033	0,500	Distúrbios cerebrais, distúrbios renais, circulatórios e nervosos
Ni	0,025	0,025	2,000	Dermatite, asma crônica, carcinogênica
Zn	0,180	5,000	5,000	Depressão, letargia, sinais neurológicos, aumento da sede
Cr	0,050	0,050	0,100	Dor de cabeça, diarreia, náusea, cancerígeno
Hg	0,0002	0,002	0,010	Artrite reumatoide, distúrbios circulatórios e nervosos
As	0,01	0,033	0,500	Doenças de pele e vasculares, câncer visceral

Fonte: (BRASIL, 2006; 2011; BURAKOV *et al.*, 2018)

A estrutura das camadas eletrônicas dos átomos desses contaminantes influencia diretamente em sua elevada reatividade, propensão à formação de complexos e, por conseguinte, intensa atividade bioquímica e fisiológica. Essa característica conduz a uma série de impactos adversos no meio ambiente e na saúde (CHAI *et al.*, 2021b). Portanto, torna-se imperativo o tratamento das águas residuais contaminadas com metais pesados antes de sua

liberação no ambiente, a fim de prevenir e mitigar consequências negativas, como a contaminação da água potável (BURAKOV *et al.*, 2018).

A remoção de metais tóxicos de meios aquosos pode ser realizada por meio de diversos métodos convencionais, como precipitação química, extração por solvente, filtração por membrana, troca iônica, remoção eletroquímica e coagulação. No entanto, essas abordagens apresentam algumas limitações, como remoção parcial, consumo energético elevado, produção de resíduos tóxicos, eficiência reduzida, sensibilidade às condições operacionais e custos elevados de descarte (CHAI *et al.*, 2021a; MA *et al.*, 2018; SHRESTHA *et al.*, 2021).

Com o intuito de superar essas desvantagens, diversas abordagens foram propostas para desenvolver métodos mais acessíveis e eficientes, visando aprimorar a qualidade dos efluentes tratados. A maioria dessas propostas se fundamenta na aplicação de processos de adsorção, uma vez que essa técnica demonstra ter o maior impacto no transporte, na toxicidade e na disponibilidade biológica de metais pesados, especialmente em concentrações reduzidas, em meios aquosos. Além disso, a adsorção destaca-se por sua facilidade operacional e economia. Assim, no contexto da remoção de metais pesados de águas residuais, o emprego de técnicas de adsorção tornou-se indispensável (ARUN *et al.*, 2022; CAROLIN *et al.*, 2017b; RAJENDRAN *et al.*, 2022a; RENU *et al.*, 2017).

3.2.1 Cobre

O cobre (Cu), com número atômico 29 e massa atômica de 65,546 u, integra o grupo 11 na tabela periódica dos elementos químicos. Este metal se apresenta no estado sólido em condições normais de temperatura e pressão, exibindo um brilho metálico distintivo e uma coloração avermelhada ou castanha. Seu estado de oxidação mais predominante é +2. Além de sua marcante tonalidade, o cobre é conhecido por suas propriedades excepcionais. É um metal dúctil e maleável, características que o tornam facilmente moldável e reciclável. Apesar de sua propensão à oxidação em contato com água e/ou oxigênio, o cobre revela uma notável resistência à corrosão e suporta altas temperaturas. Destaca-se também por sua eficiente condução de eletricidade e calor, conferindo-lhe ampla aplicação em diversas áreas (AL-RASHDI *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2023).

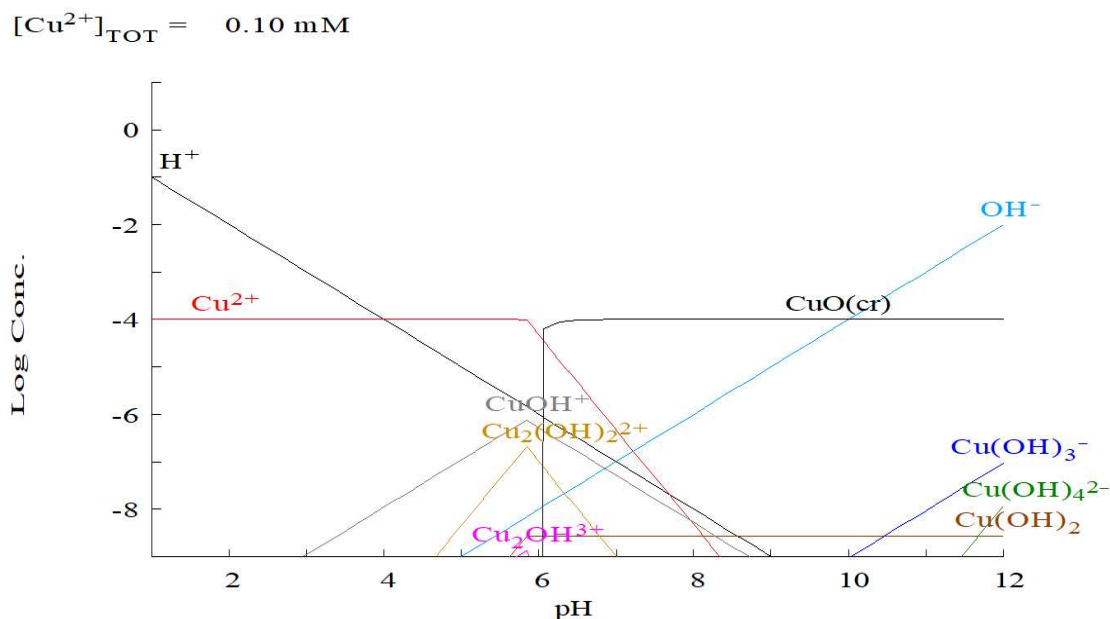
O cobre destaca-se como um oligoelemento presente em variadas rochas e minerais, desempenhando um papel essencial na síntese de enzimas, no desenvolvimento ósseo e na formação de tecidos no organismo humano. Além disso, apresenta enormes contribuições em

indústrias de mineração, metalurgia, fabricação de produtos químicos, indústrias siderúrgicas, circuito de impressão, indústrias de galvanoplastia, tintas, fertilizantes etc. No entanto, apesar de sua importância biológica e industriais, é crucial destacar que o cobre é reconhecido como um metal potencialmente tóxico (ABDULLAH *et al.*, 2020; EMENIKE *et al.*, 2022; JOHNSON *et al.*, 2007).

Diversas formas de cobre, como Cu^0 (metal), Cu^+ (íon cuproso) e Cu^{2+} (íon cúprico), coexistem, sendo este último a espécie mais comum. O íon cúprico, ao ter a capacidade de gerar íons hidratados livres na água, evidencia-se como a forma mais nociva para os organismos, especialmente em concentrações elevadas (ABBAS *et al.*, 2016a; AWUAL *et al.*, 2014; CAROLIN *et al.*, 2017a; EMENIKE *et al.*, 2022).

A introdução excessiva de cobre no corpo humano por meio da cadeia alimentar pode desencadear efeitos adversos, tais como vômitos, diarreia, cólicas estomacais e náuseas. Esse acúmulo nos órgãos vitais, como fígado e rins, pode resultar na doença de Wilson. Além disso, é importante destacar que o cobre, mesmo em concentrações reduzidas, exerce efeitos prejudiciais sobre organismos marinhos e aquáticos (ABDULLAH *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2024; UGWU; AGUNWAMBA, 2020). Diante disso, torna-se imperativo adotar processos eficientes de remoção de Cu^{2+} nas águas residuais antes de sua liberação no ambiente. Essa abordagem rigorosa visa garantir o cumprimento das regulamentações estabelecidas (Tabela 1), preservando a qualidade ambiental e prevenindo potenciais impactos adversos (AWUAL *et al.*, 2014; ORGANIZATION, 1963).

Figura 2 - Diagrama das espécies de Cu^{2+} em função do pH obtido por meio do Software Hydra/medus



Fonte: Autora (2024).

Em meio ácido, o cobre está predominantemente na forma de cátion livre até pH 5, na concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, como verifica-se no diagrama de espécie do Cu^{2+} em função do pH (Figura 2). Em valores de pH mais alto, nota-se a precipitação do mesmo na forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

3.2.2 Cádmio

O cádmio (Cd), com número atômico 48 e massa atômica 112,41 u, pertence ao grupo 12 da tabela periódica dos elementos químicos. Este metal possui semelhanças físicas e químicas com o zinco e o mercúrio. Com coloração cinza-prateada e resistência notável à corrosão, o cádmio destaca-se por essas características. Seu principal estado de oxidação é +2. Embora seja relativamente escasso na crosta terrestre, o cádmio é frequentemente encontrado na maioria dos minérios de zinco devido à sua substituição isomórfica pelo zinco (GENCHI *et al.*, 2020; SUHANI *et al.*, 2021).

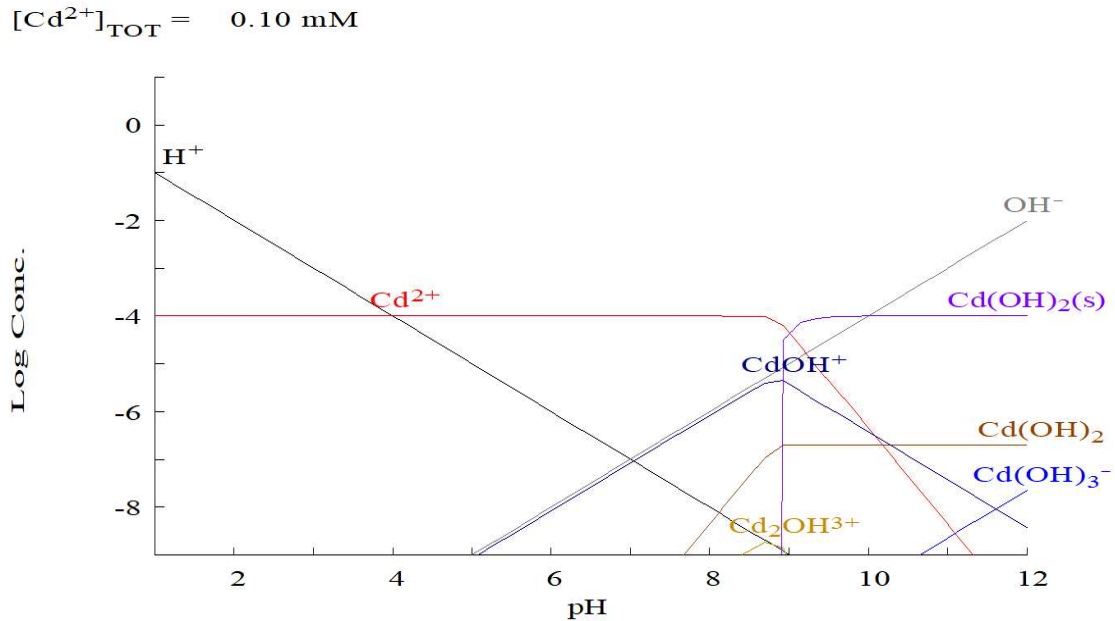
O Cd, é um dos principais constituintes das impurezas metálicas encontradas nas águas residuais, é frequentemente liberado por indústrias de galvanoplastia, fabricantes de baterias, produção de eletrodos e metalurgia (CAROLIN *et al.*, 2017a). Este metal é reconhecido como altamente tóxico, sendo classificado como um dos principais poluentes a

serem monitorados em águas potáveis (JAYAKUMAR *et al.*, 2021b; OTHMANI *et al.*, 2022). Além disso, é considerado o terceiro elemento mais letal, apresentando uma vida biológica persistente no corpo humano, que varia de 10 a 30 anos quando ingerido (ABBAS *et al.*, 2016b; AL-KHALDI *et al.*, 2015). Os danos causados pelo Cd em seres humanos são significativos, especialmente devido à sua natureza carcinogênica, podendo resultar em diversas doenças, tais como osteoporose, câncer e disfunção renal. Mesmo em concentrações baixas, a exposição a esse elemento pode acarretar sérios prejuízos à saúde humana (JAYAKUMAR *et al.*, 2021a; RAHIMZADEH *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2023).

Na absorção de Cd pelas plantas, é provável que ocorra por meio da água e do solo contaminados, devido à sua similaridade em tamanho e valência com o zinco, resultando em perturbações nos processos bioquímicos, ultraestruturais, fisiológicos, morfológicos e moleculares essenciais para o crescimento e produtividade vegetal (RIAZ *et al.*, 2021). Essa compreensão da absorção do Cd pelos vegetais lança luz sobre a necessidade de estratégias eficazes para mitigar a presença desse metal no ambiente e prevenir a contaminação da fauna e flora.

Para atender a essa demanda, diversas técnicas de remediação têm sido empregadas. Contudo, para assegurar uma eficácia otimizada na remoção do Cd, é crucial considerar certas características, como a mobilidade desse metal no ambiente e sua capacidade de solubilização (OTHMANI *et al.*, 2022). Esses atributos são notadamente influenciados pelo pH, sendo que faixas específicas, como aquelas entre 4,5 e 5,5, favorecem uma maior mobilidade do Cd (HAIDER *et al.*, 2021; KUBIER *et al.*, 2019; MELO, 2015). Além disso, a formação de complexos insolúveis pelos metais desempenha um papel fundamental, determinando a disponibilidade do metal no meio ambiente. Dessa forma, a integração dessas considerações nas técnicas de remediação é essencial para uma abordagem abrangente na redução do impacto do Cd no ecossistema (MELO, 2015; SUHANI *et al.*, 2021).

Figura 3 - Diagrama das espécies de Cd^{2+} em função do pH obtido por meio do Software Hydra/medus



Fonte: Autora (2024).

A solubilidade do Cd em uma concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, em relação ao pH, pode ser visualizada no diagrama de especiação (Figura 3), gerado pelo Software Hydra/Medusa. Esta ilustra, que a faixa de pH superior a 9,0 ocorre predominância de hidróxido de Cd, e para faixa de pH abaixo deste valor ocorre predominância da espécie livre Cd^{2+} .

3.2.3 Chumbo

O chumbo (Pb), com número atômico 82 e massa atômica 207,21 u, integra o grupo 14 da tabela periódica dos elementos químicos. Este metal exhibe notáveis características, como elevada densidade, maleabilidade e baixo ponto de fusão. Apesar de não se destacar como um eficiente condutor de eletricidade, o Pb é um elemento anfótero. Nas condições normais de temperatura e pressão, esse metal apresenta-se no estado sólido, exibindo uma coloração cinza azulada (KUMAR *et al.*, 2020; SHOJAEI *et al.*, 2020; SRIVASTAVA; MAJUMDER, 2008).

O Pb é um metal altamente tóxico, não biodegradável e de notável capacidade de bioacumulação (XU *et al.*, 2021). Encontrando aplicação em diversas indústrias, como transporte (fabricação de veículos, pastilhas de freio, pneus e aditivos para lubrificantes), agricultura (como inseticida, exemplificado pelo arseniato de chumbo), manufatura de produtos cerâmicos, soldagem de tubos, produção de tintas e na fabricação de baterias (EQANI *et al.*,

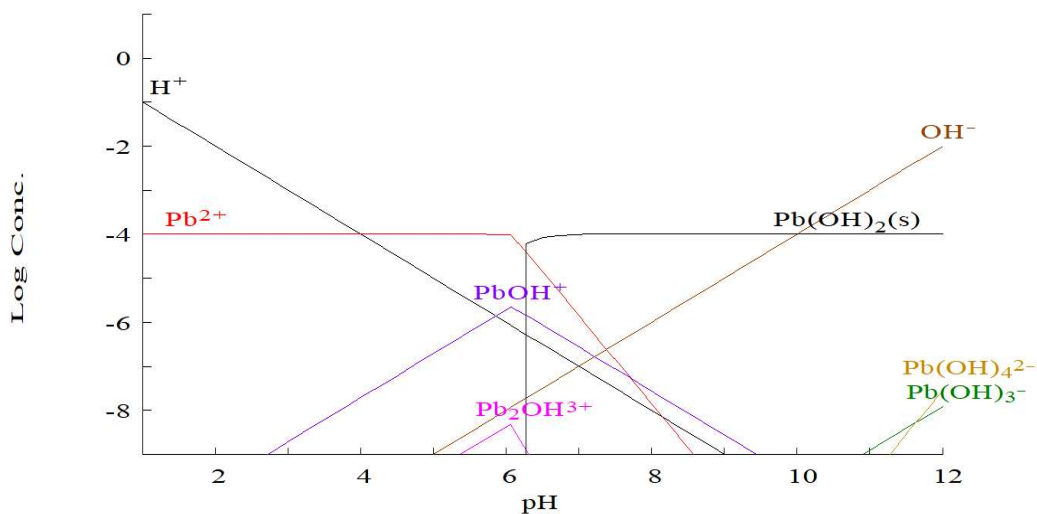
2016; SHAIKH, 2020; XU *et al.*, 2021). Este metal adentra no organismo humano por meio de águas contaminadas, alimentos e ar, acumulando-se predominantemente nos ossos. Adicionalmente, o Pb acarreta uma série de problemas de saúde, incluindo câncer, anemia, insuficiência renal, danos cerebrais permanentes e mutações extremas (ABBAS *et al.*, 2016a; SOLIMAN; MOUSTAFA, 2020; WANG *et al.*, 2022).

O emprego de pesticidas e inseticidas contendo chumbo em sua composição contribui para o aumento da biodisponibilidade desse elemento no solo, o que pode resultar em sua mobilização para águas superficiais, especialmente durante períodos de intensas chuvas. Diante desse cenário, a problemática da poluição ambiental surge como uma questão prática e urgente, exigindo a implementação de medidas efetivas para a descontaminação da água contaminada com chumbo (MOSTOFA *et al.*, 2022; NZEDIEGWU *et al.*, 2021; PANDEY *et al.*, 2020; REN *et al.*, 2022; SINGH *et al.*, 2022).

Diversos processos estão disponíveis para a remoção do Pb da água, sendo que a escolha do método mais adequado é fortemente influenciada pelo pH do meio. Isso ocorre porque esse parâmetro exerce uma influência direta sobre a disponibilidade do chumbo no ambiente em questão, seja no solo, na água ou em organismos vivos (KAVAND *et al.*, 2020). O impacto do pH na solubilidade do chumbo, considerando uma concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, pode ser visualizado no diagrama de especiação gerado pelo Software Hydra/medus (Figura 4).

Figura 4 - Diagrama das espécies de Pb^{2+} em função do pH obtido por meio do Software Hydra/medus

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.10 \text{ mM}$$



Fonte: Autora (2024).

Além disso, na Figura 4 pode-se observar que na faixa de pH superior a 6,0 ocorre predominância de complexos como o $\text{Pb}(\text{OH})_2$, e para faixa de pH abaixo a espécie livre de Pb^{2+} é predominante.

3.3 Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico de transferência de massa que explora a capacidade de certos materiais sólidos concentrarem substâncias encontradas em fluidos líquidos ou gasosos em sua superfície. Esse fenômeno torna possível a separação de componentes específicos desses fluidos. No decorrer desse processo, os componentes da fase fluida são adsorvidos na superfície de um material sólido poroso, quanto maior for a superfície externa desse material por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção (SÖĞÜT; GÜLCAN, 2023). Nesse contexto, o material sólido é denominado *adsorvente*, enquanto a espécie aderida na superfície é chamada de *adsorvato* ou *adsorbato* (FEYZBAR-KHALKHALI-NEJAD *et al.*, 2021). As moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial por meio das forças atrativas existentes na superfície do material, um aspecto que será detalhado posteriormente (NASCIMENTO *et al.*, 2020; SPACIARI, 2022).

Os processos de adsorção podem ser classificados com base na natureza da força envolvida, sendo divididos em dois tipos principais: fisissorção (adsorção física) e quimissorção (adsorção química) (RUTHVEN, 1984). Na fisissorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente ocorre por meio de interações relativamente fracas, tais como as forças de *Van der Waals*, as quais são similares às forças de coesão molecular. Já na quimissorção, ocorre a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. Esse processo resulta em uma reação química entre as espécies envolvidas, gerando uma nova ligação química. Esta, por sua vez, é significativamente mais forte do que a observada na fisissorção. Essa classificação oferece uma compreensão mais organizada e clara das diferentes interações presentes nos processos de adsorção, destacando as características distintas de cada tipo (DAËBROWSKI, 2001; RUTHVEN, 1984; SALEH, 2022).

A Tabela 2 faz um pequeno resumo comparativo das características da adsorção física e adsorção química.

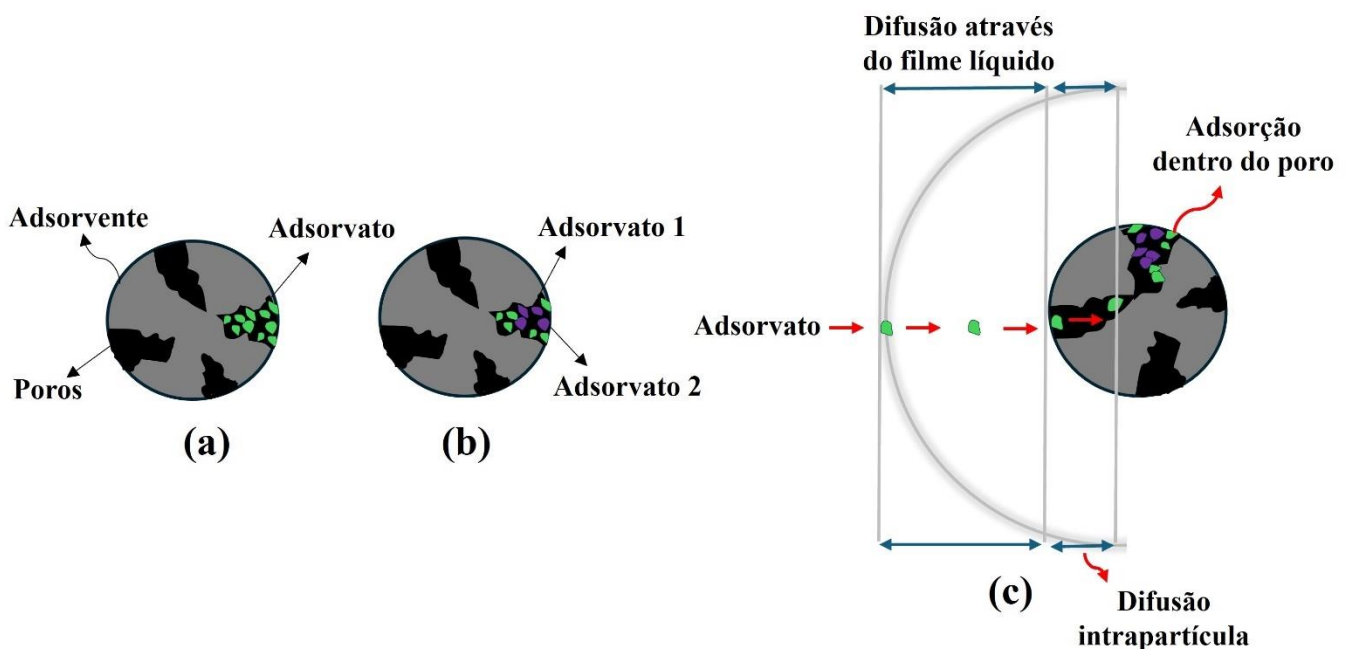
Tabela 2 - Características da adsorção física e química

Adsorção Física	Adsorção Química
Interação de Van der Waals	Ligações iônica ou covalente
Baixo calor de adsorção (5 a 40 kJ mol ⁻¹)	Elevado calor de adsorção (40-800 kJ mol ⁻¹)
Não específica	Altamente específica
Ocorre em mono ou multicamada	Ocorre em monocamadas
Não há reação química	Há reações química
Rápida, reversível e não ativada	Lenta, irreversível, ativada
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons

Fonte: (NASCIMENTO *et al.*, 2020; RUTHVEN, 1984)

Os processos de adsorção se desdobram em três distintos mecanismos, como mostra a Figura 5 (DO, 1998; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Figura 5- Mecanismo de adsorção em fase líquida: (a) mecanismo estérico (b) mecanismo de equilíbrio (c) mecanismo cinético



Fonte: Autora (2024)

- Mecanismo estérico, neste cenário o material adsorvente possui dimensões características, as quais permite que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais.
- Mecanismo de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos.

c) Mecanismo cinético, o processo cinético se desenrola através da difusão das várias moléculas de adsorvato dentro do poro do adsorvente em uso. Esse mecanismo destaca-se pela dinâmica da movimentação molecular no interior do material adsorvente.

Em linhas gerais, a adsorção é um fenômeno complexo que está sujeito à influência de diversos fatores interligados, incluindo a natureza do adsorvato, do adsorvente e das condições operacionais (KYZAS; KOSTOGLU, 2014). As propriedades do adsorvato desempenham um papel crucial nesse processo, abrangendo aspectos como polaridade, tamanho molecular, solubilidade, acidez e basicidade. A polaridade do adsorvato, por exemplo, exerce impacto direto na velocidade de adsorção, uma vez que a afinidade pode ser ampliada em virtude da polaridade ou apolaridade do adsorvato em relação ao adsorvente e/ou ao solvente. Por outro lado, as características do adsorvente são determinadas por fatores como área superficial, tamanho dos poros, volume específico, distribuição do tamanho dos poros, grupos funcionais presentes na superfície, e propriedades físico-químicas, como hidrofobicidade, estabilidade química, física, mecânica e térmica (YOUNAS *et al.*, 2021). Além disso, as condições operacionais, como temperatura, pH e natureza do solvente, exercem influência significativa nesse processo (YAGUB *et al.*, 2014). Em última análise, a compreensão e manipulação adequadas desses fatores são essenciais para otimizar a eficiência do sistema de adsorção em questão (COONEY, 1998a; NASCIMENTO *et al.*, 2020; RUTHVEN, 1984).

3.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção refere-se à avaliação da taxa de remoção do adsorvato na fase fluida ao longo do tempo. Esse processo envolve a transferência de massa de um ou mais componentes presentes no líquido para o interior da partícula, iniciando-se na superfície e progredindo em direção à parte mais interna. A velocidade de adsorção é intrinsecamente vinculada às características físicas e químicas das espécies envolvidas no processo, incluindo o adsorvente e o adsorvato. Além disso, a cinética de adsorção é influenciada pelas condições do sistema experimental (OLIVEIRA, 2021; SHARMA; SINGH, 2013).

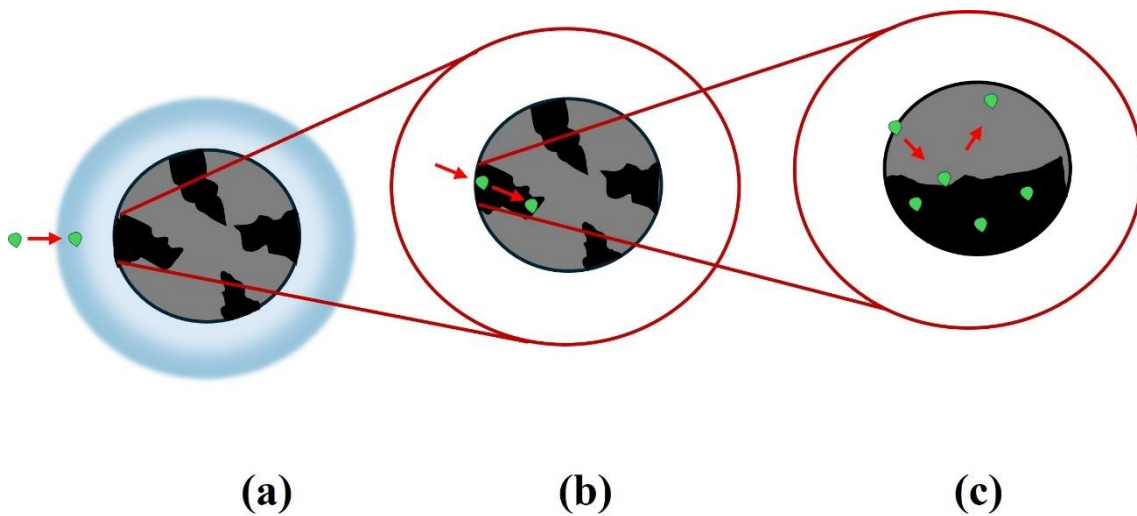
Em princípio, a cinética de adsorção pode se manifestar por meio de distintos processos, como mostra a Figura 6 (NASCIMENTO *et al.*, 2020; QIU *et al.*, 2009; WANG; GUO, 2020b):

a) Transferência de massa externa: implica a transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula adsorvente, mediada por uma camada de fluido que envolve a partícula.

b) Difusão no poro: ocorre devido à difusão de moléculas no fluido, adentrando os poros da partícula adsorvente.

c) Difusão na superfície: observa-se a difusão das moléculas completamente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Figura 6 - Etapas da cinética de adsorção: (a) Difusão no filme líquido (b) Difusão no intraporo (c) Difusão na superfície do poro



Fonte: Autora (2024)

Conforme destacado por Nascimento et al. (2020) a fase inicial da adsorção é sensível tanto à concentração do adsorvato quanto à velocidade de agitação. A elevação da concentração do adsorvato impulsiona o processo de difusão das espécies de interesse em direção à superfície do adsorvente. Subsequentemente, a taxa de adsorção pode ser influenciada por variáveis como temperatura, pH, força iônica, concentração do adsorvato, agitação, tamanho de partícula e porosidade do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Alguns modelos cinéticos são empregados para analisar os dados experimentais, visando compreender a cinética de adsorção e identificar a etapa limitante do processo. Modelos lineares empíricos são amplamente utilizados para examinar o mecanismo controlador da adsorção, abrangendo aspectos como reação química, controle de difusão e transferência de massa. Entre os modelos mais comuns, destacam-se o de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-

segunda ordem. No caso em que esses modelos não oferecem uma descrição precisa do processo, recorre-se ao modelo de difusão intrapartícula de Weber.

3.3.1.1 *Modelo de pseudo-primeira ordem*

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi inicialmente proposto no final do século XIX por Lagergren (1898), sendo o pioneiro no desenvolvimento de um modelo para processo de adsorção em sistema sólido-líquido. Este modelo baseia-se na capacidade dos sólidos, conforme representado pela equação 3.1 (LAGERGREN, 1898; REVELLAME *et al.*, 2020; SIMONIN, 2016):

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (3.1)$$

Com a integração e aplicação das condições $Q_t = 0$ e $t = 0$; $Q_t = Q_t$ e $t = t$, obtém-se a equação 3.2:

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (3.2)$$

Em que Q_e é quantidade de adsorvato adsorvido no sólido no equilíbrio (mmol g^{-1}), Q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido no sólido no tempo t (mmol g^{-1}) e k_1 é a constante da velocidade de adsorção (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 (mmol g^{-1}) podem ser calculadas a partir dos valores do intercepto e da inclinação da reta.

3.3.1.2 *Modelo de pseudo-segunda ordem*

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem compartilha semelhanças fundamentais com o modelo de pseudo-primeira ordem. No entanto, para este experimento específico, a ordem global da reação é estabelecida em 2. Diferentemente do modelo anterior, neste caso, a lei cinética está diretamente vinculada à quantidade adsorvida na superfície do

adsorvente e à quantidade adsorvida no equilíbrio, mediante a adsorção em dois sítios ativos (FOGLER, 2009; HO; MCKAY, 1999; SANTOS, 2017).

Adicionalmente, esse modelo é fundamentado na premissa de que a etapa limitante do processo de adsorção pode ser uma reação química ou quimissorção, envolvendo a troca ou partilha de elétrons entre adsorventes e adsorvato (MAAMOUN *et al.*, 2021; RASOULPOOR *et al.*, 2020). Se o mecanismo que governa o processo for dessa natureza, a equação correspondente será expressa por:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (3.3)$$

Para as condições limite de $t = 0$ a $t = t$ e $Q_t = 0$ a $Q_t = Q_t$, a forma integrada da equação 3.3 pode ser expressa por:

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e} + k_2 t \quad (3.4)$$

Linearizando a equação 3.4, obtém-se a equação 3.5:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (3.5)$$

Em que Q_e (mmol g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido no sólido no equilíbrio, Q_t (mmol g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido no sólido no tempo t (min) e k_2 ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a Constante da velocidade de adsorção.

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 e Q_e podem ser calculadas a partir dos valores do intercepto e da inclinação da reta.

3.3.1.3 Modelo de difusão intrapartícula de Weber

Com base nas considerações de Weber e Morris, quando a difusão intrapartícula emerge como o fator preponderante na determinação da velocidade, a remoção do adsorvato apresenta uma variação proporcional à raiz quadrada do tempo (WEBER JR; MORRIS, 1963).

Desse modo, é possível definir o coeficiente de difusão intrapartícula (k_d) mediante a aplicação da equação 3.6.

$$Q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} + C \quad (3.6)$$

Em que Q_t (mmol g^{-1}) é Quantidade de adsorvato adsorvido no sólido no tempo t (min), k_d ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) é o coeficiente de difusão intrapartícula e C (mmol g^{-1}) é a constante relacionada com a espessura da camada limite e resistência à difusão.

As constantes k_d e C podem ser derivadas a partir dos valores da inclinação e interseção da curva do gráfico de Q_t versus $t^{1/2}$. Os valores de C refletem o impacto da camada líquida que delimita a superfície do adsorvente; assim, quanto maiores os valores de C , mais pronunciado é o efeito desta camada na difusão do adsorvato (HARRACHE *et al.*, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Os gráficos provenientes de Q_t versus $t^{1/2}$ podem exibir diversos segmentos lineares, indicando que mais de uma etapa está limitando o processo de adsorção. A etapa inicial (I) envolve a adsorção na superfície externa, onde a adsorção é instantânea, seguida por (II) uma adsorção intrapartícula gradual, que pode constituir uma etapa limitante. Por fim, temos a etapa de equilíbrio final (III), na qual a difusão intrapartícula começa a diminuir devido à baixa concentração das espécies de adsorvato na solução (MCKAY *et al.*, 1999; MELO, 2015; NASCIMENTO *et al.*, 2020; WANG; GUO, 2022).

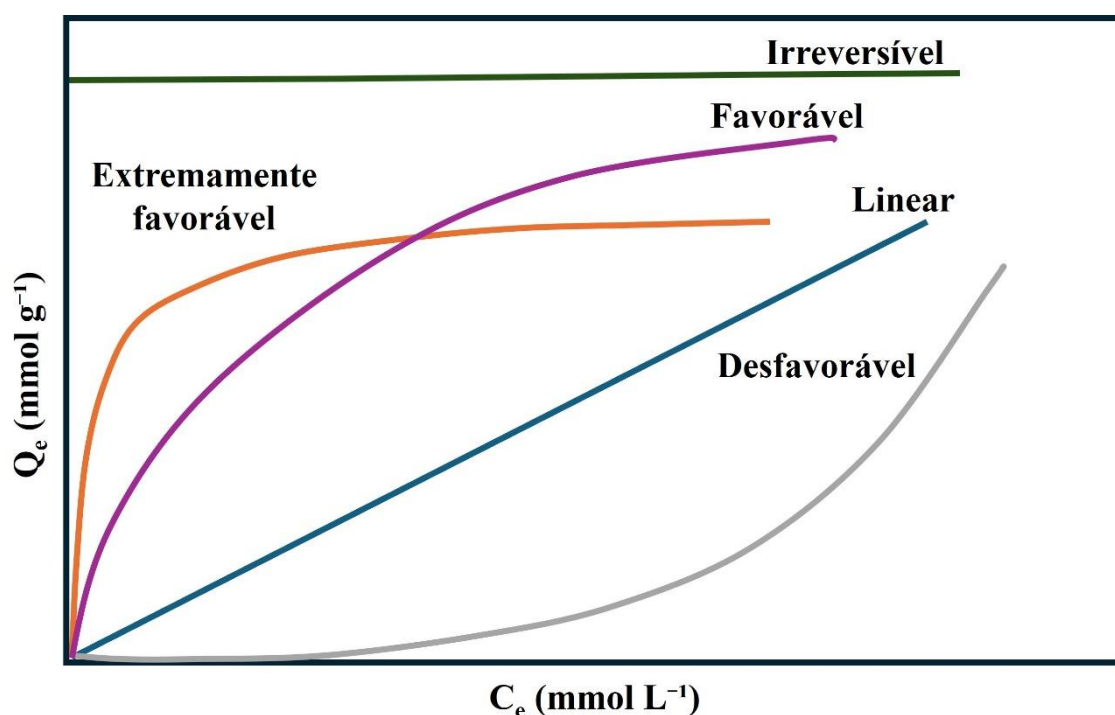
3.3.2 Isotermas

Em um sistema sólido-líquido, a isoterma de adsorção revela a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido por grama de adsorvente (Q_e) e a concentração do adsorvato restante na solução após o alcance do equilíbrio em uma temperatura específica (ANTUNES, 2011). Essas isotermas desempenham um papel crucial na pesquisa básica, possibilitando o desenho, otimização e resolução de desafios em processos de adsorção. No contexto do sistema de adsorção, vários fatores, tais como pH da solução, temperatura, força de adsorção, concentração inicial de adsorvato e a natureza do adsorvente, influenciam todo o processo desde o início da adsorção até o estabelecimento do equilíbrio (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Diversos modelos de isothermas, caracterizados por parâmetros variados, foram desenvolvidos e aplicados em uma ampla gama de processos de separação por adsorção na indústria, incluindo refinarias de petróleo e gás, processamento de alimentos e tratamento de águas residuais. A adaptação desses modelos isotérmicos oferece informações essenciais para avaliar o desempenho do adsorvente, abordando aspectos como o mecanismo de adsorção, capacidade máxima de adsorção e propriedades inerentes ao processo de adsorção (CHEN *et al.*, 2022).

Alguns estudos realizaram uma classificação dos diversos tipos de isothermas de adsorção com base na inclinação inicial das curvas (GILES *et al.*, 1960; GILES *et al.*, 1974; INGLEZAKIS *et al.*, 2018). Nesse sentido, eles subdividiram essas isothermas em quatro grupos principais, denominados de curvas do tipo S, L, H e C. A Figura 7 ilustra, de maneira simplificada, essa classificação dos tipos de isothermas.

Figura 7 - Formas possíveis de isothermas de adsorção



Fonte: Autora (2024)

Isothermas que exibem uma forma convexa são consideradas favoráveis, podendo ser do tipo L ou H. Em contrapartida, aquelas com uma forma côncava são consideradas desfavoráveis, apresentando uma inclinação inicial semelhante às curvas do tipo S. Por outro lado, isothermas lineares, com inclinações iniciais semelhantes às curvas do tipo C, são

observadas quando a variação de Q_e ocorre proporcionalmente à variação de C_e (SARAYDIN *et al.*, 2022).

A variável crucial derivada da elaboração das isotermas é a capacidade de adsorção, representada pela letra "Q", que reflete a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa do adsorvente. O cálculo da quantidade de íons metálicos adsorvidos fundamenta-se em um equilíbrio de massa no sistema de sorção, em que a quantidade de soluto adsorvida no sólido é equivalente à quantidade de soluto retirada da solução, conforme expresso na equação 3.7 (HARRACHE *et al.*, 2019; SHIKUKU; MISHRA, 2021).

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} V \quad (3.7)$$

Em que Q (mmol g⁻¹) é a capacidade de adsorção, C_o (mmol L⁻¹) é a concentração inicial do metal, C_e (mmol L⁻¹) é a concentração do metal no equilíbrio, V (L) é a volume da solução metálica e m (g) é a Massa do adsorvente.

Diversos modelos foram propostos para descrever o processo de adsorção, contudo, alguns destacam-se pela sua precisão ou pela sua maior aplicabilidade. Nesse contexto, os modelos mais amplamente utilizados, notáveis pela eficácia prática em diversas situações, são os modelos de Langmuir e Freundlich (CHEN *et al.*, 2022; VELOSO *et al.*, 2020; WANG; GUO, 2020a).

3.3.2.1 *Modelo de Langmuir*

A isoterma de Langmuir representa um modelo teórico no qual a adsorção ocorre em sítios definidos, idênticos e equivalentes, com uma espessura de camada adsorvida de uma molécula (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; LANGMUIR, 1916; VELOSO *et al.*, 2020). Langmuir (1916), introduziu esse conceito para descrever a adsorção de gás em sólidos, assumindo as seguintes condições: (I) adsorção em monocamada; (II) força de adsorção uniforme na superfície do adsorvente homogêneo; e (III) ausência de impedimento estérico ou interação lateral entre moléculas adsorvidas, mesmo em sítios adjacentes. Posteriormente, o modelo foi estendido a sistemas líquidos, substituindo simplesmente a pressão parcial do adsorvato pelo seu equivalente valor de concentração. Quando uma monocamada do material adsorvido é fixada sobre uma superfície adsorvente uniforme, a constante de equilíbrio regula

a distribuição dos compostos entre as duas fases. Dessa forma, as taxas de adsorção e dessorção se igualam no estado de equilíbrio (CHEN *et al.*, 2022; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006).

A equação 3.8 representa modelo de isoterma de adsorção de Langmuir:

$$Q_e = \frac{Q_{max}k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3.8)$$

Em que Q_e (mmol g⁻¹) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, Q_{max} (mmol g⁻¹) é a capacidade máxima de adsorção, k_L (L mmol⁻¹) é a constante de interação adsorvato adsorvente e C_e (mmol L⁻¹) é a concentração do adsorvato em equilíbrio.

3.3.2.2 *Modelo de Freundlich*

O modelo isotérmico de Freundlich destaca-se como uma fórmula empírica amplamente empregada, fundamentada em resultados experimentais, devido à sua capacidade expressiva na descrição da adsorção de poluentes orgânicos e metais pesados em diversos adsorventes. Herbert Freundlich propôs inicialmente esse modelo em 1906, apresentando-o como uma extensão do modelo de Henry (FREUNDLICH, 1906b). A premissa fundamental subjacente ao desenvolvimento da isoterma de adsorção de Freundlich é a heterogeneidade da superfície do adsorvente, composta por diversos tipos de locais de adsorção (RAJAHMUNDRY *et al.*, 2021; RASSAEI, 2023b). Segundo essa abordagem, a quantidade adsorvida é a soma da adsorção em todos esses locais, considerando uma diminuição exponencial da energia de adsorção ao final do processo de adsorção. Ao contrário do modelo isotérmico de Langmuir, o modelo de Freundlich não se limita à adsorção monocamada, sendo passível de aplicação em situações de adsorção multicamadas. Este modelo descreve a adsorção em monocamada quando a quimissorção é o mecanismo predominante e, por outro lado, aborda a adsorção multicamadas quando a fisissorção desempenha o papel principal (CHEN *et al.*, 2022; COONEY, 1998a).

A equação 3.9 representa modelo de isoterma de adsorção de Freundlich:

$$Q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.9)$$

Em que Q_e (mmol g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, k_F [$(\text{mmol g}^{-1}) (\text{L mmol}^{-1})^{1/n}$]: É a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, C_e é a concentração em equilíbrio (mmol L^{-1}) e $1/n$ é uma constante relacionada a heterogeneidade da superfície.

O modelo de Freundlich, por sua vez, não antecipa a saturação do adsorvente, possibilitando matematicamente uma cobertura infinita da superfície e sugerindo a ocorrência de adsorção multicamadas. Os valores de "n" e "1/n" são sensíveis à temperatura e indicam condições de adsorção, tais como intensidade ou heterogeneidade superficial. O processo de adsorção é considerado favorável quando "1/n" é maior que zero ($0 < 1/n < 1$), desfavorável se exceder um e irreversível quando igual a um ($1/n = 1$) (FELISTA *et al.*, 2020). A irreversibilidade da isoterma pode ser atribuída ao fato de que a pressão ou concentração precisa diminuir substancialmente para um valor baixo antes da dessorção das moléculas de adsorvato da superfície (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; AYAWEI *et al.*, 2017; HARRACHE *et al.*, 2019; SAMIYAMMAL *et al.*, 2022).

3.3.3 Termodinâmica

A termodinâmica da adsorção é uma ferramenta essencial para determinar a espontaneidade dos processos de adsorção, assim como para prever a natureza da interação entre adsorvente e do adsorvato em equilíbrio. Além disso, permite identificar condições ideais para a viabilidade do processo de adsorção e analisar a faixa de temperatura na qual ele se torna favorável ou desfavorável (DOKE; KHAN, 2013). Por meio de uma série de experimentos de equilíbrio adsorptivo realizados em diferentes temperaturas e várias concentrações iniciais de adsorvato, a termodinâmica pode efetivamente elucidar os mecanismos de adsorção. Quando o fenômeno de adsorção atinge o equilíbrio, é possível calcular os parâmetros termodinâmicos relevantes, incluindo a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), a variação da entalpia (ΔH°) e a variação da entropia (ΔS°). É fundamental considerar que a estimativa desses parâmetros é diretamente influenciada pela constante de equilíbrio entre duas fases (K_e adimensional) (MOSTAFA *et al.*, 2022; TRAN *et al.*, 2017). Na literatura, esses parâmetros podem ser calculados a partir de valores derivados das constantes de isotermas de adsorção, como as de Langmuir e Freundlich, ou do coeficiente de partição (LIU, 2009; NASCIMENTO *et al.*, 2020; SENOL-ARSLAN, 2022).

No entanto, ao utilizar a constante de Langmuir (K_L), surge um problema: o K_L é dimensional, com unidades como L mmol^{-1} ou L mg^{-1} , enquanto a constante de equilíbrio (K_e)

é adimensional. A aplicação direta de K_L , sem as devidas conversões, resulta em cálculos incorretos dos parâmetros termodinâmicos (TRAN *et al.*, 2017).

Para corrigir essa questão, foram recomendados vários métodos. Dependendo das unidades de K_L , é possível obter K_e de forma correta, como uma constante adimensional, conforme demonstrado na Tabela 3:

Tabela 3 -Fatores de correção das unidades de medidas da constante de Langmuir

Unidade de medida (K_L)	Fator de correção	Equação
$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$K^o = K \times 55,5$	(3.10)
L mmol^{-1}	$K^o = K \times 10^{-3} \times 55,5$	(3.11)
L g^{-1}	$K^o = K \times M^* \times 55,5$	(3.12)
L mg^{-1}	$K^o = K \times M^* \times 10^{-3} \times 55,5$	(3.13)

Fonte: (ZHOU; ZHOU, 2014).

Quando os estudos de adsorção são conduzidos em solução aquosa, e o parâmetro K_L apresenta unidades de L mmol^{-1} , o parâmetro adimensional K_e pode ser facilmente obtido multiplicando-se K_L por sua multiplicação por 55,5 e, em seguida, por 10^{-3} . Este método foi inicialmente proposto por Milonjić (MILONJIĆ, 2007) e posteriormente desenvolvido por Zhou e Zhou (ZHOU; ZHOU, 2014) e Tran et al. (TRAN *et al.*, 2016). Em outras abordagens, sugere-se a aplicação do peso molecular do adsorvente (M^*). Contudo, nesses casos, é necessário investigar o tipo de adsorvente utilizado, bem como sua carga (se fraca, neutra ou carregada), a fim de garantir que o cálculo de ΔG^o , assim como a estimativa de ΔH^o e ΔS^o , sejam precisos e isentos de erros (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

No equilíbrio, a equação 3.14 correlaciona a mudança na energia livre (ΔG) e a mudança na energia livre padrão (ΔG^o) com a constante de equilíbrio corrigida (K^o) a uma temperatura constante (T), conforme segue:

$$\Delta G = \Delta G^o - RT \ln K^o \quad (3.14)$$

No equilíbrio, a variação da energia livre (ΔG) é zero; daí a equação 3.14 reduz como:

$$\Delta G = -RT \ln K^o \quad (3.15)$$

Esta é a equação mais importante usada na termodinâmica de adsorção para prever a viabilidade do processo de adsorção. A mudança de energia livre padrão é a mudança de energia livre do processo de adsorção em concentrações unitárias de adsorvato e sítios ativos unitários de adsorvente (DOKE; KHAN, 2013; OLAWALE *et al.*, 2022).

Para prever dois parâmetros termodinâmicos mais importantes, a mudança de entalpia padrão (ΔH°) e a mudança de entropia padrão (ΔS°), a equação 3.15 reorganizado na forma de constante de equilíbrio corrigida (K°) como:

$$\ln K^\circ = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (3.16)$$

De acordo com a termodinâmica, a mudança de energia livre padrão dos parâmetros termodinâmicos (ΔG°) também está relacionada à mudança de entalpia padrão (ΔH°) e à mudança de entropia padrão (ΔS°) a temperatura constante pela equação 3.17.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.17)$$

Portanto, a equação de Van't Hoff assume a seguinte forma:

$$\ln K^\circ = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.18)$$

Os valores de variação de entalpia padrão (ΔH) e variação de entropia padrão (ΔS) para o processo de adsorção são determinados a partir da inclinação e interceptação para o gráfico de $\ln K^\circ$ versus $1/T$, respectivamente (DOKE; KHAN, 2013).

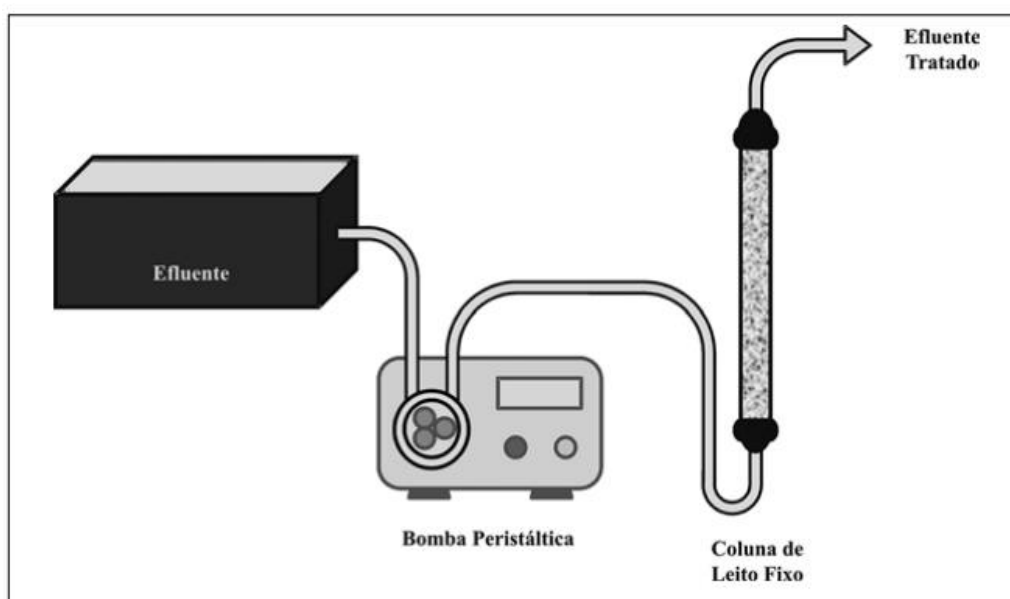
3.4 Adsorção em leito fixo

A adsorção em leito fixo ou leito contínuo é um método típico no qual a solução de adsorvato é continuamente passada através de uma coluna, com uma vazão específica, contatando-se continuamente com o adsorvente. Esse processo é amplamente empregado para a remoção de grandes quantidades de águas residuais com alta carga poluente. Existem dois tipos principais de adsorção em coluna: tratamento a jusante, onde a solução de adsorvato flui

na mesma direção da gravidade, e tratamento a montante, onde a solução flui na direção oposta (PATEL, 2022).

Para ilustrar, a Figura 8 apresenta um sistema de leito fixo convencional, composto de uma coluna na qual partículas do adsorvente, com características específicas, são colocadas em contato com a solução a ser tratada.

Figura 8 - Esquema de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo



Fonte: (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Vários parâmetros são avaliados para analisar o desempenho da coluna, incluindo vazão, concentração de adsorvato, altura do leito (ou concentração de adsorvente), parâmetros de ruptura, pH e tamanho de partícula. Essa técnica oferece diversas vantagens, como uma maior capacidade de adsorção e potencial para aplicação industrial. Contudo, existem desafios a serem considerados, como o esgotamento do adsorvente, a possibilidade de canalização na entrada e a necessidade de controle preciso do fluxo de alimentação das partículas adsorventes. Além disso, o processo demanda equipamentos em escala piloto e a otimização de vários fatores que impactam a operação em escala real antes da comercialização (AHMED; HAMEED, 2018; HU *et al.*, 2024).

O comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna de leito fixo são descritos em termos da concentração de efluente/afluente em função do tempo ou volume de líquido tratado, representando a curva de ruptura, também conhecida como "breakthrough". O tempo de avanço e a forma da curva de ruptura são características cruciais para determinar o

desempenho e a dinâmica de uma coluna de adsorção (PATEL, 2019). Em uma curva de ruptura ideal, presume-se que a remoção do adsorvato é completa nos estágios iniciais de operação. Geralmente, o ponto de ruptura, denominado C_b , é escolhido quando a concentração do adsorvato no efluente da coluna atinge 5% da concentração inicial (C_0). Da mesma forma, o ponto de exaustão, C_x , é selecionado em torno de 90% de C_0 . A quantidade total de massa efluente passando por unidade de secção transversal até o ponto de ruptura, assim como a forma da curva de ruptura entre os valores de V_b (correspondente a C_b) e V_x (correspondente a C_x), são elementos cruciais na concepção de um adsorvedor de leito fixo (GUPTA *et al.*, 1998).

3.4.1 Capacidade de adsorção

A capacidade máxima de adsorção em uma coluna de leito fixo é dada pela equação 3.19 (AIMAITI *et al.*, 2022; SAADI *et al.*, 2013):

$$Q = \frac{C_0 \times F_m}{m_a} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (3.19)$$

Em que Q (mmol g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção na coluna, C_0 (mmol L^{-1}) é a concentração inicial da solução, C (mmol L^{-1}) é a concentração de adsorvato em um determinado volume, m_a (g) é a massa adsorvente, F_m (L min^{-1}) é o fluxo volumétrico e t (min) é o tempo.

3.4.2 Modelo de Thomas

O Modelo de Thomas é amplamente reconhecido como um dos modelos inovadores mais utilizados para estimar a velocidade de adsorção e a capacidade de saturação em condições operacionais específicas. Sua derivação é fundamentada em certas suposições cruciais: (I) o fluxo no leito ocorre sem dispersão axial significativa; (II) a taxa de adsorção é predominantemente influenciada por processos químicos, não por difusão; e (III) o processo de adsorção segue a cinética de adsorção de Langmuir. Este modelo é particularmente adequado para avaliar processos de adsorção com resistências de difusão externa e interna minimizadas. Sua robusta fundamentação teórica o torna uma ferramenta valiosa para análises precisas de

sistemas de adsorção. A expressão não linear do modelo de Thomas é apresentada pela equação a seguir (3.20) (CAVAS *et al.*, 2011; HU *et al.*, 2024; THOMAS, 1944):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left[\frac{K_t(q_0 m_s - C_0 V_e)}{F_m}\right]}} \quad (3.20)$$

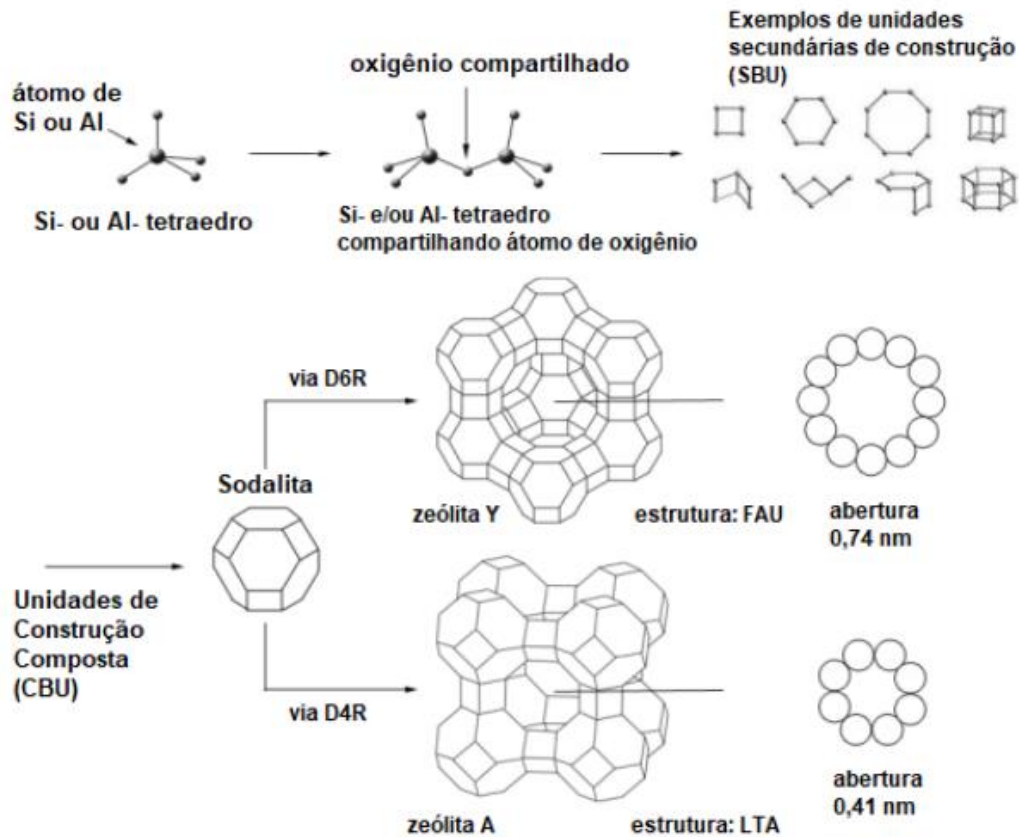
Em que C é a concentração do metal em um dado volume (mmol L^{-1}), C_0 é a concentração inicial da solução, K_t é a constante de Thomas ($\text{L min}^{-1} \text{mmol}^{-1}$), q_0 capacidade máxima de adsorção (mmol g^{-1}), m_s massa do adsorvente (g), V_e volume do efluente à coluna (L) e F_m fluxo volumétrico (L min^{-1}).

3.5 Zeólitas

Em 1756, o mineralogista sueco Axel Cronsted fez uma descoberta significativa ao identificar uma nova classe de minerais que demonstravam um fenômeno de "fervura" quando submetidos ao aquecimento. Esses minerais foram nomeados como zeólitas, derivado do grego, onde "zeo" significa "fervura" e "lithos" significa "pedra" - uma referência direta ao comportamento observado (DE AGUIAR PEDOTT *et al.*, 2022; DEHMANI *et al.*, 2023; LOIOLA, 2006).

Em termos gerais, as zeólitas são caracterizadas como aluminossilicatos microporosos com uma estrutura cristalina distinta, composta por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 conectados por átomos de oxigênio. Esses tetraedros são comumente representados como TO_4 , em que 'T' denota íons de silício (Si^{4+}) ou alumínio (Al^{3+}), enquanto 'O₄' representa os átomos de oxigênio compartilhados entre os dois íons 'T' (MADHU *et al.*, 2022). As unidades de construção primária (PBU) são essenciais, sendo os blocos fundamentais que constituem a estrutura das zeólitas. Além disso, as zeólitas possuem unidades de construção secundária (SBU), que são os blocos de construção repetidos formados a partir das PBUs. Essas SBUs se organizam para criar uma variedade de estruturas zeolíticas distintas e bem definidas, como ilustrado na Figura 9 (DEHMANI *et al.*, 2023).

Figura 9 - Utilização das unidades de construção primária e secundária para a construção das estruturas zeolíticas



Fonte: (SANTOS, 2020)

Os cristais de zeólitas geralmente apresentam poros com dimensões moleculares, constituindo um sistema de canais e cavidades que variam de 0,3 a 1,5 nm. Esses poros podem ser ocupados por moléculas de água, sais ou outros adsorvatos. A acessibilidade dos poros intracristalinos é determinada pela abertura criada pelo arranjo dos tetraedros ligados entre si. As dimensões dos poros de uma zeólita são uma de suas propriedades mais significativas, influenciando diretamente o processo de peneiramento molecular. Isso faz com que as zeólitas concedam acesso a moléculas de diferentes formas e tamanhos, ao mesmo tempo em que excluem outras (LI, H. *et al.*, 2023).

Com base no número de átomos T (8, 10 ou 12 átomos) presentes nas aberturas dos microporos mais amplos, as zeólitas podem ser classificadas em três categorias (ABDELRASOUL *et al.*, 2017; SOUSA, 2011):

- Zeólitas de microporos pequenos: apresentam abertura com 8 átomos (T) e diâmetros livres de 0,30 a 0,45 nm;

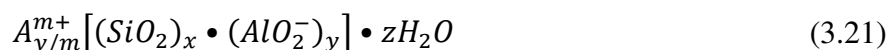
- Zeólitas de microporos intermediários: possuem abertura com 10 átomos (T) e diâmetro livre de 0,45 a 0,60 nm;
- Zeólitas de microporos grandes: têm abertura com 12 átomos (T) e diâmetros livres de 0,60 a 0,80 nm.

A estrutura porosa das zeólitas resulta em materiais com uma área superficial significativa. A maior parte dessa área é determinada pelos microporos internos, enquanto a superfície externa das partículas contribui apenas com uma fração pequena. A grande área superficial, alta porosidade, alta atividade superficial e forte capacidade de troca iônica, essas propriedades conferem a esses materiais uma ampla gama de aplicações, incluindo processos adsorção e catalise (DE AQUINO *et al.*, 2020; FARGHALI *et al.*, 2021; LV *et al.*, 2022; YUE *et al.*, 2022).

3.5.1 Zeólita A

Zeólita Linde Tipo A (Zeólita LTA ou Zeólita A) foi a primeira zeólita sintética a ser comercializada, conforme descrito por Milton e colaboradores em 1956 (COLLINS; ROZHKOVSKAYA; OUTRAM; MILLAR, 2020). Devido à posição dos cátions na estrutura da zeólita, o diâmetro efetivo dos poros pode variar de acordo com o tipo de cátion de compensação. No caso de um cátion potássio (K^+), o diâmetro efetivo do poro é de aproximadamente 3\AA e a zeólita é conhecida como 3A. Se o cátion for sódio (Na^+), a abertura será de 4\AA e o material será denominado zeólita 4A. Finalmente, se a zeólita for compensada por cálcio (Ca^{2+}), o diâmetro será de 5\AA , gerando zeólitas 5A. Cada um desses materiais tem uma aplicação industrial específica, com usos comuns incluindo trocadores iônicos (amaciantes de água) e adsorventes (MELO *et al.*, 2012).

A fórmula química geral das zeólitas pode ser convenientemente representada por (LIN *et al.*, 2022; LIN; CHEN, 2021).



Em que A indica a espécie catiônica, m é a quantidade de cargas, x é a quantidade de SiO_2 , y é a magnitude de $[AlO_4]^-$, $x \geq y$ e z é o número de moléculas de H_2O .

A zeólita A possui uma estrutura cúbica altamente hidrofílica, caracterizada por proporções equilibradas de silício e alumínio ($Si/Al = 1$). Essa composição sugere que o

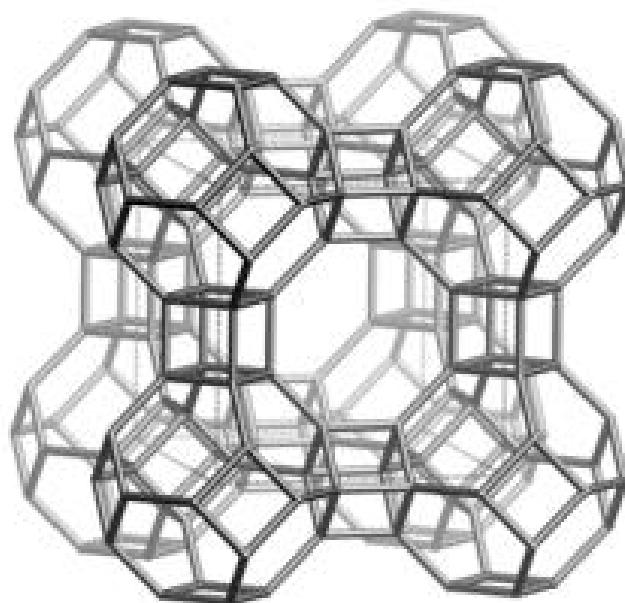
material possui uma capacidade de troca catiônica significativa em comparação com outras variedades de zeólitas (FARGHALI *et al.*, 2021). A zeólita NaA (LTA) é um tipo de zeólita A bastante estudada por muitos pesquisadores nos últimos anos devido sua estrutura cristalina bem definida e as suas propriedades para aplicação na adsorção. Além disso, a produção de baixo custo da síntese de zeólitas LTA chamou a atenção por sua viabilidade para produção em larga escala (CZUMA *et al.*, 2020; MADHU *et al.*, 2022).

A fórmula geral para zeólito LTA na forma trocada com sódio é representada pela equação a seguir:



Na proporção de silício para alumínio (Si/Al) igual a 1, e com os íons de sódio atuando como trocáveis cátions extra-estrutura, a estrutura do zeólito LTA revela-se composta por duas variedades de cavidades (ou gaiolas): a gaiola β , conhecida como gaiola de sodalita, e a gaiola α (MAUER *et al.*, 2022). A configuração é caracterizada pela interconexão de oito gaiolas de sodalita, unidas por anéis duplos de quatro membros, formando uma ampla supergaiola α no centro de anéis de oito membros (conforme ilustrado na Figura 10). A prevalência da relação Si/Al em torno de 1 na zeólita LTA sugere um alto potencial de troca catiônica. Além disso, suas propriedades comerciais incluem estabilidade térmica, elevada seletividade, não toxicidade e resistência mecânica robusta (AZIZI *et al.*, 2021; COLLINS; ROZHKOVSAYA; OUTRAM; MILLAR, 2020; EL BOJADDAYNI *et al.*, 2023).

Figura 10 - Estrutura da zeólita LTA



Fonte: (International Zeolite Association (IZA))

O surgimento da zeólita LTA representou um avanço significativo na química das zeólitas, catalisando a síntese e aplicação de uma gama diversificada de materiais com propriedades distintas e aplicações específicas (EL BOJADDAYNI *et al.*, 2023).

3.5.2 Zeólita hierarquicamente estruturada

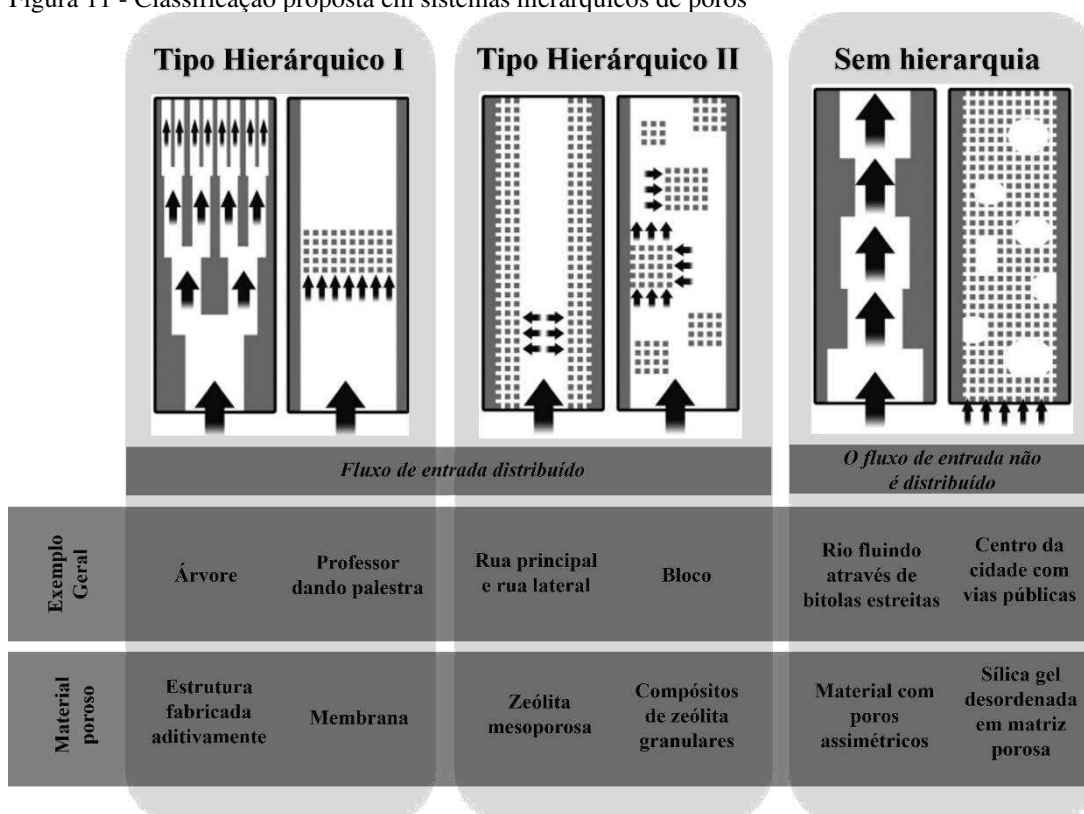
Segundo a definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os materiais porosos podem ser divididos em três categorias conforme o tamanho dos poros: microporos (<2 nm), mesoporos (2–50 nm) e macroporos (> 50nm). As zeólitas microcristalinas, especialmente as de aluminossilicato, apresentam canais microporosos uniformemente ordenados, locais ácidos abundantes, grande área superficial específica, cátions trocáveis e alta estabilidade hidrotérmica, sendo amplamente utilizadas em diversas aplicações, como adsorção, separação, química fina e catálise industrial (PAGIS *et al.*, 2022; QU, H. *et al.*, 2020a; THOMMES *et al.*, 2015).

Contudo, embora ofereçam muitas vantagens, os poros de dimensões reduzidas das zeólitas dificultam a difusão molecular e o transporte de massa dentro dos cristais, o que restringe o acesso de moléculas grandes aos sítios ativos intracristalinos. Por conseguinte, processos de adsorção e reações catalíticas baseadas em zeólitas frequentemente enfrentam limitações devido à difusão lenta, mostrando-se ineficazes em catalisar reações que envolvam

moléculas grandes (FELICZAK-GUZIK, 2018; LIU *et al.*, 2017; ZHANG; OSTRAT, 2016). No entanto, esses problemas foram superados pela introdução de estruturas hierárquicas nas zeólitas. Essa inovação não apenas facilita a difusão de moléculas, melhorando sua eficiência de uso, mas também contribui significativamente para a melhoria do processo de transferência de massa (LIU *et al.*, 2019).

As zeólitas hierárquicas possuem uma rede de poros de diferentes tamanhos (micro, meso e macroporos) combinados entre si, resultando em uma estrutura porosa combinada que contribui para a melhoria da atividade catalítica. Essa combinação de poros aumenta a acessibilidade molecular ao sítio ativo, superando as limitações de difusão. Schwieger *et al.* (2016), classificaram os sistemas hierárquicos de poros em dois tipos: hierárquico I e hierárquico II, conforme ilustrado na Figura 11 (SCHWIEGER *et al.*, 2016). A designação de "hierárquico" só é aplicada se a interação entre os poros distribuídos permitir um melhoramento na função de transporte (MARDIANA *et al.*, 2022).

Figura 11 - Classificação proposta em sistemas hierárquicos de poros



Fonte: Adaptado de (SCHWIEGER *et al.*, 2016)

Embora os materiais hierárquicos ofereçam inúmeras vantagens, as zeólitas com porosidade secundária continuam a ser um desafio para os cientistas. Novos métodos de síntese,

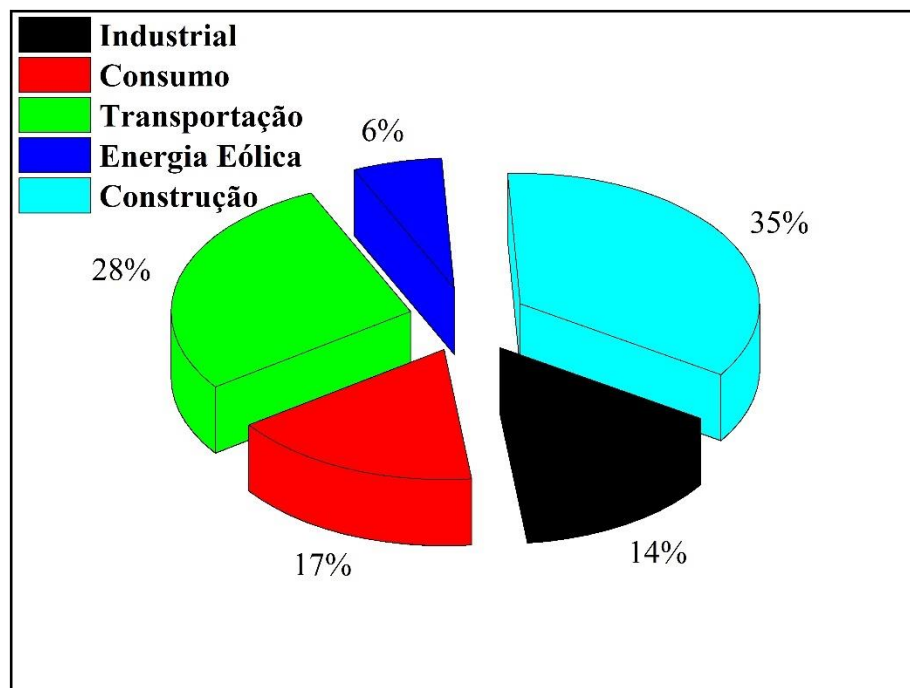
mais eficazes para materiais microporosos e mesoporosos/macroporosos, estão em desenvolvimento. É crucial que esses materiais mantenham as propriedades zeolíticas, sem comprometer a estrutura microporosa (FELICZAK-GUZIŁ, 2018; KOOHSARYAN; ANBIA, 2016). Para alcançar esse objetivo, os métodos de síntese são geralmente divididos em duas categorias principais: métodos modelados e métodos não-modelados. Nos métodos modelados, os agentes porosos são introduzidos de forma controlada durante o processo de síntese, enquanto nos métodos não-modelados, as zeólitas microporosas preexistentes são submetidas a processos de erosão ou reestruturação (LI, X. *et al.*, 2021).

O presente estudo focará em dois métodos não-modelados. O primeiro implica na produção de zeólita hierárquica através de uma síntese *in-situ* utilizando fibra de vidro Al_2O_3 - SiO_2 . O segundo método envolve a produção de um compósito hierárquico, combinando beads de alginato de cálcio com zeólita.

3.5.3 Fibra de vidro

A fibra de vidro é um material extremamente versátil, com aplicações tanto na indústria quanto no ambiente doméstico. Seu mercado global ultrapassa os US\$ 7 bilhões, refletindo sua importância e demanda (SCHUTTE, 1994; SINGH *et al.*, 2017). A Figura 12 ilustra a distribuição percentual das diversas aplicações dos compósitos de fibra de vidro, conforme dados de Singh et al. (2017) (SINGH *et al.*, 2017).

Figura 12 - Porcentagem de mercado de fibra de vidro em diferentes aplicações



Fonte: Autora (2024)

As fibras de vidro desempenham um papel crucial com sua inclusão em matrizes para a produção de compósitos reforçados. A estabilidade mecânica e química da interface matriz-reforço tem sido objeto de estudo por muitos anos. Essa estabilidade interfacial dos compósitos de fibra de vidro é diretamente influenciada pelo tipo de fibra de vidro, pelo reforço e pelo agente de ligação utilizados. Embora as fibras de vidro estejam disponíveis em diferentes composições, cada uma com propriedades e aplicações distintas, todas compartilham uma característica comum: são amorfas, formadas por redes tridimensionais de sílica, com oxigênio e outros átomos dispostos de forma aleatória (SAFWAT *et al.*, 2021; SINGH *et al.*, 2017).

Okada *et al.* (1998), descrevem em seu estudo diversas abordagens para aumentar a área superficial da fibra de vidro. Isso inclui o revestimento da superfície com materiais de alta área superficial, como γ -Al₂O₃ e zeólitas, a introdução de porosidade nas fibras e o preenchimento dos espaços entre as fibras com pequenas partículas de alta área superficial. Entre essas abordagens, o método de revestimento superficial se destaca como o mais versátil, podendo ser combinado com as outras duas técnicas. Dentro da ampla gama de fibras de vidro disponíveis, as fibras de vidro Al₂O₃-SiO₂ se destacam. Com uma composição química em torno de 50% de Al₂O₃ e 50% de SiO₂, em massa, essas fibras são amplamente utilizadas como fibras refratárias devido à sua excelente durabilidade química. Descobriu-se que essa composição específica de fibras é especialmente adequada para o revestimento *in-situ* com zeólitas,

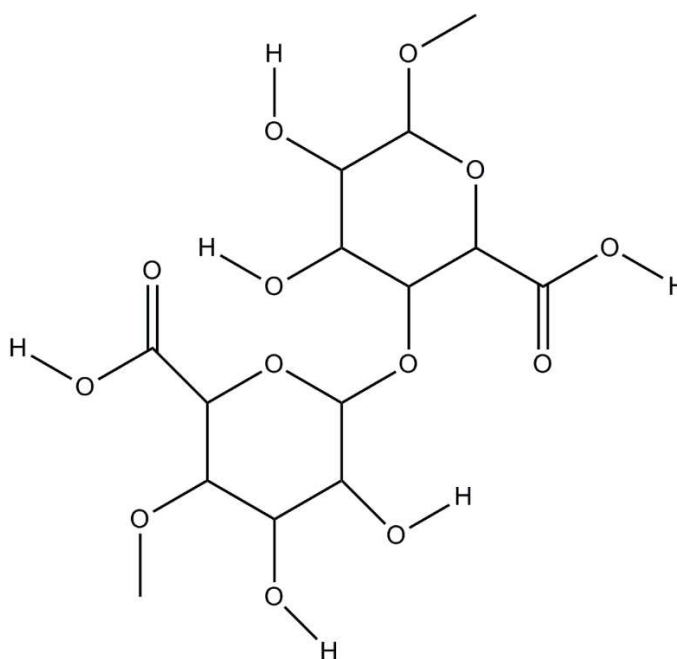
especialmente do tipo LTA, que apresentam propriedades hidrofílicas e alta capacidade de adsorção de vapor de água (OKADA *et al.*, 1998).

Para realizar esse revestimento, as fibras de vidro $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ são submetidas a uma reação direta com NaOH em uma solução aquosa sob condições hidrotérmicas suaves. No estágio inicial, as fibras de vidro se dissolvem parcialmente na solução, enquanto a zeólita LTA precipita sobre as fibras devido ao aumento da concentração de Si e Al nas proximidades das fibras. Esse processo resulta na formação de zeólita apenas na superfície das fibras, cobrindo-as completamente. A forte ligação entre os cristais de zeólita e as fibras é considerada uma das vantagens do processo de solução suave *in-situ* (OKADA *et al.*, 2000).

3.5.4 Beads de Alginato

O alginato de sódio (AS) é um biopolímero natural com notáveis propriedades de solubilidade em água, sendo não tóxico e apresentando uma excelente capacidade de formação. O AS é composto por ácido algínico, que contém tanto o β -D-manurônico quanto o ácido α -L-gulurônico, ambos ricos em grupos carboxila, conferindo-lhe um comportamento poliânionico em soluções aquosas. A fórmula estrutural do alginato de sódio é ilustrada na Figura 13 (LIU *et al.*, 2021).

Figura 13 - Fórmula estrutural do ácido algínico



Fonte: (KRAGOVIĆ *et al.*, 2018)

Dada a sua alta capacidade de adsorção de cátions e suas extensas reservas, o alginato de sódio (AS) é frequentemente utilizado como um adsorvente comum para a remoção de corantes catiônicos e íons metálicos de águas residuais (PAPAGEORGIU *et al.*, 2008). No entanto, suas limitações, tais como solubilidade em água, baixa estabilidade térmica e resistência mecânica reduzida, restringem sua aplicação em diversas áreas. Para superar essas deficiências, o alginato é frequentemente empregado no encapsulamento de diversos materiais como os biomateriais ou minerais, como montmorilonita, caulim, zeólita sintética e carvão ativado. Esse processo visa melhorar a aplicabilidade e/ou capacidade de adsorção desses materiais para diferentes tipos de poluentes (CHOI *et al.*, 2009; KRAGOVIĆ *et al.*, 2018).

A síntese desses compósitos geralmente se inicia com a mistura do material desejado com uma solução de alginato de sódio (AS), seguida pela geleificação do alginato de cálcio (AC). A gelificação ionotrópica ou reticulação iônica, ocorre quando o alginato de sódio entra em contato com uma solução contendo cátions divalentes, como o cálcio. Durante essa etapa, a dispersão do alginato de sódio e do material a ser encapsulado é gotejada na solução catiônica, resultando na rápida formação de esferas de gel. Essas esferas contêm o material uniformemente disperso em toda a matriz de alginato de cálcio reticulado (PATEL *et al.*, 2017; SMRDEL *et al.*, 2008).

Essencialmente, os grânulos de alginato servem como uma matriz estável para outros tipos de adsorventes, especialmente aqueles com partículas muito finas, tornando-os mais fáceis de serem separados da solução aquosa. Isso é particularmente útil para materiais como as zeólitas, cuja separação seria desafiadora devido ao tamanho extremamente pequeno das partículas (WANG, B. *et al.*, 2019).

4 CAPÍTULO IV - SÍNTESE ECONÔMICA *IN-SITU* DA ZEÓLITA A EM FIBRAS DE VIDRO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ PARA ADSORÇÃO EM LEITO FIXO DE Cu^{2+} , Cd^{2+} E Pb^{2+}

A formação *in-situ* de cristais de zeólita em fibra de vidro $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ foi investigada utilizando duas fibras comerciais (FB1 e FB2). As fibras foram submetidas a tratamento hidrotérmico em diferentes temperaturas, resultando na cristalização de zeólita em suas superfícies. Os materiais obtidos foram caracterizados por fluorescência de raios-X, difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Ensaios em batelada e em leito fixo foram realizados para avaliar o desempenho dos materiais na adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em soluções aquosas a 28 ± 2 °C. Na síntese utilizando a amostra FB1, a zeólita A foi formada como única fase cristalina, exceto em temperaturas mais elevadas (100°C), onde a sodalita também foi identificada. Utilizando a amostra FB2, apenas o material sintetizado a 85°C apresentou zeólita A sem fases secundárias; os demais materiais mostraram uma mistura de fases. Os materiais (FB1 e FB2) sintetizados a 95°C demonstraram melhor desempenho nos experimentos de adsorção em batelada. Para FB1 sintetizado a 95°C, a capacidade de adsorção (Q_e) foi de 0,049 mmol g⁻¹ para os três íons metálicos, enquanto para FB2 sintetizado a 95°C foi de 0,043, 0,047 e 0,049 mmol g⁻¹ para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. Essas amostras foram selecionadas para estudo de adsorção em leito fixo, onde a ordem de adsorção observada foi: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. O modelo Linear Driving Force (LDF) mostrou-se adequado para descrever os dados experimentais de adsorção, confirmando o alto potencial dos materiais (FB1 e FB2) sintetizados a 95°C para a adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em soluções aquosas.

Palavras-chave: Fibras de vidro $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Zeólita, Adsorção e Metais tóxicos.

4.1 Introdução

A contaminação da água por metais tóxicos representa uma séria preocupação mundial, uma vez que estes compostos são perigosos para a vida humana e prejudiciais para o ecossistema (MELO *et al.*, 2016; PARAMITHA *et al.*, 2019). Várias técnicas, incluindo troca iônica, precipitação química, separação por membrana e adsorção, foram aplicadas para a remoção de metais pesados de águas residuais (HONG *et al.*, 2019a). Porém, a maioria desses métodos apresenta algumas desvantagens e limitações, como baixa eficiência, alto custo e produção de lodo. A adsorção é um método mais versátil e amplamente utilizado para tratamento de águas residuais na indústria devido à sua simplicidade, facilidade de operação, manuseio e eficácia quando são utilizados materiais com alta capacidade de adsorção, principalmente em adsorção em leito fixo (AL DWAIRI *et al.*, 2015; CHAABANE *et al.*, 2020; XIANG *et al.*, 2017). Neste contexto, vários adsorventes estão atualmente disponíveis como, por exemplo, resinas de troca iônica (KOŁODYŃSKA *et al.*, 2017), carvão ativado (NEJADSHAFIEE *et al.*, 2019), minerais argilosos (OTUNOLA *et al.*, 2020) e zeólitos (GONCALVES *et al.*, 2021; KHANMOHAMMADI *et al.*, 2019; MENG *et al.*, 2017).

As Zeólitas são materiais microporosos cristalinos com um intrincado sistema de poros composto por canais e cavidades. Certas propriedades, como alta capacidade de troca iônica, presença de sítios ativos, estabilidade térmica e alta área superficial tornam as zeólitas adequadas para uma ampla gama de aplicações, incluindo catálise, detecção, troca iônica, processos de separação e adsorção (CHEN, L.-H.; SUN, M.-H.; *et al.*, 2020; CUNDY; COX, 2003; GAO *et al.*, 2020; WECKHUYSEN; YU, 2015; YANG *et al.*, 2019). Devido à sua natureza policristalina, as zeólitas são produzidas na forma de pós finos, com tamanhos de partículas que variam de dezenas de nanômetros a alguns micrômetros. Quando empregado em aplicações de adsorção em leito fixo, esse recurso leva ao fenômeno de empacotamento, que impacta dramaticamente o desempenho da zeólita. Portanto, as zeólitas são geralmente moldados na forma de grânulos, pellets ou comprimidos. Este formato, no entanto, limita o acesso dos analitos aos sítios ativos da zeólita onde ocorre a adsorção, diminuindo assim o seu desempenho (WEI *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2019). Além disso, para preservar esta forma comprimida, também são necessários ligantes, diminuindo a eficácia dos zeólitos ao limitar a transferência de massa (VASILIEV *et al.*, 2010).

Uma abordagem promissora para superar essas restrições de transferência de massa é a integração de microporos de zeólitas com poros maiores, em um sistema hierárquico. A

hierarquização é uma propriedade bem conhecida da natureza e existem vários exemplos de organismos que dependem de uma rede de cavidades interligadas (CHEN, L.-H.; LI, Y.; *et al.*, 2020). A existência de poros multiníveis interligados na zeólita hierárquico confere-lhes diversas vantagens, particularmente relacionadas com aspectos da taxa de transferência de massa, facilitando o acesso de adsorvatos aos locais de adsorção zeolítica em leito fixo (LOPEZ-OROZCO *et al.*, 2011; SCHWIEGER *et al.*, 2016).

Entre os vários métodos disponíveis, a zeólita hierarquicamente estruturada pode ser produzida pelo processo de revestimento *in-situ*, quer num suporte reativo ou num suporte inerte (LARLUS *et al.*, 2002; YANG *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2019). O revestimento *in-situ* em suportes reativos consiste no consumo parcial do material de suporte (geralmente parte dos componentes SiO₂ ou Al₂O₃) e sua incorporação na estrutura da zeólita, o que leva a um forte intercrescimento da camada de zeólita sobre o suporte restante (substrato). Por outro lado, o revestimento *in situ* sobre substratos inertes baseia-se na cristalização da zeólita diretamente na superfície externa do substrato, sem alterá-la (WARDANI; WIDIASTUTI, 2016). Ambos os tipos de suportes têm sido amplamente utilizados na preparação *in situ* de compósitos estruturados de zeólitas, com os benefícios combinados da conexão inerente entre cristais ou camadas de cristais ao substrato e a relação custo-benefício do método. Portanto, acredita-se que as fibras de vidro Al₂O₃-SiO₂ (suporte reativo) podem ser vantajosas para o revestimento superficial *in situ* por cristais zeolíticos, particularmente a zeólita A (tipo LTA), que possui excelentes propriedades adsorptivas (LARLUS *et al.*, 2002; OKADA *et al.*, 2000; YAMAZAKI; TSUTSUMI, 1995).

Neste trabalho avaliamos o revestimento superficial *in-situ* de fibras de vidro Al₂O₃-SiO₂ de baixo custo com zeólita A, gerando uma estrutura porosa intercrystalina hierárquica, e demonstramos seu alto desempenho para adsorção de Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ em sistema de batelada e leito fixo.

4.2 Experimental

4.2.1 Revestimento *in-situ* da fibra de vidro Al₂O₃-SiO₂ com zeólita A

A síntese *in-situ* de fibras de vidro revestidas com zeólita A foi conduzida com base no procedimento proposto por Okada *et al.* (1998), foram realizados utilizando duas fibras de vidro comerciais de Al₂O₃-SiO₂ como material de partida (OKADA *et al.*, 1998). As amostras

de fibras, utilizados em isolamento térmico e acústico, foram fornecidas pela Rockfon (EUA) e Biolã (Brasil), respectivamente, compactadas em folhas com dimensões aproximadas de 1200 mm × 600 mm × 2,5 mm.

Inicialmente, as fibras foram tratadas com solução de ácido clorídrico e ácido nítrico (3:1) por 8 h e, para remoção de impurezas metálicas e por calcinação a 500 °C por 2 h, para remoção de compostos orgânicos. As amostras tratadas foram denominadas FB1 (Rockfon) e FB2 (Biolã). Ambos os materiais foram então imersos em NaOH 3,0 mol L⁻¹ (1:10 em peso), em uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon e aquecidos por 4 h em diferentes temperaturas (85, 90, 93, 95 e 100 °C) previamente determinadas experimentalmente. Os materiais resultantes foram nomeados de acordo com a temperatura aplicada e a fibra utilizada: FB1-85, FB1-90, FB1-93, FB1-95, FB1-100 (Fibra FB1) e FB2-85, FB2-90, FB2-93, FB2-95, FB2-100 (Fibra FB2).

4.2.2 Caracterização

Os materiais produzidos neste trabalho foram submetidos a uma caracterização abrangente considerando diferentes técnicas, incluindo fluorescência de raio X (FRX), difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional no infravermelho (IV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.2.2.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

As fibras de vidro tiveram sua composição química determinada por fluorescência de raios X em equipamento ZSXMini II da RIGAKU, operando em 40 kV e 0,2 mA, com quantificação na faixa dos elementos flúor e urânio.

4.2.2.2 Difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de raios X de pó Panalytical (X-Pert) em geometria Bragg-Brentano, utilizando Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Os padrões foram coletados no modo contínuo com velocidade de varredura 2θ de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$, com o tubo operando a 40 kV e 45 mA.

4.2.2.3 *Infravermelho (IV)*

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos usando um espectrômetro Perkin-elmer FT-IR SPECTRUM na região 4000-400 cm^{-1} , com resolução nominal de 2 cm^{-1} . Para estes experimentos, as amostras foram preparadas em partilhas de KBr (3% em peso).

4.2.2.4 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As micrografias de MEV foram obtidas utilizando um microscópio Quanta FEG 450-FEI, com feixes de elétrons acelerados de 5 a 20 kV, elétrons secundários e detectores de energia dispersiva de raios X. As amostras foram dispersas sobre fitas dupla-face de carbono, em suporte de alumínio e sobre elas foi depositada uma fina camada de ouro (ca. 20 nm) utilizando um equipamento Quorum Q150T ES.

4.2.3 *Teste preliminar de adsorção em batelada*

Foram transferidos 50 mg das fibras tratadas, FB1 e FB2, e das fibras revestidas com zeólita para Erlenmeyers de 125 mL, juntamente com 25 mL de uma solução multicomponente 0,1 mmol L^{-1} de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . As soluções metálicas de trabalho foram preparadas a partir da dissolução dos sais $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente, em tampão de acetato de sódio e ácido acético, com o pH ajustado para 5,0. Os frascos Erlenmeyer foram agitados mecanicamente a 200 rotações por minuto (rpm) durante 24 horas, mantidos a temperatura ambiente (28 ± 2 °C). Posteriormente, as soluções foram submetidas à filtração e as concentrações de íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} no sobrenadante foram determinadas por meio da espectrometria de absorção atômica com chama (EAA), utilizando o método de padrão externo. Esse procedimento foi conduzido com um equipamento VARIAN modelo 24ZOF5, empregando uma chama de acetileno/ar e lâmpadas de cátodo oco (HCL) multicomponentes apropriadas. Comprimentos de onda de 324,8, 217,0 e 228,80 nm foram utilizados para determinação de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. Todos os experimentos foram conduzidos em duplicata. As capacidades de adsorção do teste de eficiência do material foram calculadas usando a equação 4.1:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m_a} \times V \quad (4.1)$$

Em que Q_e (mmol g^{-1}) é a capacidade de adsorção, C_0 é a concentração inicial do metal, C_e (mmol L^{-1}) é a concentração do metal no equilíbrio, V (L) é o volume da solução metálica e m_a (g) é a massa do adsorvente.

4.2.3.1 *Isotermas de adsorção*

As isotermas de adsorção foram realizadas utilizando 25,0 mL de soluções multicomponentes de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} (0,01-0,2 mmol L^{-1}) em pH 5,0 e 50 mg de adsorvente. Os sistemas foram submetidos à agitação a 200 rpm por 24h até o equilíbrio, em temperatura ambiente (28 ± 2 °C). Os dados de capacidade máxima de adsorção foram obtidos utilizando o modelo de isoterma não linearizada de Langmuir, conforme mostrado na equação 4.2 (LANGMUIR, 1912):

$$Q_e = \frac{Q_{max} k_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.2)$$

Em que Q_e (mmol g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, k_L (L mmol^{-1}) é a constante de interação do adsorvente e do adsorvente, Q_{max} (mmol g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção, e C_e (mmol L^{-1}) é a concentração de adsorvato no equilíbrio.

4.2.4 *Estudo de adsorção em leito fixo*

O estudo em leito fixo foi realizado empregando duas fibras revestidas com zeólita selecionadas após testes de adsorção em batelada. O sistema utilizado foi composto por um recipiente contendo a solução condicionadora (tampão acetato de sódio/ácido acético, pH 5,0) ou a solução de íons metálicos (mono ou multicomponente), bomba peristáltica (GILSON, modelo MiniPuls 3) equipada com tubos Tygon® e minicoluna de polipropileno para controle de vazão (60 mm alto \times 10 mm de diâmetro interno), embalado com 500 mg de materiais adsorventes (altura do leito de cerca de 20 mm). Primeiramente, a minicoluna foi condicionada via eluição de solução tampão de ácido acético e acetato de sódio (pH = 5,0) à temperatura de

28 ± 2 °C. Em seguida, a solução $0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, Cd^{2+} e Pb^{2+} percolou um fluxo descendente (F) de 2 mL min^{-1} . A curva de ruptura foi obtida através do monitoramento dos íons metálicos, sendo coletadas alíquotas de 5, 10, 15 e 50 mL.

O ponto de ruptura (C_b) foi escolhido como o ponto em que a concentração de adsorvato no efluente foi de 5% da concentração inicial de íons metálicos (C_0). Da mesma forma, o ponto de saturação foi escolhido como uma concentração próxima a 90% de C_0 (COONEY, 1998b; RAULINO *et al.*, 2014; SOUSA *et al.*, 2010):

A capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos na coluna foi determinada pela equação 4.3 (COONEY, 1998b; RUTHVEN, 1984):

$$Q = \frac{C_0 \times F_m}{m_a} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (4.3)$$

Em que Q (mmol g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção na coluna, C_0 (mmol L^{-1}) é a concentração inicial da solução, C (mmol L^{-1}) é a concentração de adsorvato em um determinado volume, m_a (g) é a massa adsorvente, F_m (L min^{-1}) é o fluxo volumétrico e t (min) é o tempo.

4.2.4.1 Modelagem e estimativa de parâmetros de transferência de massa

O modelo Linear Driving Force (LDF) foi utilizado para prever os processos de adsorção e estimar o parâmetro de transferência de massa. As condições iniciais e de contorno utilizadas neste estudo são normalmente aplicadas a processos de adsorção em leito fixo (DANTAS *et al.*, 2011; RUTHVEN, 1984; VELOSO *et al.*, 2014). O modelo LDF é representado pelas equações 4.4 e 4.5, nas quais a força motriz para a transferência de massa é o gradiente de concentração na fase sólida.

Balanço de massa diferencial na fase líquida:

$$\varepsilon \frac{\partial C(z, t)}{\partial t} + \rho_s(1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{q}(z, t)}{\partial t} + v_s \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} - \varepsilon \times D_L \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} = 0 \quad (4.4)$$

Balanço de massa diferencial em fase sólida:

$$\frac{\partial \bar{q}(z, t)}{\partial t} = K_L (q^*(z, t) - \bar{q}(z, t)) \quad (4.5)$$

Em que o C (mmol mL^{-1}) é a concentração na fase líquida, \bar{q} (mmol g^{-1}) é a capacidade média na fase sólida, q^* é uma função de C calculado a partir da equação de Langmuir, D_L ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$) é o coeficiente de dispersão axial, ρ_s (g cm^3) é a densidade do adsorvente, v_s ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$) é a velocidade superficial, K_L (min^{-1}) é o coeficiente de transferência de massa, ε (cm) é a porosidade do leito, z e t são as coordenadas espaciais e tempo (min), respectivamente. O coeficiente de dispersão axial (D_L), em leito de fibras compactadas, foi estimado segundo Van Zee et al. (VAN ZEE *et al.*, 1995).

As condições iniciais e de contorno utilizadas são expressas nas Equações 4.6-4.9. Estas condições foram baseadas no fluxo dinâmico na coluna, enquanto a transferência de massa foi baseada na direção axial.

Condições iniciais:

$$t = 0 \quad C(z, 0) = 0 \quad (4.6)$$

$$q(z, 0) = 0 \quad (4.7)$$

Condições de contorno:

$$z = 0 \quad \frac{\partial C(0, t)}{\partial z} = \frac{v_s}{\varepsilon \times D_L} (C(0, t) - C_0) \quad (4.8)$$

$$z = L \quad \frac{\partial C(L, t)}{\partial z} = 0 \quad (4.9)$$

O modelo LDF foi resolvido numericamente utilizando o simulador comercial gPROMS (v3.2.0). O coeficiente K_L foi estimado pelo método heterocedástico, dentro dos limites especificados na simulação e utilizando dados experimentais para sistema multicomponente. As equações diferenciais parciais e algébricas foram resolvidas usando colocação ortogonal em elementos finitos (OCFEM) com 6 seções e 3 pontos de colocação (LUNA *et al.*, 2011; LUNA *et al.*, 2016; VELOSO *et al.*, 2014).

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Caracterização

4.3.1.1 FRX

A composição das fibras estudadas, obtidas por FRX, é apresentada na Tabela 4. Para simplificar, são apresentados apenas os elementos metálicos, embora sejam encontrados na forma de óxidos.

Tabela 4 - Composição química das fibras FB1 e FB2, determinada por FRX

Material/Elemento (% em peso)	Si	Al	K	Ca	Ti	Fe	Zr	Sr
FB1	68,77	29,69	-	1,10	-	0,27	0,16	-
FB2	54,66	32,45	1,51	2,62	4,19	4,46	-	0,11

Fonte: Autora (2024).

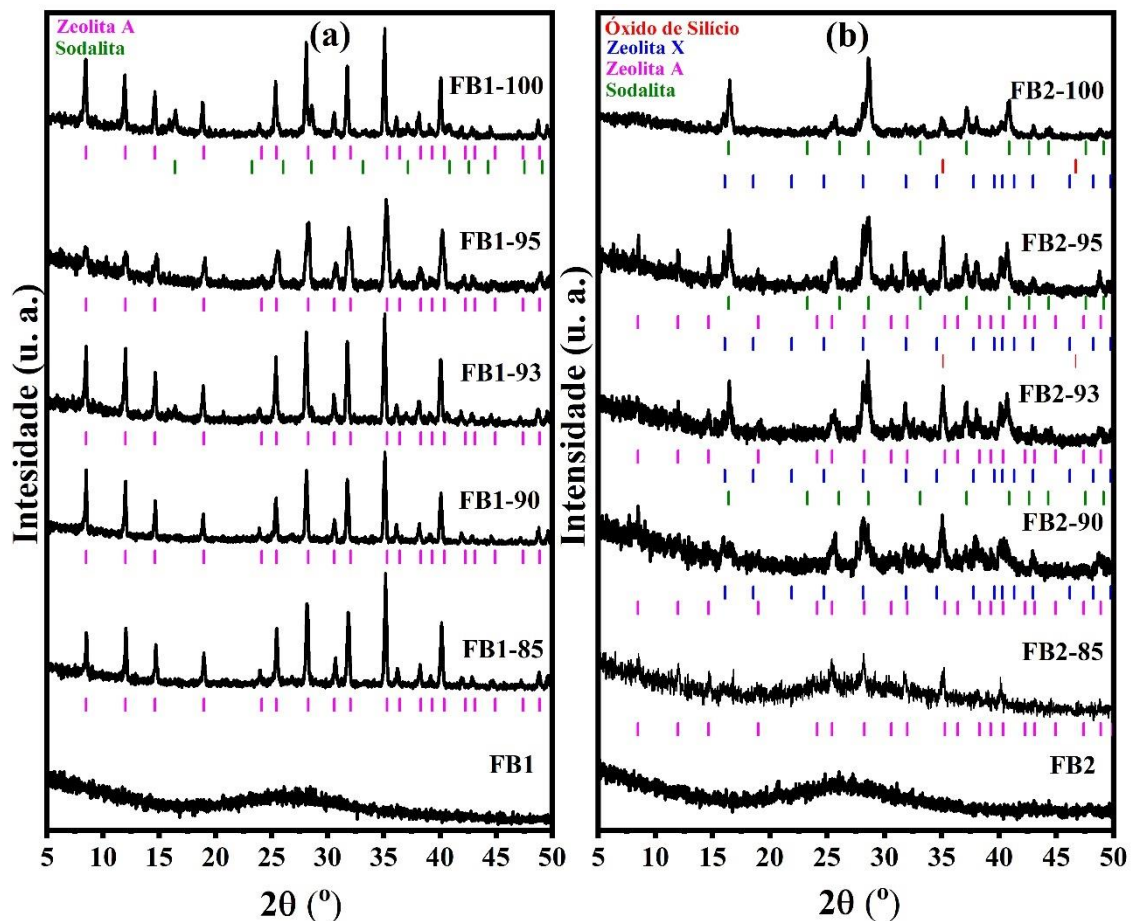
Os resultados indicam amostras com composição química diferentes. Os principais componentes das fibras são Si e Al, que combinados correspondem a 98,5% para FB1 e 87,1% para FB2. Esses elementos são essenciais para a formação da zeólita pretendida e são geralmente referidos em termos de relação atômica Si/Al. De acordo com os dados de FRX, o FB1 apresenta uma relação atômica de Si/Al de 2,21, o que significa que em sua estrutura existem 2,21 átomos de Si para cada átomo de Al. Um valor menor da relação Si/Al, 1,62, foi encontrado para o FB2. Valores baixos como os observados para as fibras estudadas são adequados para sínteses de zeólitas com baixo teor de sílica (MAJCHRZAK-KUCĘBA, 2013; YOLDI *et al.*, 2019). Na verdade, a relação Si/Al das matérias-primas desempenha um papel central na síntese da zeólita e pequenas alterações neste valor podem dar origem a fases cristalinas indesejáveis, incluindo outras fases zeolíticas ou, não menos improvável, materiais amorfos (AMEH *et al.*, 2017; MUSYOKA *et al.*, 2012). Devido à maior pureza observada na fibra FB1 e, considerando que neste trabalho as fontes de Si e Al são fornecidas inteiramente a partir das fibras de vidro, espera-se maior rendimento na síntese da zeólita. Além disso, o Ca também apresenta um efeito de interferência bem conhecido na síntese de zeólitas e, portanto, dadas as condições apropriadas, quanto menor for o seu teor, maior será a probabilidade de uma

cristalização eficaz da zeólita (IQBAL *et al.*, 2019; MUSYOKA *et al.*, 2012). O ferro (Fe), presente de forma substancial na fibra FB2, exerce uma influência significativa no processo de síntese da zeólita, atuando como um agente inibidor da nucleação dos cristais zeolíticos (KIRDECILER; AKATA, 2020; KUWAHARA *et al.*, 2008; LEE *et al.*, 2017).

4.3.1.2 DRX

Os padrões de DRX das fibras FB1 e FB2, bem como de todos os materiais zeolíticos derivados de fibras, são apresentados na Figura 14. A fibra não apresentou picos de difração, o que é consistente com as características amorfas esperadas para as fibras de vidro.

Figura 14- Difratoograma para (a) fibra FB1 e materiais derivados de FB1 e (b) fibra FB2 e materiais derivados de FB2, acompanhados pelos padrões de referência de XRD das fases zeolíticas identificadas



Fonte: Autora (2024).

Todos os materiais obtidos a partir das sínteses hidrotermais apresentaram picos de difração, sendo que picos mais bem definidos foram observados nos materiais derivados da FB1 (Figura 14a). Os indícios observados são coerentes com a presença de zeólita A, formada por cristalização após a dissolução parcial das camadas externas das fibras. Esse processo envolve a solubilização de Si e Al, os quais são posteriormente reintegrados às fibras remanescentes por meio de nucleação nas irregularidades de suas superfícies, seguido pelo crescimento subsequente da zeólita cristalina (OKADA *et al.*, 1998).

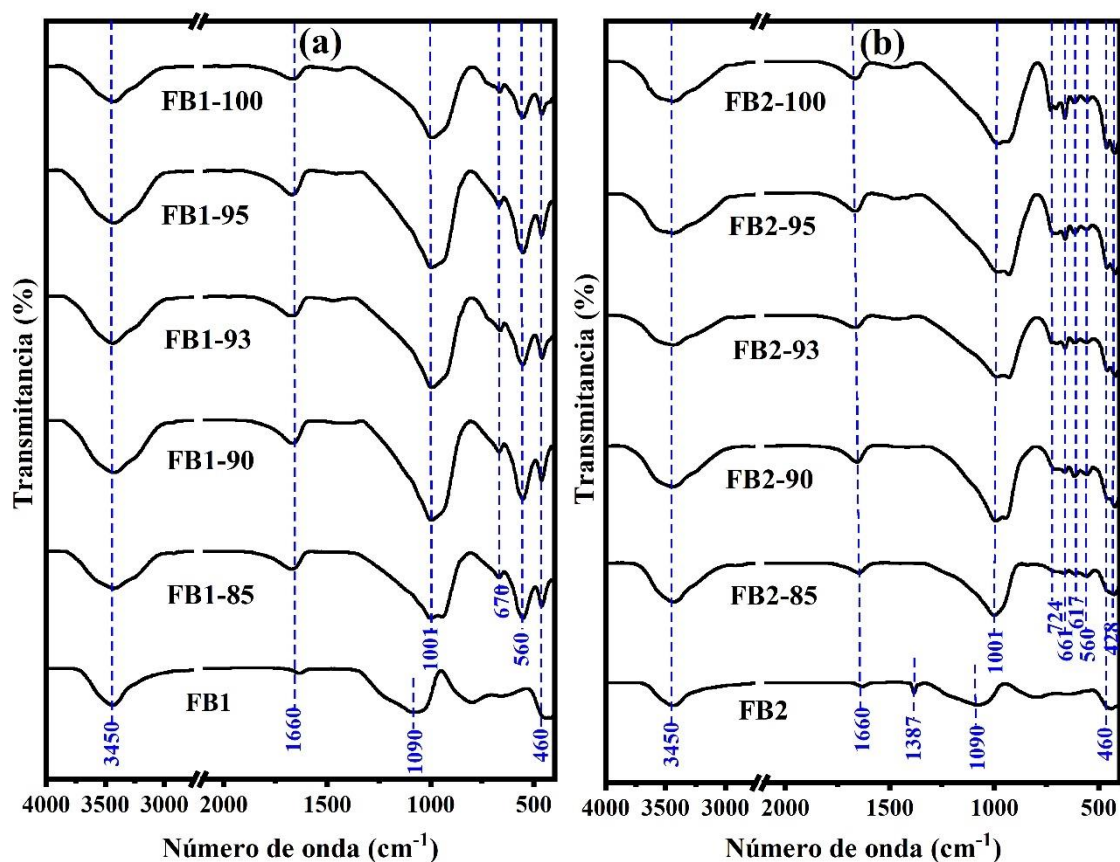
Os padrões de DRX para os materiais FB1-85, FB1-90, FB1-93 e FB1-95 (Figura 14a) apresentaram picos correspondentes à zeólita A (JCPDS # 00-014-0298). Além da zeólita A, a zeólita sodalita (JCPDS # 01-081-0705) também foi identificada na amostra FB1-100. A produção de sodalita está relacionada principalmente ao aumento da temperatura de síntese, o que pode ter levado ao aumento da dissolução da zeólita A, elevando o nível de supersaturação na solução e contribuindo assim para a nucleação da sodalita (BREUER *et al.*, 1963; LIU; NAVROTSKY, 2007).

Embora a zeólita A tenha sido identificada em todos os materiais originados da fibra FB2 (FB2-85, FB2-90, FB2-93, FB2-96 e FB2-100), conforme evidenciado na Figura 14b, seus padrões de DRX revelaram a presença de uma complexa mistura de fases cristalinas. Na amostra FB2-85, a identificação exclusiva da zeólita A é evidenciada pelos picos de difração discretos, sugerindo uma cristalização limitada. As fases cristalinas identificadas para os outros materiais incluem sodalita (JCPDS # 01-081-0704), zeólita X (JCPDS # 00-028-1036) e óxido de silício (JCPDS # 01-088-2486). A baixa cristalinidade e a mistura de fases obtidas para os materiais derivados do FB2 são provavelmente devidas à menor pureza e, portanto, à diferença de composição, dessa fibra em relação ao FB1 (ver Tabela 4).

4.3.1.3 IV

Os espectros de IV para as fibras FB1 e FB2 são mostrados na Figura 15 juntamente com os espectros dos materiais zeólitos derivados de fibras.

Figura 15 - Espectros IV de (a) fibra FB1 e materiais derivados de FB1 e (b) fibra FB2 e materiais derivados de FB2



Fonte: Autora (2024).

Bandas centradas em 3450 e 1660 cm^{-1} aparecem nos espectros de todos os materiais e podem estar associadas ao estiramento assimétrico das ligações O–H tanto na água quanto nos grupos silanol. A banda larga em 1090 cm^{-1} , que aparece em ambos os materiais fibrosos, refere-se à vibração de estiramento assimétrico dos grupos Si – O – Si, característica da sílica amorfa (WU *et al.*, 2018). Após as sínteses hidrotérmicas, observa-se para todos os materiais zeólitos derivados das fibras que a intensidade desta banda é drasticamente reduzida, sendo identificada apenas como um ombro próximo à nova banda formada em 1001 cm^{-1} , que está relacionada com o interno vibração do alongamento assimétrico de (Si,Al)–O, e pode ser vista como uma indicação da transformação parcial das fibras em zeólita (LOIOLA *et al.*, 2012).

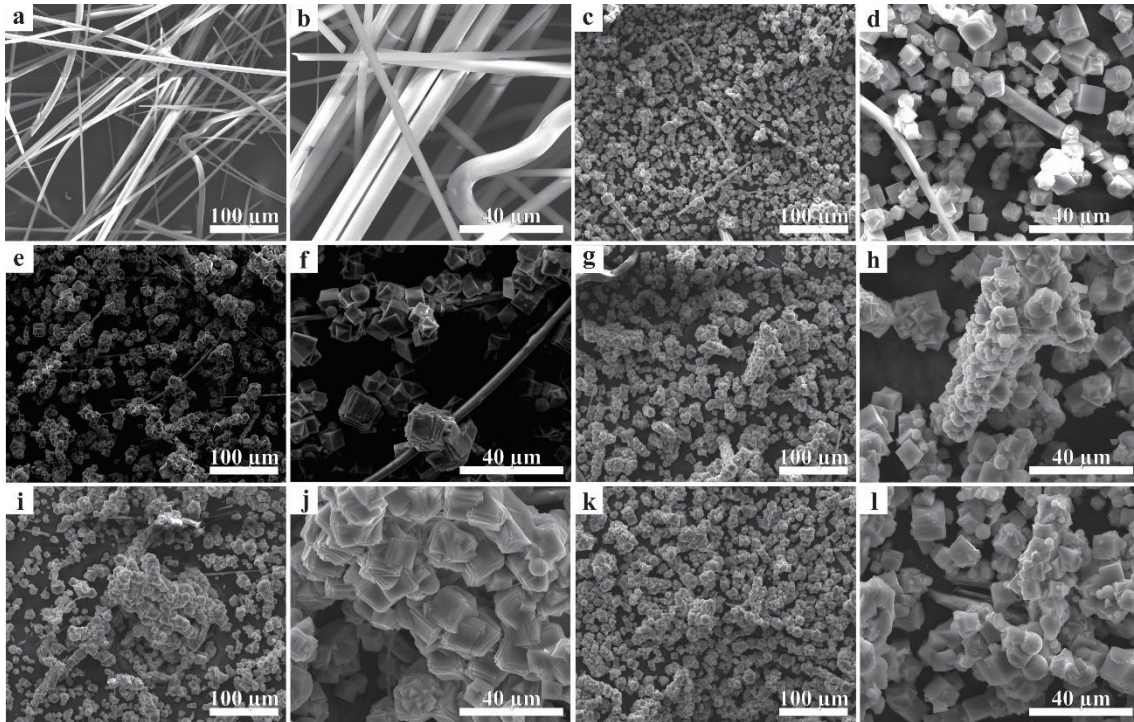
O surgimento de três bandas bem definidas características da zeólita A na região entre 400 e 700 cm^{-1} nos espectros dos materiais derivados de FB1 (Figura 15a), fornece uma evidência robusta da formação de material zeolítico. A banda em 670 cm^{-1} pode ser atribuída

ao alongamento simétrico de ligações internas (Si, Al)–O (TABI *et al.*, 2021). A banda em 560 cm^{-1} é característica de vibração externa relacionada à estrutura de anel duplo (D4R), que conecta as unidades de sodalita, enquanto a banda em 460 cm^{-1} está associada a vibrações internas devido à flexão Si–O–Al (ZAVAREH *et al.*, 2018). Essas características também são observadas nos espectros dos materiais derivadas de FB2 (Figura 15b), embora com uma intensidade, acompanhadas por bandas em 774 cm^{-1} e 617 cm^{-1} . Esses achados reforçam a presença de uma mistura de fases.

4.3.1.4 MEV

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da fibra FB1 e dos materiais provenientes dela são apresentadas na Figura 16. A fibra FB1 tratada é mostrada na Figura 16a-b, onde é possível observar a presença de fios de fibra de diâmetro relativamente uniforme (5-10 μm), com superfície lisa e ausência de rugosidades e trincas. Os cristais cúbicos da zeólita A, de tamanhos tão altos quanto 10 μm , são facilmente identificados nas imagens dos materiais derivados de FB1 preparados nas temperaturas de 85 e 90 $^{\circ}\text{C}$, mostrados na Figura 16c-d e Figura 16e-f, respectivamente. É relevante observar que esses cristais estão predominantemente dispersos, sendo que apenas alguns deles estão conectados às fibras remanescentes. O aumento da temperatura de síntese para 93-100 $^{\circ}\text{C}$ resulta no consumo integral das fibras, acompanhado por uma propensão dos cristais de zeólita a se agregarem em pequenos blocos, conforme evidenciado na Figura 16g-l. Esses fenômenos podem estar associados à taxa de dissolução dos componentes Si e Al.

Figura 16 - Imagens de MEV para os materiais (ab) FB1, (cd) FB1-85, (ef) FB1-90, (gh) FB1-93, (ij) FB1-95 e (kl) FB1-100

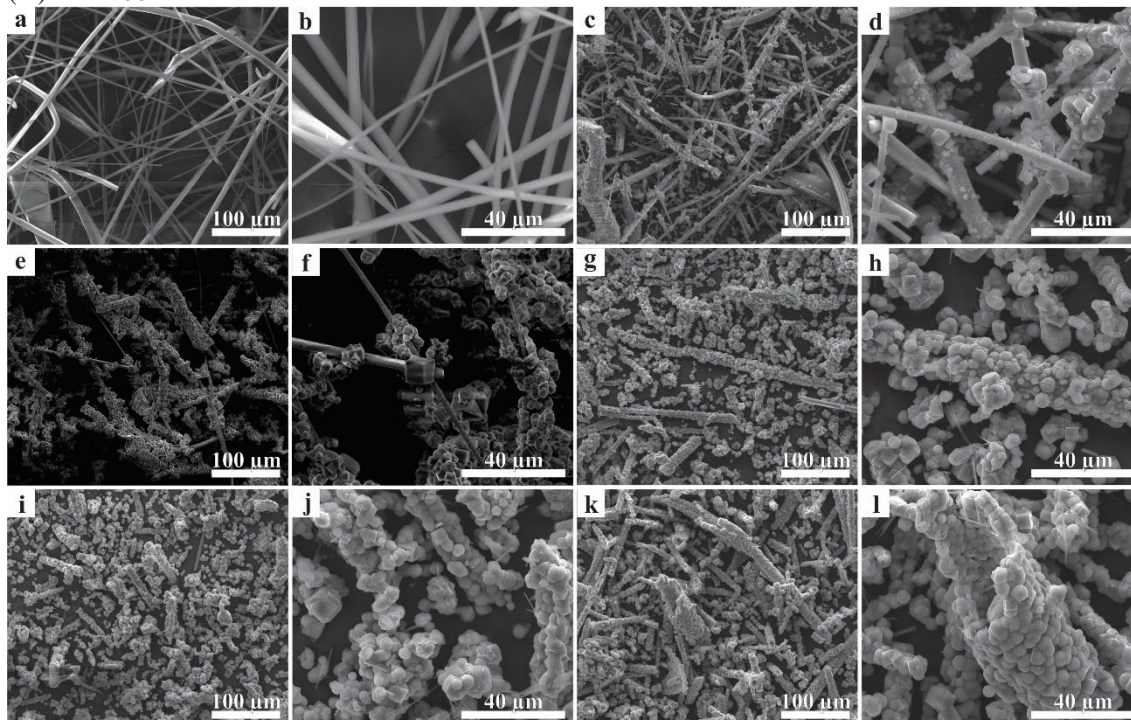


Fonte: Autora (2024).

Em temperaturas mais elevadas, as concentrações dos componentes Si e Al aumentaram no meio reacional, especialmente nas proximidades das fibras, alcançando níveis localmente supersaturados. Isso propiciou a nucleação da zeólita na rugosidade presente na superfície da fibra, dado que esses locais representam vantajosas posições energéticas para a ocorrência de nucleação heterogênea (LOPEZ-OROZCO *et al.*, 2011; SNYDER; TSAPATSI, 2007).

Não é observada nenhuma diferença morfológica entre FB1 e FB2 (Figura 16a-b e Figura 17a-b). Além disso, nas imagens de MEV dos materiais relacionados à FB1, apresentadas na Figura 16, é possível observar propriedades semelhantes em comparação com os materiais relacionados à FB2 (Figura 17), com cristais de zeólita formados desconectados das fibras em temperaturas de síntese mais baixas (Figura 17c-f), mas tendendo a formar aglomerados seguindo um crescimento epitaxial ao redor dos fios de fibra (Figura 17g-l). Contudo, em contraste com cristais cúbicos, as partículas geradas nas sínteses utilizando a fibra FB2 exibem diversas morfologias, caracterizadas por um notável entrelaçamento, o que está em conformidade com a mistura de fases identificada por DRX.

Figura 17 - Imagens de MEV para os materiais (ab) FB2, (cd) FB2-85, (ef) FB2-90, (gh) FB2-93, (ij) FB2-95 e (kl) FB2-100



Fonte: Autora (2024).

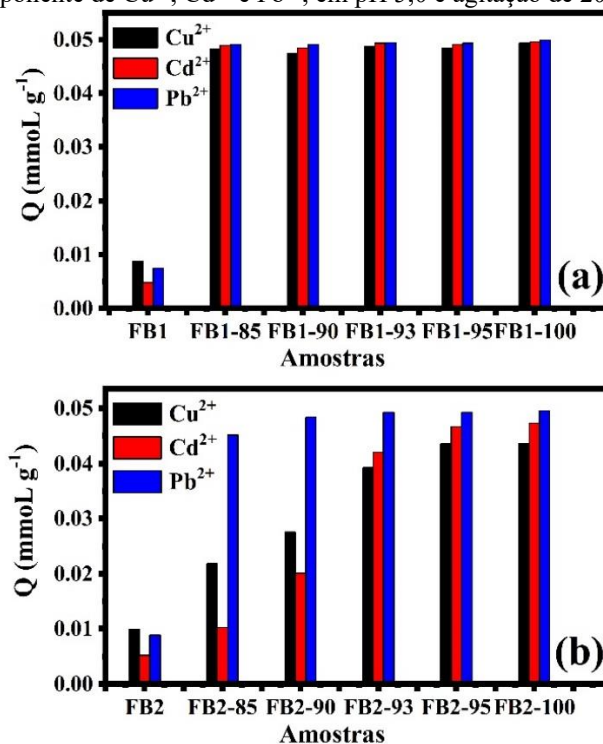
Apesar da mistura de fases, os materiais derivados da FB2 obtidos em temperaturas mais elevadas, em particular o FB2-100 (Figura 17k-l), apresentam cristais zeolíticos organizados como tubos, com um aparente consumo completo da fibra de vidro. Essa característica pode aprimorar as propriedades adsorventes dos materiais, reduzindo as restrições zeolíticas para a transferência de massa das espécies adsorventes.

4.3.2 Adsorção em batelada

Os testes de adsorção em batelada foram realizados com o objetivo de identificar os materiais com melhor desempenho na adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} para posterior aplicação nos estudos de leito fixo. As capacidades de adsorção para todos os materiais estão apresentadas na Figura 18. Os materiais sintetizados a partir da fibra FB1 apresentaram valores de Q_e (entre 0,048 a 0,049 mmol g^{-1}) para os íons metálicos (Figura 18a).

Por outro lado, os materiais derivados da FB2 (Figura 18b) apresentaram valores distintos de Q_e , exceto para FB2-95 e FB2-100, que praticamente não mostraram diferença, com valores de Q_e para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de 0,043, 0,047 e 0,049 mmol g^{-1} , respectivamente.

Figura 18 - Capacidade de adsorção para (a) materiais derivados de FB1 e (b) materiais derivados de FB2, utilizando solução multicomponente de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , em pH 5,0 e agitação de 200 rpm por 24 h



Fonte: Autora (2024).

Diante do alto desempenho na adsorção observado para FB1-95 e FB2-95, assim como de sua menor propensão à compactação, o que favorece a adsorção de íons metálicos em colunas, esses dois materiais foram escolhidos para estudos subsequentes em leito fixo. Além disso, ambos os adsorventes apresentaram a mesma sequência de seletividade na adsorção: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. A preferência pela adsorção de Pb^{2+} em relação a Cd^{2+} e Cu^{2+} não é surpreendente, conforme relatado em diversos estudos de sistemas multicomponentes contendo Pb^{2+} (BESSA; FRANÇA; *et al.*, 2021; HE *et al.*, 2016; MIHALY-COZMUTA *et al.*, 2014; OK *et al.*, 2007; USMAN, 2008; XIE *et al.*, 2018). Uma explicação plausível para essa propriedade está relacionada à energia de desidratação dos íons (-1480 kJ mol⁻¹ para Pb^{2+} , -1806 kJ mol⁻¹ para Cd^{2+} e -2100 kJ mol⁻¹ para Cu^{2+}), que por sua vez está associada à esfera de hidratação. Geralmente, cátions com esferas de hidratação menores e energias de hidratação mais baixas podem ser facilmente adsorvidos, uma vez que essas características favorecem a capacidade de troca iônica e o processo de difusão em zeólitas (MARCUS, 1994; OLEGARIO *et al.*, 2019; PANAYOTOVA; VELIKOV, 2002).

Nesse contexto, a maioria dos estudos considera que a capacidade de troca iônica e a reação superficial entre íons metálicos e grupos hidroxila terminais são os mecanismos que

predominam na adsorção de metais tóxicos em zeólitas (AL-JUBOURI; HOLMES, 2020; CABRERA *et al.*, 2005; PRATAMA *et al.*, 2021; QIU *et al.*, 2018; QIU; ZHENG, 2009).

As capacidades máximas de adsorção obtidas pelo modelo de Langmuir (Equação 4.2) para o FB1-95 e FB2-95 (Tabela 5) são compatíveis com dados de adsorventes zeolíticos relatados em outros trabalhos, embora algumas diferenças nas condições experimentais devam ser consideradas, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Comparação das capacidades máximas de adsorção com outros adsorventes de zeólita relatados na literatura em diversos sistemas

Adsorventes	Íons metálicos	Concentração inicial (mmol L ⁻¹)	T (°C)	Q _{max} , mmol g ⁻¹	pH	Dosagem (g L ⁻¹)	Ref.
Sílica gel modificada	Cu ²⁺	3,1×10 ⁻¹ -2,83	-	2,4×10 ⁻¹	6,0	0,4	(XIE <i>et al.</i> , 2008)
	Cd ²⁺	1,8×10 ⁻¹ -1,60		5,4×10 ⁻²			
	Pb ²⁺	9,6×10 ⁻² -8,6×10 ⁻¹		6,1×10 ⁻²			
Zeólita natural	Cu ²⁺	1,25-9;44	-	2,2×10 ⁻¹	6	20	(TAAMN EH; SHARAD QAH, 2017)
	Cd ²⁺	7,1×10 ⁻¹ - 5,33		2,3×10 ⁻¹			
	-	-		-			
Na-Y-Zeolite	Cu ²⁺	7,8×10 ⁻² -1,57	25 ± 1	5,5×10 ⁻¹	4,5	0,5	(ELWAK EEL <i>et al.</i> , 2017)
	Cd ²⁺	4,4×10 ⁻² -8,8×10 ⁻¹		6,6×10 ⁻¹			
	Pb ²⁺	2,4×10 ⁻² -4,8×10 ⁻¹		8,3×10 ⁻¹			
β-zeólita	Cu ²⁺	1,6×10 ⁻¹ -1,42	25 ± 2	4,6×10 ⁻¹	5,5	0,4	(PRATTI <i>et al.</i> , 2019)
	Cd ²⁺	8,8×10 ⁻² -8,0×10 ⁻¹		2,6×10 ⁻¹			
	-	-		-			
FB1-95	Cu ²⁺	1,0×10 ⁻² -2×10 ⁻¹	28 ± 2	5,2×10 ⁻²	5,0	2,0	Este trabalho
	Cd ²⁺			5,4×10 ⁻²			
	Pb ²⁺			9,8×10 ⁻²			
FB2-95	Cu ²⁺	1,0×10 ⁻² -2,0×10 ⁻¹	28 ± 2	2,9×10 ⁻²	5,0	2,0	Este trabalho
	Cd ²⁺			5,0×10 ⁻³			
	Pb ²⁺			8,3×10 ⁻²			

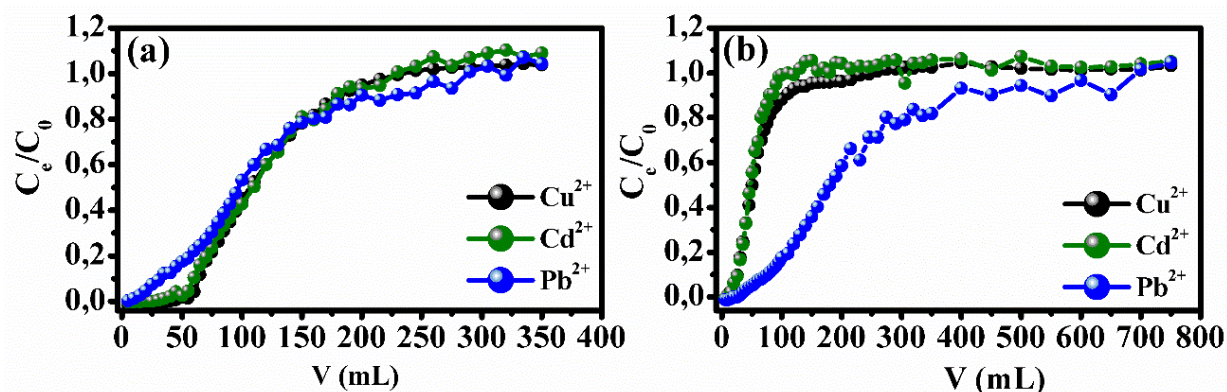
Fonte: Autora (2024)

4.3.3 Estudo de adsorção em leito fixo

O estudo de adsorção em leito fixo foi realizado em sistemas mono e multicomponente. A Figura 19 e a Figura 20 mostram o perfil das curvas de ruptura de Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ usando FB1-95 e FB2-95. Na Tabela 6, informações detalhadas extraídas de cada uma são apresentadas. Para o material FB1-95 no sistema monocomponente (Figura 19a), os volumes de ruptura e volumes de saturação (V_b;V_x) para Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ foram de 60;200 mL,

55;230 mL e 20;275 mL, respectivamente (Tabela 6). Além disso, a curva de ruptura exibiu uma tendência semelhante para os três íons.

Figura 19 - Curvas de ruptura para (a) sistemas mono e (b) multicomponente de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} com o material FB1-95. Condições: soluções mono e multicomponente a $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$; altura do leito de 2 cm; temperatura ambiente ($28 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$)

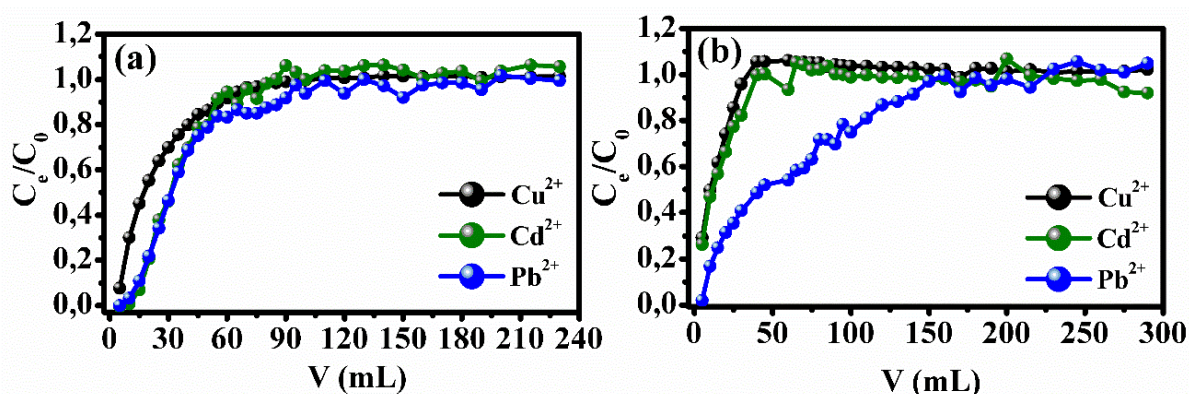


Fonte: Autora (2024).

Para o sistema multicomponente (Figura 19b), os volumes de ruptura e saturação (V_b ; V_x) para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foram 15;150 mL, 20;95 mL e 50;600 mL, respectivamente. Neste sistema, os perfis das curvas de ruptura de Cu^{2+} e Cd^{2+} foram semelhantes aos do sistema monocomponente, mas com valores menores de V_b e V_x (Tabela 6). Isso sugere que mais íons metálicos podem ser adsorvidos no sistema monocomponente e, também, que os efeitos de competição no sistema multicomponente são significativos. No entanto, foi observado um aumento nos valores de V_b e V_x para Pb^{2+} , indicando que a presença dos outros dois íons no meio não afetaram negativamente sua adsorção. Na verdade, a presença deles resultou em um efeito positivo, ou seja, um efeito sinérgico favorecendo a adsorção de Pb^{2+} (DU *et al.*, 2021; HERNÁNDEZ-MONTOYA *et al.*, 2013a).

Conforme ilustrado na Figura 20, as curvas de ruptura para os sistemas mono e multicomponente utilizando o material FB2-95 indicam valores de V_b inferiores a 5 mL para os três íons metálicos (valores detalhados estão apresentados na Tabela 6). No sistema de componente único, os valores de V_x para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foram 65 mL, 75 mL e 110 mL, respectivamente, enquanto para o sistema multicomponente, os valores de V_x foram 30 mL, 35 mL e 160 mL.

Figura 20 - Curvas de ruptura para (a) sistemas mono e (b) multicomponente de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} com o material FB2-95. Condições: soluções mono e multicomponente a $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$; altura do leito de 2 cm; temperatura ambiente ($28 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$)



Fonte: Autora (2024).

As curvas de ruptura para os sistemas mono e multicomponente do material FB2-95 (Figura 20) comportam-se de maneira semelhante às curvas de ruptura do material FB1-95 (Figura 19). Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} apresentaram curvas de ruptura com tendências semelhantes entre si no sistema monocomponente, enquanto nos sistemas multicomponentes a curva de ruptura para o Pb^{2+} indicou melhor desempenho em comparação aos outros dois íons, com volumes de saturação mais elevados.

Tabela 6 - Resumo dos dados das curvas de ruptura para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , utilizando os materiais FB1-95 e FB2-95 em sistemas mono e multicomponente

Sistema	Íons metálicos	FB1-95				FB2-95			
		C_b 10^{-3} (mmol L^{-1})	C_x (mmol L^{-1})	V_b (mL)	V_x (mL)	C_b (mmol L^{-1})	C_x (mmol L^{-1})	V_b (mL)	V_x (mL)
Mono	Cu^{2+}	4,17	0,095	60	200	-	0,093	< 5	65
	Cd^{2+}	4,48	0,095	55	230	-	0,091	< 5	75
	Pb^{2+}	5,01	0,099	20	275	-	0,096	< 5	110
Multi	Cu^{2+}	2,53	0,089	15	150	-	0,089	< 5	30
	Cd^{2+}	6,22	0,093	20	95	-	0,097	< 5	35
	Pb^{2+}	8,80	0,093	50	600	-	0,095	< 5	160

Fonte: Autora (2024).

Em média, o volume de solução necessário para atingir o ponto de saturação C_e/C_0 foi consideravelmente maior para o Pb^{2+} do que para o Cu^{2+} e Cd^{2+} , tanto para os adsorventes FB1-95 quanto para os FB2-95, em sistema mono quanto multicomponente. Resultados

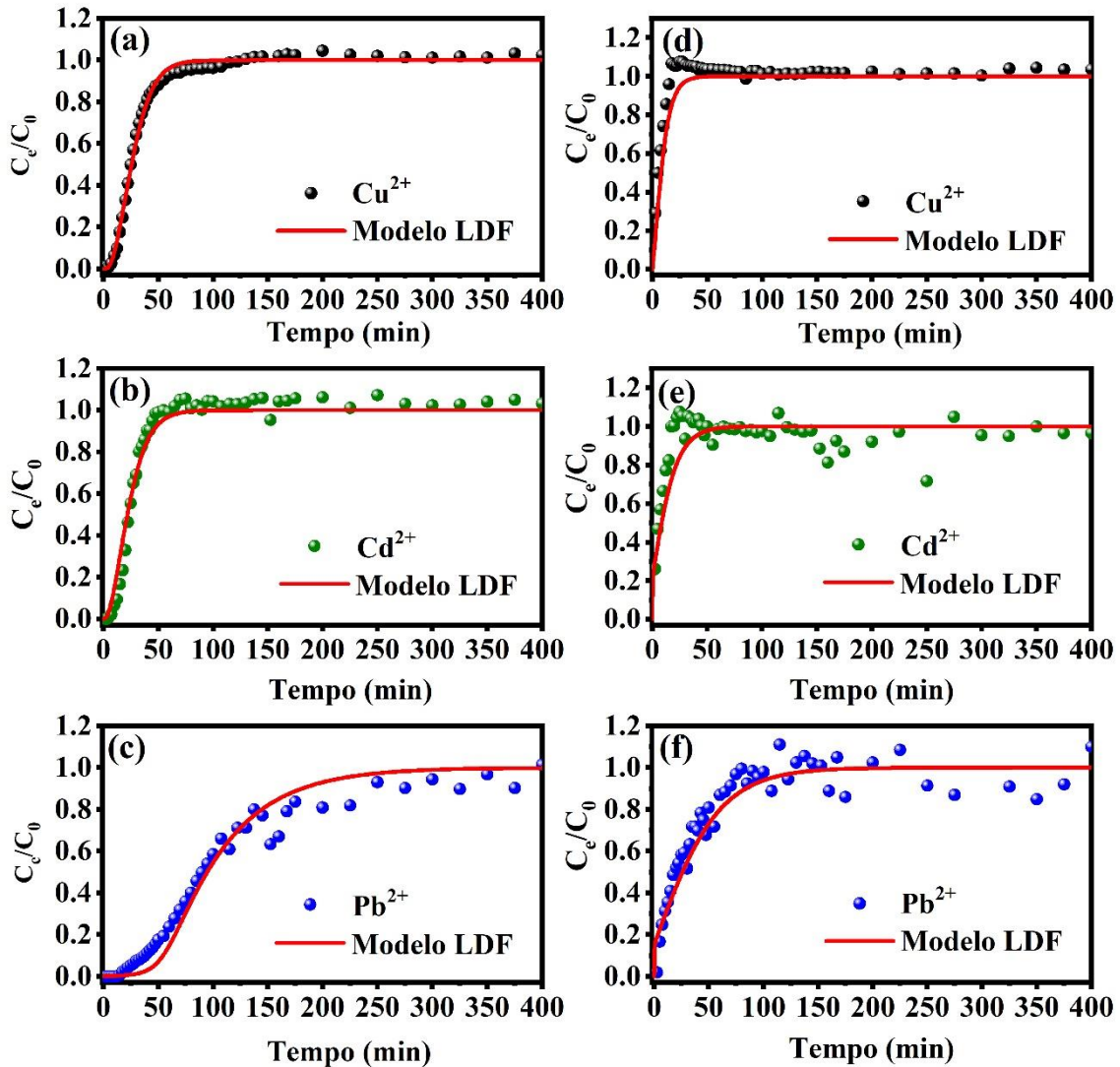
semelhantes foram relatados em outros trabalhos envolvendo a adsorção desses íons em leitos fixos utilizando zeólitas (JEON *et al.*, 2012; NGUYEN *et al.*, 2015).

As capacidades de adsorção, no sistema monocomponente para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} utilizando o material FB1-95 foram 0,023, 0,023 e 0,030 mmol g^{-1} , respectivamente, e utilizando o material FB2-95 foram 0,0073, 0,0088 e 0,012 mmol g^{-1} . No sistema multicomponente, o Q_e de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} no FB1-95 foi de 0,015, 0,019 e 0,039 mmol g^{-1} , respectivamente, e 0,0063, 0,0076 e 0,032 mmol g^{-1} no FB2-95. Assim, o material FB1-95 demonstrou maior eficiência de adsorção na coluna de leito fixo, com valores mais elevados de V_b , V_x e Q_e em comparação com o FB2-95. Também foi observado que a seletividade de adsorção no leito fixo segue a mesma ordem observada no estudo de adsorção em batelada ($\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$), tanto no sistema mono quanto no multicomponente.

4.3.3.1 *Modelagem e estimação de parâmetros de transferência de massa*

As curvas de avanço experimentais e simuladas para sistemas multicomponentes de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 e FB2-95 estão mostradas na Figura 21. Em geral, houve uma boa concordância entre os dados experimentais e as curvas previstas obtidas a partir do modelo LDF (Lebedeva-Frenkel-Davydov). Apesar da simplicidade do modelo em termos de efeitos de difusividade, foi possível identificar as diferenças nos valores estimados de K_L (coeficiente de transferência de massa líquida).

Figura 21 - Curvas de ruptura experimentais e simuladas para sistemas multicomponentes de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 (a,b,c) e em FB2-95 (d,e,f). Condições: soluções multicomponentes $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; fluxo $2,0 \text{ mL min}^{-1}$; altura da cama 2 cm; temperatura ambiente ($28 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$).



Fonte: Autora (2024).

O parâmetro K_L leva em consideração a resistência do filme externo, a resistência de macroporos e a resistência de microporos para a difusão de íons metálicos nos adsorventes. Os valores de K_L para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 foram $4,506$, $2,029$ e $0,021 \text{ min}^{-1}$, e $0,876$, $0,129$ e $0,065 \text{ min}^{-1}$ em FB2-95, respectivamente. Os valores mais baixos de K_L para FB2-95 podem estar associados à composição química do FB2, uma vez que a presença de interferentes na composição do material inicial tende a favorecer a formação de múltiplas fases e, conseqüentemente, influenciar o coeficiente de transferência de massa. No entanto, para ambos os sistemas, foi observada uma tendência de resistência global ($\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$), na qual Cu^{2+} apresenta a menor resistência à transferência de massa e Pb^{2+} , a maior resistência. Esse comportamento pode ser confirmado a partir da inclinação das curvas de avanço, de modo que

uma inclinação maior está relacionada a um maior coeficiente de transferência de massa (K_L) devido à redução da resistência e, portanto, à velocidade aprimorada de adsorção (AGUILERA; ORTIZ, 2016; ORTIZ *et al.*, 2014).

4.4 Conclusão

Com base nos resultados da caracterização, observou-se que os materiais FB1 e FB2 são adequados como matérias-primas na síntese *in-situ* de zeólita A em fibra de vidro, sendo que os resultados foram mais satisfatórios para o FB1. Nas avaliações da adsorção, observou-se que os adsorventes FB1-95 e FB2-95 demonstraram um desempenho superior na adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} ($Q_e > 0,04 \text{ mmol g}^{-1}$), sendo escolhidos para o estudo de adsorção em leito fixo. Ambos os adsorventes seguiram a mesma sequência de seletividade de adsorção ($\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$), refletindo a mesma tendência observada no estudo de adsorção em leito fixo, tanto em sistema mono quanto em multicomponente. Ao analisar os parâmetros (V_b , V_x e Q_e) obtidos nos experimentos de adsorção em leito fixo, constatou-se que o material FB1-95 apresentou um desempenho superior na adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em comparação com o material FB2-95. Entretanto, a tendência global de resistência foi maior para Pb^{2+} e menor para os outros dois íons. Portanto, os materiais propostos não apenas são economicamente viáveis, mas também exibem características que os tornam adequados para aplicação em sistemas de adsorção em leito fixo para íons metálicos.

5 CAPÍTULO V - AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO, ISOTÉRMICO E TERMODINÂMICO DA FIBRA DE VIDRO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ REVESTIDA COM ZEÓLITA NA ADSORÇÃO EM BATELADA DOS ÍONS Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}

O estudo utilizou fibras de vidro revestidas principalmente com zeólita A (FB1-95 e FB2-95) para investigar sua capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , bem como para analisar a cinética, isotermas e termodinâmica do processo. Os experimentos em batelada variaram a dosagem, tempo de contato e aplicaram modelos cinéticos e isotérmicos, além de avaliar o comportamento termodinâmico. Os resultados indicaram que 0,2 g de adsorvente foram suficientes para alcançar a máxima eficácia na adsorção, com um tempo de contato de 240 minutos demonstrando a máxima remoção para os três íons estudados. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para descrever os dados experimentais de ambos os materiais (FB1-95 e FB2-95), sugerindo que a velocidade de adsorção é limitada por processos de quimissorção. Observou-se uma ordem de velocidade de adsorção de $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ para FB1-95 e $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ para FB2-95. O modelo de isoterma de Langmuir descreveu o comportamento adsorvente dos três íons em FB1-95 e na maioria dos sistemas de adsorção utilizando FB2-95. Houve uma preferência de adsorção pelos íons Pb^{2+} em comparação com os outros dois metais em ambos os materiais, indicando uma sequência de preferência de adsorção de $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Em relação aos parâmetros termodinâmicos, observou-se que o processo de adsorção foi predominantemente endotérmico para a maioria dos sistemas, exceto para a adsorção de Cu^{2+} em FB1-95. Além disso, o aumento da temperatura resultou em valores ainda mais negativos de ΔG° para os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 e FB2-95, e para Cu^{2+} em FB2-95, sugerindo uma maior viabilidade e espontaneidade do processo de adsorção para esses sistemas em temperaturas mais elevadas. Em suma, os resultados indicam que as fibras de vidro revestidas com zeólita A demonstraram eficácia promissora na remoção de íons metálicos, destacando-se a preferência pela adsorção de Pb^{2+} e os efeitos significativos da temperatura no processo.

Palavras-chave: Fibras de vidro, Zeólita, Adsorção, Íons metálicos.

5.1 Introdução

Zeólitas são materiais cristalinos microporosos compostos por aluminossilicato, apresentando estruturas tridimensionais dotadas de poros uniformes com dimensões moleculares. Esses poros têm a notável capacidade de adsorver moléculas que se ajustam às suas dimensões, ao mesmo tempo em que liberam moléculas maiores, dando-lhes o nome de peneiras moleculares. Introduzidos na década de 1950, os zeólitos continuam a ser aprimorados e aplicados com êxito em diversas áreas até os dias atuais (BRECK *et al.*, 1956; COLLINS; ROZHKOVSKAYA; OUTRAM; MILLAR, 2020; PETROV; MICHALEV, 2012). Os zeólitos naturais têm origem em rochas vulcânicas e cinzas resultantes de reações com águas subterrâneas alcalinas. Contudo, devido à sua impureza e possível contaminação, seu uso em aplicações comerciais e industriais é pouco frequente. Por outro lado, as zeólitas sintéticas, caracterizadas por sua pureza e alta capacidade de troca catiônica, são amplamente empregadas comercialmente como trocadores de íons e adsorventes. Esses materiais possuem uma variedade de aplicações industriais, destacando-se na catálise e adsorção, incluindo o tratamento de água e a separação de gases (INDIRA; ABHITHA, 2022).

A estrutura da zeólita é constituída por tetraedros TO_4 ($T = Si$ ou Al) interligados por átomos de oxigênio. Dependendo do cátion trocável presente na estrutura da zeólita, ela é comumente classificada como Zeólito 3A, 4A ou 5A, indicando a troca iônica predominante de potássio, sódio ou cálcio, respectivamente (ABID *et al.*, 2019). Na forma trocada com sódio, a fórmula geral para zeólito 4A é $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$, com uma relação de silício para alumínio (Si/Al) de 1 e íons de sódio como cátions trocáveis na estrutura adicional (GAO *et al.*, 2023). Quanto à sua configuração, a zeólita 4A é composta por dois tipos de gaiolas em sua rede: gaiolas β (gaiolas de sodalita) e gaiolas α .¹⁹⁶ Oito gaiolas de sodalita estão conectadas através de anéis duplos de quatro membros para formar uma grande supergaiola α no centro dos anéis de oito membros. A forma mais comum de zeólita LTA, com uma relação Si/Al de aproximadamente 1, possui potencialmente uma alta capacidade de troca catiônica. Suas características comerciais vantajosas incluem estabilidade térmica, alta seletividade, não toxicidade e boa resistência mecânica (ABID *et al.*, 2019; COLLINS; ROZHKOVSKAYA; OUTRAM; MILLAR, 2020; QIAN; LI, 2015).

A presença de microporosidade nos canais da zeólita 4A pode acarretar desafios relacionados à difusão de íons para os sítios de troca. Por isso, métodos recentes foram desenvolvidos visando introduzir mesoporosidade para aprimorar a transferência de massa

nesses materiais (COLLINS; ROZHKOVSKAYA; OUTRAM; MILLAR; *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2023). As zeólitas hierárquicas, que possuem ao menos uma porosidade adicional, seja mesoporosa ou macroporosa, têm se destacado (DA ROCHA *et al.*, 2023). Com sua estrutura de poros em dois níveis, essas zeólitas demonstram um desempenho mais eficaz em reações catalíticas e adsorção. A síntese de zeólitas hierárquicas tem se mostrado uma abordagem promissora para superar as limitações de difusão das zeólitas microporosas (INDIRA; ABHITHA, 2022; MA *et al.*, 2024). Um método intrigante envolve a síntese *in-situ* da zeólita 4A em fibras de vidro, apresentando várias vantagens. Neste processo, as fibras de vidro, compostas por SiO₂ e Al₂O₃, são submetidas a uma reação direta com NaOH em solução aquosa sob condições hidrotérmicas apropriadas. Isso resulta na dissolução parcial das fibras na solução, aumentando a concentração de Si e Al nas proximidades das fibras. Com o tempo, os cristais de zeólita 4A precipitam-se na superfície das fibras, envolvendo-as. Uma das principais vantagens desse método é a forte ligação entre os cristais de zeólita e as fibras, conferindo estabilidade estrutural. Essa adesão robusta entre a zeólita e as fibras contribui significativamente para diversas aplicações práticas, como, por exemplo, na indústria catalítica (OKADA *et al.*, 2000; OKADA *et al.*, 1998).

Além disso, esse processo simplificado de síntese direta do material hierárquico elimina a necessidade de um gel precursor, potencialmente reduzindo os custos associados à síntese. Vale ressaltar que a síntese de zeólitas hierárquicas é um campo de pesquisa em constante evolução, com diferentes métodos sendo explorados para aprimorar as propriedades e aplicações desses materiais (AGUIRRE-CRUZ *et al.*, 2022; DA ROCHA *et al.*, 2023).

Portanto, este estudo visa avaliar a aplicação de duas fibras de vidro com composições distintas revestidas predominantemente com zeólita A na adsorção em batelada de Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺, além de investigar o comportamento cinético, isotérmico e termodinâmico envolvido no processo.

5.2 Experimental

5.2.1 Síntese

A síntese *in-situ* de fibras de vidro revestidas com zeólita A foi conduzida seguindo a metodologia descrita anteriormente no Capítulo 4. Os materiais foram caracterizados por meio de diversas técnicas, como fluorescência de raio-X, difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura, como ilustrado na Seção 4.2.2. Além disso, os materiais FB1-95 e FB2-95 foram utilizados em um teste preliminar de adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , demonstrando um desempenho superior conforme apresentado na Seção 4.3.2.

5.2.2 Descrição dos materiais

No âmbito deste estudo, a solução multicomponente contendo Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foi preparada mediante a dissolução dos sais $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, todos com grau de pureza de $\geq 99\%$, em um tampão de acetato de sódio e ácido acético (ambos com pureza de $\geq 99\%$), ajustando o pH para 5,0. A escolha desse pH foi determinada com base em outro estudo sobre adsorção de íons metálicos (ABD HAMID *et al.*, 2020; NGUYEN *et al.*, 2015; WINGENFELDER *et al.*, 2005), uma vez que o valor de pH da solução e concentração inicial dos íons metálicos influencia na formação de espécies aqua metal e hidroxocomplexo. Além disso, pode afetar o mecanismo de ligação de íons metálicos, alterando-o de troca iônica para adsorção de hidroxoespecies monovalente (PERIĆ *et al.*, 2004; SMITH, 1998).

A quantificação das concentrações dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foi realizada por meio do Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA), modelo VARIAN 220FS, utilizando chama de ar/acetileno e lâmpada de cátodo oco multicomponente. Os comprimentos de onda empregados para a determinação dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foram, respectivamente, 324,70 nm, 217,00 nm e 283,30 nm.

5.2.3 Estudo de adsorção em batelada

5.2.3.1 Efeito da dosagem

Os Erlenmeyers contendo diferentes quantidades (0,03; 0,04; 0,05; 0,08; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 g) de FB1-95 e FB2-95 foram colocados em contato com 25 mL de solução multicomponente $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} e mantidos sob agitação a 200 rpm por 24 h em temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), após alíquotas foram filtradas e analisadas por EAA.

5.2.3.2 *Tempo de contato*

Em Erlenmeyer de 125 ml contendo 0,2 g de FB1-95 e Fb2-95 foram adicionados 25 mL de solução multicomponente $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ (Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}) em pH 5,0 e sob agitação a 200 rpm à temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Em intervalos predeterminados (5, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 360, 720 e 1440 min), alíquotas foram filtradas e analisadas por EAA.

5.2.3.3 *Modelos cinéticos*

Os dados obtidos experimentalmente para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} no estudo do tempo de contato também foram avaliados usando as equações linearizadas de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) e difusão intrapartícula de Weber-Morris (WEBER JR; MORRIS, 1963).

A forma linearizada de pseudo-primeira ordem é dada pela equação 5.1:

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (5.1)$$

Em que Q_e e Q_t (mmol g^{-1}) são as quantidades de metais adsorvidos no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção. A validação do modelo foi averiguada pelo gráfico linear de $\log(Q_e - Q_t)$ versus t para a equação de pseudo-primeira ordem.

O modelo linear de pseudo-segunda ordem é representado pela equação 5.2:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (5.2)$$

Em que k_2 ($\text{g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, Q_e e Q_t (mmol g^{-1}) são as quantidades de metais adsorvida no equilíbrio e no tempo t (min),

respectivamente. A validação do modelo foi averiguada pelo gráfico linear de t / Q_t versus t para equação de pseudo-segunda ordem.

O modelo linear de difusão intrapartícula de Weber-Morris é representado pela equação 5.3:

$$Q_t = K_d t^{\frac{1}{2}} + C \quad (5.3)$$

Em que Q_t é quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mmol g^{-1}) em um tempo t (min), K_d é coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-\frac{1}{2}}$), C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mmol g^{-1}). O valor de K_d pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico Q_t vs $t^{\frac{1}{2}}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite.

5.2.3.4 *Isotermas de adsorção*

As isotermas de adsorção foram realizadas utilizando 25,0 mL de soluções multicomponentes ($0,02\text{-}1 \text{ mmol L}^{-1}$) de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em pH 5 e 0,2 g de adsorvente. Os Erlenmeyer foram mantidos sob agitação a 200 rpm por 4 h até o equilíbrio em diferentes temperaturas ($298, 308$ e $318 \pm 2 \text{ K}$). As alíquotas foram filtradas e as concentrações residuais foram analisadas por EAA. As capacidades de adsorção foram calculadas utilizando a equação 5.4:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m_a} V_l \quad (5.4)$$

Os experimentos foram realizados em duplicadas. Os modelos não lineares de Langmuir (LANGMUIR, 1916) e Freundlich (FREUNDLICH, 1906b) foram aplicados aos dados experimentais, com o propósito de avaliar o mecanismo de adsorção entre adsorvato e o adsorvente com o ajuste aos dados experimentais.

A forma não linear do modelo teórico da isoterma de Langmuir é dada pela equação 5.5:

$$Q_e = \frac{Q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (5.5)$$

Em que Q_e (mmol g^{-1}) é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio, k_L (L mmol^{-1}) é a constante de interação adsorvato e adsorvente, Q_{max} (mmol g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção e C_e (mmol L^{-1}) é a concentração do adsorvato no equilíbrio.

O modelo não linear da isoterma de Freundlich é definido pela equação 5.6:

$$Q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5.6)$$

Em que Q_e (mmol g^{-1}) é a quantidade de soluto adsorvido, k_F [$(\text{mmol g}^{-1}) (\text{L mmol}^{-1})^{1/n}$] é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, C_e (mmol L^{-1}) é a concentração de equilíbrio em solução e $1/n$ é uma constante relacionada à heterogeneidade da superfície. A adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente.

5.2.3.5 Termodinâmica de adsorção

As variações de energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) para o processo de adsorção foram obtidas usando as equações 5.7 e 5.8 (ANGOVE *et al.*, 1997; HUANG *et al.*, 2011; WIBOWO *et al.*, 2017):

$$\Delta G = -RT \ln K^o \quad (5.7)$$

$$\ln K^o = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5.8)$$

Em que R é a constante do gás ideal ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura (K). A variação de entalpia (ΔH) e a variação de entropia (ΔS) são calculadas a partir de um gráfico de $\ln K^o$ versus $1/T$.

5.3 Resultados e discussão

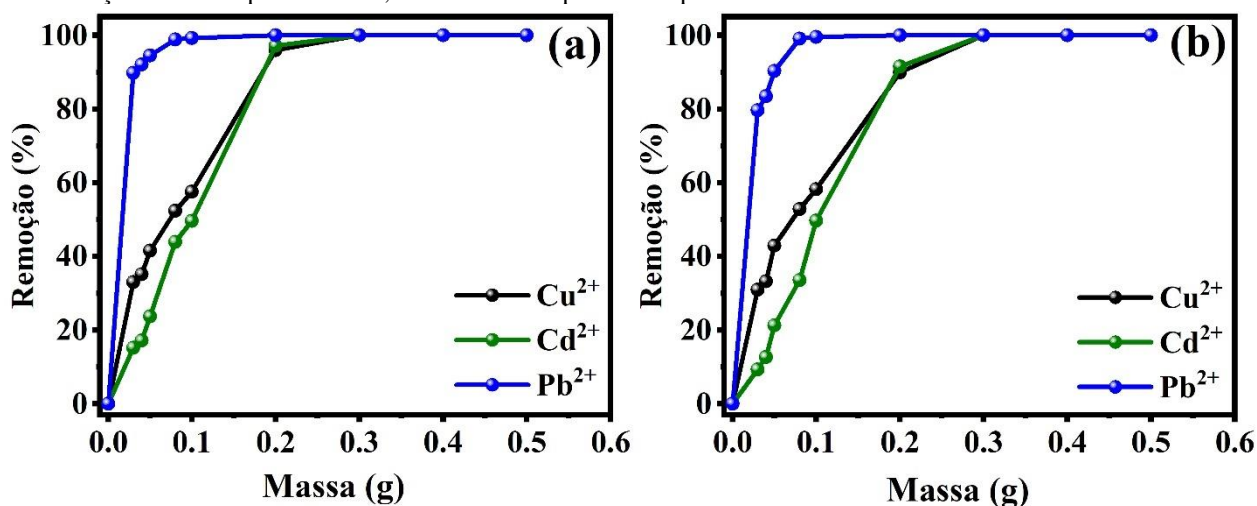
5.3.1 Estudo de adsorção em batelada

5.3.1.1 Efeito da dosagem

A quantidade de adsorvente desempenha papel crucial no processo, influenciando a capacidade de adsorção. O aumento na dosagem promove maior disponibilidade de sítios ativos, resultando em porcentagens mais altas de remoção. A análise da dosagem é essencial para determinar a quantidade mínima necessária para otimizar a capacidade de adsorção dos íons estudados, identificando a dosagem ideal para máxima eficiência na remoção (ABBAS *et al.*, 2016a; RAJENDRAN *et al.*, 2022a).

A quantidade mínima de adsorvente necessária para a máxima remoção dos Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foi determinada a partir do estudo dosagem em FB1-95 e FB2-95, como mostra a Figura 22.

Figura 22 - Percentagem de remoção dos íons metálicos utilizando diferentes massas de FB1-95 (a) e FB2-95 (b), concentração multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 5 e tempo de contato 24 h



Fonte: Autora (2024).

Com base na Figura 22, constatou-se uma similaridade no padrão de adsorção para os três íons metálicos nos materiais analisados (FB1-95 e FB2-95). Adicionalmente, observou-se que, com o aumento da massa do adsorvente de 0,03 para 0,2 g, a eficácia de remoção dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} no FB1-95 aumentou significativamente de cerca de 33% e 15% para 96% e 97%, respectivamente. Para o íon Pb^{2+} , a eficiência de remoção também apresentou um

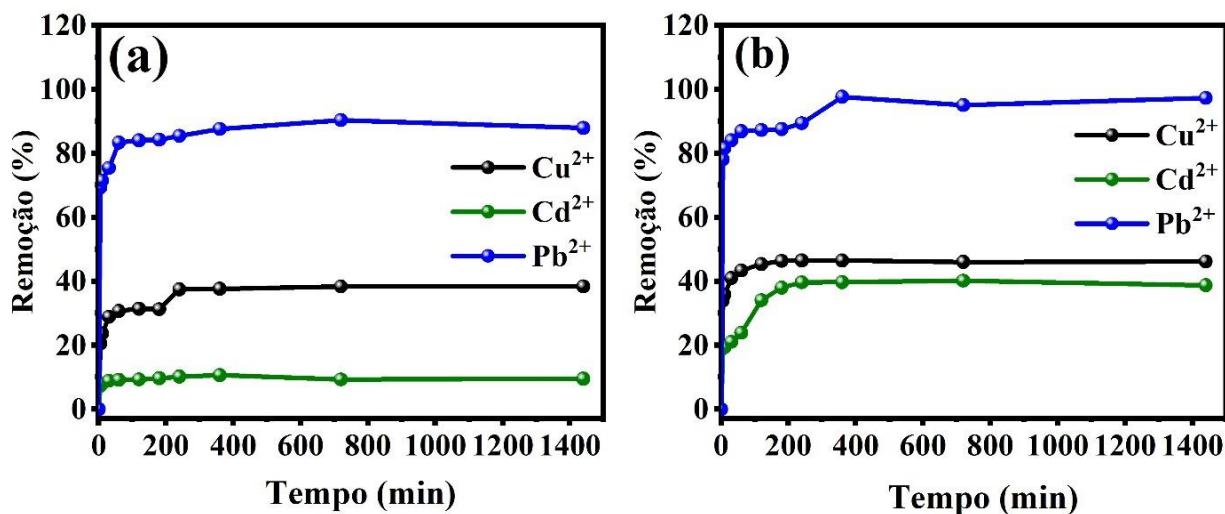
incremento, passando de aproximadamente 90% para 100%. No caso do FB2-95, verificou-se um aumento notável de cerca de 31% para 90% e 9% para 92%, respectivamente, para os dois primeiros íons, e de 80% para 100% para o íon Pb^{2+} . Essa ascensão pode ser atribuída à ampliação da disponibilidade de sítios de adsorção, decorrente do aumento da massa das fibras, fenômeno que encontra respaldo em diversos estudos que reportam comportamento semelhante (GARG *et al.*, 2023; KHAMSEH *et al.*, 2023; LI, X. *et al.*, 2023; NASEEM *et al.*, 2023).

Assim, diante dessas condições, propõe-se que a massa mínima de adsorvente necessária para a máxima eficácia nos experimentos de adsorção seja de 0,2 g. Isso se justifica pelo fato de que doses superiores não influenciam significativamente na eficiência de adsorção dos íons em questão.

5.3.1.2 *Tempo de contato*

A análise da velocidade de adsorção ao longo do tempo emerge como um parâmetro crítico, uma vez que exerce influência na cinética das interações entre o adsorvente e o adsorvato. A investigação do tempo de contato desempenha um papel crucial na identificação das condições operacionais ideais para processos em escala piloto, abrangendo tanto abordagens de batelada quanto coluna de leito fixo. Além disso, essa análise possibilita a determinação de parâmetros cinéticos significativos, fornecendo previsões quanto à velocidade de adsorção ao empregar modelos cinéticos. Desta maneira, a exploração do tempo de contato foi conduzida com o intuito de determinar o período necessário para que o sistema alcance o equilíbrio de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020; RAJENDRAN *et al.*, 2022b).

Figura 23 - Remoção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 (a) e FB2-95 (b) em função do tempo, dosagem de 0,2 g, solução multicomponente de concentração $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 5



Fonte: Autora (2024).

A representação gráfica na Figura 23 indica que a adsorção dos íons metálicos à superfície das fibras de vidro é rapidamente estabelecida, especialmente nos primeiros 5 minutos. Os percentuais de remoção para o material FB1-95 situam-se em torno de 30%, 7% e 69% para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. Já para o FB2-95, esses valores foram de 34%, 19% e 78%. O estado de equilíbrio foi atingido em 240 min de experimento, apresentando remoções de aproximada de 37%, 10% e 85% para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente, em FB1-95. No FB2-95, os valores correspondentes foram de 46%, 39% e 89%.

Diante dos resultados obtidos, constatou-se que ambos os materiais de adsorção estudados (FB1-95 e FB2-95) demonstraram uma clara preferência pela adsorção do íon Pb^{2+} , evidenciada pelos valores superiores de remoção observados para esse íon. Este padrão era antecipado, considerando estudos prévios de adsorção que envolviam zeólita A como material adsorvente, os quais já indicavam uma tendência de preferência pela adsorção do íon Pb^{2+} (KÜÇÜK *et al.*, 2023; MERRIKHPOUR; JALALI, 2013; SANTOS *et al.*, 2022).

Ao mesmo tempo, ao comparar os resultados da dosagem (0,2 g) com os obtidos em 1440 minutos (24 horas) de tempo de contato, observa-se uma redução significativa na remoção dos três íons. Essa diferença pode ser atribuída a pequenas variações nos materiais usados, oriundas de lotes de síntese distintos, que podem ter alterado a composição do material e, conseqüentemente, afetado sua eficiência de adsorção.

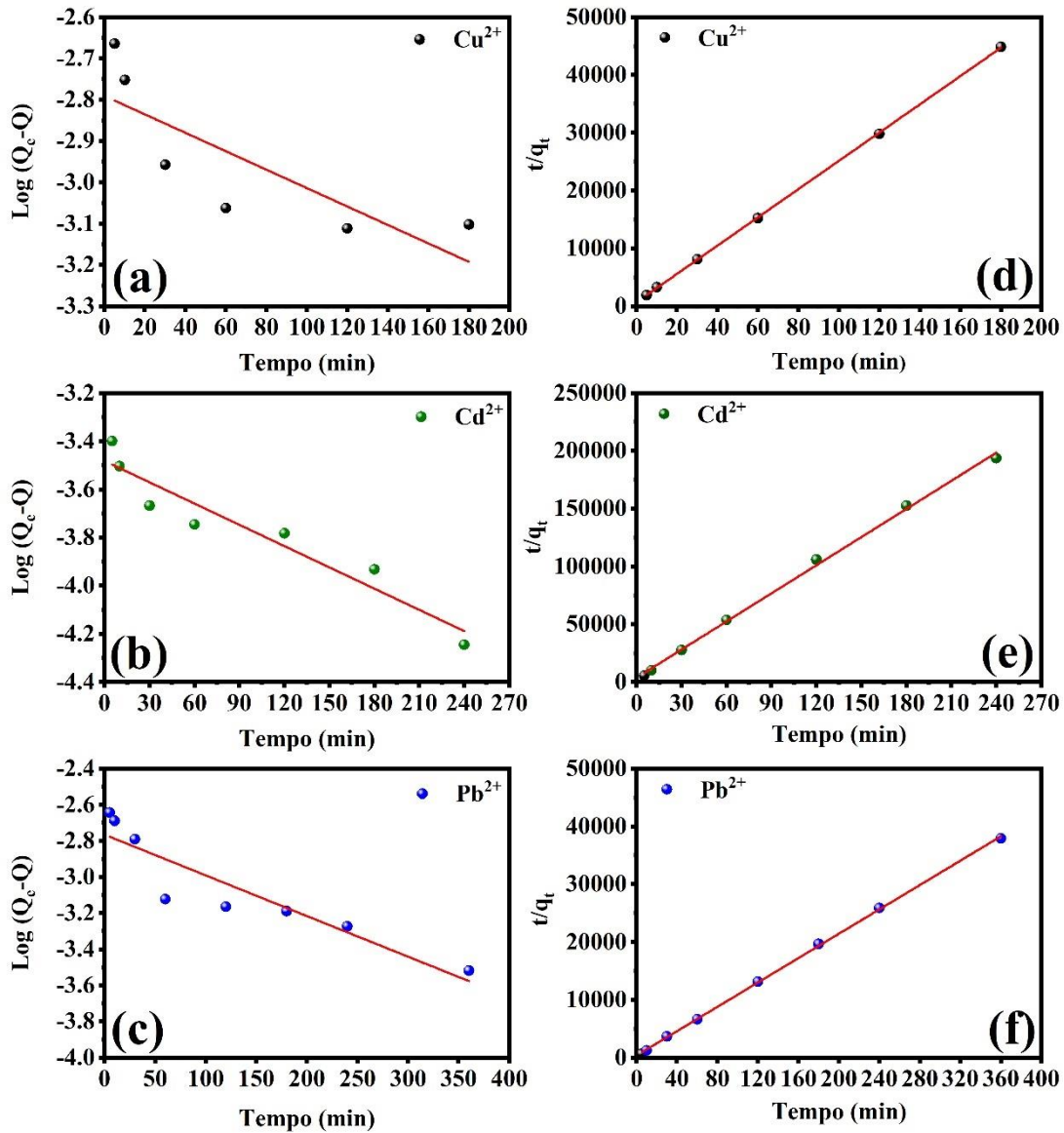
5.3.1.3 Modelos cinéticos

A cinética de adsorção delinea a velocidade com que ocorre a adsorção do soluto no adsorvente, desempenhando um papel crucial na determinação do tempo necessário para atingir o equilíbrio. Além disso, este estudo é essencial para a otimização das condições operacionais, seja para processos em colunas (leitos fixos) ou em batelada (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Os estudos de cinética de adsorção oferecem informações acerca do possível mecanismo de adsorção, assim como dos diversos estados de transição envolvidos no processo de formação do complexo adsorvato-adsorvente final. Os modelos cinéticos de adsorção têm a capacidade de antecipar a velocidade de adsorção (k) e a capacidade de adsorção (Q_{cal}), ambos desempenhando papéis cruciais no entendimento do mecanismo de adsorção (NYIRENDA *et al.*, 2022).

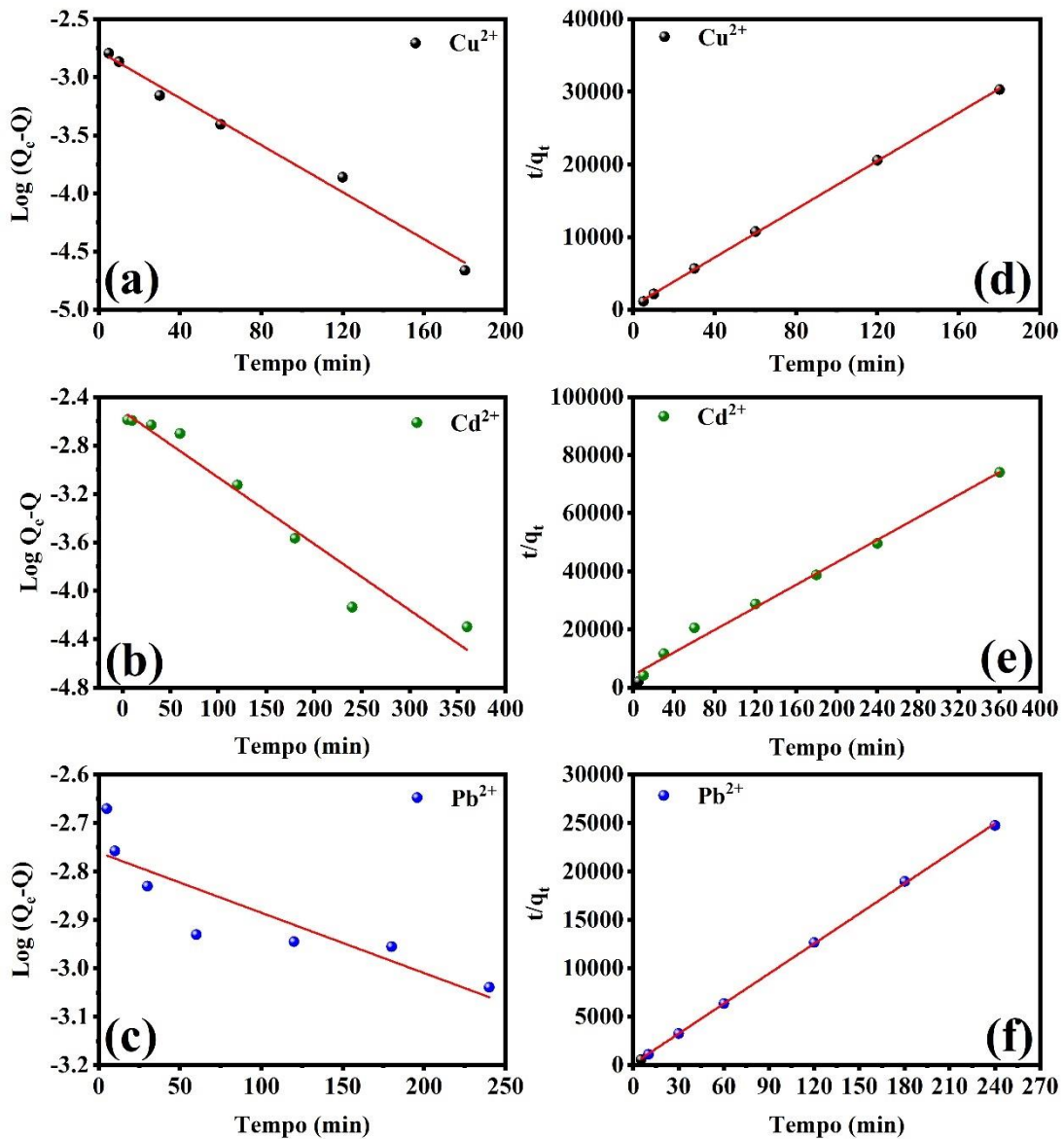
Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais para prever o mecanismo de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 e FB2-95. As Figura 24, Figura 25 e Figura 26 e as Tabela 7 e Tabela 8 mostram o perfis e parâmetros cinético, respectivamente, desses ajustes.

Figura 24 - Modelo cinético de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem. Concentração multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $0,2 \text{ g}$ de FB1-95 e $\text{pH } 5,0$



Fonte: Autora (2024).

Figura 25 - Modelo cinético de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem. Concentração multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $0,2 \text{ g}$ de FB2-95 e pH 5,0



Fonte: Autora (2024).

Com base na análise das Figura 24 e Figura 25, constatou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou uma melhor adaptação aos dados experimentais em comparação ao modelo de pseudo-primeira ordem, considerando ambos os materiais em estudo (FB1-95 e FB2-95). Este padrão é coerente com os parâmetros destacados na Tabela 7, nos quais evidencia o coeficiente de correlação linear (R^2) próximo de 1, valores reduzidos da soma do quadrado do erro (SQE) e uma notável concordância entre a capacidade de adsorção calculada (Q_{calc}) e a experimental (Q_{exp}).

Tabela 7 - Parâmetro de cinética de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 e FB2-95, solução multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$

Modelos	FB1-95			FB2-95			
		Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
Cinéticos	Q_{exp}	0,0048	0,0013	0,0098	0,0059	0,0049	0,0106
	Q_{cal}	0,0020	0,0003	0,0020	0,0020	0,0030	0,0070
Pseudo- primeira ordem	k_1	0,0051	0,0066	0,0053	0,0236	0,0127	0,0028
	R^2	0,6566	0,9166	0,8500	0,9885	0,9543	0,7767
	SQE	$9,4 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-6}$
	Q_{cal}	0,0048	0,0013	0,0098	0,0059	0,0049	0,0106
Pseudo- segunda ordem	k_2	61,0780	157,5615	26,6849	48,7805	9,4137	57,6478
	R^2	0,9999	0,9980	0,9996	0,99997	0,9904	0,9998
	SQE	$1,4 \times 10^{-7}$	$9,1 \times 10^{-8}$	$5,1 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$

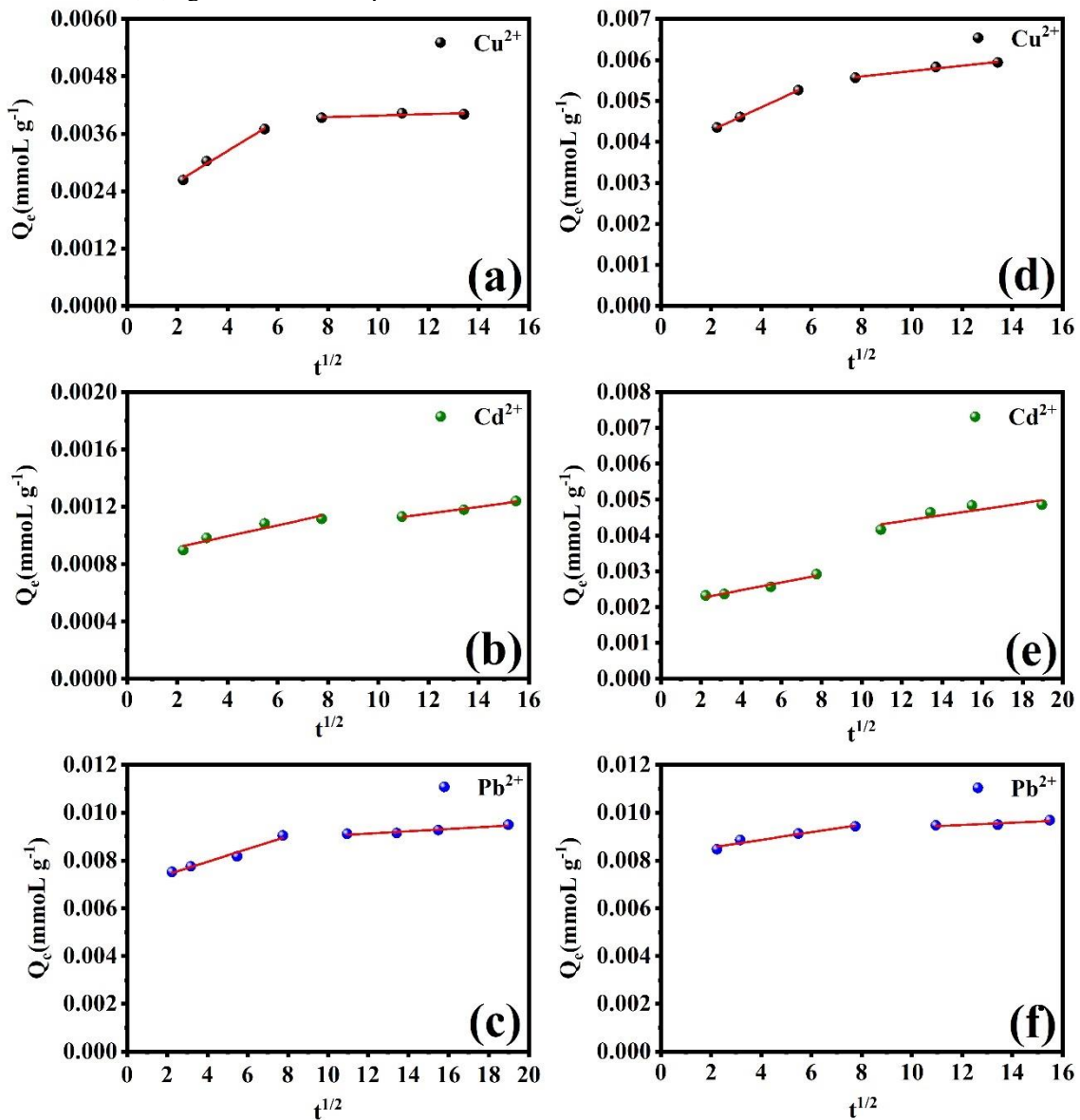
Fonte: Autora (2024).

A interpretação dos dados experimentais pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem sugere que a etapa limitante da velocidade de adsorção envolve, possivelmente, processos de quimissorção, como a troca iônica, e interações de forças de valência, incluindo o compartilhamento ou troca de elétrons entre a superfície do adsorvente e as espécies metálicas (HONG *et al.*, 2019b; WANG *et al.*, 2009).

Ao analisar as constantes de velocidade de adsorção (k_2) calculadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem, observou-se que é possível identificar quais íons metálicos são adsorvidos com maior rapidez pelo adsorvente. Portanto, quanto menor o valor dessa constante, mais rapidamente a espécie alcança o sítio ativo no processo de adsorção. Com base nos valores das constantes k_2 para os cátions metálicos estudados em FB1-95 e FB2-95, sugere-se que a ordem de velocidade de adsorção seja $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$, respectivamente (NASCIMENTO *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2022).

A Figura 26, apresenta o ajuste do modelo cinético de difusão intrapartícula aos dados experimentais de adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 e FB2-95. Os parâmetros obtidos com esse ajuste são apresentados na Tabela 8.

Figura 26 - Modelo cinético de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado aos dados experimentais de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 (a,b e c) e FB2-95 (d, e e f). Concentração multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $0,2 \text{ g}$ do adsorvente e $\text{pH } 5,0$



Fonte: Autora (2024).

Com base na Figura 26, constatou-se que o gráfico de Q_e em função de $T^{1/2}$ revela dois estágios lineares distintos, sugerindo a presença de duas etapas no processo de difusão durante a adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . A transição suave entre a primeira e a segunda fase linear do gráfico sugere que o processo de adsorção envolve tanto a adsorção superficial

quanto a difusão intrapartícula (DOĞAN *et al.*, 2009). Enquanto a primeira parte da curva é influenciada pela presença da camada limite, a segunda parte linear é predominantemente atribuída à difusão intrapartícula ou porosa. A inclinação da segunda fase linear do gráfico é determinada pelo parâmetro de difusão intrapartícula, representado como k_d (KUMAR; KUMARAN, 2005). Adicionalmente, em relação à aplicação do modelo cinético de difusão intrapartícula aos dados experimentais, observou-se também que nenhuma das retas intersecta a origem. Isso sugere que o processo de difusão intrapartícula não é o principal mecanismo de adsorção dos cátions metálicos, indicando, em vez disso, a presença de um mecanismo complexo que envolve tanto a adsorção superficial (difusão no filme) quanto a difusão intrapartícula (ARUN KUMAR *et al.*, 2022; HAGHIGHI; KHOSHFETRAT, 2021; LI, Q. *et al.*, 2023).

Ao comparar os dois estágios (Tabela 8) utilizando a FB1-95, observou-se uma diminuição nos valores de k_d para os três íons metálicos, enquanto os valores de C aumentaram. Utilizando a FB2-95, notou-se um padrão similar, com exceção do k_d no segundo estágio para o íon Cd^{2+} , sugerindo uma contribuição mais significativa da difusão intraparticulada no mecanismo de adsorção desse íon nesse estágio específico.

Tabela 8 - Parâmetros do modelo cinético linear de difusão intrapartícula de Weber-Morris para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 e FB2-95

	Etapas	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	
FB1-95	k_d (mmol L ⁻¹)	Primeira	$3,21 \times 10^{-4}$	$3,83 \times 10^{-5}$	$2,68 \times 10^{-4}$
		Segunda	$1,41 \times 10^{-5}$	$2,37 \times 10^{-5}$	$4,91 \times 10^{-5}$
	C (mmol L ⁻¹)	Primeira	$1,96 \times 10^{-3}$	$8,41 \times 10^{-4}$	$6,87 \times 10^{-3}$
		Segunda	$3,84 \times 10^{-3}$	$8,68 \times 10^{-4}$	$8,53 \times 10^{-3}$
FB2-95	k_d (mmol L ⁻¹)	Primeira	$2,82 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-4}$	$1,60 \times 10^{-4}$
		Segunda	$6,63 \times 10^{-5}$	$8,35 \times 10^{-4}$	$4,77 \times 10^{-5}$
	C (mmol L ⁻¹)	Primeira	$3,71 \times 10^{-3}$	$2,04 \times 10^{-3}$	$8,22 \times 10^{-3}$
		Segunda	$5,07 \times 10^{-3}$	$3,40 \times 10^{-3}$	$8,91 \times 10^{-3}$

Fonte: Autora (2024).

5.3.1.4 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção descreve a relação entre a quantidade de uma espécie adsorvida e suas concentrações, levando em consideração o estado de equilíbrio entre ambas as fases em uma temperatura específica. Neste estudo, os modelos de isotermas de adsorção não-lineares de Langmuir e Freundlich foram empregados para investigar o processo de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 e FB2-95. A Figura 27 e Figura 28 ilustram os perfis gráficos das isotermas de adsorção em três diferentes temperaturas, utilizando ambos os modelos, e os parâmetros correspondentes são apresentados nas Tabela 9 e Tabela 10.

Ao analisar os perfis isotérmicos (Figura 27) e os parâmetros da Tabela 9 (R^2 e SQE) para a adsorção em FB1-95, observou-se que o modelo de Langmuir se ajustou de forma mais precisa aos dados experimentais. Isso sugere que o sistema de adsorção assume uma superfície homogênea, seguindo o padrão de monocamada, sem interações significativas entre as moléculas do analito (LI, Q. *et al.*, 2023).

Quanto aos valores de capacidade de adsorção (Q_{\max}), não se observou uma tendência clara com o aumento da temperatura, indicando que a variação térmica pode influenciar o Q_{\max} de maneiras distintas. Por outro lado, a constante de Langmuir (k_L) apresentou um aumento para Cd^{2+} e Pb^{2+} , e uma diminuição para o Cu^{2+} em função do aumento da temperatura. Esse parâmetro pode estar intrinsecamente ligado com a energia livre, refletindo a afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. Assim, especula-se que o aumento da temperatura intensifica a afinidade de Cd^{2+} e Pb^{2+} com o adsorvente FB1-95, enquanto efeito contrário é esperado para o Cu^{2+} (CHOI *et al.*, 2020; DE ROSSI *et al.*, 2020).

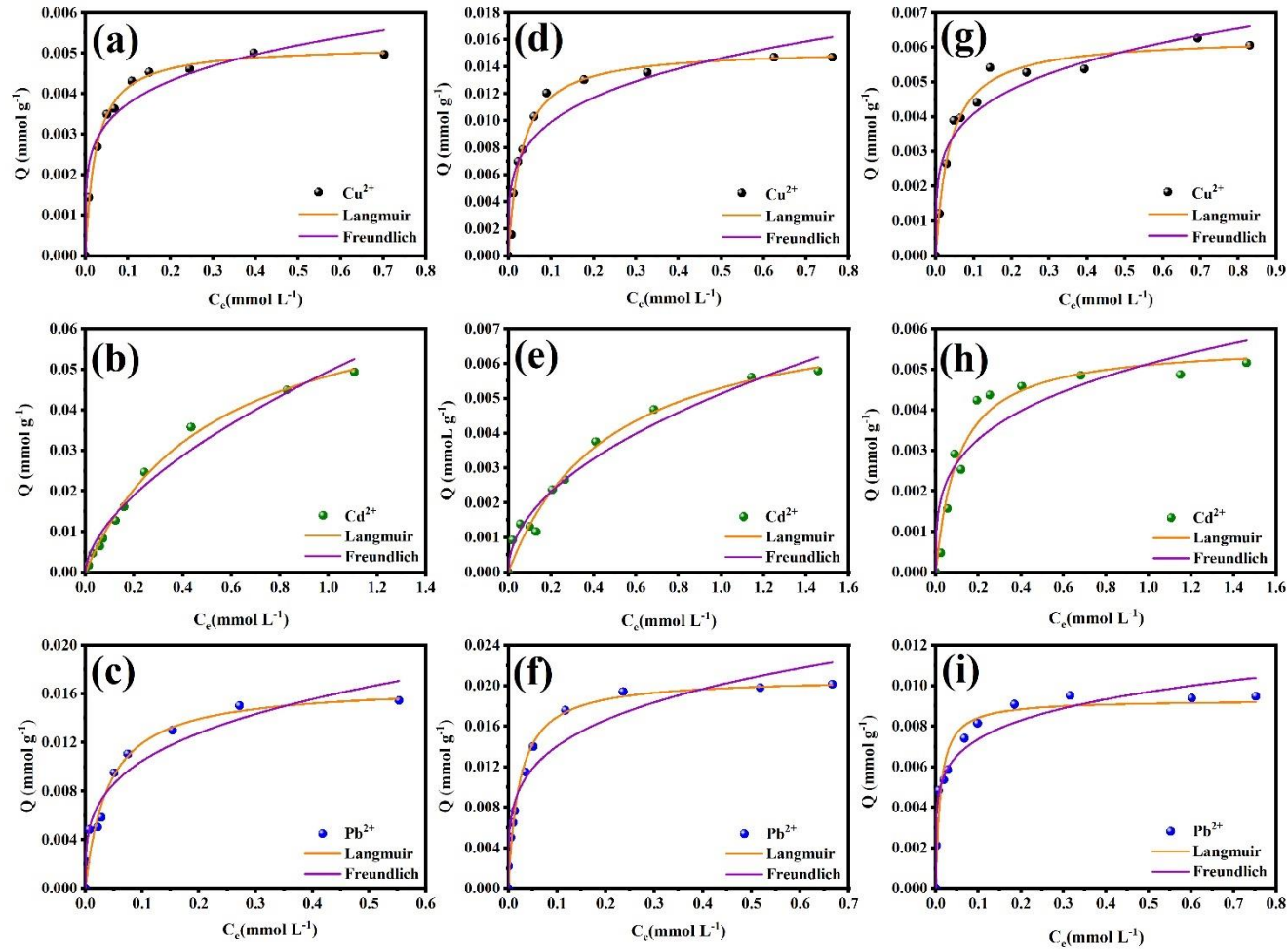
Portanto, com base nos maiores valores de k_L e Q_{\max} , a maioria dos sistemas demonstrou a seguinte ordem de afinidade de adsorção para o FB1-95: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Estudos sugerem que a preferência de adsorção pelos íons Pb^{2+} pode estar relacionada à sua alta eletronegatividade (2,33) e ao seu pequeno raio de hidratação (4,01 Å) (ALLRED; ROCHOW, 1958; SOETAREDJO *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2022). No que diz respeito ao raio de hidratação, a ordem de adsorção segue a mesma tendência do raio de hidratação, ou seja, Pb^{2+} (4,01 Å) $>$ Cu^{2+} (4,19 Å) $>$ Cd^{2+} (4,26 Å), indicando que o elemento com maior raio de hidratação enfrenta maior dificuldade para se difundir em direção aos locais de adsorção, resultando em menor remoção e capacidade de adsorção (DE ROSSI *et al.*, 2020; JING *et al.*, 2009; MAHMOUD *et al.*, 2021). Além disso, esse mesmo comportamento é consistente com a

ordem observada ao analisar os valores da constante n de Freundlich, que descreve a interação entre adsorvato e adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Considerando os perfis das isotermas de adsorção apresentados na Figura 28 e os parâmetros expostos na Tabela 10, observou-se um comportamento semelhante ao observado utilizando a FB1-95. Os valores de R^2 e SQE indicaram que o modelo de Langmuir ofereceu o melhor ajuste aos dados experimentais de adsorção dos íons Pb^{2+} em todos os três sistemas. Além disso, para os dados de Cu^{2+} (nas temperaturas de 308 e 318 K) e Cd^{2+} (na temperatura de 318 K) em algumas temperaturas, o modelo de Langmuir também apresentou uma boa concordância. Por outro lado, o modelo de Freundlich mostrou-se mais apropriado para os íons Cu^{2+} a 298 K e para os dados experimentais de Cd^{2+} obtidos nas temperaturas de 298 e 308 K. Estes resultados sugerem um sistema não ideal, com adsorção em superfície heterogênea e em multicamadas (FODIL *et al.*, 2024; GAO *et al.*, 2021).

Observou-se uma tendência marcante nos valores de Q_{max} , indicando uma preferência pela adsorção dos íons Pb^{2+} nos sistemas de maior temperatura. Contudo, ao analisar as constantes de Langmuir (k_L) e Freundlich (n_F), torna-se evidente que a afinidade pela adsorção do Pb^{2+} persiste em todos os sistemas, dado que apresentam maiores valores dessas constantes. Além disso, destaca-se um aumento na intensidade das interações adsorvente/adsorvato à medida que a temperatura aumenta. Diante disso, considerando os valores das constantes nos sistemas estudados segue a ordem de preferência de adsorção: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$.

Figura 27 – Modelos de isotermas de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95, sistema multicomponente, na temperatura de 298 K (a, b e c), 308 K (d, e e f) e 318 K (g, h e i)



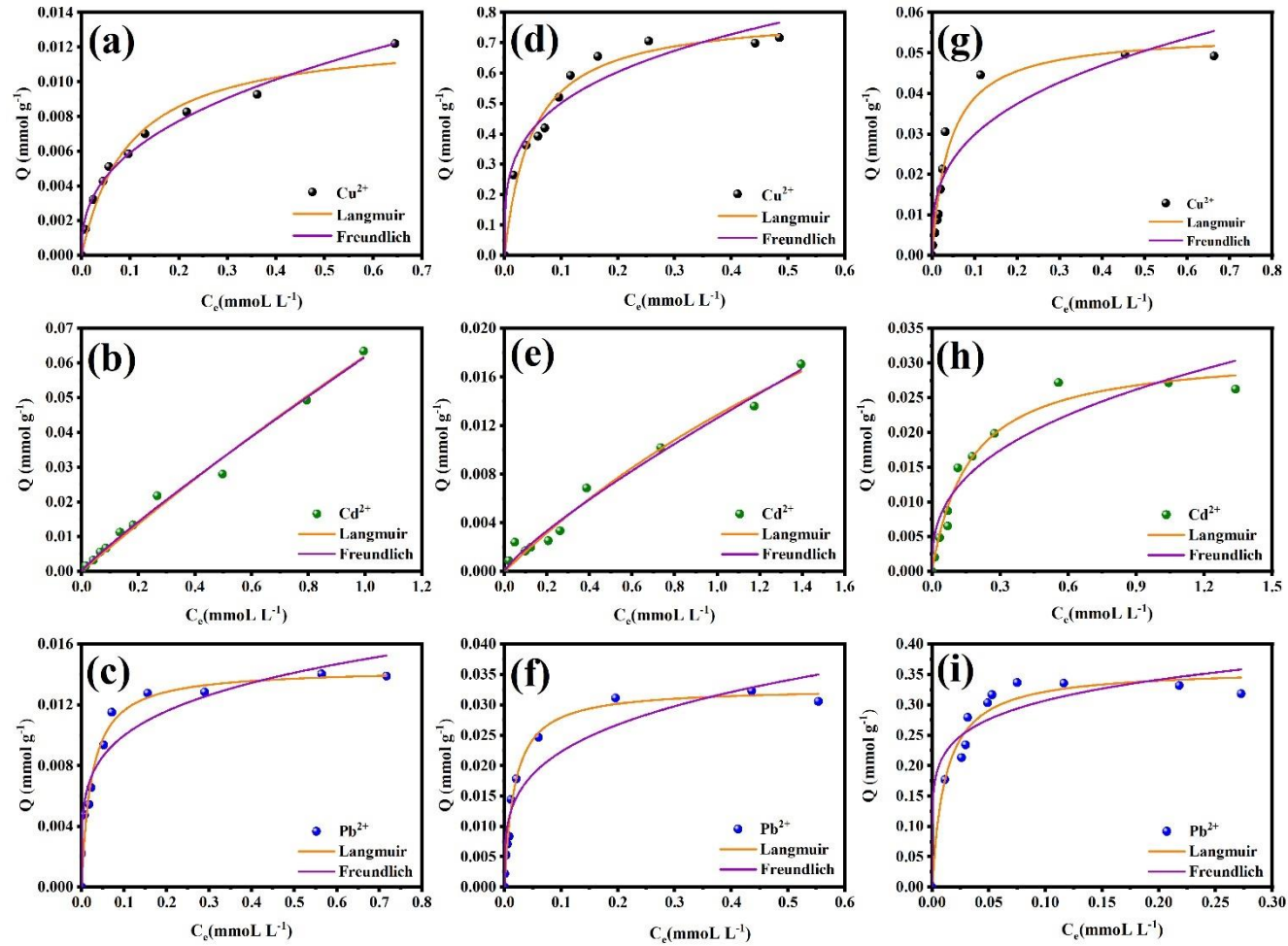
Fonte: Autora (2024).

Tabela 9 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção dos Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ em FB1-95, sistema multicomponente em diferentes temperaturas (298, 308 e 318 K)

Metais	T (K)	Isotermas de Langmuir				Freundlich			
		Q _{max} (mmol g ⁻¹)	k _L (L mmol ⁻¹)	R ²	SQE	n _F ((mmol g ⁻¹) (L mmol ⁻¹) ^{1/n})	k _F	R ²	SQE
Cu ²⁺	298	0,0052±7,5x10 ⁻⁵	40,2191±2,8030	0,9959	1,2x10 ⁻⁸	4,9395±8,1x10 ⁻¹	0,0060±4,1x10 ⁻⁴	0,9337	1,6x10 ⁻⁶
	308	0,0153±3,5x10 ⁻⁴	32,6308±3,0606	0,9901	2,7x10 ⁻⁶	4,1190±6,9x10 ⁻¹	0,0173±1,4x10 ⁻³	0,8940	2,9x10 ⁻⁵
	318	0,0063±1,7x10 ⁻⁴	27,3532±3,3302	0,9841	6,5x10 ⁻⁷	4,4205±6,9x10 ⁻¹	0,0069±4,4x10 ⁻⁴	0,9181	3,3x10 ⁻⁶
Cd ²⁺	298	0,0739±3,2x10 ⁻³	1,9223±1,7x10 ⁻¹	0,9958	1,3x10 ⁻⁵	1,6804±1,3x10 ⁻¹	0,0495±2,0x10 ⁻³	0,9754	7,6x10 ⁻⁵
	308	0,0078±6,2x10 ⁻⁴	2,0823±3,8x10 ⁻¹	0,9746	1,0x10 ⁻⁶	2,0150±1,6x10 ⁻⁴	0,0051±1,8x10 ⁻⁴	0,9693	1,2x10 ⁻⁶
	318	0,0057±3,0x10 ⁻⁴	9,4834±1,8795	0,9592	1,4x10 ⁻⁶	3,5809±7,5x10 ⁻⁴	0,0051±3,9x10 ⁻⁴	0,8504	5,7x10 ⁻⁶
Pb ²⁺	298	0,0167±1,1x10 ⁻³	24,7697±5,5046	0,9568	1,1x10 ⁻⁵	3,5024±4,1x10 ⁻¹	0,0202±1,5x10 ⁻³	0,9501	1,3x10 ⁻⁵
	308	0,0208±5,2x10 ⁻⁴	43,6214±4,6661	0,9892	5,9x10 ⁻⁶	4,0898±5,0x10 ⁻¹	0,0246±1,7x10 ⁻³	0,9386	3,4x10 ⁻⁵
	318	0,0093±3,6x10 ⁻⁴	94,1999±21,8542	0,9545	4,6x10 ⁻⁶	5,8649±7,4x10 ⁻¹	0,0109±5,4x10 ⁻⁴	0,9488	5,2x10 ⁻⁶

Fonte: Autora (2024).

Figura 28 - Isotermas experimentais e teóricas dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB2-95, sistema multicomponente, na temperatura de 298 K (a, b e c), 308 K (d, e e f) e 318 K (g, h e i)



Fonte: Autora (2024).

Tabela 10 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção dos Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB2-95, sistema multicomponente em diferentes temperaturas (298, 308 e 318 K)

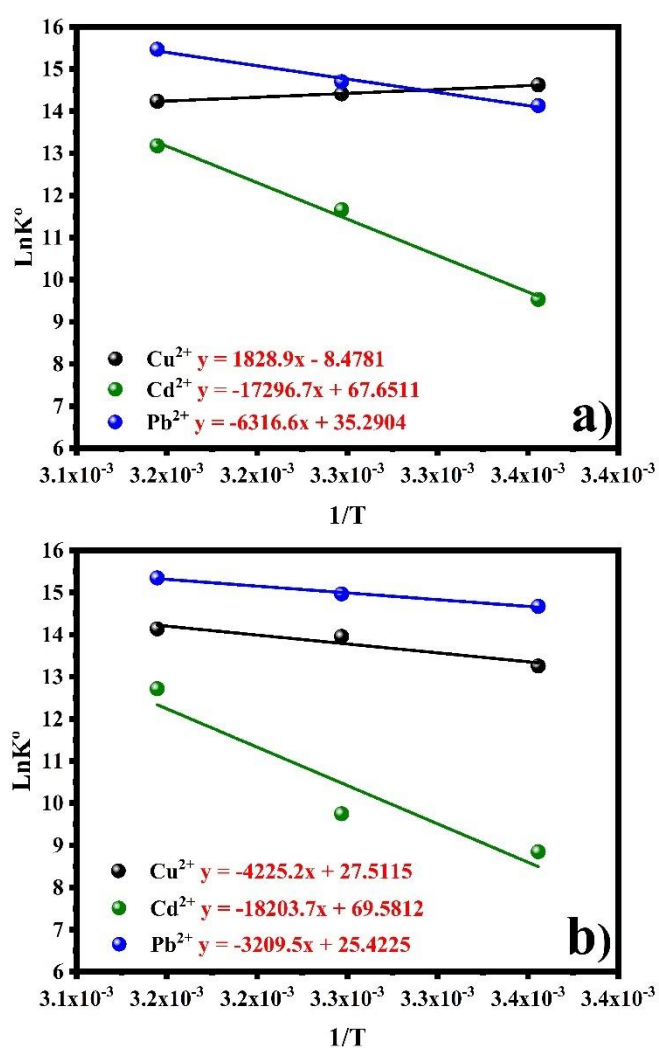
Metais	T (K)	Isoterma de Langmuir				Freundlich			
		Q_{\max} (mmol g^{-1})	k_L (L mmol^{-1})	R^2	SQE	n_F ($(\text{mmol g}^{-1}) (\text{L mmol}^{-1})^{1/n}$)	k_F	R^2	SQE
Cu^{2+}	298	$0,0125 \pm 8,2 \times 10^{-4}$	$10,2770 \pm 1,8664$	0,9708	$3,6 \times 10^{-6}$	$2,5738 \pm 1,2 \times 10^{-1}$	$0,0144 \pm 4,5 \times 10^{-4}$	0,9904	$1,2 \times 10^{-6}$
	308	$0,7990 \pm 3,3 \times 10^{-2}$	$20,7309 \pm 3,1222$	0,9731	$1,3 \times 10^{-2}$	$3,7203 \pm 4,7 \times 10^{-1}$	$0,9315 \pm 6,1 \times 10^{-2}$	0,9471	$2,7 \times 10^{-2}$
	318	$0,0550 \pm 3,2 \times 10^{-2}$	$24,0937 \pm 4,2559$	0,9635	$1,3 \times 10^{-4}$	$3,0521 \pm 5,2 \times 10^{-1}$	$0,0633 \pm 7,4 \times 10^{-3}$	0,8608	$5,0 \times 10^{-4}$
Cd^{2+}	298	$0,5563 \pm 0,4873$	$0,1256 \pm 1,2 \times 10^{-1}$	0,9894	$4,6 \times 10^{-5}$	$1,0976 \pm 5,5 \times 10^{-2}$	$0,0618 \pm 1,6 \times 10^{-3}$	0,9913	$1,2 \times 10^{-5}$
	308	$0,0547 \pm 1,9 \times 10^{-2}$	$0,3079 \pm 1,4 \times 10^{-1}$	0,9806	$6,3 \times 10^{-6}$	$1,2122 \pm 8,6 \times 10^{-2}$	$0,0126 \pm 4,0 \times 10^{-4}$	0,9920	$5,8 \times 10^{-6}$
	318	$0,0318 \pm 1,6 \times 10^{-3}$	$5,9946 \pm 9,4 \times 10^{-1}$	0,9764	$2,5 \times 10^{-5}$	$2,6985 \pm 4,1 \times 10^{-1}$	$0,0272 \pm 1,9 \times 10^{-3}$	0,9028	$1,0 \times 10^{-4}$
Pb^{2+}	298	$0,0144 \pm 5,8 \times 10^{-4}$	$42,3436 \pm 7,5904$	0,9680	$7,9 \times 10^{-6}$	$4,6520 \pm 6,1 \times 10^{-1}$	$0,0164 \pm 1,0 \times 10^{-3}$	0,9396	$1,5 \times 10^{-5}$
	308	$0,0330 \pm 7,2 \times 10^{-4}$	$56,9259 \pm 4,9879$	0,9924	$1,1 \times 10^{-5}$	$3,7949 \pm 53 \times 10^{-1}$	$0,0409 \pm 3,5 \times 10^{-3}$	0,9170	$1,2 \times 10^{-4}$
	318	$0,3603 \pm 1,5 \times 10^{-2}$	$83,4589 \pm 17,4212$	0,9586	$4,2 \times 10^{-3}$	$6,5256 \pm 1,6895$	$0,4371 \pm 4,8 \times 10^{-2}$	0,8989	$1,0 \times 10^{-4}$

Fonte: Autora (2024).

5.3.1.5 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em FB1-95 e FB2-95 foram determinados por meio da análise de gráfico de Van't Hoff (Figura 29), utilizando os dados de isotermas de adsorção obtidos nas temperaturas de 298, 308 e 318 K (Figura 27, Figura 28, Tabela 9 e Tabela 10 resume os dados). Os valores calculados de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs são apresentados na Tabela 11.

Figura 29 - Gráfico de Van't Hoff de sistema multicomponente para adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em a) FB1-95 e b) FB2-95



Fonte: Autora (2024).

Tabela 11 - Parâmetros termodinâmico de adsorção de Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ em FB1-95 e FB2-95

Metal	FB1-95					FB2-95				
	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mmol ⁻¹)			ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mmol ⁻¹)		
			298 K	308 K	318 K			298 K	308 K	318 K
Cu ²⁺	70,487	-15,205	-36,210	-36,915	-37,620	228,726	35,128	-33,032	-35,319	-37,606
Cd ²⁺	562,450	143,807	-23,802	-29,427	-35,051	578,496	151,348	-21,043	-26,828	-32,613
Pb ²⁺	293,401	52,516	-34,917	-37,851	-40,785	211,358	26,684	-36,301	-38,414	-40,528

Fonte: Autora (2024).

De acordo com a Tabela 11, observou-se que a adsorção de Cu^{2+} em FB1-95 é predominantemente exotérmica, refletida por valores negativos de ΔH , indicando uma liberação de energia durante o processo adsorptivo. Em contrapartida, Cd^{2+} e Pb^{2+} , exibiram um padrão adsorptivo predominantemente de natureza endotérmica, evidenciado por valores positivos de ΔH , nos quais o processo requer a absorção de energia para ocorrer de forma eficaz (BAI *et al.*, 2020; KHAMIS *et al.*, 2023). Uma explicação plausível para a endotermicidade dos calores de adsorção é a solvatação eficiente dos íons metálicos. Para que ocorra a adsorção dos íons metálicos, é necessário que eles percam parte da sua camada de hidratação, um processo que demanda energia. Essa energia de desidratação compensa a liberação de energia associada à adsorção dos íons na superfície (DONAT *et al.*, 2005; SHAKER, 2014; SRIVASTAVA *et al.*, 2007). Nos sistemas de adsorção utilizando a FB2-95, constatou-se um padrão adsorptivo predominantemente de natureza endotérmica para todos os íons estudados.

Com relação a magnitude de ΔH , a adsorção pode ser classificada como física ($5-40 \text{ kJ mol}^{-1}$) ou química ($40-800 \text{ kJ mol}^{-1}$). Os calores de adsorção dos íons metálicos, tanto para o Cu^{2+} em FB1-95 quanto para Cu^{2+} e Pb^{2+} em FB2-95, se enquadram na faixa de fisissorção, indicando predominância de interações fracas, como as forças de van der Waals. Por outro lado, os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} adsorvidos em FB1-95, assim como o Cd^{2+} em FB2-95, demonstraram calores de adsorção que se situam na faixa de quimissorção. Isso sugere a ocorrência de troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em reações químicas mais intensas em comparação com a fisissorção (AGARWALA; MULKY, 2023; CHEU *et al.*, 2016; HE *et al.*, 2024; WU *et al.*, 2017). Os valores positivos de ΔS observados indicam um incremento na aleatoriedade na interface sólido/solução, acompanhado por algumas mudanças estruturais nos adsorvatos e nos adsorventes, evidenciando a afinidade destes últimos pelos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Essa elevação na entropia também implica em um aumento no grau de liberdade das espécies adsorvidas (ABDULKAREEM *et al.*, 2023; SHAKER, 2014; SRIVASTAVA *et al.*, 2007).

As variações na energia livre padrão (ΔG) exibiram valores negativos para a todos os sistemas iônicos investigados. Além disso, notou-se que o aumento da temperatura resultou em valores ainda mais negativos de ΔG para os três íons em FB1-95 e FB2-95. Essa intensificação da negatividade de ΔG , sugere uma maior viabilidade e espontaneidade do processo de adsorção para esses sistemas em temperaturas mais elevadas (MO *et al.*, 2023; RASSAEI, 2023a).

5.4 Conclusão

Com base nos resultados obtidos neste estudo, é claro que as fibras de vidro revestidas com zeólita A têm um potencial significativo na remoção eficaz de íons metálicos, com destaque especial para o chumbo (Pb^{2+}). Os experimentos demonstraram que uma dosagem de 0,2 g de adsorvente e um tempo de contato de 240 minutos são condições ideais para alcançar a máxima eficácia na adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . A análise cinética revelou que o processo de adsorção segue predominantemente a cinética de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a velocidade de adsorção é limitada por processos de quimissorção. Além disso, com a aplicação do modelo de difusão intrapartícula, verificou-se que este não é o principal mecanismo de adsorção que descreve o processo adsorvente, sugerindo um mecanismo mais complexo, incluindo a adsorção superficial. Além disso, a aplicação do modelo de isoterma de Langmuir destacou a preferência pela adsorção de Pb^{2+} sobre Cu^{2+} e Cd^{2+} em ambos os materiais estudados. A análise termodinâmica sugeriu que o processo de adsorção é geralmente endotérmico, e o aumento da temperatura aumenta a viabilidade e a espontaneidade do processo, especialmente para os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} . Esses resultados têm implicações significativas para a remediação de águas contaminadas, destacando o potencial das fibras de vidro revestidas com zeólita A como um método eficiente e promissor para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas.

6 CAPÍTULO VI – ESTUDO DA REMOÇÃO DOS ÍONS Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO BEADS DE ALGINATO DE CÁLCIO COM ZEÓLITA A

Os beads de alginato com zeólita (AGZA) foram preparados por geleificação iônica, através do gotejamento de uma solução de alginato de sódio com zeólita dispersa sobre uma solução de cloreto de cálcio. Os beads foram caracterizados por difração de raios-X, análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho, pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) e microscopia eletrônica de varredura. Os testes em batelada e em leito fixo foram realizados para avaliar a capacidade de adsorção dos beads de AGZA para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em soluções aquosas a 25 ± 2 °C. A caracterização revelou poros interconectados com diferentes diâmetros e profundidades, além de uma distribuição uniforme de zeólita A na superfície externa e nas paredes internas das esferas. Os resultados dos testes em batelada demonstraram uma excelente capacidade de adsorção, com taxas de remoção de íons metálicos próximas a 100%. Na adsorção em leito fixo, uma vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ foi selecionada com base em volumes de ruptura e capacidade de adsorção. Em estudos competitivos, os beads de AGZA mostraram preferência pela adsorção de íons Pb^{2+} , embora tenha sido observado um efeito competitivo em sistemas mono e multicomponentes. A recuperação dos íons metálicos foi mais eficiente com HNO_3 , seguindo a ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. Os resultados indicam que a produção de beads de AGZA apresenta potencial promissor para aplicação na adsorção de íons metálicos em coluna de leito fixo.

Palavras-chave: Beads de alginato, Zeólita, Adsorção em leito fixo, Íons metálicos, Soluções aquosas.

6.1 Introdução

As zeólitas, aluminossilicatos microporosos cristalinos e hidratados, representam uma classe única de materiais que se originam a partir de estruturas tridimensionais de TO_4 tetraédricos, onde T refere-se a átomos de estrutura tetraedricamente coordenados, como Si, Al ou outros heteroátomos. A conectividade desses tetraédricos por meio do compartilhamento de átomos de oxigênio nos cantos resulta em uma rede complexa de canais e cavidades, que não apenas confere propriedades catalíticas notáveis, mas também oferece a capacidade de hospedar água e cátions alcalinos e alcalinos terrosos como compensadores de carga (ANBIA *et al.*, 2017; MCCUSKER; BAERLOCHER, 2007).

Desde a síntese pioneira realizada por Barrer na década de 1940, as zeólitas têm desempenhado um papel proeminente em diversas aplicações tecnológicas, incluindo catalisadores de processos químicos, trocadores iônicos para purificação de líquidos e adsorventes em processos de separação (BARRER, 1948). A excelência de suas propriedades está intrinsecamente ligada à estrutura microporosa bem definida desses materiais. No entanto, a presença de microporos, com dimensões tipicamente inferiores a 2 nm, impõe restrições significativas à transferência de massa, resultando em desafios difusivos que podem comprometer a eficiência em várias aplicações (CHEN, L.-H.; SUN, M.-H.; *et al.*, 2020).

As limitações na transferência de massa podem levar à adsorção preferencial na superfície externa das partículas zeolíticas, resultando na subutilização dos sítios internos e, conseqüentemente, na redução da capacidade de adsorção e na perda de seletividade (FELICZAK-GUZYK, 2018; WEISSENBERGER *et al.*, 2021). Diante dessas restrições, a síntese de zeólitas hierarquicamente estruturadas emerge como uma estratégia inovadora para superar as limitações difusivas. Essas zeólitas hierárquicas combinam a estrutura microporosa zeolítica com pelo menos um sistema adicional de poros maiores, interconectados aos microporos, aprimorando a acessibilidade aos sítios de adsorção e otimizando a transferência de massa por difusão (CHEN, L.-H.; SUN, M.-H.; *et al.*, 2020; FELICZAK-GUZYK, 2018; LI, C. *et al.*, 2021; LI, X. *et al.*, 2021; QU, H. *et al.*, 2020b).

A busca incessante por métodos aprimorados de síntese de zeólitas hierárquicas reflete a importância crucial desse campo na pesquisa de sólidos porosos (BESSA; PEREIRA; *et al.*, 2021; CHANG *et al.*, 2020; SERRANO *et al.*, 2013; VALTCHEV; MINTOVA, 2016). A introdução deliberada de um sistema de poros adicionais junto aos cristais zeolíticos,

formando uma estrutura hierárquica, representa uma estratégia promissora para melhorar significativamente a eficiência desses materiais em aplicações práticas.

A utilização de matrizes poliméricas, como o alginato, como suporte macroporoso para os cristais zeolíticos, destaca-se como uma estratégia inovadora nos processos adsorptivos de íons metálicos (KRAGOVIĆ *et al.*, 2018; KRAGOVIĆ *et al.*, 2019; VIPIN *et al.*, 2016). O alginato, um biopolímero composto por blocos aniônicos de ácido α -l-glurônico e ácido β -d-manurônico, é conhecido por sua notável afinidade por cátions divalentes, como Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} (DJEBRI *et al.*, 2016; ÍNAL; ERDURAN, 2015; NIGIZ, 2019; WANG *et al.*, 2016). Entretanto, sua aplicação isolada é limitada devido à baixa resistência mecânica e à suscetibilidade à degradação microbiana (ÍNAL; ERDURAN, 2015).

Neste contexto, a incorporação de zeólita A em beads de alginato emerge como uma estratégia integrada, visando não apenas melhorar a aplicabilidade, mas também potencializar a capacidade de adsorção para diferentes poluentes (CHOI *et al.*, 2009; MOGHADDAM *et al.*, 2019). Este estudo propõe investigar a performance desses beads de alginato incorporados com zeólita A na adsorção em leito fixo dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , abordando aspectos como vazão, tipo de sistema (mono ou multicomponente), cinética de adsorção, competitividade entre os íons e a recuperação do material. O objetivo final é contribuir para o avanço na concepção de materiais adsorventes eficientes e sustentáveis para o tratamento de águas contaminadas.

6.2 Experimental

6.2.1 Sínteses

Realizou-se a síntese da zeólita 4A na forma de pó, dos beads de alginato de cálcio (AG) e dos beads de alginato de cálcio com zeólita A (AGZA). As características dos três foram analisadas por diferentes técnicas de caracterização. Além disso, testes preliminares de adsorção foram executados com intuito de verificar as suas capacidades adsorptivas dos três materiais.

6.2.1.1 Zeólita A

A zeólita A foi sintetizada por rota hidrotérmica com base na metodologia descrita por Thompson e Huber (THOMPSON; HUBER, 1982). Em um procedimento típico, 7,16 g de

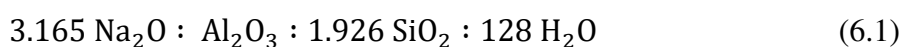
metasilicato de sódio (Na_2SiO_3 , SIGMA) foram dissolvidos em 35,00 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH , VETC) $0,21 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, dissolveu-se 5,00 g de aluminato de sódio (NaAlO_2 , SIGMA) em 35,00 mL de NaOH $0,21 \text{ mol L}^{-1}$. A solução de metasilicato de sódio foi adicionada lentamente à solução de aluminato de sódio, levando à formação de um gel viscoso e de coloração branca. A mistura formada foi agitada até a completa homogeneização e colocada em cadinho de teflon com capacidade volumétrica de aproximadamente 72,00 mL. Esse sistema foi acoplado em uma autoclave de aço inoxidável (Figura 30) permanecendo em repouso por 18,00 h a temperatura ambiente, período esse denominado tempo de envelhecimento.

Figura 30. Sistema de autoclave usado para a síntese da zeólita.



Fonte: Autora (2024).

A composição final do gel formado, em termos de razão molar de óxidos foi seguinte:



A solução foi mantida no sistema de autoclave sobre condições estáticas, a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4,00 h. Logo após, o sistema foi resfriado lentamente e o material obtido foi lavado sucessivas vezes com água destilada até pH constante e seco durante a noite a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

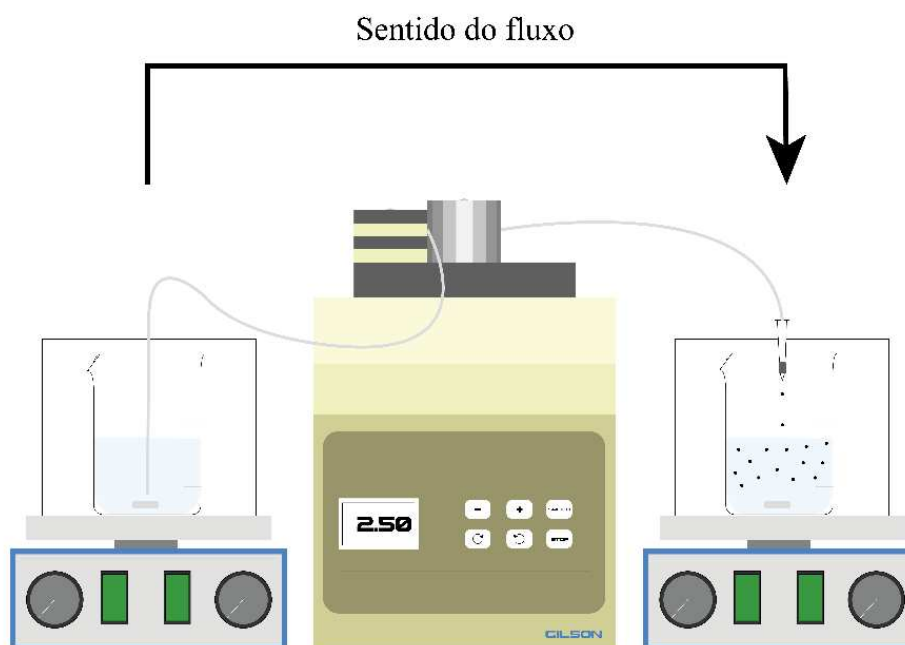
6.2.1.2 *Beads de AG e AGZA*

Os beads de AGZA foram preparados pelo método de geleificação iônica como base na metodologia descrita por Vipin e Fugetsu (VIPIN *et al.*, 2016). Uma solução de

100,00 mL de alginato de sódio 1,50 %, contendo 2,50 % de zeólita 4A suspensa foi gotejada sobre 100,00 mL de uma solução de 5,00 % de cloreto de cálcio (CaCl_2). Durante todo o processo, ambas as soluções foram mantidas sob agitação com auxílio de uma chapa agitadora. O gotejamento foi realizado utilizando uma bomba peristáltica (Minipuls 3 com 4 canais) e uma mangueira de silicone, conectada em uma de suas extremidades uma agulha hipodérmica (22G), para uniformizar o formato e o tamanho dos beads.

A Figura 31 apresenta o esquema do sistema utilizado para a produção dos beads de alginato.

Figura 31 - Esquema do sistema utilizado na produção dos beads de alginato de. a) Solução de alginato de sódio (1,50 %) com zeólita (2,50 %); b) Bomba peristáltica (Controla o fluxo da solução); c) agulha hipodérmica (22,00 G) e d) solução de CaCl_2 (5,00 %).



Fonte: Autora (2024).

As gotas de alginato de sódio com zeólita ao entrarem em contato com a solução de cloreto de cálcio imediatamente formaram beads, que foram mantidos por 2,00 h sob agitação nesta mesma solução, garantido assim, que o processo de reticulação fosse completo. Após esse período, os beads foram coletados, lavados com água deionizada e armazenados em solução 1,00 % de CaCl_2 , até a sua aplicação. Antes de serem utilizados, os beads foram lavados novamente com água deionizada e liofilizado até a secagem.

Além dos beads de alginato com zeólita, preparou-se também beads apenas de alginato (AG), seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém sem a adição da zeólita 4A.

6.2.2 Caracterização

6.2.2.1 Difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de raios X Panalytical (X-Pert) em uma geometria Bragg-Brentano, usando Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Os padrões foram coletados no modo contínuo com velocidade de varredura 2θ de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$, com o tubo operando a 40 kV e 45 mA.

6.2.2.2 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento TGA Q50 TA Instruments em atmosfera de ar sintético, com vazão de 40 mL/min e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ na faixa de 25 a 1000°C .

6.2.2.3 Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos usando um espectrômetro Perkin-elmer FT-IR SPECTRUM na região de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução nominal de 2 cm^{-1} . Para esses experimentos, as amostras foram preparadas em wafers de KBr (3% em massa).

6.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises MEV foram realizadas usando um microscópio eletrônico FEG, modelo Quanta 450, acoplado a EDS. O alginato e o alginato com esferas de zeólita foram preparados em fita dupla face de carbono sobre suporte de alumínio e metalizados com uma fina camada de ouro.

6.2.2.5 *pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})*

pH_{pcz} foi determinado usando um método descrito por Zavareh et al. e Schwantes et al. (SCHWANTES *et al.*, 2022; ZAVAREH *et al.*, 2018). O procedimento consistiu em misturar 100 mg de AGZA com 50 mL de soluções aquosas de KCl 0,1 mol L⁻¹ sob 7 diferentes condições de pH inicial, variando de 2,0 a 9,0. A medição do pH foi realizada antes e após 24 h de agitação em mesa orbital à 250 rpm a 25±2 °C, utilizando um titulador automático Metrohm 809, bureta Metrohm 800 Dosino, agitador magnético 801 Stirrer, sob temperatura de 25±2 °C, eletrodo combinado de pH (Ag/AgCl Modelo 6.0262.100) e soluções de HCl e KOH 0,1 mol L⁻¹ para o ajuste. Os resultados são expressos através do gráfico de ΔpH (pH_i – pH_f) *versus* pH_i, na qual intercepta o eixo pH_i em um valor que é considerado como pH_{pcz}.

6.2.3 *Estudo de adsorção*

Inicialmente foi realizado um teste preliminar de adsorção em batelada para verificar a capacidade adsorptiva do AGZA. Em seguida, estudos de adsorção em coluna foram realizados.

Para todos os experimentos de adsorção, utilizou-se soluções de trabalho dos íons Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ obtidas pela dissolução de soluções estoques preparados pela dissolução de quantidades apropriadas dos sais de nitrato de cada metal em tampão de acetato de sódio e ácido acético em pH 5,00. Este pH foi selecionado com base em diversos estudos de adsorção de metais tóxicos, com intuito de eliminar possíveis precipitações metálica (BESSA; FRANÇA; *et al.*, 2021; FRANÇA; BESSA; *et al.*, 2021; FRANÇA; SOUSA; *et al.*, 2021; SANTOS *et al.*, 2022).

As concentrações de Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ foram determinadas pelo método do padrão externo utilizando o Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama (EAA) modelo VARIAN 24ZOFs, com chama ar/acetileno e lâmpadas de cátodo oco multicomponentes (HCL) apropriadas. Os comprimentos de onda usados para Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ foram 324,70, 217,00 e 283,30 nm, respectivamente.

6.2.3.1 *Teste preliminar de adsorção em batelada*

Para os testes preliminares de adsorção, utilizou-se 480 mg de AGZA em Erlenmeyer de 125 mL, com 25 mL de solução multicomponente de Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ 0,1 mmol

L⁻¹, nos quais foram mantidos sob agitação a 200 rpm por 24 h em temperatura ambiente (25 ± 2 °C).

Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Utilizando a equação 6.2, calculou-se as capacidades de adsorção (DUARTE *et al.*, 2022; HUANG *et al.*, 2023; SANTOS *et al.*, 2022).

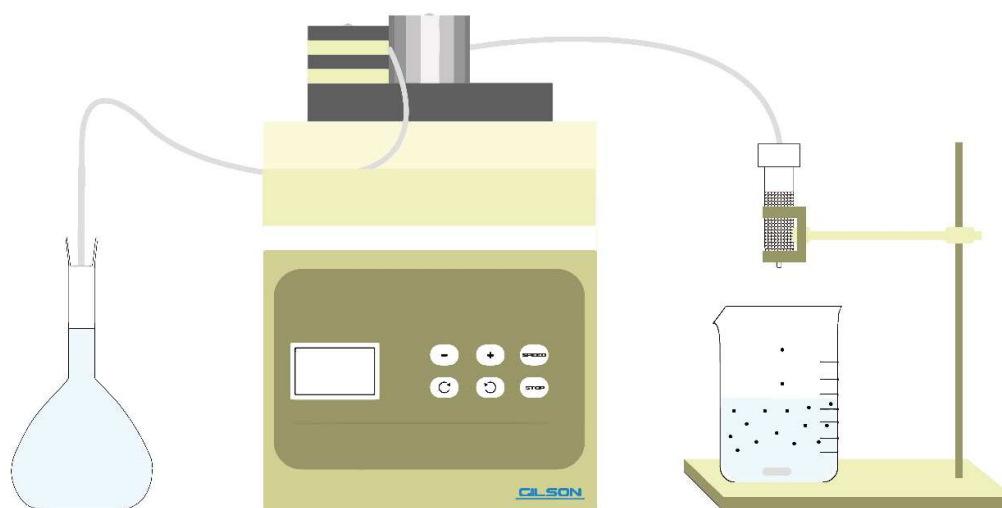
$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m_a} \times V \quad (6.2)$$

Em que Q_e (mmol g⁻¹) é a capacidade de adsorção de equilíbrio, C_0 (mmol L⁻¹) é a concentração inicial do íon metálico, C_e (mmol L⁻¹) é a concentração de equilíbrio do íon metálico, V (L) é o volume da solução, e m_a (g) é a massa adsorvente.

6.2.3.2 Adsorção em leito fixo

O estudo de adsorção em leito fixo foi realizado utilizando o esquema apresentado na Figura 32.

Figura 32 - Sistema utilizado nos experimentos de adsorção em leito fixo.



Fonte: Autora (2024).

Para os experimentos de adsorção utilizou-se um balão volumétrico contendo a solução de condicionamento (solução tampão de acetato em pH 5) ou a amostra sintética dos

íons metálicos (mono ou multicomponente), bomba peristáltica (MiniPuls 3, marca GILSON) equipada com um tubo de Tygon para controle da vazão e uma mini-coluna de polipropileno (60,00 mm de altura e 10,00 mm de diâmetro interno) recheada com 480 mg dos beads de AGZA (altura do leito de $\cong 2,0$ cm).

Inicialmente, percolou-se 20 mL da solução tampão de acetato em pH 5 para condicionar a mini-coluna. Em seguida, percolou-se a amostra sintética do Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em fluxo descendente (F) de 2,0, 4,0 e 6,0 mL min^{-1} . As alíquotas foram coletadas a cada 5, 10, 15 e 50 mL, respectivamente, e analisadas por EAA para monitoramento da concentração dos íons metálicos na saída da mini-coluna e obtenção da curva de ruptura.

O ponto de ruptura (C_b) foi escolhido como sendo como o ponto em que a concentração do adsorvato no efluente é 5% da concentração inicial dos íons metálicos (C_0). Da mesma forma, o ponto de saturação é escolhido como sendo uma concentração em torno de 90 % de C_0 (COONEY, 1998b). A capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos na coluna foi determinada pela equação 6.3 a seguir (BORBA *et al.*, 2008; FRANÇA; BESSA; *et al.*, 2021; VILLABONA-ORTÍZ *et al.*, 2022; YAHYA *et al.*, 2020):

$$Q = \frac{C_0 \times F_m}{m_a} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (6.3)$$

Em que Q é a capacidade máxima de adsorção na coluna (mmol g^{-1}), C_0 é a concentração inicial da solução (mmol L^{-1}), C é a concentração de adsorvato em um certo volume (mmol L^{-1}), m_a é a massa do adsorvente (g), F_m é o fluxo volumétrico (L min^{-1}) e t é o tempo (min).

- *Cinética*

O desempenho cinético da coluna foi avaliado com a aplicação do modelo de Thomas aos dados experimentais multicomponente dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Sua derivação assume cinética de adsorção-dessorção de Langmuir e nenhuma dispersão axial, de forma que a força motriz para a adsorção obedece à cinética de reação reversível de segunda ordem. Tradicionalmente, o modelo Thomas é usado para determinar a capacidade máxima de adsorção no adsorvente e a constante da taxa de adsorção em sistemas contínuos (RAULINO *et al.*, 2014). O modelo Thomas é expresso pela equação 6.4 não linear (THOMAS, 1944):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left[\frac{k_t(q_0 m_s - C_0 V_e)}{F_m}\right]}} \quad (6.4)$$

onde a C é a concentração do metal em um dado volume (mmol L^{-1}), C_0 é a concentração inicial da solução, k_t é a constante de Thomas ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$), q_0 capacidade máxima de adsorção (mmol g^{-1}), m_s massa do adsorvente (g), V_e volume do efluente à coluna (mL) e F_m fluxo volumétrico (L min^{-1}).

- *Estudo de adsorção competitiva*

Os estudos de adsorção competitiva foram realizados em coluna de leito fixo utilizando 480 mg de AGZA, solução metálica $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 5 e vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. Os sistemas de adsorção competitivos foram estudados como segue:

Sistemas binários: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$.

Sistemas ternários: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$.

A seletividade (S) do adsorvente para cada íon metálico nos sistemas binários e ternários foi determinada, respectivamente, pelas equações 6.5 e 6.6 e utilizando a capacidade de adsorção calculada em 50 % de eficiência da coluna de leito fixo.

$$S = \frac{(Q/C_e)_a}{(Q/C_e)_b} \quad (6.5)$$

$$S = \frac{(Q/C_e)_a}{(Q/C_e)_b + (Q/C_e)_c} \quad (6.6)$$

Em que Q é a concentração de adsorvato no adsorvente (mmol g^{-1}) e C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mmol L^{-1}).

Quando $S < 1$, o adsorvente apresenta maior seletividade para os íons metálicos coexistentes no sistema de adsorção; por outro lado, quando $S > 1$, o adsorvente é mais seletivo para o íon metálico "a". Como $S = 1$, a adsorção do metal "a" não sofre interferência dos metais "b" ou "c".

O efeito da interação entre íons metálicos no processo de adsorção multicomponente pode ser representado pela razão entre a capacidade de adsorção de cada íon

'i' na presença de outros íons (Q_i^{mix}) e capacidade de adsorção do mesmo íon no sistema monocomponente (Q_i^o). Diante disso, quando (HERNÁNDEZ-MONTOYA *et al.*, 2013b):

$Q_i^{mix} / Q_i^o > 1$, 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 efeito sobre os demais íons, não apresentando interação significativa;

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

A taxa de redução da adsorção foi calculada usando a equação 6.7.

$$\Delta Y = \frac{Q_i^o - Q_i^{mix}}{Q_i^o} \times 100 \quad (6.7)$$

onde ΔY corresponde à taxa de redução de adsorção.

- *Estudo de recuperação*

Inicialmente, a mini-coluna foi condicionada com 10 mL de água deionizada e 10 mL de solução tampão de acetato ajustada para pH 5. Em seguida, foi percolada uma solução multicomponente contendo íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , cada um na concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, em um volume de 100 mL, com um fluxo de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. A recuperação dos analitos foi realizada utilizando soluções de HNO_3 (1 mol L^{-1}), HCl (1 mol L^{-1}) e EDTA ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) como eluentes.

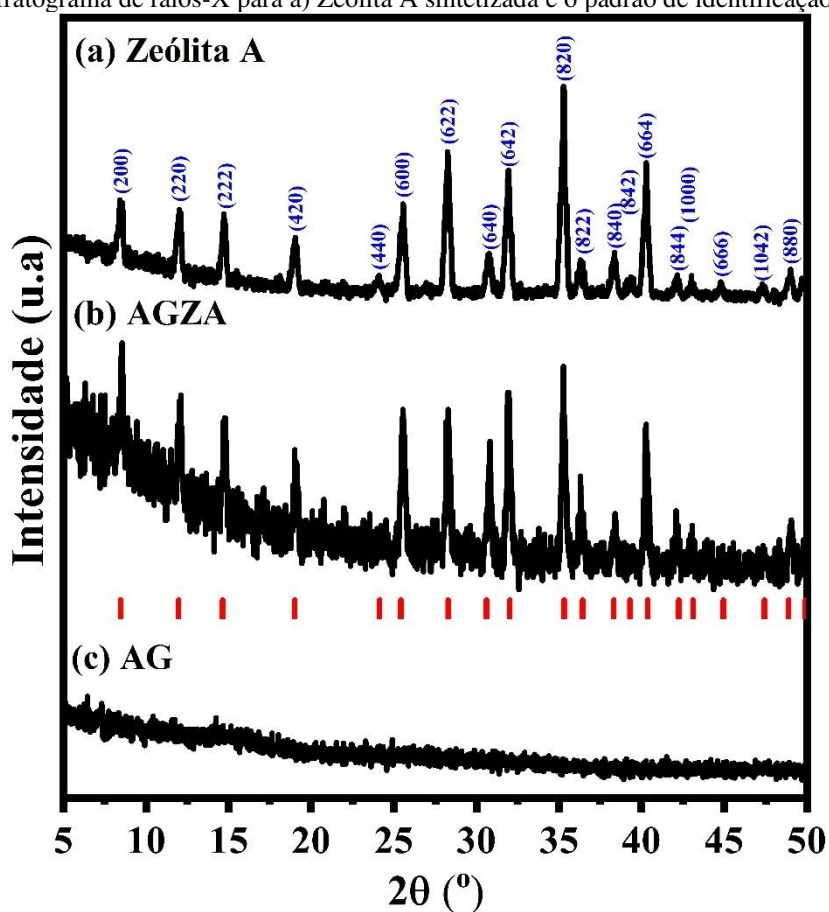
6.3 Resultados e discussão

6.3.1 Caracterização

6.3.1.1 DRX

A Figura 33 apresenta os difratogramas de raios-X para os materiais sintetizados como a zeólita A (Figura 33a), AGZA (Figura 33b) e AG (Figura 33c), dispostos de acordo com a maior intensidade dos picos de difração.

Figura 33 - Difratograma de raios-X para a) Zeólita A sintetizada e o padrão de identificação, b) AGZA e c) AG.



Fonte: Autora (2024).

Os picos referentes a zeólita A em pó (Figura 33a) e na forma de beads, apresentam concordância de localização com padrão de difração da zeólita (em vermelho). Além disso, a análise dos diagramas para as duas amostras indica a presença de uma única fase cristalina, livre de impurezas, registrada na base de dados “*Inorganic Crystal Structure Database*” (ICSD)

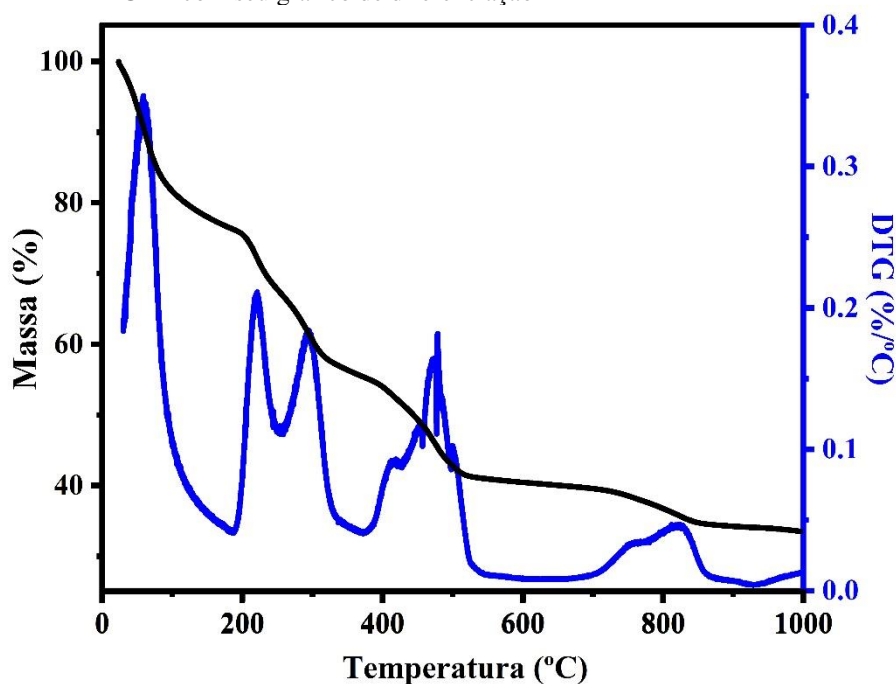
com o código 86642 (GRAMLICH; MEIER, 1971; IKEDA *et al.*, 1998). Os planos cristalinos referentes a cada pico são apresentados pelos valores de hkl indicados em azul para a zeólita A.

Entretanto, verifica-se no difratograma da AGZA (Figura 33b) a presença de maior quantidade de material amorfo, em comparação a amostra contendo apenas zeólita A. Isso se deve a característica amorfa que o alginato de cálcio apresenta.

6.3.1.2 TG

A Figura 34 apresenta as análises térmicas para as amostras de AGZA juntamente com o seu gráfico de diferenciação (em Azul). A partir desse resultado, identificou-se a existência de cinco eventos termogravimétricos para as amostras de AGZA.

Figura 34 - Termogramas adquiridos em ar sintético com vazão de 40 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para amostras de AGZA com seu gráfico de diferenciação



Fonte: Autora (2024).

Esses eventos foram identificados e apresentados na Tabela 12 apontando a temperatura inicial e final, bem como a temperatura do ponto de inflexão, com a perda parcial e total para a amostra.

Tabela 12 - Eventos térmicos observados para amostra de AGZA usando ar sintético a 40 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹

Amostra	T _i / °C	T _f /°C	T _{max} /°C	Evento	Perda parcial %	Perda total %
	22,8	182,6	62,6	(I)	23	
	193,1	259,2	218,4	(II)	9,2	
AGZA	275,4	351,8	297,2	(III)	11,3	66,3
	390,1	554,5	475,8	(IV)	14,5	
	642,5	885,7	818,0	(V)	5,9	

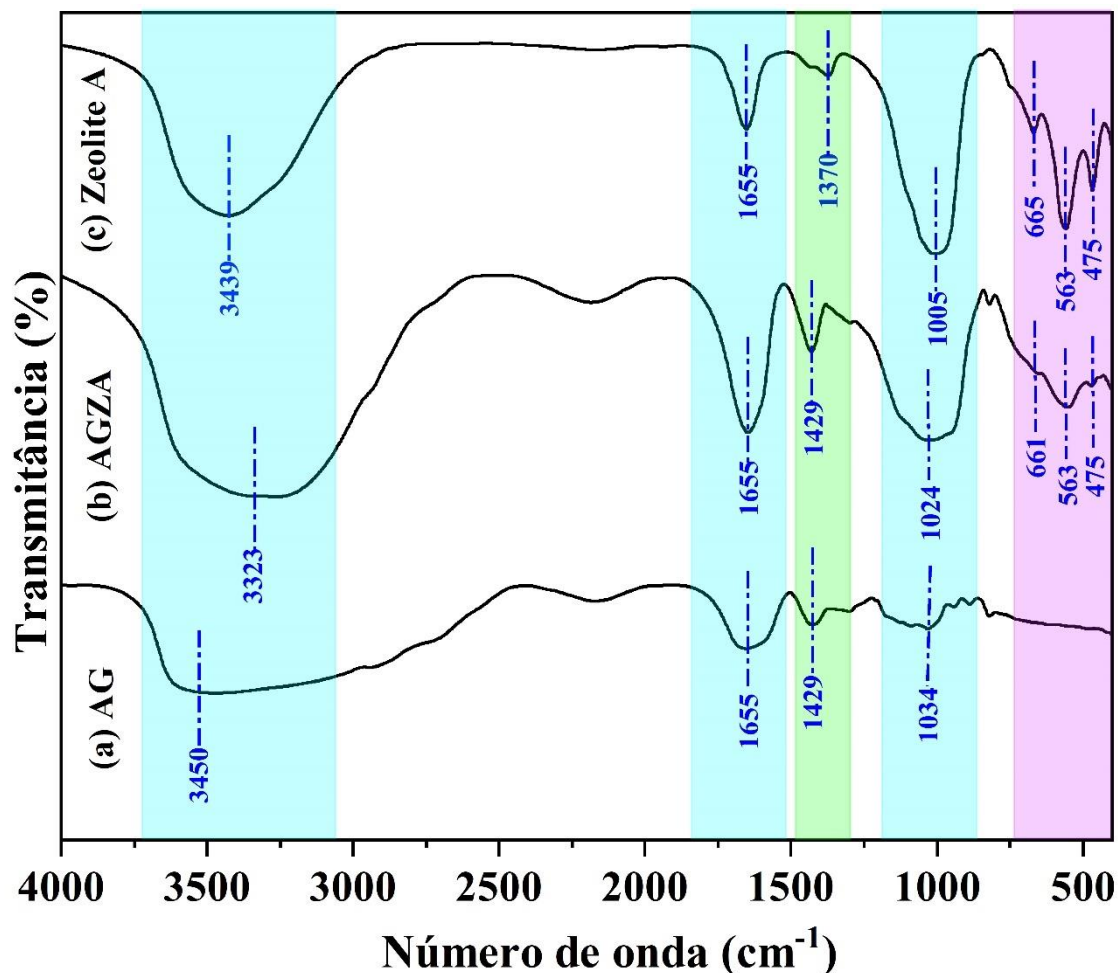
Fonte: Autora (2024).

Em geral os beads de AGZA decompõe-se em três principais etapas, sendo o primeiro atribuído a evaporação da umidade da amostra nas temperaturas entre 22 e 180 °C, com perda de peso de aproximadamente 23 %. A segunda etapa resultante da decomposição do material biopolimérico em aproximadamente 200 °C e propaga-se até cerca de 500 °C, formando um resíduo carbonizado (GIZAWY *et al.*, 2023; SALISU *et al.*, 2015). A combustão do resíduo carbonizado ocorre entre 500 e 600 °C, produzindo compostos intermediários pouco estáveis termicamente, que se decompõem formando resíduos estáveis até 1000 °C. No presente estudo, o resíduo não foi caracterizado, porém, estudos prévios apontam que a massa é constituída principalmente por óxido de cálcio (DALPONTE *et al.*, 2016).

6.3.1.3 IV

A Figura 35 ilustra os espectros de infravermelho das amostras AG (Figura 35a), AGZA (Figura 35b) e zeólita A (Figura 35c), destacando as bandas na região de 665 a 475 cm⁻¹ (em rosa), em aproximadamente 1429 cm⁻¹ (em verde) e as bandas em comuns nos espectros das três amostras (em azul).

Figura 35 - Espectros de infravermelho em KBr para as amostras a) AG, b) AGZA e c) Zeólita A



Fonte: Autora (2024).

De acordo com o observado na Figura 35, os espectros obtidos para zeólita A e AG apresentaram semelhanças com o espectro obtido para a amostra AGZA, indicando apenas um leve deslocamento de algumas bandas presente no espectro da amostra AGZA. Além disso, após a geleificação, no espectro do AGZA observou-se a sobreposição das bandas referente a zeólita A e o AG no número de onde de 1024, 1655 e 3323 cm^{-1} .

De acordo com a Figura 35a, no espectro dos beads de alginato (AG), observou-se a presença de bandas em 1655 e 1429 cm^{-1} atribuídas a vibrações de alongamento simétricas e assimétricas, respectivamente, dos grupos carboxilatos (COO^-) e a banda em 1034 cm^{-1} é referente ao alongamento da ligação C–O de grupos alcoólicos. Além dessas, observa-se a presença da banda próximo a 3450 cm^{-1} que é referente às vibrações de alongamento das ligações O–H dos grupos hidroxilas, sugerindo a presença de grupos fenólicos (HASSAN *et al.*, 2014; KUMAR *et al.*, 2018; LAROSA *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2011; NASRULLAH *et al.*, 2018; YE *et al.*, 2018).

Na Figura 35c, observa-se a presença de bandas características da zeólita A, na qual a banda principal é indicada em 1005 cm^{-1} e atribuída ao alongamento assimétrico das ligações internas O–T–O, que representam as ligações Si–O–Al nos tetraedro TO_4 , unidades primárias de construção das estruturas zeolíticas. Na região de 665 cm^{-1} indica o alongamento simétrico das ligações internas do TO_4 . A banda próxima ao número de onda de 563 cm^{-1} é referente às vibrações externas do DR4 (anéis duplos, quatro tetraedros), que são unidades secundárias de construção e dominam a estrutura da zeólita 4A, mas estão ausentes nas zeólitas de sodalita. As bandas em torno de 475 cm^{-1} são atribuídas ao comportamento de deformação dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 , inerentes à estrutura dos aluminossilicatos. A banda localizada em 1655 cm^{-1} refere-se à deformação angular do grupo hidroxila da molécula de água. A banda em 3439 cm^{-1} é característica dos estiramentos do grupo hidroxila das moléculas de água, que podem ser adsorvidas na superfície ou nos poros dos zeólitas (KHANAL *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020; MOREIRA *et al.*, 2019; PANDA *et al.*, 2018; WANG, P. *et al.*, 2019; ZAVAREH *et al.*, 2018).

As bandas identificadas no espectro da zeólita A e no espectro do AG, foram também identificadas no espectro da amostra AGZA, sugerindo que a junção dos dois materiais não alterou as propriedades estruturais específicas de ambos, apesar das subposições de algumas bandas.

A Tabela 13 mostra um resumo das atribuições das bandas de infravermelho identificadas para zeólita e para as amostras AGZA e AG.

Tabela 13 - Atribuições das bandas de infravermelho identificadas para zeólita A e para as amostras AGZA E AG em KBr

Atribuições	Zeólita A	AGZA	AG	Alginato (HASSAN <i>et al.</i> , 2014) cm^{-1}	Zeólita A (KHANAL <i>et al.</i> , 2020) cm^{-1}
D4-R (interno)	475	475	-	-	466
D4-R (externo)	563	563	-	-	556
$\nu_s\text{T (Al, Si)-O}$	665	661	-	-	670
$\nu_{\text{Ass}}\text{T (Al, Si)-O}$	1005	*1024	-	-	1008
$\delta\text{ (O-H) da água}$	1655	1655	-	-	1653

ν (O–H) da água	3439	*3323	-	-	3437
ν_{Ass} (COO ⁻) carboxilatos	1370	1429	1429	1424	-
ν_s (COO ⁻) carboxilatos	-	1655	1655	1631	-
ν (C–O) alcoólicos	-	*1024	1034	1032	-
ν (O–H) fenólicos	-	*3323	3450	3440	-

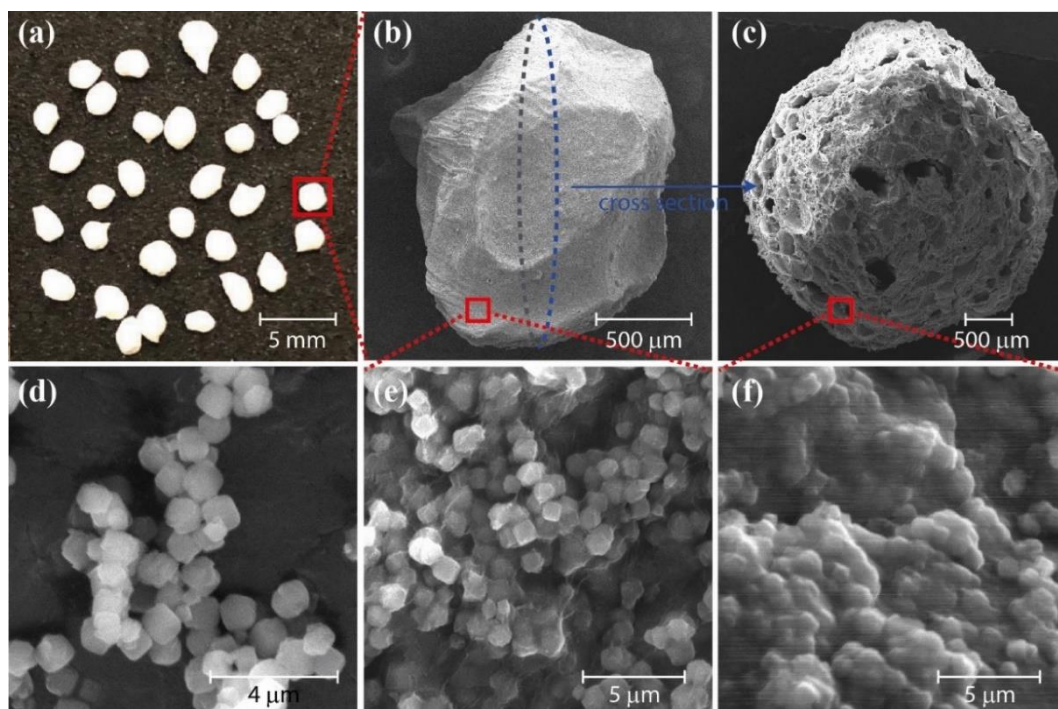
*Sobreposição de bandas

Fonte: Autora (2024).

6.3.1.4 MEV

A Figura 36 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) para as amostras de AGZA fechada (Figura 36a, Figura 36b e Figura 36e), AGZA com corte transversal (Figura 36c e Figura 36f) e zeólita 4A (Figura 36d).

Figura 36 - Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras: a), b) e e) beads de AGZA fechadas; c) e f) beads de AGZA com corte transversal e d) zeólita A



Fonte: Autora (2024).

A Figura 36a apresenta os beads de AGZA encapsulada com zeólita A. Em uma ampliação maior (Figura 36b) observa-se que os beads de AGZA possuem um formato irregular, o que pode ser justificado pela desidratação das esferas durante o processo de liofilização (BERA *et al.*, 2015; SORAN *et al.*, 2012; YEUNG, TIMOTHY W *et al.*, 2016; YEUNG, TIMOTHY W. *et al.*, 2016). Analisando a imagem em uma escala menor (Figura 36e), nota-se a presença dos cristais de zeólita A dispersos uniformemente em sua superfície externa, recobertos com as fibras do material polimérico.

A Figura 36c mostra uma seção transversal dos beads de AGZA em menor ampliação (70 x), nos quais observa-se claramente a presença de poros com diferentes formas e tamanhos, com profundidade e espaços amplos irregulares interconectados (cavidades), o que caracteriza um material hierárquico. Segundo Nasrullah *et al.* e Munagapati e Kim, essas características viabilizam o processo de difusão molecular, contribuindo na adsorção de espécies químicas presentes em solução aquosa (MUNAGAPATI; KIM, 2017; NASRULLAH *et al.*, 2018). Em uma maior ampliação (Figura 36f), verifica-se também a presença de cristais de zeólitas A dispersos nas paredes de suas cavidades.

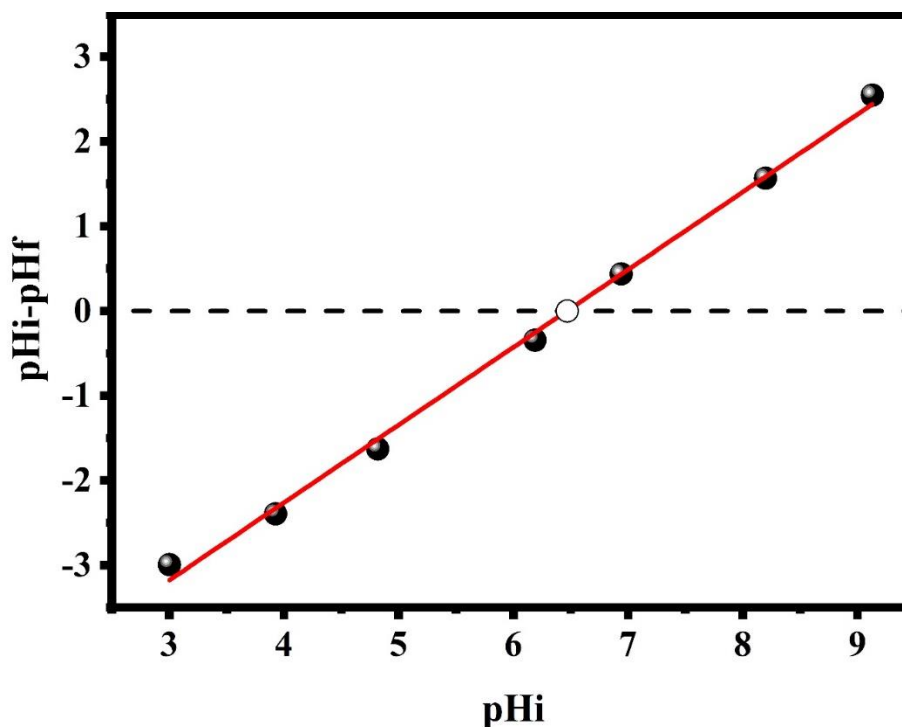
De acordo com a Figura 36d, os cristais zeolíticos obtidos pelo método hidrotérmico antes de serem incorporados aos beads de alginato. Esses cristais apresentaram uniformidade no tamanho (de aproximadamente 1 μm), simetria cúbica e distribuição uniforme, o que caracteriza uma morfologia compatível com a de zeólita do tipo A. Observações semelhantes foram feitas por Li *et al.*, Melo *et al.* e Sathupunya *et al.* (LI *et al.*, 2017; MELO *et al.*, 2012; SATHUPUNYA *et al.*, 2003). Em geral, verificou-se que os cristais zeolíticos não sofreram modificações estruturais após a formação dos beads de AGZA.

6.3.1.5 pH_{pcz}

A carga superficial é uma das principais propriedades superficiais de um adsorvente que rege suas aplicações, em que pode ser especificada pelo pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}). Este parâmetro é definido como o valor de pH no qual a carga superficial do adsorvente assume um valor de zero (SAJJAD *et al.*, 2021). Por isso, o pH desempenha um papel primordial na adsorção de íons metálicos, pois influencia a especiação química desses íons e também a ionização de sítios quimicamente ativos na superfície do adsorvente (FIOL; VILLAESCUSA, 2009).

A Figura 37 exibe o comportamento dos beads de AGZA em diferentes valores iniciais de pH.

Figura 37- pH_{pcz} para os beads de AGZA



Fonte: Autora (2024).

De acordo com a Figura 37, verificou-se um valor de pH_{pcz} de 6,47 para os beads de AGZA. Com isso, é importante destacar que para valores de $pH < pH_{pcz}$ a superfície do adsorvente exibirá carga positiva, favorecendo interação com espécies aniônicas, e para valores de $pH > pH_{pcz}$, a superfície do adsorvente apresentará carga negativa, favorecendo a interação com espécies catiônicas (AL-MASHAQBEH *et al.*, 2021; IKHLAQ *et al.*, 2013). Para valores de pH abaixo do pH_{pcz} , sugere-se a interação de prótons (H^+) com os grupos funcionais localizados na superfície do adsorvente, dificultando a adesão dos íons metálicos em estudo (Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}). Em valores de pH acima do pH_{pcz} , ocorre a desprotonação da superfície adsorvente, contribuindo para interação com espécies catiônicas (SANTOS *et al.*, 2022; WANG, D. *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2015).

Entretanto, sabe-se que conforme o pH utilizado no meio, os íons metálicos podem reagir com os íons hidroxilas (OH^-) e formarem complexos iônicos e/ou precipitados, afetando assim o processo de adsorção (BORAH; SENAPATI, 2006; KARANAC *et al.*, 2018). Desta forma, o pH 5,0 foi o escolhido para os estudos de adsorção, com intuito de eliminar qualquer

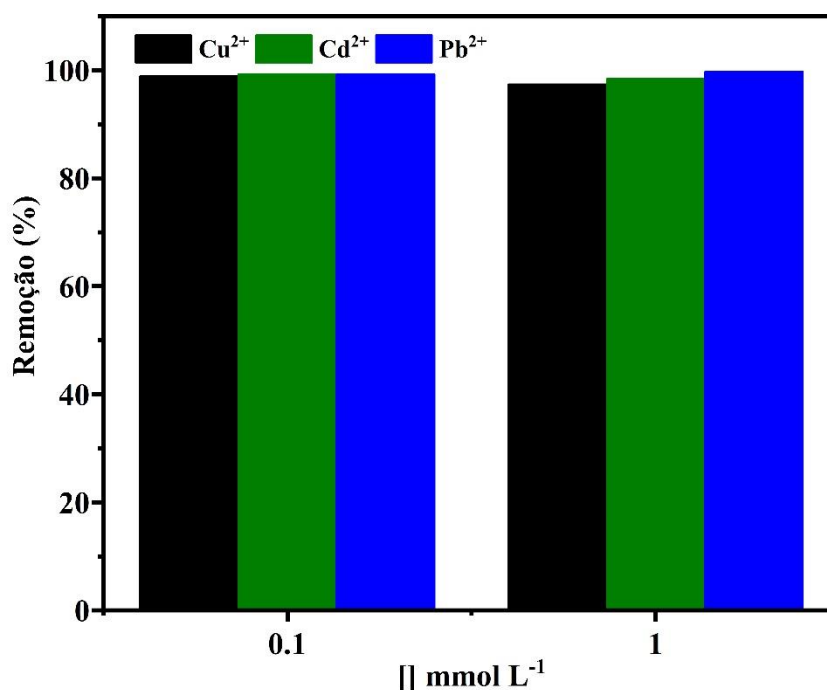
incerteza decorrente das precipitações de metais pesados (KABWADZA-CORNER *et al.*, 2014; SHEN *et al.*, 2017).

6.3.2 Estudo de adsorção

6.3.2.1 Teste preliminar de adsorção em batelada

A Figura 38 apresenta o comportamento adsorptivo dos beads de AGZA na adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em duas concentrações distintas.

Figura 38 - Teste preliminar de adsorção em batelada para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}



Fonte: Autora (2024).

De acordo com o observado na Figura 38, os beads de AGZA apresentaram ótimo desempenho na adsorção Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} nas duas concentrações avaliadas, verificando uma remoção de aproximadamente 100 % dos três íons metálicos.

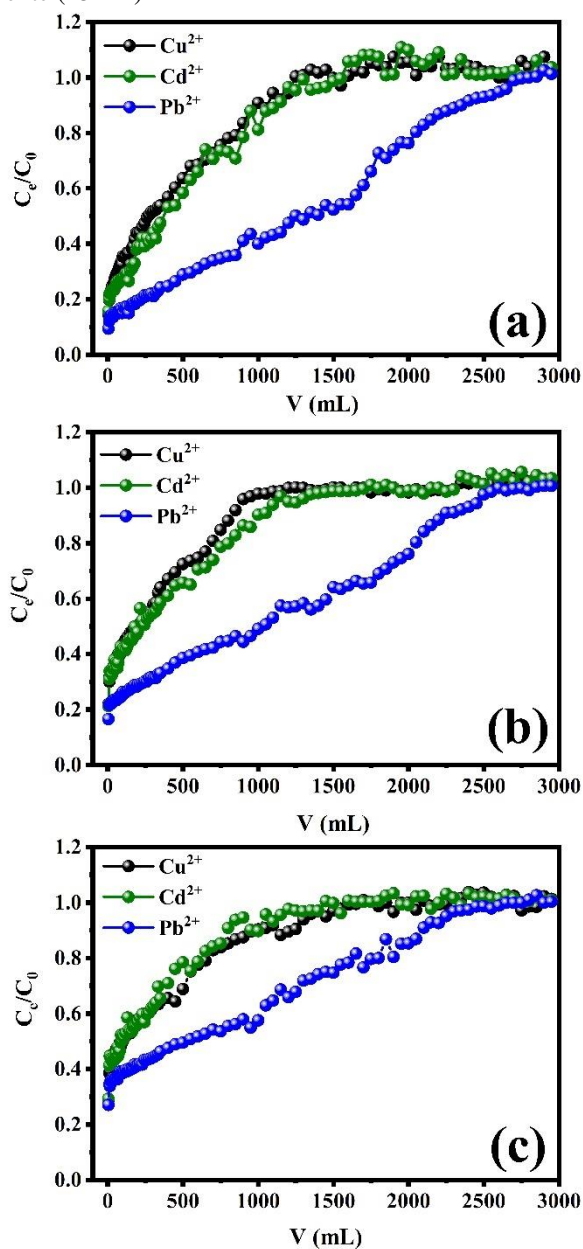
Diante do observado e tendo em vista a baixa possibilidade de empacotamento dos beads de AGZA em coluna de leito fixo, uma investigação mais aprofundada desse material foi conduzida na adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em colunas de adsorção.

6.3.2.2 Estudo de adsorção em leito fixo

- *Efeito da vazão*

As curvas de rupturas em diferentes vazões, dosagem de 480 mg e solução multicomponente de concentração inicial de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, são ilustrados na Figura 39.

Figura 39 - Influência do fluxo da amostra na adsorção de íons metálicos em beads de AGZA. Condições: solução multicomponentes $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; fluxo: (a) $2,0 \text{ mL min}^{-1}$, (b) $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ e (c) $6,0 \text{ mL min}^{-1}$; altura da cama 25 ± 2



Fonte: Autora (2024).

De acordo com a Figura 39, notou-se que o aumento da vazão da amostra apresentou as curvas de rupturas mais íngremes. Utilizando a vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ verificaram-se valores de V_x de 1050, 1100 e 2400 mL e valores de Q de 0,045, 0,055 e $0,210 \text{ mmol g}^{-1}$. Na vazão de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ observou-se um volume de ruptura de 800, 1000 e 2200 mL e capacidade de adsorção de 0,032, 0,042 e $0,198 \text{ mmol g}^{-1}$ para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. Utilizando a vazão de $6,0 \text{ mL min}^{-1}$, observa-se o decréscimo do V_x e Q para 700, 750 e 2050 mL e 0,018, 0,017 e $0,086 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente. Diante disso, nota-se que o aumento da vazão diminuiu o volume de ruptura, bem como a capacidade de adsorção, afetando a eficiência da remoção.

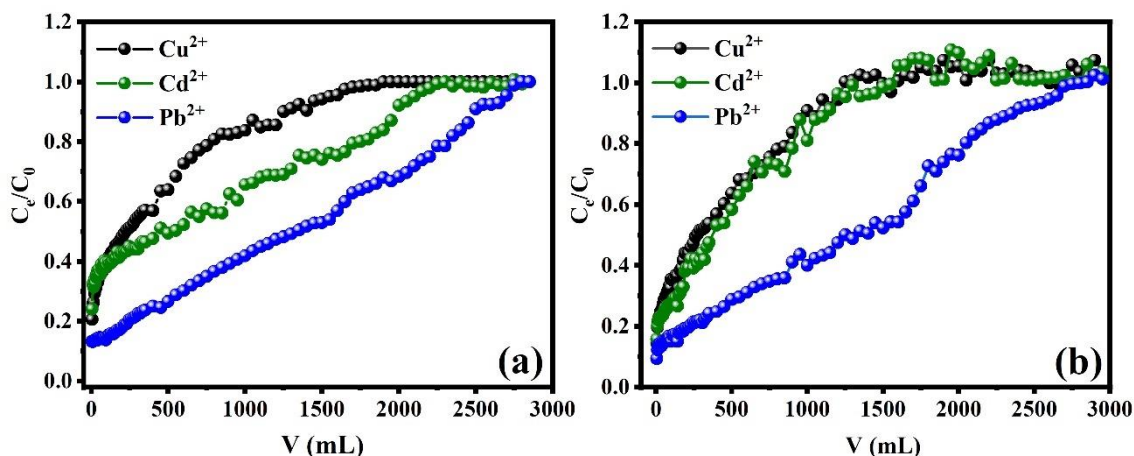
A vazão é, portanto, um parâmetro chave que afeta diretamente o tempo de contato entre os íons metálicos e os sítios ativos presente no adsorvente. O seu aumento resulta na diminuição da resistência externa de transferência de massa do filme presente na superfície dos beads de AGZA e redução no tempo de residência dos analitos dentro da coluna de leito fixo. Com isso, verificou-se a diminuição do tempo necessário para atingir a saturação, pois os íons metálicos não tiveram tempo suficiente para entrar em contato com todos os sítios de adsorção do AGZA, deixando a coluna de leito fixo antes do equilíbrio e, conseqüentemente, afetando a eficiência do processo (DU *et al.*, 2018; HAN *et al.*, 2009; KHALFA *et al.*, 2021). Nesse contexto, $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ foi a vazão selecionada para os estudos posteriores em leito fixo.

Comportamento semelhante foi observado em outros estudos, como em: Geleta *et al.*, em seu estudo de adsorção de flúor em leito fixo, utilizando escórias virgens e revestidas com óxido de zircônio (GELETA *et al.*, 2022), Yang *et al.*, na adsorção em leito fixo na comparação de zeólita natural e sintética (YANG *et al.*, 2022), Barcelo *et al.*, nos experimento de adsorção em batelada e leito fixo com resina taninosa de casca de pinheiro para remoção de antimônio da água (BACELO *et al.*, 2022). Fallah e Taghizadeh, no estudo sobre adsorção em leito fixo de molibdênio, por meio da análise de curvas de avanço e modelagem matemática (FALLAH; TAGHIZADEH, 2020).

- *Comparação dos sistemas mono e multicomponente*

O estudo de adsorção em leito fixo foi realizado em sistemas monocomponentes (Figura 40a) e multicomponentes (Figura 40b). A Figura 40 mostram o perfil das curvas de ruptura de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} usando AGZA e a Tabela 2 detalhando as informações extraídas de cada uma delas.

Figura 40 - Curvas de ruptura para sistemas (a) mono e (b) multicomponentes de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} adsorvidos em AGZA. Condições: solução mono e multicomponentes $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; fluxo $2,0 \text{ mL min}^{-1}$; altura da cama 2 cm ; temperatura ambiente (25 ± 2)



Fonte: Autora (2024).

De acordo com a Figura 40, o sistema monocomponente e multicomponente apresentaram curvas de rupturas com inclinações maiores para Cu^{2+} e Cd^{2+} , e menor inclinação para o Pb^{2+} . Esse comportamento, está condizente com os resultados apresentados na Tabela 14. Em Ambos os sistemas (mono e multi) os volumes de saturação (V_x) para Cu^{2+} e Cd^{2+} foram menores em comparação ao V_x para Pb^{2+} , sugerindo uma adsorção lenta para último íons.

Tabela 14 – Dados obtidos com as curvas de ruptura dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , empregando os beads de AGZA, em sistemas monocomponentes e multicomponentes de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 5,0; fluxo $2,0 \text{ mL min}^{-1}$; altura da cama 2 cm ; temperatura ambiente (25 ± 2)

Sistemas	Metal íons	AGZA				
		C_b ($10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$)	C_x (mmol L^{-1})	V_b (mL)	V_x (mL)	Q (mmol g^{-1})
Monocomponente	Cu^{2+}	-	0,087	< 5	1450	0,045
	Cd^{2+}	-	0,080	< 5	2000	0,070
	Pb^{2+}	-	0,081	< 5	2950	0,244
Multicomponente	Cu^{2+}	-	0,092	< 5	1050	0,045
	Cd^{2+}	-	0,071	< 5	1100	0,055
	Pb^{2+}	-	0,081	< 5	2400	0,210

Fonte: Autora (2024).

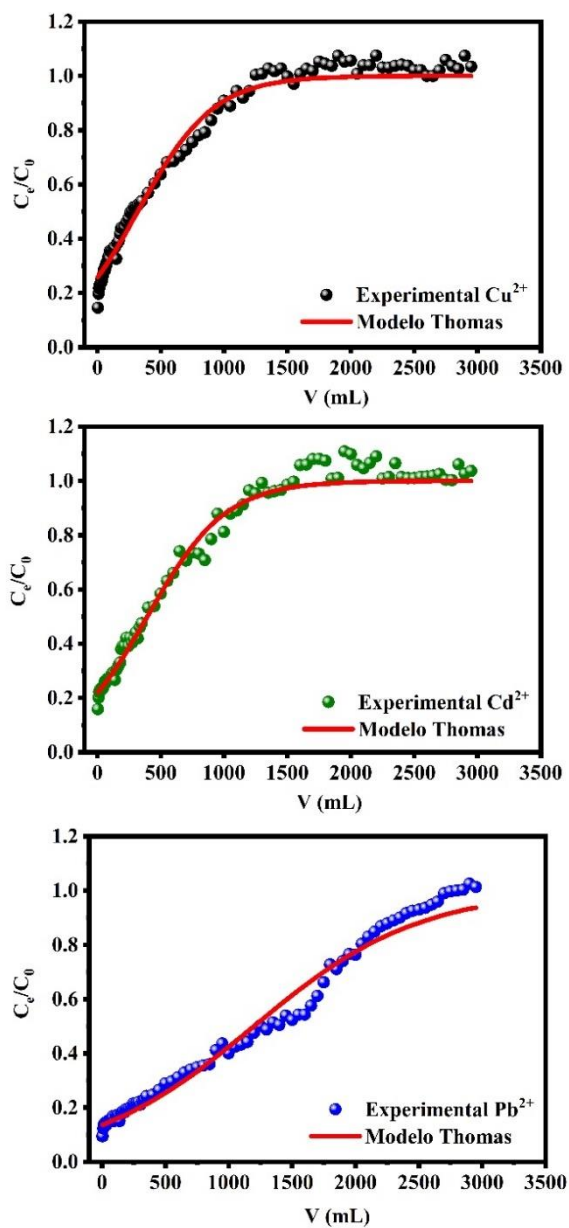
O sistema multicomponente apresentou menores volumes de ruptura para os três íons estudado em comparação ao sistema monocomponente, esse fenômeno sugere um efeito competitivo entre os íons, nos quais a presença de um íon pode interferir significativamente na adsorção do outro, efeito antagônico (ANNA *et al.*, 2015).

De acordo com os valores de capacidade de adsorção, sugere-se que os beads AGZA apresenta maior preferência de adsorção pelo íon Pb^{2+} . Esse comportamento é condizente com outros estudos de adsorção, como no trabalho de Peric *et al.*, utilizando zeólita natural para remoção dos íons Zn^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} , apresentando a seguinte sequência de adsorção: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ (PERIĆ *et al.*, 2004). No estudo de Knan *et al.*, elucidando os mecanismos de especiação química para adsorção de Pb^{2+} e Ni^{2+} em zeólita em solução aquosa, indicando maiores capacidade de adsorção para o Pb^{2+} (KHAN *et al.*, 2021). Li *et al.*, em seu estudo sobre adsorção simultânea de Cd^{2+} , Pb^{2+} e As^{2+} em solução aquosa e solo, utilizando Ferro de valente zero em nanoescala suportado por zeólita, sugerindo maior preferência de adsorção pelo Pb^{2+} , seguida do As^{2+} e por fim o Cd^{2+} (LI *et al.*, 2018).

- *Cinética*

Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Thomas para determinar a constante de velocidade (k_{TH}) e a capacidade de adsorção (Q). A análise dos resultados, conforme previsto pelo modelo de Thomas, é apresentada na Figura 41, com os parâmetros do modelo detalhados na Tabela 15.

Figura 41 - Aplicação do modelo de Thomas aos dados experimentais do sistema multicomponente das curvas de ruptura do Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA



Fonte: Autora (2024).

Tabela 15 - Parâmetros do modelo de Thomas obtidos das curvas de breakthrough do Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA

Amostra	Íons	$Q_{\text{experimental}}$ (mmol g ⁻¹)	$Q_{\text{teórico}}$ (mmol g ⁻¹)	k_{Th} (mL min ⁻¹ mg ⁻¹)	SQE	Vazão (mL min ⁻¹)
AGZA	Cu^{2+}	0,071	0,068	1,024	0,131	2
	Cd^{2+}	0,065	0,065	0,721	0,139	2
	Pb^{2+}	0,224	0,224	0,166	0,142	2

Fonte: Autora (2024).

De acordo com o modelo de Thomas, a ordem de capacidade de adsorção para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} é a seguinte: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Isso reflete uma preferência maior de adsorção pelo Pb^{2+} , conforme observado em estudos anteriores sobre capacidade de adsorção. Entretanto, ao analisar a constante cinética obtida pelo modelo de Thomas (k_{Th}), observou-se uma mobilidade menor desses íons em comparação com o Cu^{2+} e o Cd^{2+} . Esse padrão de comportamento corrobora com o estudo de Abbasi et al., que conduziu uma pesquisa aprofundada sobre metais pesados em águas subterrâneas, empregando uma coluna de areia enriquecida com óxido de grafeno (ABBASI *et al.*, 2021).

- *Estudo de adsorção competitiva*

A Tabela 16 apresenta os resultados de seletividade, competitividade e o efeito de interação entre os íons no sistema estudado.

Tabela 16 - Seletividade dos beads de AGZA para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em função da competição iônica e efeitos de interação presentes nos sistemas de adsorção.

Metal	Sistema de Adsorção	Q_e^a	Seletividade	Q_i^{mix} / Q_i^o	$\% \Delta Y$	EI ^b
Cu^{2+}	Cu^{2+}	0,045	-	-	-	-
	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cd}^{2+}$	0,043	0,694	0,955	4,651	Antagônico
	$\text{Cu}^{2+} / \text{Pb}^{2+}$	0,042	0,139	0,933	7,142	Antagônico
	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cd}^{2+} / \text{Pb}^{2+}$	0,045	0,133	1,000	0,000	Sem efeito
Cd^{2+}	Cd^{2+}	0,070	-	-	-	-
	$\text{Cd}^{2+} / \text{Cu}^{2+}$	0,066	1,440	0,942	6,060	Antagônico
	$\text{Cd}^{2+} / \text{Pb}^{2+}$	0,070	0,253	1,000	0,000	Sem efeito
	$\text{Cd}^{2+} / \text{Cu}^{2+} / \text{Pb}^{2+}$	0,055	0,196	0,780	27,272	Antagônico
Pb^{2+}	Pb^{2+}	0,244	-	-	-	-
	$\text{Pb}^{2+} / \text{Cu}^{2+}$	0,225	7,168	0,922	8,444	Antagônico

Pb^{2+}/Cd^{2+}	0,240	3,957	0,984	1,670	Antagônico
$Pb^{2+}/Cu^{2+}/Cd^{2+}$	0,210	0,670	0,860	16,190	Antagônico

a: Capacidade de adsorção em 50% da capacidade da coluna ($mmol\ g^{-1}$)

b: Efeito de interação

Fonte: Autora (2024).

De acordo com os dados da seletividade, verificou-se que os beads de AGZA apresentou melhor preferência de adsorção pelo íon Pb^{2+} , apresentando maiores valores de seletividade em todos os sistemas multicomponentes. Tal comportamento pode ser influenciada por vários fatores, incluindo forças eletrostáticas, carga iônica, raio hidratado e formação de precipitado (ANKRAH *et al.*, 2022; HENDRICKS, 2010). Os efeitos da carga do cátion, formação do complexo e do precipitado foram desconsiderados, uma vez que os íons têm a mesma carga e os experimentos foram conduzidos em pH 5,0, evitando a formação do complexo e precipitação.

Assim, o raio hidratado foi um dos parâmetros utilizados para justificar a preferência de adsorção dos beads AGZA pelo íon Pb^{2+} , uma vez que se observou menor tamanho para esse íon em comparação ao Cu^{2+} e Cd^{2+} . Com isso, verifica-se a seguinte sequência referente ao raio de hidratação: $Pb^{2+}(2,61\ \text{Å}) < Cu^{2+}(2,95\ \text{Å}) < Cd^{2+}(4,26\ \text{Å})$. Outro parâmetro importante para ser analisado, é a energia de hidratação, pois acredita-se que para os íons metálicos adsorverem na superfície do adsorvente deve ocorrer sua desidratação parcial. Diante disso, observou-se a seguinte sequência relacionada a energia de hidratação: $Pb^{2+}(-1481\ \text{kJ}\ \text{mol}^{-1}) < Cd^{2+}(-1807\ \text{kJ}\ \text{mol}^{-1}) < Cu^{2+}(-2100\ \text{kJ}\ \text{mol}^{-1})$. Logo, como o Pb^{2+} apresenta menor energia de hidratação, maior a facilidade de desprendimento das moléculas de água que o solvata, facilitando a interação desse íon com os beads de AGZA (BAO *et al.*, 2013; NIGHTINGALE JR, 1959; RICORDEL *et al.*, 2001a; SANTOS *et al.*, 2022; WANG, D. *et al.*, 2021; ZENDELSKA; GOLOMEOVA, 2014).

Analisando os dados de Q_i^{mix} / Q_i^o , notou-se um efeito competitivo na maioria dos sistemas analisados, com predominância do efeito antagônico. Entretanto, constatou-se que a capacidade de adsorção do Cu^{2+} não foi prejudicada com a coexistência Cd^{2+} e Pb^{2+} no sistema ternário, sugerindo que não houve efeito de interação. O mesmo comportamento foi observado na capacidade de adsorção do Cd^{2+} com a coexistência do Pb^{2+} , no sistema binário. Com relação a adsorção do Pb^{2+} , verificou-se que sua coexistência com Cu^{2+} e Cd^{2+} acarreta um efeito antagônico em sua adsorção nos beads de AGZA, com redução da capacidade adsorptiva de 8,444 % (Pb^{2+}/Cu^{2+}), 1,670 % (Pb^{2+}/Cd^{2+}) e 16,190 % ($Pb^{2+}/Cu^{2+}/Cd^{2+}$).

- *Estudo de recuperação*

O estudo de recuperação foi realizado pela dessorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} utilizando três tipos de eluentes, HNO_3 (1 mol L^{-1}), HCl (1 mol L^{-1}) e EDTA ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), os resultados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Efeito do tipo de eluente na taxa de recuperação dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} .

	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
HNO_3	$92,0 \pm 0,05 \%$	$63,5 \pm 0,1 \%$	$15,0 \pm 0,1 \%$
HCl	$84,0 \pm 0,1 \%$	$62,8 \pm 0,06 \%$	$10,8 \pm 0,3 \%$
EDTA	$57,6 \pm 0,2 \%$	$63,0 \pm 0,3 \%$	$13,3 \pm 0,3 \%$

Fonte: Autora (2024).

De acordo com a Tabela 17, verificou-se que o HNO_3 1 mol L^{-1} apresentou melhor taxa de recuperação dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . A porcentagem de recuperação segue a seguinte ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. Um eluente mais ácido implica uma grande quantidade de íons H^+ presentes na solução que poderia substituir os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} ligados à superfície adsorvente. Além disso, os íons H^+ podem diminuir a força da ligação entre o Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} e os locais de ligação do AGZA levariam à liberação dos íons para a solução aquosa (FREIRE *et al.*, 2023; VAKILI *et al.*, 2019).

De acordo com a sessões anteriores, o Pb^{2+} apresentou maior afinidade de adsorção pelo AGZA com os maiores valores de capacidade de adsorção em comparação aos outros dois íons, logo esse comportamento pode explicar a dificuldade de eluição deste íon da coluna de adsorção.

6.4 Conclusão

Com base nos resultados da caracterização, constatou-se que os beads de AGZA apresentam poros com diferentes diâmetros e profundidades, interconectados entre si. Adicionalmente, a presença uniforme de zeólita A foi observada tanto na superfície externa quanto nas paredes internas das esferas. Os testes preliminares em batelada revelaram um desempenho excepcional dos beads de AGZA na adsorção de íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , com taxas de remoção atingindo valores próximos a 100%. No estudo de adsorção em leito fixo, a vazão

de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ foi selecionada considerando volumes de ruptura e capacidade de adsorção para os estudos subsequentes. Na investigação competitiva, observou-se que os beads de AGZA manifestaram uma preferência significativa pela adsorção de íons Pb^{2+} , tanto em sistema mono quanto multicomponente. No entanto, mesmo com essa preferência, foi evidenciado um efeito competitivo na maioria dos sistemas analisados, sugerindo uma dinâmica antagônica. No que diz respeito ao estudo de recuperação dos íons metálicos, o HNO_3 demonstrou uma taxa de recuperação superior em comparação com outros eluentes, seguindo a sequência: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. A dificuldade de eluição dos íons Pb^{2+} pode ser explicada pela seletividade dos beads de AGZA para esses íons. Assim, a produção dos beads de AGZA emerge como uma estratégia sintética promissora para a fabricação de materiais hierárquicos, com características viáveis para a aplicação na adsorção de íons metálicos em coluna de leito fixo.

7 CAPÍTULO VII – ESTUDO DA ADSORÇÃO EM BATELADA DOS Cu^{2+} , Cd^{2+} E Pb^{2+} DO MEIO AQUOSO USANDO ZEÓLITA A DISPERSA NA SUPERFÍCIE DE BEADS DE ALGINATO DE CÁLCIO

A produção de esferas de alginato com zeólitas, conhecidas como beads de alginato de cálcio com zeólita (AGZA), emergiu como uma estratégia promissora para a hierarquização zeolítica, especialmente visando a aplicação na remoção de metais tóxicos de ambientes aquáticos. Este estudo explorou a capacidade de adsorção desses beads em batelada, investigando aspectos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos envolvidos no processo. Descobriu-se que a dosagem de 0,2 g e o tempo de contato de 240 minutos foram consideradas as melhores condições para remoção dos íons em estudo. A análise cinética revelou que o modelo de pseudo-segunda ordem descreveu melhor o comportamento dos dados experimentais. Nas isotermas de adsorção, os dados experimentais demonstraram um melhor ajuste ao modelo de Langmuir, evidenciando uma maior afinidade dos beads de AGZA pelos íons Pb^{2+} , seguidos por Cu^{2+} e Cd^{2+} . Além disso, observou-se que a adsorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} é exotérmica, favorecida por temperaturas mais baixas, enquanto o oposto foi observado para Cd^{2+} . Em todos os casos, o processo de adsorção foi espontâneo, indicado pelos valores negativos de ΔG . No entanto, a eficiência de adsorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} foi maior em temperaturas mais baixas, enquanto para Cd^{2+} , foi mais eficaz em temperaturas mais elevadas. Esses resultados contribuem significativamente para o desenvolvimento de métodos eficazes de remoção de íons metálicos em sistemas aquosos.

Palavras-chave: Adsorção em batelada, Beads de alginato com zeólita, Metais tóxicos e Meio aquoso.

7.1 Introdução

A contaminação aquática e do solo por metais tóxicos, derivados de baterias, eletrônicos, galvanoplastia, curtumes e produtos petroquímicos, vem recebendo cada vez mais atenção por apresentarem elevada toxicidade e não serem biodegradáveis, ameaçando a saúde humana através de vários distúrbios e doenças ao se acumularem em organismos vivos. Diante disso, a eliminação desses íons do meio ambiente tornou-se uma questão de grande urgência para ser resolvida (ADORNADO *et al.*, 2017; JOSEPH *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2022; SUN *et al.*, 2018).

Diversas técnicas, como oxidação, floculação, adsorção, coagulação eletroquímica, separação por membrana e coagulação biológica, são aplicadas no tratamento de águas residuais contendo metais tóxicos. No entanto, a maioria dessas abordagens podem ser marginalmente rentáveis ou difíceis de implementar, além do alto custo envolvido. A adsorção em termos de alta eficiência de remoção, renovável, ecologicamente correta e flexibilidade no projeto e operação é considerada uma tecnologia sustentável e econômica para remoção de metais tóxicos (GU *et al.*, 2020; MOUSA *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2014). Portanto, é de extrema importância o desenvolvimento de adsorvente eficazes e economicamente viável para a remoção de metais tóxicos de águas residuais.

Diversos adsorventes são aplicados na adsorção de íons metálicos presente em efluente e águas residuais, nos quais destacam-se os materiais zeolítico. As zeólitas são definidos como sólidos microporosos cristalinos à base de sílica, com uma estrutura única que conferem as zeólitas propriedades notáveis, como alta cristalinidade, microporosidade uniforme, alta área superficial e alta acidez, o que os torna amplamente utilizados em catálise e adsorção (BESSA; FRANÇA; *et al.*, 2021; HONG *et al.*, 2019b; SERRANO *et al.*, 2013). Entretanto, tais propriedades podem ser prejudicadas devido as zeólitas serem obtidas na forma de pós muito finos, dificultados inerentemente sua dispersão em meio aquoso, além de dificultar o processo de transferência de massa (FRANÇA; BESSA; *et al.*, 2021).

O processo de hierarquização pode superar esse problema, melhorando as propriedades de transportes e difusão. Na adsorção, geralmente os materiais hierárquicos apresentam maior desempenho de adsorção, uma vez que melhora o acesso aos sítios ativos e seletividade. Diversas rotas foram desenvolvidas para a síntese de zeólitas hierarquicamente estruturadas, como a modificação pós-síntese, o uso de soft-templates no gel inicial e a

formação de compósitos com a junção de materiais de diferentes tamanhos de poros (BESSA; FRANÇA; *et al.*, 2021).

A produção de esferas de alginato com zeólitas, apresenta-se como uma promissora estratégia de hierarquização zeolítica, principalmente, para posterior aplicação em adsorção de metais tóxicos em ambiente aquático. A combinação de poros de ambos os materiais, além de contribuir para o melhoramento mecânicos dos beads de alginato, facilita o processo de transferência de massa na zeólita A, uma vez que melhora o acesso dos íons metálicos aos sítios de adsorção (HONG *et al.*, 2018; QU, P. *et al.*, 2020). Portanto, o presente estudo tem como principal objetivo, determinar a capacidade adsorptiva dos beads de alginato com zeólita em experimento de batelada e avaliar o seu comportamento cinético, equilíbrio de adsorção e termodinâmica envolvida no processo.

7.2 Experimental

7.2.1 Síntese

Os beads de alginato com zeólita A (AGZA), foram obtidos através do processo de geleificação ionotrópica com base na metodologia de síntese descrita anteriormente no Capítulo 6. Além disso, são apresentados resultados de caracterização do material, utilizando as técnicas de difração de raios-X, análise termogravimétrica, infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e pH no ponto de carga zero.

7.2.2 Estudo de adsorção em batelada

Para todos os experimentos de adsorção, preparou-se as soluções de trabalho dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} pela dissolução de quantidades apropriadas dos sais de nitrato de cada metal em tampão de acetato de sódio e ácido acético em pH 5,00. Este pH foi selecionado com base em diversos estudos de adsorção de metais tóxicos, com intuito de eliminar possíveis precipitações metálica (RAHAMAN *et al.*, 2021; SHAHRYARI *et al.*, 2022; WANG, C. *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2019).

As concentrações de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foram determinadas pelo método do padrão externo utilizando o Espectrômetro de Adsorção Atômica de Chama (EAA) modelo VARIAN 220FS, com chama ar/acetileno e lâmpadas de cátodo oco multicomponentes (HCL)

apropriadas. Os comprimentos de onda usados para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foram 324,70, 217,00 e 283,30 nm, respectivamente.

7.2.2.1 *Efeito de dosagem*

Os Erlenmeyers contendo diferentes quantidades de AGZA (0,03; 0,04; 0,05; 0,08; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 g) foram colocados em contato com 25 mL de solução multicomponente $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} e mantidos sob agitação a 200 rpm por 24 h em temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), após alíquotas foram filtradas e analisadas por EAA.

7.2.2.2 *Tempo de contato*

Em Erlenmeyer de 125 ml contendo 0,2 g dos beads de AGZA foram adicionados 25 mL de solução multicomponente $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ (Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}) em pH 5,0 e sob agitação a 200 rpm à temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Em intervalos predeterminados (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 720 e 1440 min), alíquotas foram filtradas e analisadas por EAA.

7.2.2.3 *Modelos cinéticos*

O estudo da cinética de adsorção para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foi realizado considerando os dados obtidos no ensaio do tempo de contato. Nesse estudo utilizou-se soluções multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 5, nas quais adicionaram-se 25 mL da solução metálica a uma série de Erlenmeyer contendo 0,2 g de beads de AGZA, tempo de agitação variou no intervalo de 5 a 120 min.

Os dados obtidos experimentalmente foram avaliados usando as equações linearizadas de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) e difusão intrapartícula de Weber-Morris (WEBER JR; MORRIS, 1963).

A forma linearizada de pseudo-primeira ordem é dada pela equação 7.1:

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (7.1)$$

Em que Q_e e Q_t são as quantidades de metais adsorvidos (mmol g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; $k_1(\text{min}^{-1})$ é a constante de velocidade de adsorção. A validação do modelo foi averiguada pelo gráfico linear de $\log(Q_e - Q_t)$ versus t para a equação de pseudo-primeira ordem.

O modelo linear de pseudo-segunda ordem é representado pela equação 7.2:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (7.2)$$

Em que k_2 ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, Q_e e Q_t (mmol g^{-1}) são as quantidades de metais adsorvida no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente. A validação do modelo foi averiguada pelo gráfico linear de t / Q_t versus t para equação de pseudo-segunda ordem.

O modelo linear de difusão intrapartícula de Weber-Morris é representado pela equação 7.3:

$$Q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (7.3)$$

Em que Q_t é quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mmol g^{-1}) em um tempo t (min), K_d é coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mmol g^{-1}). O valor de K_d pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico Q_t vs $t^{1/2}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite.

7.2.2.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas utilizando 25,0 mL de soluções multicomponentes ($0,2\text{-}20 \text{ mmol L}^{-1}$) de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em pH 5 e 0,2 g de adsorvente. Os Erlenmeyer foram mantidos sob agitação a 200 rpm por 4 h até o equilíbrio em diferentes temperaturas ($298, 308$ e $318 \pm 2 \text{ K}$). As alíquotas foram filtradas e as concentrações residuais foram analisadas por EAA. As capacidades de adsorção foram calculadas utilizando a equação 5.4:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m_a} V_l \quad (7.4)$$

Os experimentos foram realizados em duplicadas. Os modelos não lineares de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos dados experimentais, com o propósito de avaliar o mecanismo de adsorção entre adsorvato e o adsorvente com o ajuste aos dados experimentais.

A forma não linear do modelo teórico da isoterma de Langmuir é dada pela equação 7.5:

$$Q_e = \frac{Q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7.5)$$

Em que Q_e (mmol g^{-1}) é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio, k_L (L mmol^{-1}) é a constante de interação adsorvato e adsorvente, Q_{max} (mmol g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção e C_e (mmol L^{-1}) é a concentração do adsorvato no equilíbrio.

O modelo não linear da isoterma de Freundlich é definido pela equação 5.6:

$$Q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7.6)$$

Em que Q_e (mmol g^{-1}) é a quantidade de soluto adsorvido, k_F [$(\text{mmol g}^{-1}) (\text{L mmol}^{-1})^{1/n}$] é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, C_e (mmol L^{-1}) é a concentração de equilíbrio em solução e $1/n$ é uma constante relacionada à heterogeneidade da superfície. A adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente.

7.2.2.5 Termodinâmica de adsorção

As variações de energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) para o processo de adsorção foram obtidas usando as equações 5.7 e 5.8 (ANGOVE *et al.*, 1997; HUANG *et al.*, 2011; WIBOWO *et al.*, 2017):

$$\Delta G = -RT \ln K^{\circ} \quad (7.7)$$

$$\ln K^{\circ} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7.8)$$

Em que R é a constante do gás ideal ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura (K). A variação de entalpia (ΔH) e a variação de entropia (ΔS) são calculadas a partir de um gráfico de $\ln K^{\circ}$ versus $1/T$.

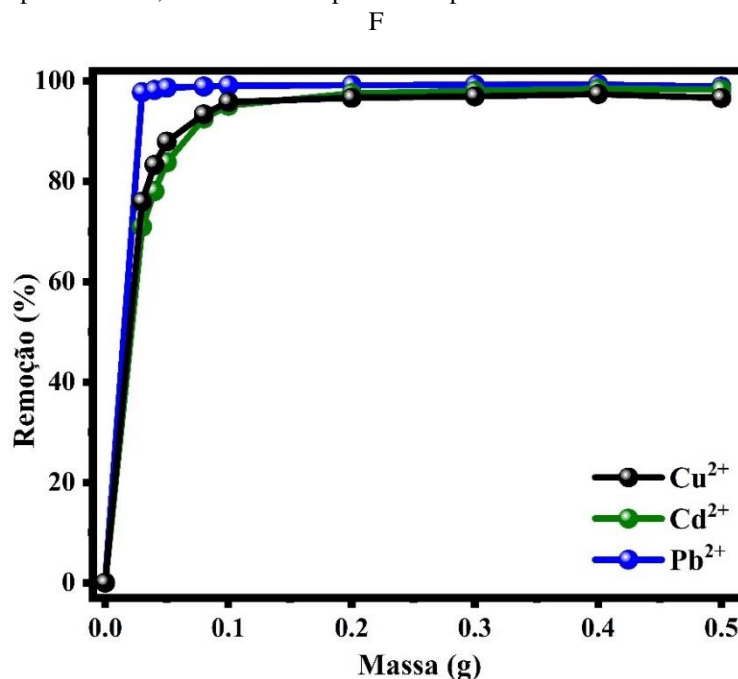
7.3 Resultados e discussão

7.3.1 Estudo de adsorção em batelada

7.3.1.1 Efeito de dosagem

A quantidade mínima de adsorvente necessária para a máxima remoção dos íons metálicos foi determinada a partir do estudo dosagem do adsorvente, como mostra a Figura 42.

Figura 42 - Percentagem de remoção dos íons metálicos utilizando diferentes massas de beads de AGZA, concentração multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 5 e tempo de contato 24 h



Fonte: Autora (2024).

De acordo com a Figura 42, verificou-se o aumento dos percentuais de remoção dos íons Cu^{2+} e Cd^{2+} de 70 % (0,03 mg de adsorvente) para aproximadamente 97 % com o uso de 0,2 g da massa de adsorvente, mantendo-se inalterável. Para o íon Pb^{2+} , notou-se uma remoção superior a 97 % na menor dosagem e superior a 99 % em 0,2 g, permanecendo contante.

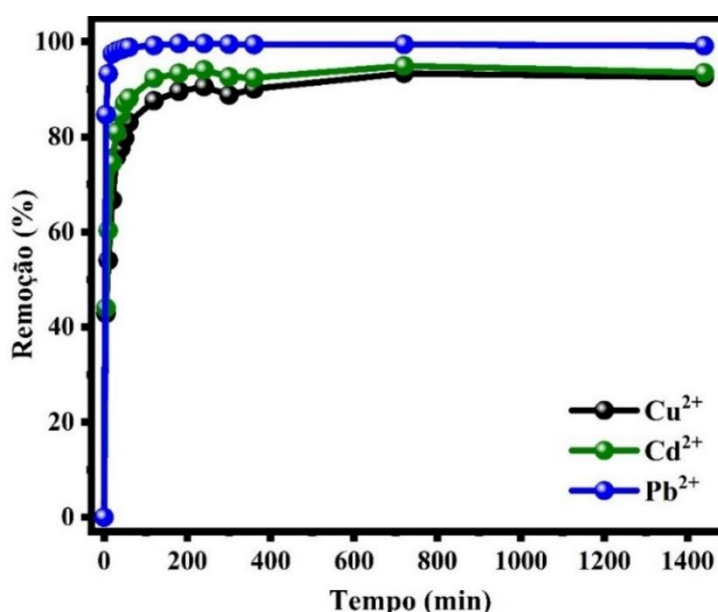
Em geral, a remoção de metal aumenta gradualmente com o aumento da massa dos beads de AGZA. Este é um resultado esperado no processo de adsorção, pois uma vez que a dosagem de adsorvente aumenta, o número de sítios ativos para adsorção aumenta e, conseqüentemente, a remoção de metal aumenta (ARGUN *et al.*, 2007; FRANÇA; SOUSA; *et al.*, 2021; ÜNÜGÜL; NIGIZ, 2022).

Conforme o observado, a dosagem de 0,2 g é a menor massa de beads de AGZA que apresentou maior remoção de íons metálicos, esta quantidade em massa foi escolhida para os estudos em batelada.

7.3.1.2 Tempo de contato

Para uma concentração fixa de metais pesados e uma massa adsorvente fixa, o aumento da retenção dos íons metálicos foi significativa nos primeiros 60 min. A Figura 43 apresenta perfis de remoção para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA, utilizando amostra sintética multicomponente de concentração $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, em função do tempo.

Figura 43 - Remoção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em função do tempo, dosagem de 0,2 g, solução multicomponente de concentração $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 5.



Fonte: Autora (2024).

De acordo com o observado, verificou-se o aumento da taxa de adsorção inicial, indicando eficiência de remoção em aproximadamente 120 min: 88, 93 e 99 % para o Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. Valores de equilíbrio (máximo) foi atingido em torno de 240 min para Cu^{2+} (91 %), Cd^{2+} (94%) e Pb^{2+} (99 %).

Além disso, notou-se uma leve diminuição nas eficiências de remoção cerca de 2, 1,5 e 0,5 % para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente, com o aumento do tempo de contato após o equilíbrio ter sido alcançado. Isso provavelmente pode ter ocorrido devido a saturação da superfície do material adsorvente com os íons metálicos em estudo, seguida de processos de adsorção e dessorção que ocorrem após a saturação (ARGUN *et al.*, 2007).

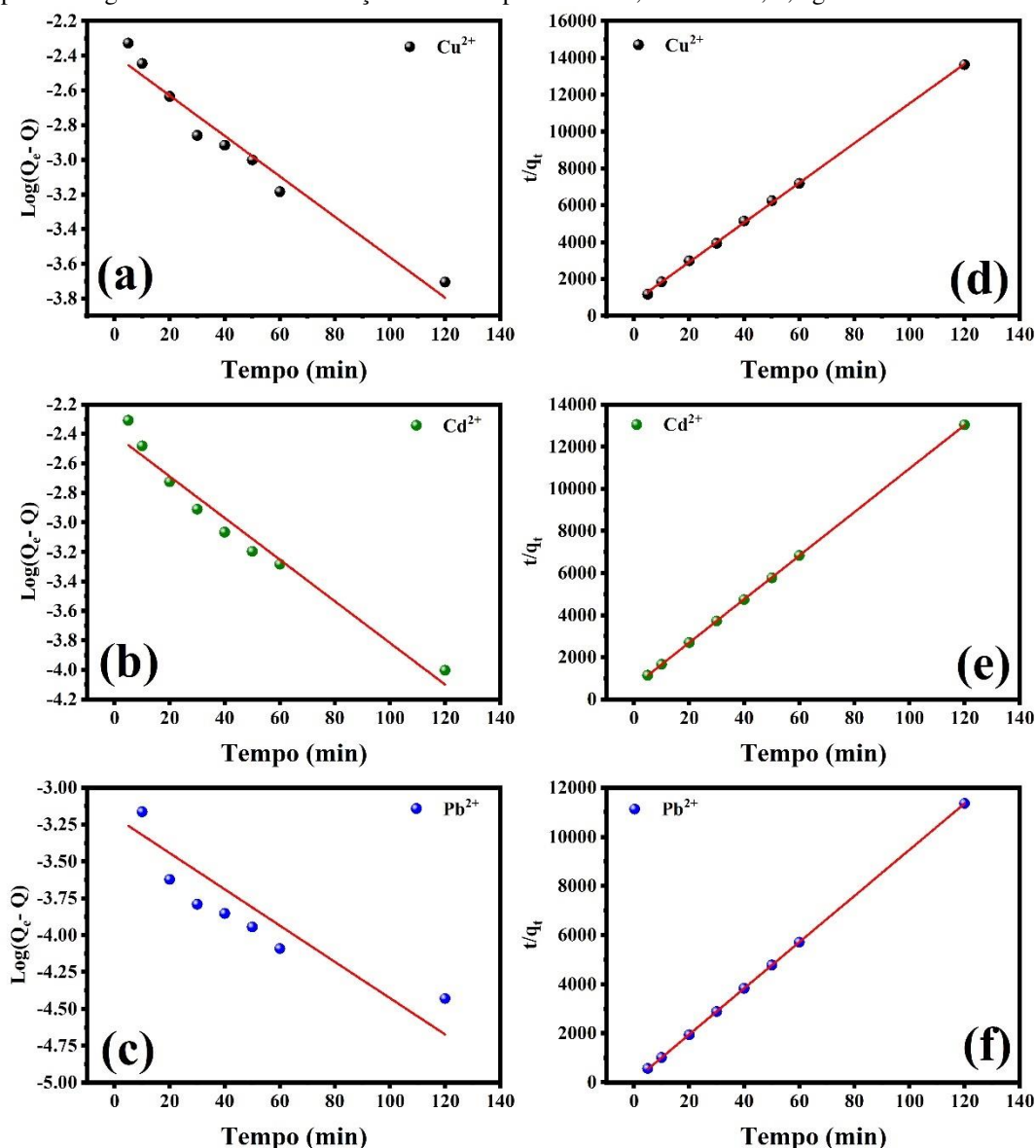
A capacidade de adsorção dos beads de AGZA indicaram maior preferência de adsorção pelo íon Pb^{2+} . Diversos estudos investigaram a adsorção de íons metálicos em zeólita, nos quais apontaram que a adsorção de Pb^{2+} é geralmente maior do que a de Cu^{2+} e Cd^{2+} (LI *et al.*, 2018; MERRIKHPOUR; JALALI, 2013; MIHAJLOVIĆ *et al.*, 2015b; SPRYNSKYY *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2008).

7.3.1.3 Modelos cinéticos

Para sugerir o principal mecanismo envolvido na adsorção dos íons estudados nos beads de AGZA, foram aplicados os modelos cinéticos mais usais na literatura, modelo cinético de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda de difusão intrapartícula.

A Figura 44 apresenta o perfil cinético dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aplicados aos valores experimentais obtidos.

Figura 44 - Modelo cinético de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . (a,b e c) pseudo-primeira ordem e (d, e e f) pseudo-segunda ordem. Concentração multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $0,2 \text{ g}$ de beads de AGZA e pH 5,0



Fonte: Autora (2024).

De acordo com a Figura 44, verificou-se que os dados experimentais apresentaram um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem em comparação ao modelo de pseudo-primeira ordem. A Tabela 18 mostra os valores obtidos com o ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais, possibilitando confirmar o comportamento observado na Figura 44.

Diante disso, pode-se verificar que os valores experimentais de capacidade de adsorção (Q_{exp}) desviaram consideravelmente dos valores de capacidade de adsorção teóricos (Q_{calc}), obtida com o ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, mesmo em um curto período. Apesar dos baixos valores da soma do quadrado de erro (SQE), os coeficientes de correlação linear (R^2) não apresentaram uma boa correlação entre os resultados. Em

contrapartida, o modelo de pseudo-segunda ordem, notou-se concordância entre os valores Q_{exp} e Q_{calc} , baixos valores de SQE e valores de R^2 próximos de 1.

Tabela 18 - Parâmetro de cinética de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA, solução multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$.

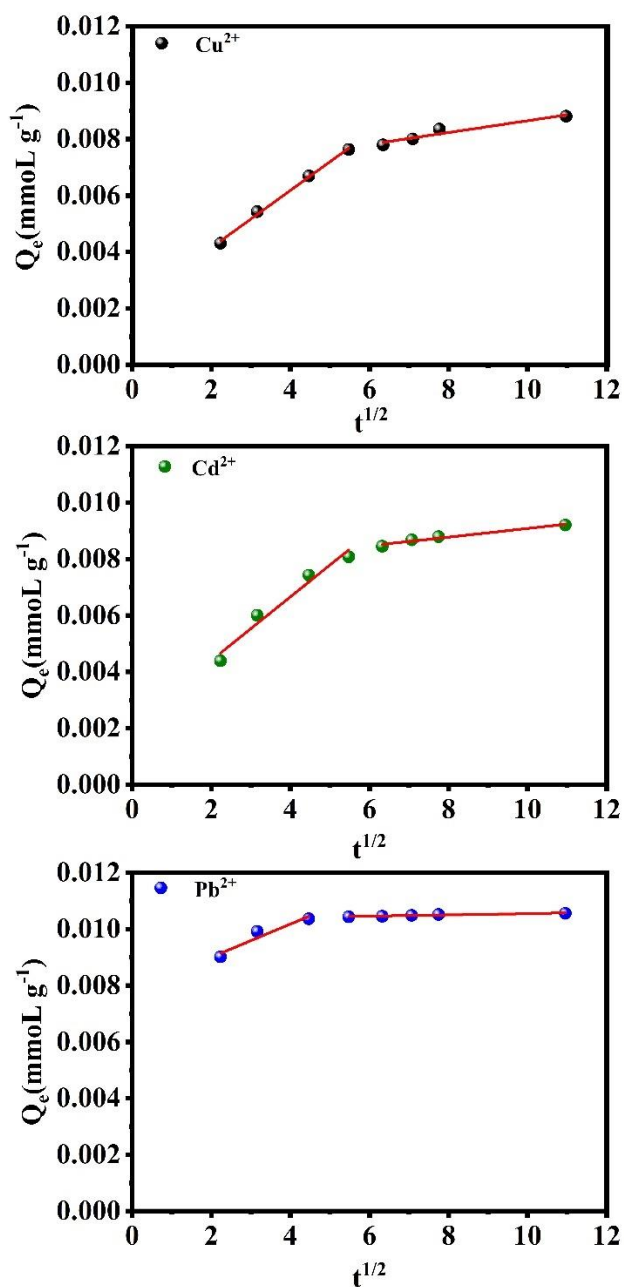
		Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
	Q_{exp}	0,0090	0,0093	0,0106
	Q_{cal}	0,0040	0,0040	0,0010
Pseudo-primeira ordem	k_1	0,0270	0,0325	0,0283
	R^2	0,9606	0,9656	0,7629
	SQE	$1,3 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-4}$
	Q_{cal}	0,0090	0,0093	0,0106
Pseudo-segunda ordem	k_2	16,2918	18,6864	140,9307
	R^2	0,9996	1,0000	1,0000
	SQE	$3,5 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$7,3 \times 10^{-4}$
	Q_{cal}	0,0090	0,0093	0,0106

Fonte: Autora (2024).

Desta forma, adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA foi melhor descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A principal suposição desse modelo é que a etapa determinante da velocidade de adsorção é a quimissorção, que é sempre adsorção em monocamada (MIHAJLOVIĆ *et al.*, 2015a). Uma boa conformidade do modelo de pseudo-segunda ordem para dados de adsorção de metal também foi relatada por diversos pesquisadores (MAHMOOD-UL-HASSAN *et al.*, 2018; SULAYMON *et al.*, 2013; SVESHNIKOVA; KHAMIZOV, 2018).

A Figura 45, apresenta o ajuste dos dados experimentais de adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em AGZA ao modelo cinético de difusão intrapartícula. Os parâmetros obtidos com esse ajuste são apresentados na Tabela 19.

Figura 45 - Modelo cinético de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado aos dados experimentais de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA. Concentração multicomponente de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $0,2 \text{ g}$ de beads de AGZA e $\text{pH } 5,0$



Fonte: Autora (2024).

Como ilustrado na Figura 45, os gráficos Q vs $t^{1/2}$ obtidos para os três íons metálico apresentaram um comportamento multilinear, com dois estágios do mecanismo de adsorção. O primeiro segmento de linha (I), com maior inclinação, corresponde ao estágio de difusão de filme em que os íons metálicos são transportados da fase líquida para a superfície do adsorvente através de um filme. A maioria dos metais são adsorvidos neste estágio. O segundo segmento (II), também conhecido como difusão intrapartícula (ocorre lentamente), envolve a difusão de

íons metálicos da superfície adsorvente para os poros internos ao logo das superfícies das paredes dos poros. Neste estágio os valores das constantes de taxa (k_p) para todos os íons metálicos caíram significativamente enquanto a constante relacionada a resistência a difusão (C) apresentou um aumento em relação ao primeiro estágio (NEELI *et al.*, 2020; PONCE-LIRA *et al.*, 2017; TUOMIKOSKI *et al.*, 2021).

Ainda referente ao ajuste ao modelo de difusão, notou-se também que as retas não passam pela origem, sugerindo que o processo de difusão não é o principal mecanismo envolvido na adsorção dos íons, indicando um mecanismos de adsorção superficial de difusão intrapartícula complexo (SREEDHAR; REDDY, 2019). Em contrapartida, o fato do coeficiente linear (C) exibir um valor diferente de zero, propõe que a adsorção intrafilme também faça parte do mecanismo de adsorção, uma vez que o valor de C (Tabela 19) representa a constante relacionada com a espessura da camada líquida que recobre as partículas do adsorvente na difusão dos íons metálicos até a superfície externa do sólido (NASCIMENTO *et al.*, 2020; WEBER JR; MORRIS, 1963; XIE *et al.*, 2014).

Tabela 19 - Parâmetros do modelo cinético linear de difusão intrapartícula de Weber-Morris para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}

	Etapas	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
K_d (mmol L^{-1})	Primeira	$1,02 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-3}$	$5,88 \times 10^{-4}$
	Segunda	$2,09 \times 10^{-4}$	$1,54 \times 10^{-4}$	$2,27 \times 10^{-4}$
C (mmol L^{-1})	Primeira	$2,12 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-3}$	$7,83 \times 10^{-3}$
	Segunda	$6,56 \times 10^{-3}$	$7,54 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-2}$

Fonte: Autora (2024).

7.3.1.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são essenciais para descrever as interações entre o adsorvente e o adsorvato em diferentes concentrações de equilíbrio, na qual contribuem para uma melhor avaliação do sistema em estudo. Desta forma, os dados experimentais foram ajustados as equações não lineares de dois parâmetros (Langmuir e Freundlich) na configuração de Q vs C_e . Os coeficientes (linear e angula) foram utilizados para calcular a capacidade máxima de adsorção (Q_{\max}) e os demais parâmetros (constantes dos modelos). Os perfis das isotermas são mostrados na Figura 46 e os valores são apresentados na Tabela 20.

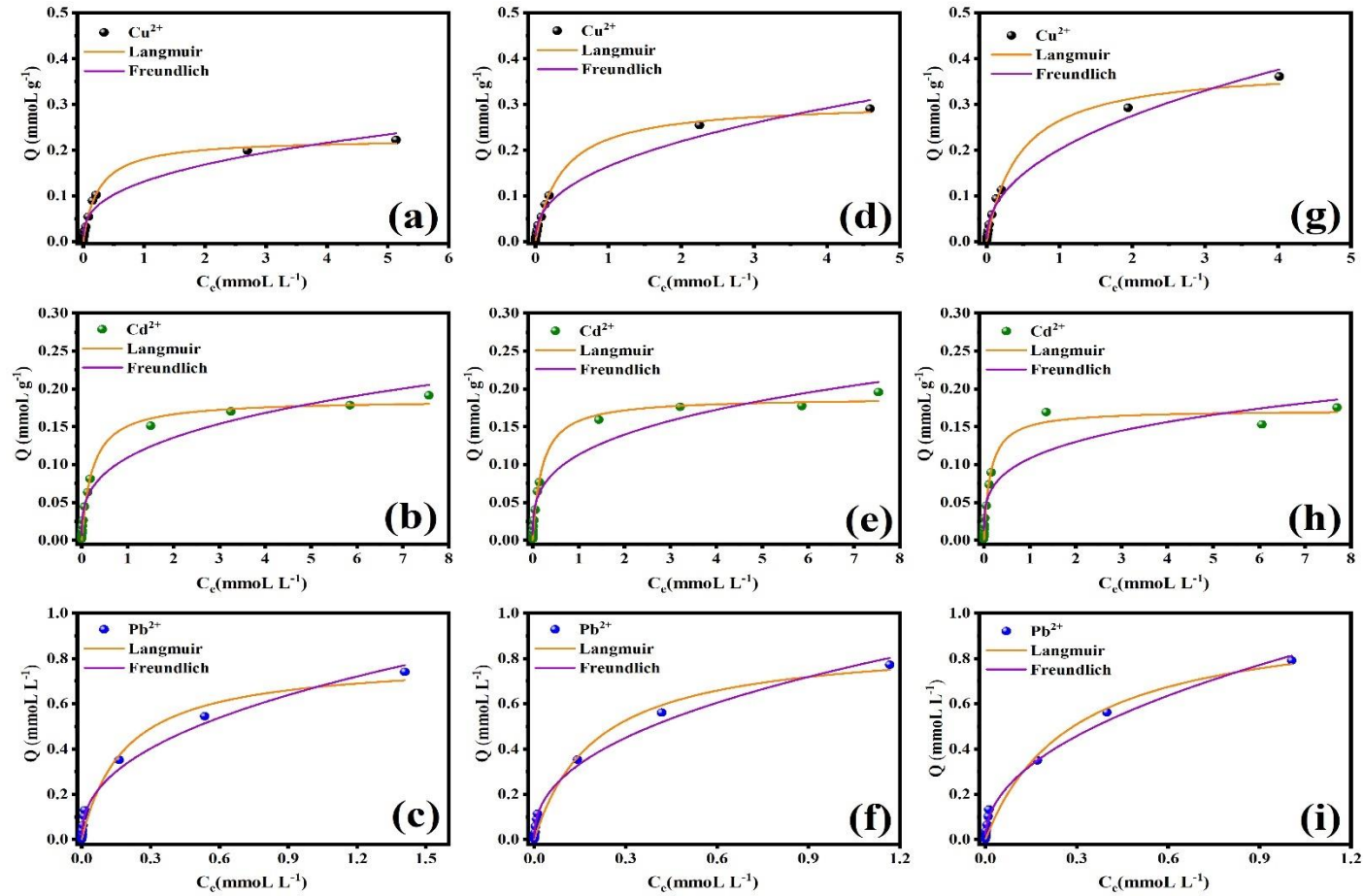
De acordo com os perfis das isotermas de adsorção (Figura 46) e valores de R^2 e SQE (Tabela 20), notou-se um bom ajuste dos dados experimentais de Cu^{2+} e Cd^{2+} aos modelos

de Langmuir, sugerindo uma adsorção homogênea do tipo monocamada na superfície dos beads de AGZA, com sítios de adsorção de mesma energia (LANGMUIR, 1918). Os valores dos íons Pb^{2+} foram melhores apresentados pelo modelo de Freundlich, indicando a presença de vários tipos de sítios de adsorção, os quais apresentam diferentes energias adsortivas (FREUNDLICH, 1906a).

Em relação aos valores de Q_{max} (capacidade máxima de adsorção), verificou-se que o Pb^{2+} apresentou maiores valores em comparação aos outros dois metais (Cu^{2+} e Cd^{2+}). Esse comportamento está relacionado com diversos fatores, como raio iônico hidratado e energia de hidratação dos três cátions em estudo. No entanto, sabe-se que alguns íons possuem raio de hidratação (Pb^{2+} 4,01 Å; Cu^{2+} 4,19 Å; Cd^{2+} 4,26 Å) maior que o raio da abertura dos poros da zeólita A (4 Å) (DRIOLI; GIORNO, 2018; HONG *et al.*, 2019b; KOUOTOU *et al.*, 2021; NIGHTINGALE JR, 1959). Com isso, acredita-se que a desidratação parcial dos íons metálicos hidratados deve ter ocorrido para serem adsorvidos pelos beads de AGZA. Assim, espécies de Pb^{2+} por apresentar menor energia de hidratação (1481 kJ mol⁻¹) entre os três metais analisados (Cd^{2+} 1807 kJ mol⁻¹ e Cu^{2+} 2100 kJ mol⁻¹), sugere-se maior facilidade deste íon para acessar os canais de adsorção da zeólita (MOON; JHON, 1986; RICORDEL *et al.*, 2001b). Além disso, estudos relatam que a adsorção aumenta com o aumento da valência e número atômico. Considerando a valência dos íons metálicos em estudo, Pb^{2+} possui número de coordenação 6, formando complexos octaédricos em solução, Cu^{2+} e Cd^{2+} possuem número de coordenação 4, formando complexos tetraédricos em solução. Como consequência, é provável que o movimento dos dois últimos metais hidratados nos poros dos beads de AGZA seja estereoquimicamente dificultado (CHANG; OVERBY, 1986; HOLAN; VOLESKY, 1994; ÖZER; ÖZER, 2003). Portanto, considerando o raio de hidratação e valência, sugere-se a seguinte ordem de preferência de adsorção: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$, a mesma sequência observada de capacidade máxima de adsorção nas três temperaturas.

Analisando as constantes de afinidade de Langmuir (K_L), verificou-se para o íon Cu^{2+} o valor de K_L diminui com o aumento da temperatura. Entretanto, para Cd^{2+} notou-se o oposto, esse comportamento pode estar relacionado com o aumento da energia cinética do sistema, fazendo com que as moléculas se movam rapidamente e aumentem a adsortividade do soluto no beads de AGZA. Já com relação a constante de afinidade de Freundlich (K_F) para o Pb^{2+} , observou-se um comportamento similar ao K_L do Cu^{2+} , indicando que a melhor condição para interação entre os metais e os beads seria na temperatura de 298 K (SOETAREDJO *et al.*, 2013).

Figura 46 - Isotermas experimentais e teóricas dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA, sistema multicomponente, na temperatura de 298 K (a, b e c), 308 K (d, e e f) e 318 K (g, h e i)



Fonte: Autora (2024).

Tabela 20 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção dos Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ em beads de AGZA, sistema multicomponente em diferentes temperaturas (298, 308 e 318 K)

Metais	T (K)	Isotermas de Langmuir				Freundlich			
		Q _{max} (mmol g ⁻¹)	K _L (L mmol ⁻¹)	R ²	SQE	n _F ((mmol g ⁻¹) (L mmol ⁻¹) ^{1/n})	K _F	R ²	SQE
Cu ²⁺	298	0,2251±0,0035	3,9909±0,2140	0,9970	0,0001	2,7787±0,2421	0,1310±0,0070	0,9554	0,0026
	308	0,3050±0,0052	2,7381±0,1694	0,9970	0,0002	2,4135±0,1585	0,1642±1,0070	0,9777	0,0021
	318	0,3840±0,01073	2,1990±0,2174	0,9937	0,0008	2,2186±0,1163	0,2010±0,0067	0,9868	0,0001
Cd ²⁺	298	0,1856±0,0038	4,3044±0,4106	0,9928	0,0004	3,2016±0,2693	0,1091±0,0052	0,9630	0,0023
	308	0,1884±0,0035	5,1006±0,4589	0,9938	0,0004	3,2792±0,3034	0,1129±0,0059	0,9564	0,0029
	318	0,1721±0,0052	7,1830±0,8970	0,9854	0,0006	3,7667±0,5203	0,1081±0,0084	0,8883	0,0052
Pb ²⁺	298	0,7967±0,0565	5,3480±1,3845	0,9740	0,0163	3,2016±0,0052	0,1091±0,0052	0,9630	0,0023
	308	0,8790±0,0564	4,9699±1,0450	0,9824	0,0119	2,3446±0,1117	0,7516±0,0191	0,9908	0,0063
	318	0,9976±0,09782	3,4768±0,9290	0,9738	0,0181	2,1032±0,1020	0,8106±0,0221	0,9902	0,0068

Fonte: Autora (2024).

A Tabela 21 apresenta uma comparação entre as capacidades máxima de adsorção de diferentes materiais adsorventes na remoção de íons metálicos.

Tabela 21 - Comparação do Q_{\max} de vários materiais adsorvente para íons metálicos

Adsorvente	Íons metálicos	Q_{\max} (mmol g ⁻¹)	Condições	Referência
Carbonato de cálcio hierárquico	Pb ²⁺	15,650	pH 7; 25±1 °C; 0,004 g ads	(MA <i>et al.</i> , 2012)
	Cu ²⁺	7,676		
	Cd ²⁺	5,595		
	Co ²⁺	6,680		
	Mn ²⁺	10,168		
	Ni ²⁺	13,105		
Zeólita P	Pb ²⁺	3,132	pH 5; 25 °C; 0,01 g ads	(CHEN, M. <i>et al.</i> , 2020)
	Cu ²⁺	1,868		
	Cd ²⁺	1,416		
	Co ²⁺	1,346		
Clinoptilolita	Pb ²⁺	0,878	pH 5; 25 °C	(LI <i>et al.</i> , 2019)
	Cd ²⁺	0,400		
	Cu ²⁺	0,535		
	Zn ²⁺	0,474		
Zeólita PAN-NaY	Cu ²⁺	0,758	pH 4; 25±1 °C	(ELWAKEEL <i>et al.</i> , 2018)
	Cd ²⁺	0,378		
	Pb ²⁺	0,358		
Fe ₃ O ₄ @APS@AA-co-CA	Cd ²⁺	0,285	pH 5,5; 25±1 °C	(GE <i>et al.</i> , 2012)
	Zn ²⁺	0,602		
	Pb ²⁺	0,370		
	Cu ²⁺	0,977		
Fe ₃ O ₄ /LDH-AM	Cu ²⁺	1,017	25 °C; 0,05 g ads	(SUN <i>et al.</i> , 2018)
	Cd ²⁺	0,660		
	Pb ²⁺	1,287		
AGZA	Cu ²⁺	0,225	pH 5; 25 °C; 0,01 g ads	Este trabalho
	Cd ²⁺	0,186		
	Pb ²⁺	0,797		

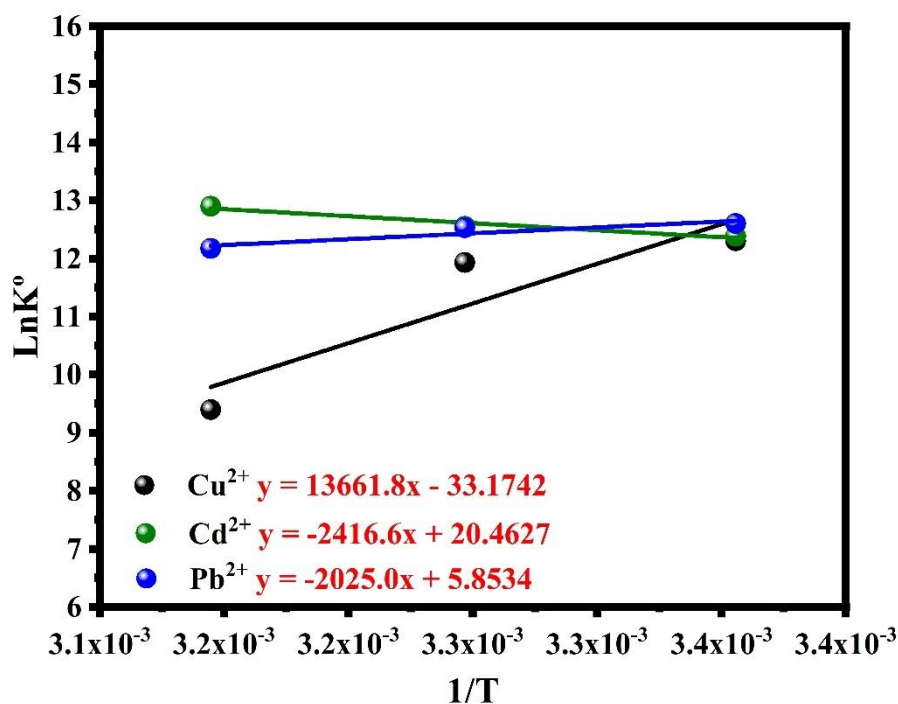
Fonte: Autora (2024).

7.3.1.5 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ em beads de AGZA foram determinados usando análise de gráfico de Van't Hoff (Figura 47) com base nos dados de isotermas de adsorção obtidos nas temperaturas de 298, 308 e 318 K (Figura 46,

Tabela 20 resume os dados). Os valores calculados de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs são apresentados na Tabela 22.

Figura 47 - Gráfico de Van't Hoff para adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA



Fonte: Autora (2024).

A partir da Tabela 22, pode-se saber que a adsorção dos íons Cu^{2+} e Pb^{2+} pelos beads de AGZA é de natureza exotérmica, com valores de ΔH negativos, indicando a perda de energética (calor) para a condução do processo. Além disso, verificou-se que o aumento da temperatura aumentou a eficácia da remoção, bem como capacidade de adsorção para ambos. No entanto, para o íon Cd^{2+} , notou-se uma adsorção de natureza endotérmica, com valores de ΔH positivos, sugerindo a necessidade de absorção energética (calor) no processo adsorptivo (NAUSHAD *et al.*, 2015; ZENG *et al.*, 2018). Com relação à eficiência de adsorção para este íon, constatou-se uma pequena diminuição da Q_{max} com o aumento da temperatura, acreditando melhor eficácia no processo adsorptivo na menor temperatura. A magnitude do ΔH também pode dar ideia sobre o tipo de processo adsorptivo envolvido, seja ele adsorção física (ou seja, 5-40 kJ mol^{-1}) ou química (ou seja, 40-800 kJ mol^{-1}) (HAMEED, 2007; LI *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2012). Dessa forma, o calor de adsorção dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} se encontra na faixa característica da fisissorção, indicando que esses íons aderem à superfície predominantemente por meio de interações intermoleculares fracas, como as forças de van der Waals, além de

interações eletrostáticas. Em contraste, os íons Cu^{2+} apresentaram um calor de adsorção compatível com a faixa da quimissorção (ALKAN *et al.*, 2004; ERDEM *et al.*, 2017; SOETAREDJO *et al.*, 2013; ZENG *et al.*, 2018).

Tabela 22 - Parâmetros termodinâmico de adsorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em beads de AGZA

Íons metálicos	ΔS ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔG (kJ mmol^{-1})		
			298 K	308 K	318 K
Cu^{2+}	-275,809	-113,585	-31,394	-28,636	-25,878
Cd^{2+}	170,129	20,091	-30,606	-32,308	-34,009
Pb^{2+}	48,665	-16,836	-31,338	-31,824	-32,311

Fonte: Autora (2024).

Os valores negativos de entropia (ΔS), observados para os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} , sugere uma diminuição na aleatoriedade na interface sólida /líquida durante o processo adsortivo desses dois íons, um comportamento oposto foi observado para o íon Cd^{2+} (MANIRETHAN *et al.*, 2018; SARı; TUZEN, 2008; YURTSEVER; ŞENGİL, 2009). As variações negativas da energia livre (ΔG) para os três íons metálicos em todas as temperaturas estudadas, é um indicativo de que o processo adsortivo estudado é espontânea em que nenhuma entrada de energia externa ao sistema é necessária. Entretanto, verificou-se que o aumento da temperatura levou a valores menos negativo de ΔG para os íons Cu^{2+} , sugerindo que a adsorção desses íons nos beads de AGZA é menos favorável em temperaturas mais elevadas. Para os íons Cd^{2+} e Pb^{2+} , notou-se o aumento da negatividade dos valores com o aumento da temperatura, assim indica-se a viabilidade e espontaneidade do processo de adsorção para este íon nas temperaturas mais elevadas (MIN *et al.*, 2012; NGAH; HANAFIAH, 2008; SARı; TUZEN, 2008; SOETAREDJO *et al.*, 2013).

7.4 Conclusão

Com o estudo de adsorção, verificou-se que a dosagem de 0,2 g e o tempo de contato de 240 min, foram a melhor condições que apresentaram máxima remoção dos íons em estudo. Os mecanismos de adsorção, foi determinado ao aplicar os modelos cinéticos (pseudo-primeira

e pseudo-segunda ordem) de adsorção. Diante disso, o comportamento cinético dos dados experimentais foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a etapa determinante da velocidade de adsorção é a quimissorção. Para as isotermas de adsorção, verificou-se que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir. Além disso, observou-se que os beads de AGZA apresentou melhor preferência de adsorção pelos íons Pb^{2+} em comparação aos outros dois íons (Cu^{2+} e Cd^{2+}), seguindo a seguinte ordem de preferência de adsorção: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$. Constatou-se também, a que a adsorção para os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} são de natureza exotérmica e que o aumento da temperatura contribui positivamente para o aumento da eficiência de adsorção, o oposto foi apresentado para o Cd^{2+} . Para os três íons, o ΔG apresentou valores negativo, indicando que o processo adsorptivo ocorre de forma espontânea. No entanto, para Cu^{2+} e Pb^{2+} a adsorção nos beads de AGZA é mais favorável em temperatura menores temperaturas e para Cd^{2+} , nas temperaturas mais elevadas.

8 CAPÍTULO VIII – CONCLUSÃO

Este trabalho está alicerçado no desenvolvimento de estratégias para hierarquização de um tipo particular de zeólita, resultando em materiais diferenciados como adsorventes. A estruturação de cristais zeolíticos sobre suportes confere características únicas em termos de propriedades adsorptivas uma vez que o acesso dos íons de interesse aos sítios de adsorção, notadamente no interior das cavidades das zeólitas, passa a ocorrer de forma otimizada. Ao longo desta tese, foram apresentadas as abordagens empregadas, definindo a natureza dos materiais, seja utilizando fibras cerâmicas que, mediante condições específicas, foram convertidas a zeólitas ao mesmo tempo que as propriedades fibrilares foram preservadas, seja por meio da incorporação dos cristais zeolíticos a uma rede orgânica resultado da geleificação do alginato em condições específicas.

Neste sentido, os resultados desta pesquisa indicam claramente o elevado potencial desses materiais, aliado a condições economicamente viáveis, para a remoção eficiente de íons metálicos de soluções aquosas. A caracterização detalhada desses materiais, realizada por intermédio de técnicas refinadas como difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, evidencia não apenas sua adequação como suporte e matérias-primas, mas também sua eficiência notável no processo de hierarquização da zeólita A.

As fibras de vidro revestidas com zeólita A, especialmente a amostra FB1, demonstram um desempenho superior na adsorção de íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , revelando um mecanismo complexo que envolve quimissorção e adsorção superficial, facilitado por um processo endotérmico que responde positivamente ao aumento de temperatura.

Da mesma forma, os beads de AGZA exibem uma alta eficácia na adsorção dos três íons estudados, tanto em sistemas de batelada quanto em leito fixo. Sua estrutura porosa uniformemente distribuída com zeólita A confere-lhes uma capacidade de adsorção notável, enquanto as condições ideais de dosagem e tempo de contato foram identificadas para otimizar a remoção dos íons, seguindo modelos cinéticos e de equilíbrio bem definidos.

Em última análise, a preferência pela adsorção de íons Pb^{2+} , seguida por Cu^{2+} e Cd^{2+} , é evidente em ambos os materiais, e a análise termodinâmica sugere a espontaneidade do processo de adsorção, embora a favorabilidade varie com a temperatura. Essas descobertas não apenas contribuem significativamente para o conhecimento científico, mas também têm implicações práticas importantes para o desenvolvimento de tecnologias eficazes de remoção de íons metálicos em escala industrial.

Por fim, ressalta-se que os resultados aqui apresentados representam avanços significativos no campo de pesquisa de materiais porosos aplicados em processos adsorptivos, além de servirem de base para novos trabalhos que possam promover ainda mais desenvolvimento neste sentido.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, A.; AL-AMER, A. M.; LAOUI, T.; AL-MARRI, M. J. *et al.* Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. **Separation Purification Technology**, 157, p. 141-161, 2016a.
- ABBAS, A.; AL-AMER, A. M.; LAOUI, T.; AL-MARRI, M. J. *et al.* Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. **Separation Purification Technology**, 157, p. 141-161, 2016b.
- ABBASI, M.; SAFARI, E.; BAGHDADI, M.; JANMOHAMMADI, M. Enhanced adsorption of heavy metals in groundwater using sand columns enriched with graphene oxide: Lab-scale experiments and process modeling. **Journal of Water Process Engineering**, 40, p. 101961, 2021.
- ABD HAMID, S.; AZHA, S. F.; SELLAOUI, L.; BONILLA-PETRICIOLET, A. *et al.* Adsorption of copper (II) cation on polysulfone/zeolite blend sheet membrane: Synthesis, characterization, experiments and adsorption modelling. **Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, 601, p. 124980, 2020.
- ABDELRASOUL, A.; ZHANG, H.; CHENG, C.-H.; DOAN, H. Applications of molecular simulations for separation and adsorption in zeolites. **Microporous Mesoporous Materials**, 242, p. 294-348, 2017.
- ABDULKAREEM, A. S.; HAMZAT, W. A.; TIJANI, J. O.; EGBOSIUBA, T. C. *et al.* Isotherm, kinetics, thermodynamics and mechanism of metal ions adsorption from electroplating wastewater using treated and functionalized carbon nanotubes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 11, n. 1, p. 109180, 2023.
- ABDULLAH, W. N. A. S.; TIANDEE, S.; LAU, W.; AZIZ, F. *et al.* Potential use of nanofiltration like-forward osmosis membranes for copper ion removal. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 28, n. 2, p. 420-428, 2020.
- ABID, R.; DELAHAY, G.; TOUNSI, H. Preparation of LTA, HS and FAU/EMT intergrowth zeolites from aluminum scraps and industrial metasilicate. **Journal of Material Cycles Waste Management**, 21, p. 1188-1196, 2019.
- ADIMALLA, N. Heavy metals pollution assessment and its associated human health risk evaluation of urban soils from Indian cities: a review. **Environmental geochemistry health**, 42, n. 1, p. 173-190, 2020.
- ADORNADO, A. P.; SORIANO, A. N.; ORFIANA, O. N.; PANGON, M. B. J. *et al.* Simulated biosorption of Cd (II) and Cu (II) in single and binary metal systems by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) using Aspen adsorption. **ASEAN Journal of Chemical Engineering**, 16, n. 2, p. 21-43, 2017.
- AGARWALA, R.; MULKY, L. Adsorption of dyes from wastewater: A comprehensive review. **ChemBioEng Reviews**, 10, n. 3, p. 326-335, 2023.

- AGUILERA, P.; ORTIZ, F. G. Prediction of fixed-bed breakthrough curves for H₂S adsorption from biogas: Importance of axial dispersion for design. **Chemical Engineering Journal**, 289, p. 93-98, 2016.
- AGUIRRE-CRUZ, G.; LEGORRETA-GARCIA, F.; AGUIRRE-CRUZ, G.; STANCIU, L. *et al.* Synthesis of hierarchical silica zeolites for heterogenous catalysis and adsorption. **Microporous Mesoporous Materials**, 345, p. 112274, 2022.
- AHMED, M.; HAMEED, B. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: a review. **Ecotoxicology Environmental Safety**, 149, p. 257-266, 2018.
- AIMAITI, Z.; YANG, J.-J.; MUHAMMAD, T.; WUFUER, A. *et al.* Correlation Study of Batch and Fixed Bed Adsorption Procedures Based on the Binding Capacities for Water Pollutants. **Industrial Engineering Chemistry Research**, 61, n. 30, p. 11098-11107, 2022.
- AKPOR, O. B.; OHIOBOR, G. O.; OLAOLU, D. BURAKOV. **Advances in Bioscience Bioengineering**, 2, n. 4, p. 37-43, 2014.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of hazardous materials**, 393, p. 122383, 2020.
- AL-JUBOURI, S. M.; HOLMES, S. M. Immobilization of cobalt ions using hierarchically porous 4A zeolite-based carbon composites: Ion-exchange and solidification. **Journal of Water Process Engineering**, 33, p. 101059, 2020.
- AL-KHALDI, F. A.; ABUSHARKH, B.; KHALED, M.; ATIEH, M. A. *et al.* Adsorptive removal of cadmium (II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents. **Journal of Molecular Liquids**, 204, p. 255-263, 2015.
- AL-MASHAQBEH, O. A.; ALSAFADI, D. A.; ALSALHI, L. Z.; BARTELT-HUNT, S. L. *et al.* Removal of carbamazepine onto modified zeolitic tuff in different water matrices: batch and continuous flow experiments. **Water**, 13, n. 8, p. 1084, 2021.
- AL-RASHDI, B.; SOMERFIELD, C.; HILAL, N. Heavy metals removal using adsorption and nanofiltration techniques. **Separation Purification Reviews**, 40, n. 3, p. 209-259, 2011.
- AL DWAIRI, R.; OMAR, W.; AL-HARAHSEH, S.; DESALINATION. Kinetic modelling for heavy metal adsorption using Jordanian low cost natural zeolite (fixed bed column study). **Journal of Water Reuse**, 5, n. 2, p. 231-238, 2015.
- ALKAN, M.; DEMIRBAŞ, Ö.; ÇELİKÇAPA, S.; DOĞAN, M. Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. **Journal of hazardous materials**, 116, n. 1-2, p. 135-145, 2004.
- ALLOWAY, B.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. CRC press, 1997. 0751403806.
- ALLRED, A.; ROCHOW, E. Electronegativities of carbon, silicon, germanium, tin and lead. **Journal of Inorganic Nuclear Chemistry**, 5, n. 4, p. 269-288, 1958.

ALRAWIQ, N.; KHAIRIAH, J.; TALIB, M.; ISMAIL, B. *et al.* Accumulation and translocation of heavy metals in paddy plant selected from recycled and non-recycle water area of MADA Kedah, Malaysia. **International Journal of ChemTech Research** 6, n. 4, p. 2347-2356, 2014.

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**, 306, p. 17-25, 2017.

ANBIA, M.; KOOHSARYAN, E.; BORHANI, A. Novel hydrothermal synthesis of hierarchically-structured zeolite LTA microspheres. **Mater. Chem. Phys.**, 193, p. 380-390, 2017.

ANGOVE, M. J.; JOHNSON, B. B.; WELLS, J. D. Adsorption of cadmium (II) on kaolinite. **Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, 126, n. 2-3, p. 137-147, 1997.

ANKRAH, A. F.; TOKAY, B.; SNAPE, C. E. Heavy metal removal from aqueous solutions using fly-ash derived zeolite NaP1. **International Journal of Environmental Research**, 16, n. 2, p. 17, 2022.

ANNA, B.; KLEOPAS, M.; CONSTANTINE, S.; ANESTIS, F. *et al.* Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono- and multi-metal systems. **Environ. Earth Sci.**, 73, n. 9, p. 5435-5444, May 01 2015.

ANTUNES, M. Utilização do bagaço da uva Isabel para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso. 2011.

ARGUN, M. E.; DURSUM, S.; OZDEMIR, C.; KARATAS, M. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. **Journal of hazardous materials**, 141, n. 1, p. 77-85, 2007.

ARUN KUMAR, K.; BHARATH, M.; KRISHNA, B. Adsorption kinetics of reactive dye using agricultural waste: banana stem. **Water Practice Technology**, 17, n. 1, p. 128-138, 2022.

ARUN, V.; MANIKANDAN, V.; ALSALHI, M. S.; DEVANESAN, S. *et al.* An efficient optical properties of Sn doped ZnO/CdS based solar light driven nanocomposites for enhanced photocatalytic degradation applications. **Chemosphere**, 300, p. 134460, 2022.

AWUAL, M. R.; ISMAEL, M.; KHALEQUE, M. A.; YAITA, T. Ultra-trace copper (II) detection and removal from wastewater using novel meso-adsorbent. **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, 20, n. 4, p. 2332-2340, 2014.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. J. J. o. c. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. 2017, 2017.

AZIZI, D.; IBSAINE, F.; DIONNE, J.; PASQUIER, L.-C. *et al.* Microporous and macroporous materials state-of-the-art of the technologies in zeolitization of aluminosilicate

bearing residues from mining and metallurgical industries: A comprehensive review. **Microporous Mesoporous Materials**, 318, p. 111029, 2021.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. Various treatment technologies to remove arsenic and mercury from contaminated groundwater: an overview. **Proceedings of the Southeast Asian Water Environment**, 1, 2005.

BACELO, H.; SANTOS, S. C.; RIBEIRO, A.; BOAVENTURA, R. A. *et al.* Antimony removal from water by pine bark tannin resin: Batch and fixed-bed adsorption. **Journal of Environmental Management**, 302, p. 114100, 2022.

BAI, C.; WANG, L.; ZHU, Z. Adsorption of Cr (III) and Pb (II) by graphene oxide/alginate hydrogel membrane: Characterization, adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies. **International journal of biological macromolecules**, 147, p. 898-910, 2020.

BAO, W.-w.; ZOU, H.-f.; GAN, S.-c.; XU, X.-c. *et al.* Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by zeolite based on oil shale ash: Kinetic and equilibrium studies. **Chemical Research in Chinese Universities**, 29, p. 126-131, 2013.

BARRER, R. M. Syntheses and reactions of mordenite. **Journal of the Chemical Society**, p. 2158-2163, 1948.

BERA, H.; KANDUKURI, S. G.; NAYAK, A. K.; BODDUPALLI, S. Alginate–sterculia gum gel-coated oil-entrapped alginate beads for gastroretentive risperidone delivery. **Carbohydrate polymers**, 120, p. 74-84, 2015.

BERA, S. P.; GODHANIYA, M.; KOTHARI, C. Emerging and advanced membrane technology for wastewater treatment: A review. **Journal of Basic Microbiology**, 62, n. 3-4, p. 245-259, 2022.

BESSA, R. A.; FRANÇA, A. M. M.; PEREIRA, A. L. S.; ALEXANDRE, N. P. *et al.* Hierarchical zeolite based on multiporous zeolite A and bacterial cellulose: An efficient adsorbent of Pb²⁺. **Microporous Mesoporous Materials**, 312, p. 110752, 2021.

BESSA, R. A.; PEREIRA, A. L. S.; ROSA, M. F.; ANDERSON, M. W. *et al.* Hierarchization of Zeolites A and X Using Bacterial Cellulose as Macroporous Support. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 32, p. 1822-1831, 2021.

BORAH, D.; SENAPATI, K. Adsorption of Cd (II) from aqueous solution onto pyrite. **Fuel**, 85, n. 12-13, p. 1929-1934, 2006.

BORBA, C. E.; DA SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; KROUMOV, A. D. *et al.* Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution. **Journal of Hazardous Materials**, 152, n. 1, p. 366-372, 2008.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução do CONAMA nº 357 de 17 de março de 2006.** Enquadramento dos Corpos Hídricos Superficiais no Brasil, Brasília. Publicada no DOU n 92, de 13 de maio de 2011, Seção 1, 89 p, 2006. Disponível em:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 17 de Janeiro de 2024.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011.** 2011. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>. Acesso em: 17 de Janeiro de 2024.

BRECK, D.; EVERSOLE, W.; MILTON, R. New synthetic crystalline zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, 78, n. 10, p. 2338-2339, 1956.

BREUER, R.; BARSOTTI, L.; KELLY, A. **Behavior of silica in sodium aluminate solutions.** Interscience Publishers: New York, 1963.

BRIFFA, J.; SINAGRA, E.; BLUNDELL, R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. **Heliyon**, 6, n. 9, 2020.

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

CABRERA, C.; GABALDÓN, C.; MARZAL, P. Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. **Journal of Chemical Technology Biotechnology: International Research in Process, Environmental Clean Technology**, 80, n. 4, p. 477-481, 2005.

CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. J. *et al.* Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of environmental chemical engineering**, 5, n. 3, p. 2782-2799, 2017a.

CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. J. *et al.* Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of environmental chemical engineering** 5, n. 3, p. 2782-2799, 2017b.

CAVAS, L.; KARABAY, Z.; ALYURUK, H.; DOĞAN, H. *et al.* Thomas and artificial neural network models for the fixed-bed adsorption of methylene blue by a beach waste *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves. **Chemical Engineering Journal**, 171, n. 2, p. 557-562, 2011.

CHAABANE, L.; BEYOU, E.; EL GHALI, A.; BAOUAB, M. H. V. Comparative studies on the adsorption of metal ions from aqueous solutions using various functionalized graphene oxide sheets as supported adsorbents. **Journal of hazardous materials**, 389, p. 121839, 2020.

CHAI, W. S.; CHEUN, J. Y.; KUMAR, P. S.; MUBASHIR, M. *et al.* A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. **Journal of Cleaner Production**, 296, p. 126589, 2021a.

CHAI, W. S.; CHEUN, J. Y.; KUMAR, P. S.; MUBASHIR, M. *et al.* A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. **Journal of Cleaner Production**, 296, p. 126589, 2021b.

CHANG, A.; YANG, T.-C.; CHEN, M.-Y.; HSIAO, H.-M. *et al.* Hierarchical zeolites comprising orthogonally stacked bundles of zeolite nanosheets for catalytic and adsorption applications. **Journal of Hazardous Materials**, 400, p. 123241, 2020.

CHANG, R.; OVERBY, J. **General chemistry**. Random House New York, 1986. 0394341228.

CHEN, L.-H.; LI, X.-Y.; ROOKE, J. C.; ZHANG, Y.-H. *et al.* Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications. **Journal of Materials Chemistry**, 22, n. 34, p. 17381-17403, 2012.

CHEN, L.-H.; LI, Y.; SU, B.-L. Hierarchy in materials for maximized efficiency. **National Science Review**, 7, n. 11, p. 1626-1630, 2020.

CHEN, L.-H.; SUN, M.-H.; WANG, Z.; YANG, W. *et al.* Hierarchically structured zeolites: from design to application. **Chemical reviews**, 120, n. 20, p. 11194-11294, 2020.

CHEN, M.; NONG, S.; ZHAO, Y.; RIAZ, M. S. *et al.* Renewable P-type zeolite for superior absorption of heavy metals: Isotherms, kinetics, and mechanism. **Science of the Total Environment**, 726, p. 138535, 2020.

CHEN, X.; HOSSAIN, M. F.; DUAN, C.; LU, J. *et al.* Isotherm models for adsorption of heavy metals from water-A review. **Chemosphere**, p. 135545, 2022.

CHEU, S. C.; KONG, H.; SONG, S. T.; SAMAN, N. *et al.* High removal performance of dissolved oil from aqueous solution by sorption using fatty acid esterified pineapple leaves as novel sorbents. **RSC advances**, 6, n. 17, p. 13710-13722, 2016.

CHOI, H. Y.; BAE, J. H.; HASEGAWA, Y.; AN, S. *et al.* Thiol-functionalized cellulose nanofiber membranes for the effective adsorption of heavy metal ions in water. **Carbohydrate Polymers**, 234, p. 115881, 2020.

CHOI, J.-W.; YANG, K.-S.; KIM, D.-J.; LEE, C. E. Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon. **Current Applied Physics**, 9, n. 3, p. 694-697, 2009.

COLLINS, F.; ROZHKOVSKAYA, A.; OUTRAM, J. G.; MILLAR, G. J. A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. **Microporous mesoporous Materials**, 291, p. 109667, 2020.

COLLINS, F.; ROZHKOVSKAYA, A.; OUTRAM, J. G.; MILLAR, G. J. J. M. *et al.* A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. 291, p. 109667, 2020.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. CRC press, 1998a. 1566703336.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. United States: CRC press, 1998b. 208 p. 1566703336.

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

CZUMA, N.; CASANOVA, I.; BARAN, P.; SZCZUROWSKI, J. *et al.* CO₂ sorption and regeneration properties of fly ash zeolites synthesized with the use of differentiated methods. **Scientific reports**, 10, n. 1, p. 1825, 2020.

DA ROCHA, J. D. G.; MACUVELE, D. L. P.; DE ANDRADE, C. J.; RIELLA, H. G. *et al.* Advances and Environmental Aspects on the Synthesis of Hierarchical Zeolites Revisited: a state-of-the-art description. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 11, n. 2, p. 109397, 2023.

DĄBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. **Advances in colloid interface science**, 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DALPONTE, I.; MATHIAS, A. L.; JORGE, R. M. M.; WEINSCHUTZ, R. Photocatalytic degradation of tartrazine with immobilized TiO₂ in alginate beads. **Química Nova**, 39, p. 1165-1169, 2016.

DANTAS, T.; LUNA, F. T.; SILVA JR, I.; TORRES, A. *et al.* Modeling of the fixed-bed adsorption of carbon dioxide and a carbon dioxide-nitrogen mixture on zeolite 13X. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 28, n. 3, p. 533-544, 2011.

DE AGUIAR PEDOTT, V.; MORAES, G. H.; SOARES, C.; PADOIN, N. *et al.* Biosurfactants as structure directing agents of porous siliceous materials. **Microporous Mesoporous Materials**, 345, p. 112279, 2022.

DE AQUINO, T. F.; ESTEVAM, S. T.; VIOLA, V. O.; MARQUES, C. R. *et al.* CO₂ adsorption capacity of zeolites synthesized from coal fly ashes. **Fuel**, 276, p. 118143, 2020.

DE ROSSI, A.; RIGUETO, C. V.; DETTMER, A.; COLLA, L. M. *et al.* Synthesis, characterization, and application of *Saccharomyces cerevisiae*/alginate composites beads for adsorption of heavy metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 8, n. 4, p. 104009, 2020.

DEHMANI, Y.; MOHAMMED, B. B.; OUKHRIB, R.; DEHBI, A. *et al.* Adsorption of various inorganic and organic pollutants by natural and synthetic zeolites: A critical review. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 105474, 2023.

DJEBRI, N.; BOUTAHALA, M.; CHELALI, N.-E.; BOUKHALFA, N. *et al.* Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, 92, p. 1277-1287, 2016.

DO, D. D. **Adsorption analysis: Equilibria and kinetics (with cd containing computer MATLAB programs)**. World Scientific, 1998. 1783262249.

DOĞAN, M.; ABAK, H.; ALKAN, M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters. **Journal of hazardous materials**, 164, n. 1, p. 172-181, 2009.

DOKE, K. M.; KHAN, E. M. Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. **Reviews in Environmental Science Bio/Technology**, 12, n. 1, p. 25-44, 2013.

DONAT, R.; AKDOGAN, A.; ERDEM, E.; CETISLI, H. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. **Journal of colloid interface science**, 286, n. 1, p. 43-52, 2005.

DRIOLI, E.; GIORNO, L. **Encyclopedia of membranes**. Springer, 2018. 3642408729.

DU, X.; CUI, S.; WANG, Q.; HAN, Q. *et al.* Non-competitive and competitive adsorption of Zn (II), Cu (II), and Cd (II) by a granular Fe-Mn binary oxide in aqueous solution. **Environmental Progress**, p. ep.13611, 2021.

DU, Z.; ZHENG, T.; WANG, P. Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption for Cu (II) removal from aqueous solution by carboxyl modified jute fiber. **Powder Technology**, 338, p. 952-959, 2018.

DUARTE, I. J. M.; LIMA, T. M. I. d. O.; FRANÇA, A. M. d. M.; BUARQUE, H. L. d. B. *et al.* Adsorption of caffeine using steel wastes. **Environmental Science Pollution Research**, p. 1-18, 2022.

EL BOJADDAYNI, I.; KÜÇÜK, M. E.; EL OUARDI, Y.; JILAL, I. *et al.* A review on synthesis of zeolites from natural clay resources and waste ash: Recent approaches and progress. **Minerals Engineering**, 198, p. 108086, 2023.

ELBOUGHDIRI, N. The use of natural zeolite to remove heavy metals Cu (II), Pb (II) and Cd (II), from industrial wastewater. **Cogent Engineering**, 7, n. 1, p. 1782623, 2020.

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

ELWAKEEL, K.; EL-BINDARY, A.; KOUTA, E.; GUIBAL, E. Functionalization of polyacrylonitrile/Na-Y-zeolite composite with amidoxime groups for the sorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) metal ions. **Chemical Engineering Journal**, 332, p. 727-736, 2018.

EMENIKE, E. C.; ADENIYI, A. G.; OMUKU, P. E.; OKWU, K. C. *et al.* Recent advances in nano-adsorbents for the sequestration of copper from water. **Journal of Water Process Engineering**, 47, p. 102715, 2022.

EQANI, S. A. M. A. S.; KHALID, R.; BOSTAN, N.; SAQIB, Z. *et al.* Human lead (Pb) exposure via dust from different land use settings of Pakistan: A case study from two urban mountainous cities. **Chemosphere**, 155, p. 259-265, 2016.

ERDEM, A.; NGWABEBHOH, F. A.; ÇETINTAŞ, S.; BINGÖL, D. *et al.* Fabrication and characterization of novel macroporous Jeffamine/diamino hexane cryogels for enhanced Cu

(II) metal uptake: Optimization, isotherms, kinetics and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Research Design**, 117, p. 122-138, 2017.

FALLAH, N.; TAGHIZADEH, M. Continuous fixed-bed adsorption of Mo (VI) from aqueous solutions by Mo (VI)-IIP: Breakthrough curves analysis and mathematical modeling. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, 8, n. 5, p. 104079, 2020.

FAN, X.; LIU, H.; ANANG, E.; REN, D. Effects of electronegativity and hydration energy on the selective adsorption of heavy metal ions by synthetic NaX zeolite. **Materials**, 14, n. 15, p. 4066, 2021.

FARGHALI, M. A.; ABO-ALY, M. M.; SALAHELDIN, T. A. Modified mesoporous zeolite-A/reduced graphene oxide nanocomposite for dual removal of methylene blue and Pb²⁺ ions from wastewater. **Inorganic chemistry communications**, 126, p. 108487, 2021.

FELICZAK-GUZIŁ, A. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. **Microporous Mesoporous Materials**, 259, p. 33-45, 2018.

FELISTA, M. M.; WANYONYI, W. C.; ONGERA, G. Adsorption of anionic dye (Reactive Black 5) using macadamia seed husks: kinetics and equilibrium studies. **Scientific African**, 7, p. e00283, 2020.

FEYZBAR-KHALKHALI-NEJAD, F.; HASSANI, E.; RASHTI, A.; OH, T.-S. Adsorption-based CO removal: Principles and materials. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9, n. 4, p. 105317, 2021.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental chemistry letters**, 7, p. 79-84, 2009.

FIYADH, S. S.; ALSAADI, M. A.; JAAFAR, W. Z.; ALOMAR, M. K. *et al.* Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. **Journal of Cleaner Production**, 230, p. 783-793, 2019.

FODIL, M.; MAANE, S.; AVALOS RAMIREZ, A.; DELGADO CANO, B. *et al.* Adsorption of lead from wastewater using olive leaf powder as biosorbent. **International Journal of Environmental Science Technology**, 21, n. 3, p. 2615-2626, 2024.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 4ª edição.** Rio de Janeiro: Editora LTC, 2009.

FRANÇA, A. M. M.; BESSA, R. A.; OLIVEIRA, E. S.; NASCIMENTO, M. V. M. *et al.* In-situ cost-effective synthesis of zeolite A in Al₂O₃-SiO₂ glass fibers for fixed bed adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺. **Adsorption**, 2021/08/25 2021.

FRANÇA, A. M. M.; SOUSA, F. W.; LOIOLA, A. R.; LUNA, F. M. T. *et al.* Study of Cu²⁺, Ni²⁺, and Zn²⁺ competitive adsorption on synthetic zeolite: an experimental and theoretical approach. **Desalination and Water Treatment**, 227, p. 263-277, 2021.

FREIRE, J. M.; MOREIRA, Í. O.; FRANÇA, A. M. d. M.; DA SILVA, L. T. *et al.* Functionalized magnetic graphene oxide composites for selective toxic metal adsorption. **Environmental Nanotechnology, Monitoring Management**, 20, p. 100843, 2023.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. **J. Phys. Chem**, 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906a.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry** 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906b.

GAO, C.; WANG, X.-L.; AN, Q.-D.; XIAO, Z.-Y. *et al.* Synergistic preparation of modified alginate aerogel with melamine/chitosan for efficiently selective adsorption of lead ions. **Carbohydrate Polymers**, 256, p. 117564, 2021.

GAO, S.; PENG, H.; SONG, B.; ZHANG, J. *et al.* Synthesis of zeolites from low-cost feeds and its sustainable environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 11, n. 1, p. 108995, 2023.

GAO, X.; GAO, B.; LIU, H.; ZHANG, C. *et al.* Fabrication of stainless steel hollow fiber supported NaA zeolite membrane by self-assembly of submicron seeds. **Separation and Purification Technology**, 234, p. 116121, 2020.

GARG, R.; GARG, R.; KHAN, M. A.; BANSAL, M. *et al.* Utilization of biosynthesized silica-supported iron oxide nanocomposites for the adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solutions. **Environmental Science Pollution Research**, 30, n. 34, p. 81319-81332, 2023.

GE, F.; LI, M.-M.; YE, H.; ZHAO, B.-X. Effective removal of heavy metal ions Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. **Journal of hazardous materials**, 211, p. 366-372, 2012.

GELETA, W. S.; ALEMAYEHU, E.; LENNARTZ, B. Fixed-bed adsorption: comparisons of virgin and zirconium oxide-coated scoria for the removal of fluoride from water. **Molecules**, 27, n. 8, p. 2527, 2022.

GENCHI, G.; SINICROPI, M. S.; LAURIA, G.; CAROCCI, A. *et al.* The effects of cadmium toxicity. **International journal of environmental research public health**, 17, n. 11, p. 3782, 2020.

GILES, C.; MACEWAN, T.; NAKHWA, S.; SMITH, D. 786. 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. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of colloid interface science**, 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GIRIPUNJE, M. D.; FULKE, A. B.; MESHRAM, P. U. Remediation techniques for heavy-metals contamination in lakes: a mini-review. **CLEAN–Soil, Air, Water**, 43, n. 9, p. 1350-1354, 2015.

GIZAWY, M. A.; ABDELMONEM, I. M.; ELSHARMA, E. M.; EMARA, A. M. Separation of $64+ 67\text{Cu}$ (II) from irradiated natural zinc target by sodium alginate-Polyacrylic acid/nanohalloysite composite. **Microchemical Journal**, p. 108769, 2023.

GONCALVES, M. B.; SCHMIDT, D. V.; DOS SANTOS, F. S.; CIPRIANO, D. F. *et al.* Nanostructured faujasite zeolite as metal ion adsorbent: kinetics, equilibrium adsorption and metal recovery studies. **Water Science Technology**, 83, n. 2, p. 358-371, 2021.

GRAMLICH, V.; MEIER, W. The crystal structure of hydrated NaA: A detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, 133, n. 1-6, p. 134-149, 1971.

GRECCO, S. d. T. F.; RANGEL, M. d. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, 36, n. 1, p. 131-142, 2013.

GU, F. N.; WEI, F.; YANG, J. Y.; LIN, N. *et al.* New strategy to synthesis of hierarchical mesoporous zeolites. **Chemistry of Materials**, 22, n. 8, p. 2442-2450, 2010.

GU, M.; HAO, L.; WANG, Y.; LI, X. *et al.* The selective heavy metal ions adsorption of zinc oxide nanoparticles from dental wastewater. **Chemical Physics Letters**, 534, p. 110750, 2020.

GUPTA, V.; SRIVASTAVA, S.; MOHAN, D.; SHARMA, S. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. **Waste management**, 17, n. 8, p. 517-522, 1998.

GUTWIŃSKI, P.; CEMA, G.; ZIEMBIŃSKA-BUCZYŃSKA, A.; WYSZYŃSKA, K. *et al.* Long-term effect of heavy metals Cr (III), Zn (II), Cd (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) on the anammox process performance. **Journal of Water Process Engineering**, 39, p. 101668, 2021.

HAGHIGHI, M.; KHOSHFETRAT, A. Au-O-MWCNTs and TiO₂-O-MWCNTs as efficient nanocarriers for dexamethasone: adsorption isotherms and kinetic studies. **International Journal of Chemical Engineering**, 2021, p. 1-19, 2021.

HAIDER, F. U.; LIQUN, C.; COULTER, J. A.; CHEEMA, S. A. *et al.* Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies. **Ecotoxicology Environmental Safety**, 211, p. 111887, 2021.

HAMEED, B. Equilibrium and kinetics studies of 2, 4, 6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. **Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, 307, n. 1-3, p. 45-52, 2007.

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

HARRACHE, Z.; ABBAS, M.; AKSIL, T.; TRARI, M. Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon. **Microchemical Journal**, 144, p. 180-189, 2019.

HASSAN, A.; ABDEL-MOHSEN, A.; FOUUDA, M. M. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. **Carbohydrate polymers**, 102, p. 192-198, 2014.

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** 23, n. 3, p. 2778-2788, 2016.

HE, Y.; YIN, L.; YUAN, N.; ZHANG, G. Adsorption and activation, active site and reaction pathway of photocatalytic CO₂ reduction: A review. **Chemical Engineering Journal**, p. 148754, 2024.

HENAO, E.; DELGADO, E.; CONTRERAS, H.; QUINTANA, G. Polyelectrolyte Complexation versus Ionotropic Gelation for Chitosan-Based Hydrogels with Carboxymethylcellulose, Carboxymethyl Starch, and Alginic Acid. **International Journal of Chemical Engineering**, 2018, 2018.

HENDRICKS, D. **Fundamentals of water treatment unit processes: physical, chemical, and biological**. Crc Press, 2010. 1420061917.

HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; PÉREZ-CRUZ, M. A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; MORENO-VIRGEN, M. *et al.* Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures. **Journal of environmental management**, 116, p. 213-221, 2013a.

HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; PÉREZ-CRUZ, M. A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; MORENO-VIRGEN, M. *et al.* Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures. 116, p. 213-221, 2013b.

HO, Y.-S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HOLAN, Z.; VOLESKY, B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. **Biotechnology bioengineering**, 43, n. 11, p. 1001-1009, 1994.

HONG, H.-J.; KIM, B.-G.; RYU, J.; PARK, I.-S. *et al.* Preparation of highly stable zeolite-alginate foam composite for strontium (⁹⁰Sr) removal from seawater and evaluation of Sr adsorption performance. **Journal of environmental management**, 205, p. 192-200, 2018.

HONG, M.; YU, L.; WANG, Y.; ZHANG, J. *et al.* Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. **Chemical Engineering Journal**, 359, p. 363-372, 2019a.

HONG, M.; YU, L.; WANG, Y.; ZHANG, J. *et al.* Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. **Chemical Engineering Journal**, 359, p. 363-372, 2019b.

HU, Q.; YANG, X.; HUANG, L.; LI, Y. *et al.* A critical review of breakthrough models with analytical solutions in a fixed-bed column. **Journal of Water Process Engineering**, 59, p. 105065, 2024.

HUANG, J.; CAI, H.; ZHAO, Q.; ZHOU, Y. *et al.* Dual-functional pyrene implemented mesoporous silicon material used for the detection and adsorption of metal ions. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2023.

HUANG, R.; WANG, B.; YANG, B.; ZHENG, D. *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Cd (II) from aqueous solution onto HACC–bentonite. **Desalination**, 280, n. 1-3, p. 297-304, 2011.

IKEDA, T.; IZUMI, F.; KODAIRA, T.; KAMIYAMA, T. Structural study of sodium-type zeolite LTA by combination of Rietveld and maximum-entropy methods. **Chemistry of materials**, 10, n. 12, p. 3996-4004, 1998.

IKHLAQ, A.; BROWN, D. R.; KASPRZYK-HORDERN, B. Mechanisms of catalytic ozonation: an investigation into superoxide ion radical and hydrogen peroxide formation during catalytic ozonation on alumina and zeolites in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, 129, p. 437-449, 2013.

İNAL, M.; ERDURAN, N. Removal of various anionic dyes using sodium alginate/poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) blend hydrogel beads. **Polymer Bulletin**, 72, p. 1735-1752, 2015.

INDIRA, V.; ABHITHA, K. A review on recent developments in Zeolite A synthesis for improved carbon dioxide capture: Implications for the water-energy nexus. **Energy Nexus**, 7, p. 100095, 2022.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G.; KAZEMIAN, H. Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms. **Microporous Mesoporous Materials**, 272, p. 166-176, 2018.

International Zeolite Association (IZA). Disponível em: <https://www.iza-online.org/>. Acesso em: 16 de abril de 2024.

IQBAL, A.; SATTAR, H.; HAIDER, R.; MUNIR, S. Synthesis and characterization of pure phase zeolite 4A from coal fly ash. **Journal of Cleaner Production**, 219, p. 258-267, 2019.

JAYAKUMAR, V.; GOVINDARADJANE, S.; KUMAR, P. S.; RAJAMOHAN, N. *et al.* Sustainable removal of cadmium from contaminated water using green alga—Optimization, characterization and modeling studies. **Environmental Research**, 199, p. 111364, 2021a.

JAYAKUMAR, V.; GOVINDARADJANE, S.; KUMAR, P. S.; RAJAMOHAN, N. *et al.* Sustainable removal of cadmium from contaminated water using green alga—Optimization, characterization and modeling studies. **Environmental Research**, 199, p. 111364, 2021b.

JEON, C.-S.; PARK, S.-W.; BAEK, K.; YANG, J.-S. *et al.* Application of iron-coated zeolites (ICZ) for mine drainage treatment. **Korean Journal of Chemical Engineering**, 29, n. 9, p. 1171-1177, 2012.

JING, X.; LIU, F.; YANG, X.; LING, P. *et al.* Adsorption performances and mechanisms of the newly synthesized N, N'-di (carboxymethyl) dithiocarbamate chelating resin toward divalent heavy metal ions from aqueous media. **Journal of hazardous materials**, 167, n. 1-3, p. 589-596, 2009.

JOHNSON, A.; CAREW, E.; SLOMAN, K. The effects of copper on the morphological and functional development of zebrafish embryos. **Aquatic Toxicology**, 84, n. 4, p. 431-438, 2007.

JOSEPH, I. V.; TOSHEVA, L.; DOYLE, A. M. Simultaneous removal of Cd (II), Co (II), Cu (II), Pb (II), and Zn (II) ions from aqueous solutions via adsorption on FAU-type zeolites prepared from coal fly ash. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 8, n. 4, p. 103895, 2020.

KABWADZA-CORNER, P.; MUNTHALI, M. W.; JOHAN, E.; MATSUE, N. Comparative study of copper adsorptivity and selectivity toward zeolites. **American Journal of Analytical Chemistry**, 5, n. 07, p. 395, 2014.

KARANAC, M.; ĐOLIĆ, M.; VELJOVIĆ, Đ.; RAJAKOVIĆ-OGNJANOVIĆ, V. *et al.* The removal of Zn²⁺, Pb²⁺, and As (V) ions by lime activated fly ash and valorization of the exhausted adsorbent. **Waste Management**, 78, p. 366-378, 2018.

KAVAND, M.; ESLAMI, P.; RAZEHI, L. The adsorption of cadmium and lead ions from the synthesis wastewater with the activated carbon: Optimization of the single and binary systems. **Journal of Water Process Engineering**, 34, p. 101151, 2020.

KESARI, K. K.; SONI, R.; JAMAL, Q. M. S.; TRIPATHI, P. *et al.* Wastewater treatment and reuse: a review of its applications and health implications. **Water, Air, Soil Pollution**, 232, p. 1-28, 2021.

KHALFA, L.; SDIRI, A.; BAGANE, M.; CERVERA, M. L. A calcined clay fixed bed adsorption studies for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, 278, p. 123935, 2021.

KHAMIS, F.; HEGAB, H. M.; BANAT, F.; ARAFAT, H. A. *et al.* Comprehensive review on pH and temperature-responsive polymeric adsorbents: Mechanisms, equilibrium, kinetics, and thermodynamics of adsorption processes for heavy metals and organic dyes. **Chemosphere**, p. 140801, 2023.

KHAMSEH, A. A. G.; GHORBANIAN, S. A.; AMINI, Y.; SHADMAN, M. M. Investigation of kinetic, isotherm and adsorption efficacy of thorium by orange peel immobilized on calcium alginate. **Scientific Reports**, 13, n. 1, p. 8393, 2023.

KHAN, F. S. A.; MUBARAK, N. M.; TAN, Y. H.; KARRI, R. R. *et al.* Magnetic nanoparticles incorporation into different substrates for dyes and heavy metals removal—A review. **Environmental Science Pollution Research**, 27, p. 43526-43541, 2020.

KHAN, M. S.; KHALID, M.; SHAHID, M. What triggers dye adsorption by metal organic frameworks? The current perspectives. **Materials Advances**, 1, n. 6, p. 1575-1601, 2020.

KHAN, S.; IDREES, M.; BILAL, M. Revealing and elucidating chemical speciation mechanisms for lead and nickel adsorption on zeolite in aqueous solutions. **Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, 623, p. 126711, 2021.

KHANAL, S.; LU, Y.; AHMED, S.; ALI, M. *et al.* Synergistic effect of zeolite 4A on thermal, mechanical and flame retardant properties of intumescent flame retardant HDPE composites. **Polymer Testing**, 81, p. 106177, 2020.

KHANMOHAMMADI, H.; BAYATI, B.; RAHBAR-SHAHROUZI, J.; BABALUO, A.-A. *et al.* Molecular simulation of the ion exchange behavior of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions on different zeolites exchanged with sodium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 7, n. 3, p. 103040, 2019.

KIRDECILER, S. K.; AKATA, B. One pot fusion route for the synthesis of zeolite 4A using kaolin. **Advanced Powder Technology**, 31, n. 10, p. 4336-4343, 2020.

KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA-BAK, J.; KAZMIERCZAK-RAZNA, J.; PIETRZAK, R. Uptake of heavy metal ions from aqueous solutions by sorbents obtained from the spent ion exchange resins. **Microporous Mesoporous Materials**, 244, p. 127-136, 2017.

KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. **Chinese Journal of Catalysis**, 37, n. 4, p. 447-467, 2016.

KOUOTOU, D.; GHALIT, M.; NDI, J. N.; MARTINEZ, L. M. P. *et al.* Removal of metallic trace elements (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Ni^{2+}) from aqueous solution by adsorption onto cerium oxide modified activated carbon. **Environmental Monitoring Assessment**, 193, p. 1-15, 2021.

KRAGOVIĆ, M.; PAŠALIĆ, S.; MARKOVIĆ, M.; PETROVIĆ, M. *et al.* Natural and modified zeolite—alginate composites. Application for removal of heavy metal cations from contaminated water solutions. **Minerals**, 8, n. 1, p. 11, 2018.

KRAGOVIĆ, M.; STOJMEHOVIĆ, M.; PETROVIĆ, J.; LOREDO, J. *et al.* Influence of alginate encapsulation on point of zero charge (pHpzc) and thermodynamic properties of the natural and Fe (III)-modified zeolite. **Procedia Manufacturing**, 32, p. 286-293, 2019.

KUBIER, A.; WILKIN, R. T.; PICHLER, T. Cadmium in soils and groundwater: a review. **Applied Geochemistry**, 108, p. 104388, 2019.

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

KUMAR, A.; KUMAR, A.; MMS, C.-P.; CHATURVEDI, A. K. *et al.* Lead toxicity: health hazards, influence on food chain, and sustainable remediation approaches. **International journal of environmental research**, 17, n. 7, p. 2179, 2020.

KUMAR, K. V.; KUMARAN, A. Removal of methylene blue by mango seed kernel powder. **Biochemical engineering journal**, 27, n. 1, p. 83-93, 2005.

KUMAR, R.; KIM, S.-J.; KIM, K.-H.; LEE, S.-h. *et al.* Removal of hazardous hexavalent chromium from aqueous phase using zirconium oxide-immobilized alginate beads. **Applied Geochemistry**, 88, p. 113-121, 2018.

KURNIAWAN, T.; AZIS, M. A. Simultaneous impregnation-dealumination to produce SnO₂-hierarchical zeolite for methylene blue elimination via adsorption-photodegradation. **Case Studies in Chemical Environmental Engineering**, 9, p. 100613, 2024.

KUWAHARA, Y.; OHMACHI, T.; MORI, K.; KATAYAMA, I. *et al.* Synthesis of zeolite from steel slag and its application as a support of nano-sized TiO₂ photocatalyst. **Journal of materials science**, 43, n. 7, p. 2407-2410, 2008.

KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M. Green adsorbents for wastewaters: a critical review. **Materials**, 7, n. 1, p. 333-364, 2014.

LAGERGREN, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Sven. Vetenskapsakad. Handlingar**, 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms **Journal of the American Chemical Society**, 34, n. 7, p. 860-877, 1912.

LANGMUIR, I. THE DISSOCIATION OF HYDROGEN INTO ATOMS. III. THE MECHANISM OF THE REACTION. **Journal of the American Chemical Society**, 38, n. 6, p. 1145-1156, 1916.

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

LARLUS, O.; VALTCHEV, V.; PATARIN, J.; FAUST, A.-C. *et al.* Preparation of silicalite-1/glass fiber composites by one-and two-step hydrothermal syntheses. **Microporous and mesoporous materials**, 56, n. 2, p. 175-184, 2002.

LAROSA, C.; SALERNO, M.; DE LIMA, J. S.; MERI, R. M. *et al.* Characterisation of bare and tannase-loaded calcium alginate beads by microscopic, thermogravimetric, FTIR and XRD analyses. **International journal of biological macromolecules**, 115, p. 900-906, 2018.

LEE, B. R.; LEE, K. H.; KANG, E.; KIM, D.-S. *et al.* Microfluidic wet spinning of chitosan-alginate microfibers and encapsulation of HepG2 cells in fibers. **Biomicrofluidics**, 5, n. 2, p. 022208, 2011.

LEE, S.; PARK, Y.; CHOI, M. Cooperative Interplay of Micropores/Mesopores of Hierarchical Zeolite in Chemical Production. **ACS Catalysis**, 14, p. 2031-2048, 2024.

LEE, Y.-R.; SOE, J. T.; ZHANG, S.; AHN, J.-W. *et al.* Synthesis of nanoporous materials via recycling coal fly ash and other solid wastes: A mini review. **Chemical Engineering Journal**, 317, p. 821-843, 2017.

LI, C.; SUN, P.; LI, F. Hierarchical Zeolites-confined Metal Catalysts and Their Enhanced Catalytic Performances. **Chemistry—An Asian Journal**, 16, n. 19, p. 2795-2805, 2021.

LI, G.; SHEN, B.; LI, Y.; ZHAO, B. *et al.* Removal of element mercury by medicine residue derived biochars in presence of various gas compositions. **Journal of hazardous materials**, 298, p. 162-169, 2015.

LI, H.; JUNKER, A. L.; WEN, J.; AHRENS, L. *et al.* A recent overview of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) removal by functional framework materials. **Chemical Engineering Journal**, 452, p. 139202, 2023.

LI, L.; SONG, H.; CAO, B.; XIAO, Q. *et al.* Polyurethane Modified with Zeolite 4A for the Controlled Release of Urea. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 56, n. 8, p. 866-872, 2017.

LI, Q.; SU, H.; YANG, Y.; ZHANG, J. *et al.* Adsorption property and mechanism of glutaraldehyde-crosslinked chitosan for removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from water. **Environmental Science: Water Research Technology**, 9, n. 1, p. 294-307, 2023.

LI, Q.; WANG, Y.; CHANG, Z.; EL KOLALY, W. *et al.* Progress in the treatment of copper (II)-containing wastewater and wastewater treatment systems based on combined technologies: A review. **Journal of Water Process Engineering**, 58, p. 104746, 2024.

LI, X.; WANG, J.; GUO, Y.; ZHU, T. *et al.* Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic hierarchical zeolites for the removal of volatile organic compounds. **Chemical Engineering Journal**, 411, p. 128558, 2021.

LI, X.; XIAO, Q.; SHAO, Q.; LI, X. *et al.* Adsorption of Cd (II) by a novel living and non-living *Cupriavidus necator* GX_5: optimization, equilibrium and kinetic studies. **BMC chemistry**, 17, n. 1, p. 1-14, 2023.

LI, Y.; BAI, P.; YAN, Y.; YAN, W. *et al.* Removal of Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, and Cu²⁺ from aqueous solution by synthetic clinoptilolite. **Microporous Mesoporous Materials**, 273, p. 203-211, 2019.

LI, Z.; WANG, L.; MENG, J.; LIU, X. *et al.* 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**, 344, p. 1-11, 2018.

LIN, S.; JIANG, X.; ZHAO, Y.; YAN, J. Zeolite greenly synthesized from fly ash and its resource utilization: A review. **Science of The Total Environment**, 851, p. 158182, 2022.

LIN, Y.-J.; CHEN, J.-C. Resourcization and valorization of waste incineration fly ash for the synthesis of zeolite and applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9, n. 6, p. 106549, 2021.

LIU, F.; LI, W.; ZHOU, Y. Preparation and characterization of magnetic sodium alginate-modified zeolite for the efficient removal of methylene blue. **Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, 629, p. 127403, 2021.

LIU, Q.; NAVROTSKY, A. Synthesis of nitrate sodalite: An in situ scanning calorimetric study. **Geochimica et cosmochimica acta**, 71, n. 8, p. 2072-2078, 2007.

- LIU, S.; YU, F.; ZHANG, J. Heavy-Metal Speciation Distribution and Adsorption Characteristics of Cr (VI) in the Soil within Sewage Irrigation Areas. **International Journal of Environmental Research Public Health**, 19, n. 10, p. 6309, 2022.
- LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? **Journal of Chemical Engineering Data**, 54, n. 7, p. 1981-1985, 2009.
- LIU, Y.; WANG, H.; CUI, Y.; CHEN, N. Removal of copper ions from wastewater: a review. **International journal of environmental research public health**, 20, n. 5, p. 3885, 2023.
- LIU, Y.; WEI, G.; FENG, Y.; LU, X. *et al.* The effect of boron on zeolite-4A immobilization of iodine waste forms with a novel preparation method. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, p. 1-9, 2020.
- LIU, Y.; YANG, X.; YAN, C.; WANG, H. *et al.* Solvent-free synthesis of zeolite LTA monolith with hierarchically porous structure from metakaolin. **Materials Letters**, 248, p. 28-31, 2019.
- LIU, Z.; HUA, Y.; WANG, J.; DONG, X. *et al.* Recent progress in the direct synthesis of hierarchical zeolites: synthetic strategies and characterization methods. **Materials Chemistry Frontiers**, 1, n. 11, p. 2195-2212, 2017.
- LOIOLA, A.; ANDRADE, J.; SASAKI, J.; DA SILVA, L. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of Colloid and Interface Science**, 367, n. 1, p. 34-39, 2012.
- LOIOLA, A. R. Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas. 2006.
- LOPEZ-OROZCO, S.; INAYAT, A.; SCHWAB, A.; SELVAM, T. *et al.* Zeolitic materials with hierarchical porous structures. **Advanced Materials**, 23, n. 22-23, p. 2602-2615, 2011.
- LUNA, F. M. T.; ARAÚJO, C. C.; VELOSO, C. B.; SILVA, I. J. *et al.* Adsorption of naphthalene and pyrene from isooctane solutions on commercial activated carbons. **Adsorption**, 17, n. 6, p. 937-947, 2011.
- LUNA, F. M. T.; OLIVEIRA FILHO, A. N.; ARAÚJO, C. C.; AZEVEDO, D. C. *et al.* Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from heavy naphthenic oil using commercial activated carbons. 2. Column adsorption studies. **Industrial Engineering Chemistry Research**, 55, n. 29, p. 8184-8190, 2016.
- LV, Y.; MA, B.; LIU, Y.; WANG, C. *et al.* Adsorption behavior and mechanism of mixed heavy metal ions by zeolite adsorbent prepared from lithium leach residue. **Microporous Mesoporous Materials**, 329, p. 111553, 2022.
- MA, J.; QIN, G.; ZHANG, Y.; SUN, J. *et al.* Heavy metal removal from aqueous solutions by calcium silicate powder from waste coal fly-ash. **Journal of Cleaner Production**, 182, p. 776-782, 2018.

MA, J.; WANG, J.; YUAN, J.; LIU, X. *et al.* The regulating strategy of hierarchical structure and acidity in zeolites and application of gas adsorption application: A review. **Chinese Chemical Letters**, p. 109693, 2024.

MA, X.; LI, L.; YANG, L.; SU, C. *et al.* Adsorption of heavy metal ions using hierarchical CaCO₃–maltose meso/macroporous hybrid materials: Adsorption isotherms and kinetic studies. **Journal of hazardous materials**, 209, p. 467-477, 2012.

MAAMOUN, I.; ELJAMAL, R.; FALYOUNA, O.; BENSAIDA, K. *et al.* Insights into kinetics, isotherms and thermodynamics of phosphorus sorption onto nanoscale zero-valent iron. **Journal of Molecular Liquids**, 328, p. 115402, 2021.

MADEIRA, C. L.; DE ARAÚJO, J. C. Inhibition of anammox activity by municipal and industrial wastewater pollutants: A review. **Science of the Total Environment**, 799, p. 149449, 2021.

MADHU, J.; RAMAKRISHNAN, V. M.; PALANICHAMY, P.; SANTHANAM, A. *et al.* Rubik's cube shaped organic template free hydrothermal synthesis and characterization of zeolite NaA for CO₂ adsorption. **Fuel**, 317, p. 123492, 2022.

MAHMOOD-UL-HASSAN, M.; SUTHAR, V.; AHMAD, R.; YOUSRA, M. Biosorption of metal ions on lignocellulosic materials: batch and continuous-flow process studies. **Environmental monitoring assessment**, 190, p. 1-13, 2018.

MAHMOUD, A. E. D.; AL-QAHTANI, K. M.; ALFLAIJ, S. O.; AL-QAHTANI, S. F. *et al.* Green copper oxide nanoparticles for lead, nickel, and cadmium removal from contaminated water. **Scientific Reports**, 11, n. 1, p. 12547, 2021.

MAJCHRZAK-KUCĘBA, I. A simple thermogravimetric method for the evaluation of the degree of fly ash conversion into zeolite material. **Journal of Porous Materials**, 20, n. 2, p. 407-415, 2013.

MANIRETHAN, V.; RAVAL, K.; RAJAN, R.; THAIRA, H. *et al.* Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of heavy metals from aqueous solution by melanin nanopigment obtained from marine source: *Pseudomonas stutzeri*. **Journal of environmental management**, 214, p. 315-324, 2018.

MARCUS, Y. A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes. **Biophysical chemistry**, 51, n. 2-3, p. 111-127, 1994.

MARDIANA, S.; AZHARI, N. J.; ILMI, T.; KADJA, G. T. Hierarchical zeolite for biomass conversion to biofuel: A review. **Fuel**, 309, p. 122119, 2022.

MAUER, V.; PETERSEN, H.; BLAEKER, C.; PASEL, C. *et al.* Combination of X-ray powder diffraction and adsorption calorimetry for the characterization of calcium exchanged LTA zeolites. **Microporous Mesoporous Materials**, 337, p. 111940, 2022.

MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite structures. **Studies in surface science catalysis**, p. 13-37, 2007.

MCKAY, G.; HO, Y.; NG, J. Biosorption of copper from waste waters: a review. **Separation Purification Methods**, 28, n. 1, p. 87-125, 1999.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C.; ANGIOLETTO, E. *et al.* Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic. **Materials Science and Engineering: B**, 177, n. 4, p. 345-349, 2012.

MELO, D. d. Q. **Uso de Resíduos Lignocelulósicos Ativados como Adsorventes na Remoção de Íons Metálicos Tóxicos: Estudos de Batelada e Coluna Utilizando Planejamento Experimental**. 2015. 171 f. Tese (Doutorado em química) - Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

MELO, D. d. Q.; VIDAL, C. B.; MEDEIROS, T. C.; RAULINO, G. S. C. *et al.* Biosorption of metal ions using a low cost modified adsorbent (*Mauritia flexuosa*): experimental design and mathematical modeling. **Environmental Technology**, 37, n. 17, p. 2157-2171, 2016.

MELO, D. Q.; NETO, V. O.; OLIVEIRA, J. T.; BARROS, A. L. *et al.* Adsorption equilibria of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} on EDTA-functionalized silica spheres. **Journal of Chemical Engineering Data**, 58, n. 3, p. 798-806, 2013.

MENG, Q.; CHEN, H.; LIN, J.; LIN, Z. *et al.* Zeolite A synthesized from alkaline assisted pre-activated halloysite for efficient heavy metal removal in polluted river water and industrial wastewater. **Journal of environmental sciences**, 56, p. 254-262, 2017.

MERRIKHPOUR, H.; JALALI, M. Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. **Clean Technologies and Environmental Policy**, 15, n. 2, p. 303-316, 2013.

MIHAJLOVIĆ, M. T.; LAZAREVIĆ, S. S.; JANKOVIĆ-ČASTVAN, I. M.; KOVAČ, J. *et al.* Kinetics, thermodynamics, and structural investigations on the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} from multicomponent solutions onto natural and Fe (III)-modified zeolites. **Clean Technologies Environmental Policy**, 17, p. 407-419, 2015a.

MIHAJLOVIĆ, M. T.; LAZAREVIĆ, S. S.; JANKOVIĆ-ČASTVAN, I. M.; KOVAČ, J. *et al.* Kinetics, thermodynamics, and structural investigations on the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} from multicomponent solutions onto natural and Fe (III)-modified zeolites. **Clean Technologies Environmental Policy**, 17, p. 407-419, 2015b.

MIHALY-COZMUTA, L.; MIHALY-COZMUTA, A.; PETER, A.; NICULA, C. *et al.* Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies. **Journal of Environmental Management**, 137, p. 69-80, 2014.

MILONJIĆ, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian chemical society**, 72, n. 12, p. 1363-1367, 2007.

MIN, M.; SHEN, L.; HONG, G.; ZHU, M. *et al.* Micro-nano structure poly (ether sulfones)/poly (ethyleneimine) nanofibrous affinity membranes for adsorption of anionic dyes and heavy metal ions in aqueous solution. **Chemical engineering journal**, 197, p. 88-100, 2012.

- MO, Z.; TAI, D.; ZHANG, H.; SHAHAB, A. A comprehensive review on the adsorption of heavy metals by zeolite imidazole framework (ZIF-8) based nanocomposite in water. **Chemical Engineering Journal**, 443, p. 136320, 2022.
- MO, Z.; ZHANG, H.; SHAHAB, A.; CHEN, J. *et al.* Functionalized metal-organic framework UIO-66 nanocomposites with ultra-high stability for efficient adsorption of heavy metals: Kinetics, thermodynamics, and isothermal adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 146, p. 104778, 2023.
- MOGHADDAM, S. A. E.; HARUN, R.; MOKHTAR, M. N.; ZAKARIA, R. Stability improvement of algal-alginate beads by zeolite molecular sieves 13X. **International journal of biological macromolecules**, 132, p. 592-599, 2019.
- MOON, M. J.; JHON, M. S. The studies on the hydration energy and water structures in dilute aqueous solution. **B. Chem. Soc. Jpn.**, 59, n. 4, p. 1215-1222, 1986.
- MOREIRA, J. C.; SANTA, R. A. A. B.; MIRAGLIA, G. L.; SOARES, C. *et al.* Evaluation of different reaction systems to obtain zeolite 4A via reverse microemulsion. **Microporous and Mesoporous Materials**, 279, p. 262-270, 2019.
- MOSTAFA, N. G.; YUNNUS, A. F.; ELAWWAD, A. Adsorption of Pb (II) from water onto ZnO, TiO₂, and Al₂O₃: Process study, adsorption behaviour, and thermodynamics. **Adsorption Science Technology**, 2022, p. 7582756, 2022.
- MOSTOFA, S.; JAHAN, S. A.; SAHA, B.; SHARMIN, N. *et al.* Kinetic and thermodynamic investigation on adsorption of lead onto apatite extracted from mixed fish bone. **Environmental Nanotechnology, Monitoring Management**, 18, p. 100738, 2022.
- MOUSA, N. E.; SIMONESCU, C. M.; PĂTESCU, R.-E.; ONOSE, C. *et al.* Pb²⁺ removal from aqueous synthetic solutions by calcium alginate and chitosan coated calcium alginate. **Reactive Functional Polymers**, 109, p. 137-150, 2016.
- MUNAGAPATI, V. S.; KIM, D.-S. Equilibrium isotherms, kinetics, and thermodynamics studies for congo red adsorption using calcium alginate beads impregnated with nano-goethite. **Ecotoxicology and environmental safety**, 141, p. 226-234, 2017.
- MUSYOKA, N. M.; PETRIK, L. F.; GITARI, W. M.; BALFOUR, G. *et al.* Optimization of hydrothermal synthesis of pure phase zeolite Na-P1 from South African coal fly ashes. **Journal of Environmental Science Health, Part A**, 47, n. 3, p. 337-350, 2012.
- NASCIMENTO, R. F. d.; LIMA, A. C. A. d.; VIDAL, C. B.; MELO, D. d. Q. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2^o ed. Fortaleza: 2020. 309 p. 978-65-990722-7-7.
- NASEEM, K.; IMRAN, Q.; UR REHMAN, M.; TAHIR, M. *et al.* Adsorptive removal of heavy metals and dyes from wastewater using *Azadirachta indica* biomass. **International Journal of Environmental Science Technology**, 20, n. 5, p. 5799-5822, 2023.

- NASRULLAH, A.; BHAT, A.; NAEEM, A.; ISA, M. H. *et al.* High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue. **International journal of biological macromolecules**, 107, p. 1792-1799, 2018.
- NAUSHAD, M.; ALOTHMAN, Z.; AWUAL, M. R.; ALAM, M. M. *et al.* Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamic studies for the adsorption of Pb²⁺ and Hg²⁺ metal ions from aqueous medium using Ti(IV) iodovanadate cation exchanger. **Ionics**, 21, p. 2237-2245, 2015.
- NEELI, S. T.; RAMSURN, H.; NG, C. Y.; WANG, Y. *et al.* Removal of Cr (VI), As (V), Cu (II), and Pb (II) using cellulose biochar supported iron nanoparticles: A kinetic and mechanistic study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 8, n. 5, p. 103886, 2020.
- NEJADSHAFIEE, V.; ISLAM, M. R. J. M. S.; C, E. Adsorption capacity of heavy metal ions using sulfone-modified magnetic activated carbon as a bio-adsorbent. **Materials Science and Engineering: C**, 101, p. 42-52, 2019.
- NGAH, W. W.; HANAFIAH, M. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Biochemical Engineering Journal**, 39, n. 3, p. 521-530, 2008.
- NGUYEN, T. C.; LOGANATHAN, P.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S. *et al.* Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. **Chemical Engineering Journal**, 270, p. 393-404, 2015.
- NIGHTINGALE JR, E. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. **J. Phys. Chem.**, 63, n. 9, p. 1381-1387, 1959.
- NIGIZ, F. Synthesis and characterization of clinoptilolite-alginate beads for dye removal from water. **Water Practice Technology**, 14, n. 2, p. 311-318, 2019.
- NYIRENDA, J.; KALABA, G.; MUNYATI, O. Synthesis and characterization of an activated carbon-supported silver-silica nanocomposite for adsorption of heavy metal ions from water. **Results in Engineering**, 15, p. 100553, 2022.
- NZEDIEGWU, C.; NAETH, M. A.; CHANG, S. X. Lead (II) adsorption on microwave-pyrolyzed biochars and hydrochars depends on feedstock type and production temperature. **Journal of Hazardous Materials**, 412, p. 125255, 2021.
- OK, Y. S.; YANG, J. E.; ZHANG, Y.-S.; KIM, S.-J. *et al.* Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. **Journal of Hazardous Materials**, 147, n. 1-2, p. 91-96, 2007.
- OKADA, K.; KUBOYAMA, K.-i.; TAKEI, T.; KAMESHIMA, Y. *et al.* In situ zeolite Na-X coating on glass fibers by soft solution process. **Microporous and Mesoporous Materials**, 37, n. 1-2, p. 99-105, 2000.
- OKADA, K.; SHINKAWA, H.; TAKEI, T.; HAYASHI, S. *et al.* In-situ coating of zeolite Na-A on Al₂O₃-SiO₂ glass fibers. **Journal of Porous Materials**, 5, n. 2, p. 163-168, 1998.

OKADA, T. Direct crystallization of layered silicates on the surface of amorphous silica. **The Chemical Record**, 18, n. 7-8, p. 829-839, 2018.

OLAWALE, S. A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; OKAFOR, C. C. *et al.* Thermodynamics and mechanism of the adsorption of heavy metal ions on keratin biomasses for wastewater detoxification. **Adsorption Science Technology**, 2022, p. 7384924, 2022.

OLEGARIO, E.; PELICANO, C. M.; FELIZCO, J. C.; MENDOZA, H. Thermal stability and heavy metal (As^{5+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}) ions uptake of the natural zeolites from the Philippines. **Materials Research Express**, 6, n. 8, p. 085204, 2019.

OLIVEIRA, D. S.; LIMA, R. B.; PERGHER, S. B.; CALDEIRA, V. P. Hierarchical zeolite synthesis by alkaline treatment: Advantages and applications. **Catalysts**, 13, n. 2, p. 316, 2023.

OLIVEIRA, K. F. S. d. **Bioadsorvente derivado do carvão da casca da castanha de caju para remoção de contaminantes em água produzida**. 2021. 129 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de ciências exatas e da terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

ORGANIZATION, W. H. **International standards for drinking-water**. 2^o ed. Geneva: 1963.

ORTIZ, F. G.; AGUILERA, P.; OLLERO, P. Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage–sludge. **Chemical Engineering Journal**, 253, p. 305-315, 2014.

OTHMANI, A.; MAGDOULI, S.; KUMAR, P. S.; KAPOOR, A. *et al.* Agricultural waste materials for adsorptive removal of phenols, chromium (VI) and cadmium (II) from wastewater: A review. **Environmental Research**, 204, p. 111916, 2022.

OTUNOLA, B. O.; OLOLADE, O. O.; INNOVATION. A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. **Environmental Technology**, 18, p. 100692, 2020.

ÖZER, A.; ÖZER, D. Comparative study of the biosorption of Pb (II), Ni (II) and Cr (VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats. **Journal of hazardous materials**, 100, n. 1-3, p. 219-229, 2003.

PAGIS, C.; LAPRUNE, D.; ROIBAN, L.; EPICIER, T. *et al.* Morphology and topology assessment in hierarchical zeolite materials: adsorption hysteresis, scanning behavior, and domain theory. **Inorganic Chemistry Frontiers**, 9, n. 12, p. 2903-2916, 2022.

PALANI, G.; ARPUTHALATHA, A.; KANNAN, K.; LAKKABOYANA, S. K. *et al.* Current trends in the application of nanomaterials for the removal of pollutants from industrial wastewater treatment—a review. **Molecules**, 26, n. 9, p. 2799, 2021.

- PANAYOTOVA, M.; VELIKOV, B. Kinetics of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. **Journal of Environmental Science**, 37, n. 2, p. 139-147, 2002.
- PANDA, D.; SINGH, S.; KUMAR, E., 2018, **A comparative study of CO₂ capture by amine grafted vs amine impregnated zeolite 4A**. IOP Publishing. 012148.
- PANDEY, S.; FOSSO-KANKEU, E.; SPIRO, M.; WAANDERS, F. *et al.* Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion adsorption from mine wastewater onto MoS₂-clinoptilolite composite. **Materials Today Chemistry**, 18, p. 100376, 2020.
- PAPAGEORGIU, S.; KOUVELOU, E.; KATSAROS, F. Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu²⁺ and Cd²⁺ from dilute aqueous metal solutions. **Desalination**, 224, n. 1-3, p. 293-306, 2008.
- PARAMITHA, T.; WULANDARI, W.; RIZKIANA, J.; SASONGKO, D., 2019, **Performance Evaluation of Coal Fly Ash Based Zeolite A for Heavy Metal Ions Adsorption of Wastewater**. IOP Publishing. 012095.
- PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, 9, n. 3, p. 45, 2019.
- PATEL, H. Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. **International Journal of Environmental Science Technology**, 19, n. 10, p. 10409-10426, 2022.
- PATEL, M. A.; ABOUGHALY, M. H.; SCHRYER-PRAGA, J. V.; CHADWICK, K. The effect of ionotropic gelation residence time on alginate cross-linking and properties. **Carbohydrate polymers**, 155, p. 362-371, 2017.
- PERIĆ, J.; TRGO, M.; MEDVIDOVIĆ, N. V. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite—a comparison of adsorption isotherms. **Water research**, 38, n. 7, p. 1893-1899, 2004.
- PETROV, I.; MICHALEV, T. Synthesis of zeolite A: a review. **Научни трудове на русенския университет**, 51, p. 30-35, 2012.
- PONCE-LIRA, B.; OTAZO-SÁNCHEZ, E.; REGUERA, E.; ACEVEDO-SANDOVAL, O. *et al.* Lead removal from aqueous solution by basaltic scoria: adsorption equilibrium and kinetics. **International Journal of Environmental Science Technology**, 14, p. 1181-1196, 2017.
- PRATAMA, B. S.; HAMBALI, E.; YANI, M.; MATSUE, N., 2021, **Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption by beads and film of alginate/zeolite 4A composites**. IOP Publishing. 012013.
- PRATTI, L. M.; REIS, G. M.; DOS SANTOS, F. S.; GONÇALVES, G. R. *et al.* Effects of textural and chemical properties of β-zeolites on their performance as adsorbents for heavy metals removal. **Environmental Earth Sciences**, 78, n. 17, p. 1-14, 2019.

- QIAN, T.; LI, J. Synthesis of Na-A zeolite from coal gangue with the in-situ crystallization technique. **Advanced powder technology**, 26, n. 1, p. 98-104, 2015.
- QIU, H.; LV, L.; PAN, B.-c.; ZHANG, Q.-j. *et al.* Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-Science A**, 10, n. 5, p. 716-724, 2009.
- QIU, Q.; JIANG, X.; LV, G.; CHEN, Z. *et al.* Adsorption of heavy metal ions using zeolite materials of municipal solid waste incineration fly ash modified by microwave-assisted hydrothermal treatment. **Powder Technology**, 335, p. 156-163, 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**, 145, n. 3, p. 483-488, 2009.
- QU, H.; MA, Y.; LI, B.; WANG, L. Hierarchical zeolites: synthesis, structural control, and catalytic applications. **Emergent Materials**, 3, p. 225-245, 2020a.
- QU, H.; MA, Y.; LI, B.; WANG, L. Hierarchical zeolites: Synthesis, structural control, and catalytic applications. **Emergent Materials**, 3, p. 225-245, 2020b.
- QU, P.; LI, Y.; HUANG, H.; CHEN, J. *et al.* Urea formaldehyde modified alginate beads with improved stability and enhanced removal of Pb²⁺, Cd²⁺, and Cu²⁺. **Journal of hazardous materials**, 396, p. 122664, 2020.
- RAHAMAN, M. H.; ISLAM, M. A.; ISLAM, M. M.; RAHMAN, M. A. *et al.* Biodegradable composite adsorbent of modified cellulose and chitosan to remove heavy metal ions from aqueous solution. **Current Research in Green Sustainable Chemistry** 4, p. 100119, 2021.
- RAHIMZADEH, M. R.; RAHIMZADEH, M. R.; KAZEMI, S.; MOGHADAMNIA, A.-a. Cadmium toxicity and treatment: An update. **Caspian journal of internal medicine**, 8, n. 3, p. 135, 2017.
- RAJAHMUNDRY, G. K.; GARLAPATI, C.; KUMAR, P. S.; ALWI, R. S. *et al.* Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection. **Chemosphere**, 276, p. 130176, 2021.
- RAJENDRAN, S.; PRIYA, A.; KUMAR, P. S.; HOANG, T. K. *et al.* A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review. **Chemosphere**, 303, p. 135146, 2022a.
- RAJENDRAN, S.; PRIYA, A.; KUMAR, P. S.; HOANG, T. K. *et al.* A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review. **Chemosphere**, 303, p. 135146, 2022b.
- RASOULPOOR, K.; MARJANI, A. P.; NOZAD, E. Competitive chemisorption and physisorption processes of a walnut shell based semi-IPN bio-composite adsorbent for lead ion removal from water: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic studies. **Environmental Technology Innovation**, 20, p. 101133, 2020.

RASSAEI, F. Adsorption kinetics and isotherm modeling of lead in calcareous soils: Insights into thermodynamics, desorption, and soil properties. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 54, n. 15, p. 2059-2076, 2023a.

RASSAEI, F. Kinetics, isotherms, thermodynamic adsorption, and desorption studies of chromium in two types of calcareous soils. **Arabian Journal of Geosciences**, 16, n. 3, p. 214, 2023b.

RAULINO, G. S. C. **Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca de coco verde**. 2011. 110 f. Dissertação (Mestre em Saneamento Ambiental) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

RAULINO, G. S. C.; VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; MELO, D. Q. *et al.* Treatment influence on green coconut shells for removal of metal ions: pilot-scale fixed-bed column. **Environmental Technology**, 35, n. 14, p. 1711-1720, 2014.

REN, M.; QIAN, X.; CHEN, Y.; WANG, T. *et al.* Potential lead toxicity and leakage issues on lead halide perovskite photovoltaics. **Journal of Hazardous Materials**, 426, p. 127848, 2022.

REN, Z.; ZHANG, W.; MENG, H.; LIU, J. *et al.* Extraction separation of Cu (II) and Co (II) from sulfuric solutions by hollow fiber renewal liquid membrane. **Journal of Membrane Science**, 365, n. 1-2, p. 260-268, 2010.

RENU; AGARWAL, M.; SINGH, K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. **Journal of Water Reuse Desalination**, 7, n. 4, p. 387-419, 2017.

REVELLAME, E. D.; FORTELA, D. L.; SHARP, W.; HERNANDEZ, R. *et al.* Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. **Cleaner Engineering Technology**, 1, p. 100032, 2020.

RIAZ, M.; KAMRAN, M.; RIZWAN, M.; ALI, S. *et al.* Cadmium uptake and translocation: selenium and silicon roles in Cd detoxification for the production of low Cd crops: a critical review. **Chemosphere**, 273, p. 129690, 2021.

RICORDEL, S.; TAHA, S.; CISSE, I.; DORANGE, G. Heavy metal ion removal by amidoximated bagasse heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. **Separation and Purification Technology**, 24, p. 389-401, 2001a.

RICORDEL, S.; TAHA, S.; CISSE, I.; DORANGE, G. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. **Separation purification Technology**, 24, n. 3, p. 389-401, 2001b.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 464 p. 0471866067.

SAADI, Z.; SAADI, R.; FAZAELI, R. Fixed-bed adsorption dynamics of Pb (II) adsorption from aqueous solution using nanostructured γ -alumina. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, 3, n. 1, p. 1-8, 2013.

SAFWAT, E. M.; KHATER, A. G.; ABD-ELSATAR, A. G.; KHATER, G. A. Glass fiber-reinforced composites in dentistry. **Bulletin of the National Research Centre**, 45, p. 1-9, 2021.

SAJJAD, S.; IKHLAQ, A.; JAVED, F.; AHMAD, S. W. *et al.* A study on the influence of pH changes during catalytic ozonation process on alumina, zeolites and activated carbons for the decolorization of Reactive Red-241. **Water Science Technology**, 83, n. 3, p. 727-738, 2021.

SALEH, T. A. Kinetic models and thermodynamics of adsorption processes: classification. *In: Interface Science and Technology*: Elsevier, 2022. v. 34, p. 65-97.

SALISU, A.; SANAGI, M. M.; ABU NAIM, A.; ABD KARIM, K. J. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto alginate using benzoyl peroxide initiator. **Research journal of pharmaceutical biological chemical sciences**, 6, n. 2, p. 1408-1416, 2015.

SAMIYAMMAL, P.; KOKILA, A.; PRAGASAN, L. A.; RAJAGOPAL, R. *et al.* Adsorption of brilliant green dye onto activated carbon prepared from cashew nut shell by KOH activation: Studies on equilibrium isotherm. **Environmental Research**, 212, p. 113497, 2022.

SANGSURADET, S.; TOBARAMEEKUL, P.; WORATHANAKUL, P. Modified hierarchical zeolite X derived from riceberry rice husk for propionic acid adsorption. **Materials Chemistry Physics**, 282, p. 125933, 2022.

SANTOS, B. A.; FRANÇA, A. M. d. M.; SILVA, L. T. V. d.; GOUVEIA, A. G. S. *et al.* Magnetic zeolite from fly ash as a cost-effective adsorbent for Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} removal from aqueous media: a comprehensive study. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, p. 1-23, 2022.

SANTOS, L. K. **Estudo do processo de adsorção para remoção de cafeína utilizando a argila bentonita**. 2017. 43 f. Graduação (Bacharel em Engenharia Química) - Departamento acadêmico de engenharia química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa.

SANTOS, L. M. d. **Síntese de Zeólita A sem geração de resíduos: avaliação dos parâmetros reacionais para uma rota Eco-Friendly**. 2020. 65 f. Dissertação (Mestre em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra - CCET, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SARAYDIN, D.; IŞIKVER, Y.; KARADAĞ, E. A n evaluation on S-type adsorption isotherm in the model of crosslinked polyhydroxamates/oxazine dyes/water interactions. **Adsorption**, 28, n. 5-6, p. 249-260, 2022.

SARİ, A.; TUZEN, M. Biosorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution using green alga (*Ulva lactuca*) biomass. **Journal of Hazardous Materials**, 152, n. 1, p. 302-308, 2008.

SATHUPUNYA, M.; GULARI, E.; WONGKASEMJIT, S. Na-A (LTA) zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel microwave techniques. **Journal of the European Ceramic Society**, 23, n. 8, p. 1293-1303, 2003.

SCHUTTE, C. L. Environmental durability of glass-fiber composites. **Materials Science Engineering: R: Reports**, 13, n. 7, p. 265-323, 1994.

SCHWANTES, D.; JUNIOR, A. C. G.; PERINA, H. A.; TARLEY, C. R. T. *et al.* Ecofriendly Biosorbents Produced from Cassava Solid Wastes: Sustainable Technology for the Removal of Cd²⁺, Pb²⁺, and Cr^{total}. **Adsorption Science Technology**, 2022.

SCHWIEGER, W.; MACHOKE, A. G.; WEISSENBERGER, T.; INAYAT, A. *et al.* Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. **Chemical society reviews**, 45, n. 12, p. 3353-3376, 2016.

SENOL-ARSLAN, D. Isotherms, kinetics and thermodynamics of Pb(II) adsorption by crosslinked chitosan/sepiolite composite. **Polymer Bulletin**, 79, n. 6, p. 3911-3928, 2022.

SERRANO, D.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, 42, n. 9, p. 4004-4035, 2013.

SERRANO, D. P.; ESCOLA, J.; PIZARRO, P. Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, 42, n. 9, p. 4004-4035, 2013.

SHAHRYARI, T.; SINGH, P.; RAIZADA, P.; DAVIDYANTS, A. *et al.* Adsorption properties of Danthron-impregnated carbon nanotubes and their usage for solid phase extraction of heavy metal ions. **Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, 641, p. 128528, 2022.

SHAIKH, T. M. A. Adsorption of Pb (II) from wastewater by natural and synthetic adsorbents. **Biointerface Res. Appl. Chem**, 10, p. 6522-6539, 2020.

SHAKER, M. A. Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid. **Chemosphere**, 111, p. 587-595, 2014.

SHARMA, R.; SINGH, B. Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using modified rice straw in a fixed bed column. **Bioresource technology**, 146, p. 519-524, 2013.

SHEN, X.; QIU, G.; YUE, C.; GUO, M. *et al.* Multiple copper adsorption and regeneration by zeolite 4A synthesized from bauxite tailings. **Environmental Science Pollution Research**, 24, p. 21829-21835, 2017.

SHIKUKU, V. O.; MISHRA, T. Adsorption isotherm modeling for methylene blue removal onto magnetic kaolinite clay: a comparison of two-parameter isotherms. **Applied water science**, 11, n. 6, p. 103, 2021.

SHOJAEI, Z.; IRAVANI, E.; MOOSAVIAN, S. M. A.; TORAB MOSTAEDI, M. Lead adsorption onto surface modified Nano Titania: kinetic and thermodynamic studies. **Iranian Journal of Chemistry Chemical Engineering Communications**, 39, n. 6, p. 105-119, 2020.

SHRESTHA, R.; BAN, S.; DEVKOTA, S.; SHARMA, S. *et al.* Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9, n. 4, p. 105688, 2021.

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

SINGH, H.; VERMA, S.; JASWAL, A.; RANI, S. *et al.* In-vitro evaluation of indigenous probiotic lactobacilli for lead bio-adsorption potential, its tolerance and complex stability. **Journal of Functional Foods**, 95, p. 105175, 2022.

SINGH, J.; KUMAR, M.; KUMAR, S.; MOHAPATRA, S. Properties of glass-fiber hybrid composites: a review. **Polymer-Plastics Technology**, 56, n. 5, p. 455-469, 2017.

SMITH, E. H. Surface complexation modeling of metal removal by recycled iron sorbent. **Journal of Environmental Engineering**, 124, n. 10, p. 913-920, 1998.

SMRDEL, P.; BOGATAJ, M.; MRHAR, A. The influence of selected parameters on the size and shape of alginate beads prepared by ionotropic gelation. **Scientia Pharmaceutica**, 76, n. 1, p. 77-90, 2008.

SNYDER, M. A.; TSAPATSI, M. Hierarchical nanomanufacturing: from shaped zeolite nanoparticles to high-performance separation membranes. **Angewandte Chemie International Edition**, 46, n. 40, p. 7560-7573, 2007.

SOETAREDJO, F. E.; KURNIAWAN, A.; KI, O. L.; ISMADJI, S. Incorporation of selectivity factor in modeling binary component adsorption isotherms for heavy metals-biomass system. **Chemical Engineering Journal**, 219, p. 137-148, 2013.

SÖĞÜT, E. G.; GÜLCAN, M. Adsorption: basics, properties, and classification. *In: Adsorption through Advanced Nanoscale Materials*: Elsevier, 2023. p. 3-21.

SOLIMAN, N.; MOUSTAFA, A. Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. **Journal of Materials Research Technology**, 9, n. 5, p. 10235-10253, 2020.

SORAN, Z.; AYDIN, R. S. T.; GÜMÜŞDERELIOĞLU, M. Chitosan scaffolds with BMP-6 loaded alginate microspheres for periodontal tissue engineering. **Journal of microencapsulation**, 29, n. 8, p. 770-780, 2012.

SOUSA, D. N. R. d. **Estudo sobre a síntese de zeólitas sodalíticas utilizando planejamento de experimentos**. 2011. 104 f. Dissertação (Mestre em Engenharia em Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP.

SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; RIBEIRO, J. P.; ROSA, M. F. *et al.* Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. **Journal of Environmental Management**, 91, n. 8, p. 1634-1640, 2010.

SPACIARI, A. C. **Tratamento de efluentes contendo ibuprofeno utilizando membranas funcionalizadas**. 2022. 181 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana.

SPRYNSKY, M.; BUSZEWSKI, B.; TERZYK, A. P.; NAMIEŚNIK, J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. **Journal of colloid interface science**, 304, n. 1, p. 21-28, 2006.

SREEDHAR, I.; REDDY, N. S. Heavy metal removal from industrial effluent using bio-sorbent blends. **SN Applied Sciences**, 1, p. 1-15, 2019.

SRIKANTH, K.; PEREIRA, E.; DUARTE, A.; AHMAD, I. Glutathione and its dependent enzymes' modulatory responses to toxic metals and metalloids in fish—a review. **Environmental Science Pollution Research**, 20, p. 2133-2149, 2013.

SRIVASTAVA, A.; GUPTA, B.; MAJUMDER, A.; GUPTA, A. K. *et al.* A comprehensive review on the synthesis, performance, modifications, and regeneration of activated carbon for the adsorptive removal of various water pollutants. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 9, n. 5, p. 106177, 2021.

SRIVASTAVA, N.; MAJUMDER, C. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. **Journal of hazardous materials**, 151, n. 1, p. 1-8, 2008.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). **Chemical Engineering Journal**, 132, n. 1-3, p. 267-278, 2007.

SUHANI, I.; SAHAB, S.; SRIVASTAVA, V.; SINGH, R. P. Impact of cadmium pollution on food safety and human health. **Current Opinion in Toxicology**, 27, p. 1-7, 2021.

SULAYMON, A. H.; EBRAHIM, S. E.; MOHAMMED-RIDHA, M. J. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic biosorption of Pb (II), Cr (III), and Cd (II) ions by dead anaerobic biomass from synthetic wastewater. **Environmental Science Pollution Research**, 20, p. 175-187, 2013.

SUN, J.; CHEN, Y.; YU, H.; YAN, L. *et al.* Removal of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solutions by magnetic alginate microsphere based on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl}$ -layered double hydroxide. **Journal of colloid interface science**, 532, p. 474-484, 2018.

SUN, M.; CHEN, C.; CHEN, L.; SU, B. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and emerging applications. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, 10, n. 3, p. 301-347, 2016.

SVESHNIKOVA, D.; KHAMIZOV, R. K. Description of heterogeneity of the sorbent surface on the basis of adsorption kinetic data. **Russian Chemical Bulletin**, 67, p. 991-996, 2018.

TAAMNEH, Y.; SHARADQAH, S. The removal of heavy metals from aqueous solution using natural Jordanian zeolite. **Applied Water Science**, 7, n. 4, p. 2021-2028, 2017.

TABI, R. N.; AGYEMANG, F. O.; MENSAH-DARKWA, K.; ARTHUR, E. K. *et al.* Zeolite synthesis and its application in water defluorination. **Materials Chemistry Physics**, 261, p. 124229, 2021.

TEE, P. F.; ABDULLAH, M. O.; TAN, I. A. W.; RASHID, N. K. A. *et al.* Review on hybrid energy systems for wastewater treatment and bio-energy production. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, 54, p. 235-246, 2016.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, 66, n. 10, p. 1664-1666, 1944.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure applied chemistry** 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

THOMPSON, R. W.; HUBER, M. J. Analysis of the growth of molecular sieve zeolite NaA in a batch precipitation system. **J. Cryst. Growth**, 56, n. 3, p. 711-722, 1982 1982.

TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; CHAO, H.-P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 4, n. 3, p. 2671-2682, 2016.

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**, 120, p. 88-116, 2017.

TUOMIKOSKI, S.; RUNTTI, H.; ROMAR, H.; LASSI, U. *et al.* Multiple heavy metal removal simultaneously by a biomass-based porous carbon. **Water Environment Research**, 93, n. 8, p. 1303-1314, 2021.

UGWU, E. I.; AGUNWAMBA, J. C. A review on the applicability of activated carbon derived from plant biomass in adsorption of chromium, copper, and zinc from industrial wastewater. **Environmental monitoring assessment**, 192, n. 4, p. 240, 2020.

ÜNÜGÜL, T.; NIGIZ, F. U. Optimization of sodium alginate-graphene nanoplate-kaolin bio-composite adsorbents in heavy metal adsorption by response surface methodology (RSM). **Arabian Journal for Science Engineering**, 47, n. 5, p. 6001-6012, 2022.

USMAN, A. R. A. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. **Geoderma**, 144, n. 1-2, p. 334-343, 2008.

VAKILI, M.; DENG, S.; CAGNETTA, G.; WANG, W. *et al.* Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review. **Separation Purification Technology**, 224, p. 373-387, 2019.

VALTCHEV, V.; MINTOVA, S. Hierarchical zeolites. **Mrs Bulletin**, 41, n. 9, p. 689-693, 2016.

VAN ZEE, G.; VEENSTRA, R.; DE GRAAUW, J. Axial dispersion in packed fiber beds. **The Chemical Engineering Journal** 58, n. 3, p. 245-250, 1995.

VASILIEV, P.; AKHTAR, F.; GRINS, J.; MOUZON, J. *et al.* Strong hierarchically porous monoliths by pulsed current processing of zeolite powder assemblies. **ACS applied materials & interfaces**, 2, n. 3, p. 732-737, 2010.

VELOSO, C.; FILIPPOV, L.; FILIPPOVA, I.; OUVRARD, S. *et al.* Adsorption of polymers onto iron oxides: equilibrium isotherms. **Journal of Materials Research Technology**, 9, n. 1, p. 779-788, 2020.

VELOSO, C. B.; SILVA, Á. N.; WATANABE, T. T.; PAES, J. F. B. *et al.* Scale inhibitor adsorption studies in rock sandstone type. **Adsorption**, 20, n. 8, p. 977-985, 2014.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PADMESH, T.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models. **Journal of hazardous materials**, 133, n. 1-3, p. 304-308, 2006.

VILLABONA-ORTÍZ, A.; TEJADA-TOVAR, C.; ORTEGA-TORO, R.; PEÑA-ROMERO, K. *et al.* Chrome (VI) ion biosorption modelling in a fixed bed column on *Dioscorea rotundata* hull. **Journal of Water Land Development**, 2022.

VIPIN, A. K.; LING, S.; FUGETSU, B. Removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from water using MWCNT reinforced Zeolite-A beads. **Microporous and Mesoporous Materials**, 224, p. 84-88, 2016.

WANG, B.; WAN, Y.; ZHENG, Y.; LEE, X. *et al.* Alginate-based composites for environmental applications: a critical review. **Critical reviews in environmental science technology**, 49, n. 4, p. 318-356, 2019.

WANG, C.; WANG, X.; LI, N.; TAO, J. *et al.* Adsorption of lead from aqueous solution by biochar: A review. **Clean Technologies**, 4, n. 3, p. 629-652, 2022.

WANG, C.; ZHAN, Y.; WU, Y.; SHI, X. *et al.* TiO₂/rectorite-trapped cellulose composite nanofibrous mats for multiple heavy metal adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, 183, p. 245-253, 2021.

WANG, D.; LUO, W.; ZHU, J.; WANG, T. *et al.* Potential of removing Pb, Cd, and Cu from aqueous solutions using a novel modified ginkgo leaves biochar by simply one-step pyrolysis. **Biomass Conversion Biorefinery**, p. 1-10, 2021.

WANG, G.; LIU, J.; WANG, X.; XIE, Z. *et al.* Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution onto cross-linked chitosan. **Journal of hazardous materials**, 168, n. 2-3, p. 1053-1058, 2009.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, 258, p. 127279, 2020a.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous materials**, 390, p. 122156, 2020b.

WANG, J.; GUO, X. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. **Chemosphere**, 309, p. 136732, 2022.

WANG, P.; DU, M.; ZHU, H.; BAO, S. *et al.* Structure regulation of silica nanotubes and their adsorption behaviors for heavy metal ions: pH effect, kinetics, isotherms and mechanism. **Journal of hazardous materials**, 286, p. 533-544, 2015.

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

WANG, R.; SANG, P.; GUO, Y.; JIN, P. *et al.* Cadmium in food: Source, distribution and removal. **Food Chemistry**, 405, p. 134666, 2023.

WANG, S.; TERDKIATBURANA, T.; TADÉ, M. Adsorption of Cu (II), Pb (II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. **Separation Purification Technology**, 62, n. 1, p. 64-70, 2008.

WANG, S.; VINCENT, T.; FAUR, C.; GUIBAL, E. J. I. J. o. M. S. Alginate and algal-based beads for the sorption of metal cations: Cu (II) and Pb (II). 17, n. 9, p. 1453, 2016.

WANG, W.-q.; LI, M.-y.; ZENG, Q.-x. Thermodynamics of Cr (VI) adsorption on strong alkaline anion exchange fiber. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 22, n. 11, p. 2831-2839, 2012.

WARDANI, A. R.; WIDIASTUTI, N. Synthesis of Zeolite-X Supported On Glasswool for CO₂ Capture Material: Variation of Immersion Time and NaOH Concentration at Glasswool Activation. **Indonesian Journal of Chemistry**, 16, n. 1, p. 1-7, 2016.

WEBER JR, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the sanitary engineering division**, 89, n. 2, p. 31-59, 1963.

WECKHUYSEN, B. M.; YU, J. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. **Chemical Society Reviews**, 44, n. 20, p. 7022-7024, 2015.

WEI, Y.; PARMENTIER, T. E.; DE JONG, K. P.; ZEČEVIĆ, J. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. **Chemical Society Reviews**, 44, n. 20, p. 7234-7261, 2015.

WEISSENBERGER, T.; MACHOKE, A. G.; REIPRICH, B.; SCHWIEGER, W. Preparation and potential catalytic applications of hierarchically structured zeolites with macropores. **Advanced Materials Interfaces**, 8, n. 4, p. 2001653, 2021.

WIBOWO, E.; ROKHMAT, M.; ABDULLAH, M. Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics. **Desalination**, 409, p. 146-156, 2017.

WINGENFELDER, U.; NOWACK, B.; FURRER, G.; SCHULIN, R. Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite. **Water research**, 39, n. 14, p. 3287-3297, 2005.

WU, Y.; HU, E.; DAI, W.; LI, Z. *et al.* A facile sacrificial template method to synthesize one-dimensional porous CdO/CdFe₂O₄ hybrid nanoneedles with superior adsorption performance. **RSC advances**, 7, n. 9, p. 5093-5100, 2017.

WU, Z.; XIE, J.; LIU, H.; CHEN, T. *et al.* Preparation, characterization, and performance of 4A zeolite based on opal waste rock for removal of ammonium ion. **Adsorption Science Technology**, 36, n. 9-10, p. 1700-1715, 2018.

XIANG, B.; LING, D.; LOU, H.; GU, H. 3D hierarchical flower-like nickel ferrite/manganese dioxide toward lead (II) removal from aqueous water. **Journal of hazardous materials**, 325, p. 178-188, 2017.

XIE, F.; LIN, X.; WU, X.; XIE, Z. Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, 74, n. 4, p. 836-843, 2008.

XIE, L.; LIU, D.; HUANG, H.; YANG, Q. *et al.* Efficient capture of nitrobenzene from waste water using metal-organic frameworks. **Chemical Engineering Journal**, 246, p. 142-149, 2014.

XIE, W.-M.; ZHOU, F.-P.; BI, X.-L.; CHEN, D.-D. *et al.* Accelerated crystallization of magnetic 4A-zeolite synthesized from red mud for application in removal of mixed heavy metal ions. **Journal of hazardous materials**, 358, p. 441-449, 2018.

XU, Y.; BAI, T.; LI, Q.; YANG, H. *et al.* Influence of pyrolysis temperature on the characteristics and lead (II) adsorption capacity of phosphorus-engineered poplar sawdust biochar. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, 154, p. 105010, 2021.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid interface science**, 209, p. 172-184, 2014.

YAHYA, M. D.; ABUBAKAR, H.; OBAYOMI, K.; IYAKA, Y. *et al.* Simultaneous and continuous biosorption of Cr and Cu (II) ions from industrial tannery effluent using almond shell in a fixed bed column. **Results in Engineering**, 6, p. 100113, 2020.

YAMAZAKI, S.; TSUTSUMI, K. Synthesis of an A-type zeolite membrane on silicon oxide film-silicon, quartz plate and quartz fiber filter. **Microporous Materials**, 4, n. 2-3, p. 205-212, 1995.

YANG, C.; WANG, Y.; ALFUTIMIE, A. Comparison of nature and synthetic zeolite for waste battery electrolyte treatment in fixed-bed adsorption column. **Energies**, 15, n. 1, p. 347, 2022.

YANG, G.; TANG, L.; LEI, X.; ZENG, G. *et al.* Cd (II) removal from aqueous solution by adsorption on α -ketoglutaric acid-modified magnetic chitosan. **Applied surface science**, 292, p. 710-716, 2014.

YANG, X.-Y.; CHEN, L.-H.; LI, Y.; ROOKE, J. C. *et al.* Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design. **Chemical Society Reviews**, 46, n. 2, p. 481-558, 2017.

YANG, X.; LIU, Y.; YAN, C.; CHEN, G. Solvent-free preparation of hierarchical 4A zeolite monoliths: Role of experimental conditions. **Journal of Crystal Growth**, 528, p. 125286, 2019.

YE, Z.; SONG, J.; ZHU, E.; SONG, X. *et al.* Alginate Adsorbent Immobilization Technique Promotes Biobutanol Production by *Clostridium acetobutylicum* Under Extreme Condition of High Concentration of Organic Solvent. **Frontiers in microbiology**, 9, p. 1071, 2018.

YEUNG, T. W.; ARROYO-MAYA, I. J.; MCCLEMENTS, D. J.; SELA, D. A. Microencapsulation of probiotics in hydrogel particles: enhancing *Lactococcus lactis* subsp. *cremoris* LM0230 viability using calcium alginate beads. **Food & function**, 7, n. 4, p. 1797-1804, 2016.

YEUNG, T. W.; ÜÇOK, E. F.; TIANI, K. A.; MCCLEMENTS, D. J. *et al.* Microencapsulation in Alginate and Chitosan Microgels to Enhance Viability of *Bifidobacterium longum* for Oral Delivery. **Frontiers in Microbiology**, 7, n. 494, 2016-April-19 2016. Original Research.

YOLDI, M.; FUENTES-ORDOÑEZ, E.; KORILI, S.; GIL, A. Zeolite synthesis from industrial wastes. **Microporous Mesoporous Materials**, 287, p. 183-191, 2019.

YOUNAS, F.; MUSTAFA, A.; FAROOQI, Z. U. R.; WANG, X. *et al.* Current and emerging adsorbent technologies for wastewater treatment: trends, limitations, and environmental implications. **Water**, 13, n. 2, p. 215, 2021.

YUE, B.; LIU, S.; CHAI, Y.; WU, G. *et al.* Zeolites for separation: Fundamental and application. **Journal of Energy Chemistry**, 71, p. 288-303, 2022.

YURTSEVER, M.; ŞENGİL, İ. A. Biosorption of Pb (II) ions by modified quebracho tannin resin. **Journal of Hazardous Materials**, 163, n. 1, p. 58-64, 2009.

ZAVAREH, S.; FARROKHZAD, Z.; DARVISHI, F. Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water. **Ecotoxicology and environmental safety**, 155, p. 1-8, 2018.

ZENDELSKA, A.; GOLOMEOVA, M. Effect of competing cations (Cu, Zn, Mn, Pb) adsorbed by natural zeolite. **International journal of science, engineering technology**, 2, n. 5, p. 483-492, 2014.

ZENG, Z.; LYU, J.; BAI, P.; GUO, X. Adsorptive separation of fructose and glucose by metal-organic frameworks: Equilibrium, kinetic, thermodynamic, and adsorption mechanism studies. **Industrial Engineering Chemistry Research**, 57, n. 28, p. 9200-9209, 2018.

ZHANG, K.; OSTRAAT, M. L. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. **Catalysis today**, 264, p. 3-15, 2016.

ZHANG, Q.; CAO, X.; SUN, S.; YANG, W. *et al.* Lead zinc slag-based geopolymer: Demonstration of heavy metal solidification mechanism from the new perspectives of electronegativity and ion potential. **Environmental Pollution**, 293, p. 118509, 2022.

ZHANG, X.; CHEN, Z.; ZHOU, Y.; MA, Y. *et al.* Impacts of the heavy metals Cu (II), Zn (II) and Fe (II) on an Anammox system treating synthetic wastewater in low ammonia nitrogen and low temperature: Fe (II) makes a difference. **Science of the total environment**, 648, p. 798-804, 2019.

ZHAO, B.; JIANG, H.; LIN, Z.; XU, S. *et al.* Preparation of acrylamide/acrylic acid cellulose hydrogels for the adsorption of heavy metal ions. **Carbohydrate polymers**, 224, p. 115022, 2019.

ZHAO, C.; HU, X.; LIU, C.; CHEN, D. *et al.* Hierarchical architectures of ZSM-5 with controllable mesoporous and their particular adsorption/desorption performance for VOCs. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 10, n. 1, p. 106868, 2022.

ZHOU, X.; ZHOU, X. The unit problem in the thermodynamic calculation of adsorption using the Langmuir equation. **Chemical Engineering Communications**, 201, n. 11, p. 1459-1467, 2014.

ANEXO A - PRODUÇÕES

Artigos publicados

 *Desalination and Water Treatment*
www.deswater.com
doi: 10.5004/dwt.2021.27255

227 (2021) 263–277
July

Study of Cu²⁺, Ni²⁺, and Zn²⁺ competitive adsorption on synthetic zeolite: an experimental and theoretical approach

Antonia Mayza de Moraes França^a, Francisco Wagner Sousa^b, Adonay Rodrigues Loiola^c, Francisco Murilo Tavares de Luna^d, Carla Bastos Vidal^e, Ronaldo Ferreira do Nascimento^{a,*}

^aDepartment of Analytical Chemistry and Physical Chemistry, Federal University of Ceara, Pici Campus, 60440-900 Fortaleza, CE, Brazil, Tel. +55 85 3366-9958; email: ronaldof@ufc.br (R.F. do Nascimento), Tel. +55 85 3366-9042; mayzauece@gmail.com (A.M. de Moraes França)

^bFederal Institute of Education Science and Technology of Ceara - Campus Caucaia, Caucaia-CE, 61642-000, Brazil, Tel. +55 85 3387-1450; email: fr.wagner@gmail.com (F.W. de Sousa)

^cDepartment of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceara, Pici Campus, Fortaleza-CE, 60440-900, Brazil, Tel. +55 85 3366-9972; email: adonay@ufc.br (A.R. Loiola)

^dDepartment of Chemical Engineering, Federal University of Ceara, Pici Campus, Fortaleza-CE, 60440-900, Brazil, Tel. +55 85 3217-1662; email: murilo@gpsa.ufc.br (F.M.T. de Luna)

^eDepartment of Chemistry and Biology, Federal University of Technology - Paraná, Deputado Heitor de Alencar Furtado St., 5000 Ecoville, 81280-340, Curitiba, Paraná, Brazil, Tel. +55 85 3366-9042; email: cvidal@utfpr.edu.br (C.B. Vidal)

Received 14 December 2020; Accepted 20 March 2021

Adsorption (2021) 27:1067–1080
<https://doi.org/10.1007/s10450-021-00337-5>



In-situ cost-effective synthesis of zeolite A in Al₂O₃–SiO₂ glass fibers for fixed bed adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺

Antonia M. M. França¹ · Raquel A. Bessa² · Edipo S. Oliveira² · Marcos V. M. Nascimento¹ · Francisco M. T. Luna³ · Adonay R. Loiola² · Ronaldo F. Nascimento¹ 

Received: 31 March 2021 / Revised: 2 August 2021 / Accepted: 4 August 2021 / Published online: 25 August 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2021

Abstract

The in-situ coating of zeolite crystals on Al₂O₃–SiO₂ glass fiber was investigated using two commercial fibers (FB1 and FB2). The fibers were submitted to hydrothermal treatment at different temperatures, resulting in the crystallization of zeolite on their surfaces. The materials obtained were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. Batch and fixed bed essays were carried out to evaluate the performance of the materials in the adsorption Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ from aqueous solutions, at 28 ± 2 °C. The syntheses in which the FB1 sample was employed resulted in zeolite A as the only crystalline phase. The exception was the FB1-100 material which sodalite was also formed. When FB2 samples were used, only the FB2-85 material indicated resulted in zeolite A without secondary phases, while the other materials presented a mixture of phases. The materials FB1-95 and FB2-95 presented better performance in batch adsorption experiments than the other samples, with Qe for FB1-95 being 0.049 mmol g⁻¹ for the three metal ions, and Qe for FB2-95 being 0.043, 0.047, and 0.049 mmol g⁻¹ for Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺, respectively. Therefore, these samples were selected for the study of fixed bed adsorption. The following adsorption order was verified: Pb²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺. Linear Driving Force (LDF) model proved to be suitable for the adsorption experimental data, confirming the high potential of the FB1-95 and FB2-95 materials for the adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ in aqueous solution.

Keywords Al₂O₃–SiO₂ glass fibers · Zeolite · Adsorption · Heavy metal



Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/micromeso>

Hierarchical zeolite based on multiporous zeolite A and bacterial cellulose: An efficient adsorbent of Pb^{2+}

Raquel A. Bessa^{a,b,c}, Antonia Mayza M. França^d, André Luís S. Pereira^{a,b}, Natália P. Alexandre^{a,b}, Maria Pérez-Page^e, Stuart M. Holmes^e, Ronaldo F. Nascimento^d, Morsyleide F. Rosa^b, Michael W. Anderson^c, Adonay R. Loiola^{a,*} adonay@ufc.br

^a Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará, Fortaleza, CE, 60440-900, Brazil

^b Empresa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE, 60511-210, Brazil

^c Centre for Nanoporous Materials, The University of Manchester, Manchester, M13 9PL, United Kingdom

^d Department of Analytic and Physical Chemistry, Federal University of Ceará, Fortaleza, CE, 60440-900, Brazil

^e School of Chemical Engineering and Analytical Science, University of Manchester, M13 9PL, United Kingdom

ARTICLE INFO

Keywords:

Zeolite A

Aerogel

Bacterial cellulose

Hierarchical material

 Pb^{2+} adsorption

ABSTRACT

A multiporous zeolite A (A_{4L}) was obtained by the addition of the organosilane molecule dimethyl octadecyl [3-(trimethoxysilyl)propyl]ammonium chloride (TPOAC) in the synthesis gel and successfully dispersed in bacterial cellulose forming aerogels for Pb^{2+} adsorption. Several characterization techniques such as powder X-ray diffraction (PXRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and N_2 adsorption-desorption were employed to investigate physical, chemical, and textural properties of the samples. The resulting material is also compared to the conventional microporous zeolite A and shows a positive interaction between zeolite crystals and cellulose nanofibrils, specially when the mesopores are present in the crystal. Improvements are observed for the multiporous samples in both adsorption and ionic exchange processes. The selectivity for Pb^{2+} in the presence of Ca^{2+} is enhanced as a result of improved intraparticle diffusion where there is the insertion of mesopores to the structures. From the kinetic models, the pseudo-second order model fits better to the experimental data suggesting chemisorption as the governing process in adsorption and the mesopores seem to have a remarkable role on it. These multiporous materials facilitate the access of Pb^{2+} to the zeolite inner pores and therefore present high potential to be used for both Pb^{2+} adsorptive and analytical devices.

<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170797>

Quim. Nova, Vol. 45, No. 1, 16-22, 2022

ZEÓLITA NaA SINTETIZADA SOBRE FIBRA DE VIDRO COMO ESTRATÉGIA PARA OTIMIZAÇÃO DO ABRANDAMENTO DE ÁGUAS DURAS

Edipo S. Oliveira^{a,b}, Conceição R. F. Alves^c, Antonia M. M. França^b, Ronaldo F. Nascimento^b, José M. Sasaki^c e Adonay R. Loiola^{a,*}

^a Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, 60440-900 Fortaleza – CE, Brasil

^b Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, 60440-900 Fortaleza – CE, Brasil

^c Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 60440-900 Fortaleza – CE, Brasil

Recebido em 07/04/2021; aceito em 06/07/2021; publicado na web em 28/07/2021

NaA ZEOLITE SYNTHESIZED OVER FIBERGLASS AS A STRATEGY FOR OPTIMIZING HARD WATER SOFTENING.

Zeolite NaA has been successfully synthesized over glass fiber surface previously activated by alkaline treatment. By varying the time of the treatment and the amount of silica and alumina precursors used in the reaction mixture, a sample with higher zeolite concentration could be obtained. This material was evaluated for water softening process as an alternative substitute for the use of the zeolite in its powder form, in which several drawbacks related to recovery and reuse limit its application. Water softening experiments, carried out in a continuous flow system, with a column containing the glass fiber-zeolite NaA, showed high performance in decreasing the Ca^{2+} ions, with complete removal achieved for 20 mL of simulated hard water (Ca^{2+} 100.0 mg L⁻¹) by using 200 mg of the sample in form of column (10 mm diameter x 300 mm high). The sample maintained this performance in a wide range of pH (3.0-9.0), and also presented a feasible regenerability, with no decrease in its performance during the first four cycles of use, reaching 87.3% of efficiency over the tenth cycle.

Keywords: Zeolite A; fiber glass; hierarchical material; water softening.



Magnetic zeolite from fly ash as a cost-effective adsorbent for Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} removal from aqueous media: a comprehensive study

Breno Aragão Santos, Antonia Mayza de Moraes França, Luiz Thiago Vasconcelos da Silva, Andressa Gabrielle Santana Gouveia, Carla Bastos Vidal, Adonay Rodrigues Loiola & Ronaldo Ferreira Nascimento

To cite this article: Breno Aragão Santos, Antonia Mayza de Moraes França, Luiz Thiago Vasconcelos da Silva, Andressa Gabrielle Santana Gouveia, Carla Bastos Vidal, Adonay Rodrigues Loiola & Ronaldo Ferreira Nascimento (2022): Magnetic zeolite from fly ash as a cost-effective adsorbent for Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} removal from aqueous media: a comprehensive study, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, DOI: [10.1080/03067319.2022.2098020](https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2098020)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2098020>

Environmental Science and Pollution Research (2022) 29:79977–79994
<https://doi.org/10.1007/s11356-022-19582-4>

ADSORPTION (AND CATALYSIS OR PHOTOCATALYSIS) APPLIED TO ENVIRONMENTAL PROTECTION



Adsorption of caffeine using steel wastes

Iara Jennifer Moura Duarte¹ · Thaís Mayra Israel de Oliveira Lima² · Antonia Mayza de Moraes França¹ · Hugo Leonardo de Brito Buarque² · Ronaldo Ferreira do Nascimento¹

Received: 1 October 2021 / Accepted: 2 March 2022 / Published online: 15 March 2022
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2022

Abstract

Caffeine is the most widespread active pharmaceutical compound in the world, generally studied as a tracer of human pollution, since caffeine levels in surface water correlate with the anthropogenic load of domestic wastewater. This work investigated the use of different steel wastes named as SW-I, SW-II, SW-III, SW-IV, SW-V, and SW-VI in the adsorption of caffeine. These materials were pretreated and characterized by scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and point of zero charge. The samples are mainly composed of iron (hematite and magnetite). The caffeine adsorption test indicated that SW-VI (steel slag dust) is the most efficient and promising (removal around 51.68%) in relation to the other residues, which it was selected for further studies. Equilibrium time was reached within 96 h of contact between the adsorbent and the adsorbate, with removal of 84.00%, 81.09%, and 73.19% for the initial concentrations of 10 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} , and 30 mg L^{-1} of caffeine. The pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich models presented a good fit to the experimental data. However, the pseudo-first order model described better the experimental behavior. Adsorption isotherms were performed at three temperatures (298, 308, and 318 K). The maximum adsorption capacity was $17.46 \pm 2.27 \text{ mg g}^{-1}$, and experimental data were better fitted by the Sips isotherm. Values of ΔG° and parameters equilibrium of the models of Langmuir, Sips, and Temkin were calculated from the standard enthalpies and standard entropies estimated. The values of ΔG° were negative for the temperatures studied indicating that the adsorption process is viable and spontaneous. Negative values for ΔH° were also found, indicating that the process of caffeine adsorption by SW-VI is an exothermic process (0 to -40 kJ mol^{-1}). Thus, the adsorption of caffeine by SW-VI is a physical process. The SW-VI material showed economic viability and promising for the adsorption of caffeine in aqueous media.

Keywords Emerging contaminant · Caffeine · Steel wastes · Adsorption · Domestic effluent · Environment



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/enmm

Functionalized magnetic graphene oxide composites for selective toxic metal adsorption

Jessica M.A. Freire^{a,*}, Ícaro O. Moreira^a, Antonia M. de M. França^a, Luiz T.V. da Silva^a, Luis P.M. dos Santos^b, Samuel Lucas Santos Medeiros^b, Igor F. de Vasconcelos^b, Adonay R. Loiola^c, Renato A. Antunes^d, Ronaldo F. do Nascimento^a, Elisane Longhinotti^{a,*}

^a Department of Analytical Chemistry and Physical Chemistry, Federal University of Ceará, Fortaleza, Ceará 60440-900, Brazil

^b Department of Metallurgical and Materials Engineering, Federal University of Ceará, Fortaleza 60440-900, Brazil

^c Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará, Fortaleza, Ceará 60440-900, Brazil

^d Center for Engineering, Modeling and Applied Social Sciences, Federal University of ABC, Santo André, São Paulo 09210-580, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Water treatment
Graphene-based materials
Heavy metals
Magnetic adsorbent
Chromium

ABSTRACT

In this work, composites of magnetite and graphene oxide were modified with amino groups to improve chromium selectivity in a multielement solution containing Cd(II) and Cu(II) ions. The results achieved from characterization techniques such as Fourier transform infrared, Mössbauer spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy, confirmed the effectiveness of the synthesis and evidenced different moieties able to promote metal adsorption. Comparing the unmodified composites with the silanized one, it was observed an enhancement in Cr(VI) uptake of 86% relative to Cd(II) and 23% relative to Cu(II). This effect was attributed to the hard-hard interactions of Cr(VI) with nitrogen and to the presence of NH₂ groups that improve the adsorption of chromium negative species. The metal adsorption by the composites followed the Langmuir isotherm model and a pseudo-second order kinetic, and the surface charge played an important role in the adsorption. Finally, reuse experiments showed an adsorption of approximately 100% of Cr(VI) over 5 cycles, underlining the remarkable stability of the produced amino grafted material.

 **Desalination and Water Treatment**

www.deswater.com

doi: 10.5004/dwt.2023.29948

310 (2023) 157–166
October

Comparative study on the performance of two synthetic zeolite 4A on the removal of heavy metals from aqueous solution—effect of coal fly ash as Al and Si source

Luiz Thiago Vasconcelos da Silva^a, Armando Diego Lima de Freitas^b, Thaizy de Gois Martins^b, Antônia Mayza de Moraes França^a, Adonay Rodrigues Loiola^b, Ronaldo Ferreira do Nascimento^{a,*}

^a Department of Analytical Chemistry and Physical Chemistry, Federal University of Ceará, Fortaleza CEP 60.440-900, CE, Brazil, emails: ronaldo@ufc.br (R.F. do Nascimento), thiago97@alu.ufc.br (L.T.V. da Silva), mayzauece@gmail.com (A.M. de Moraes França)

^b Department of Organic and Inorganic Chemistry, Federal University of Ceará, Fortaleza CEP 60.440-900, CE, Brazil, emails: adiago13.d@gmail.com (A.D.L. de Freitas), thaizygois@gmail.com (T. de Gois Martins), adonay@ufc.br (A.R. Loiola)

Received 16 May 2023; Accepted 31 August 2023

^a Universidade Federal do Ceará,
Campus do Pici, Centro de Ciências,
Departamento de Química Analítica
e Físico-Química, CEP 60440-900,
Fortaleza-CE, Brasil

^b Instituto Federal de Educação, Ciência
e Tecnologia do Sertão Pernambucano,
Campus Petrolina Zona Rural, PE 647,
km 22, PISNC N-4, CEP 56302-970,
Petrolina-PE, Brasil

^c Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Departamento de Química
e Biologia e do Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Tecnologia
Ambiental, CEP 80230-901, Curitiba-PR,
Brasil

*E-mail: Joaquim.r.vasconcelos@gmail.com

Recebido: 19 de Dezembro de 2022

Aceito: 26 de Janeiro de 2024

Publicado online: 21 de Fevereiro de 2024

Adsorção dos Metais Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em Microplástico Polietileno Tratado com Peróxido de Hidrogênio

Adsorption of Metals Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} onto Hydrogen Peroxide- Treated Polyethylene Microplastics

Joaquim R. de Vasconcelos Neto,^{a,*} Antonia Mayza M. França,^a Diego Q. Melo,^b Ronaldo F. Nascimento,^c Carla B. Vidal,^c André H. B. de Oliveira^a

Microplastics, particularly polyethylene particles, have garnered increasing attention due to their prevalence in aquatic environments and potential to interact with various contaminants. This study investigates the adsorption behavior of metal cations (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+}) onto polyethylene microplastics. The primary objective is to evaluate the capacity of microplastics to adsorb metal ions in aquatic ecosystems, consequently exacerbating their polluting potential. Adsorption kinetics and isotherms were examined using a batch system, shedding light on the interaction dynamics between metal cations and hydrogen peroxide treated microplastics. Furthermore, characterization analyses including Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) were conducted to elucidate the adsorption mechanisms. Results revealed that while microplastics adsorption capacity was limited, significant interactions occurred between the metal cations, indicating the potential for these materials to act as carriers of chemical contamination. The primary observed adsorption mechanism involved electrostatic interactions between the metal cations and the hydroxyl functional groups formed through peroxide oxidation. This research advances the understanding of the intricate interplay between hydrogen peroxide-treated polyethylene microplastics and metal cations, highlighting their potential as conduits for chemical contamination in aquatic ecosystems. By shedding light on the specific mechanisms underpinning adsorption, this study underscores the importance of considering microplastics' interactions with pollutants when assessing environmental risks.

Keywords: Hydrogen peroxide-treated microplastics; metal cations; kinetics; isotherms.

Capítulos de livro

Vidal, C. B., dos Santos, B. A., França, A. M. M., Bessa, R. A., Loiola, A. R., & do Nascimento, R. F. (2021). Magnetite-Zeolite Nanocomposite Applied to Remediation of Polluted Aquatic Environments. *Nanomaterials and Nanotechnology: Biomedical, Environmental, and Industrial Applications*, 69-94.

Chapter 3

Magnetite-Zeolite Nanocomposite Applied to Remediation of Polluted Aquatic Environments



Carla B. Vidal, Breno A. dos Santos, Antônia Mayza M. França, Raquel A. Bessa, Adonay R. Loiola, and Ronaldo Ferreira do Nascimento

1 Introduction

The use of nanomaterials, described as structured materials of sizes between 1 and 100 nm, as adsorbents for specific application in the treatment of water and wastewater has been studied for the past few decades. This is mainly due to the adsorptive properties of these materials, such as, large surface areas due to their small size that promotes an increase in adsorption capacity and provides good catalytic activity. Another important property of nanomaterials is their mobility in aqueous media, making them potential adsorbents when applied to the removal of different classes of pollutants, such as: toxic metals ions, organic and inorganic compounds, and also bacteria (de Oliveira Sousa Neto et al. 2019; Lu and Astruc 2020).

Among the studied nanomaterials, special attention has been given to nanostructured magnetic adsorbents, especially those containing iron oxide nanosized particles to solve problems related to the environment, is one of the new technologies that has received considerable attention in recent years, due to its particular ability to be easily separated from water by an external magnetic field after the adsorption

Nascimento, R. F. D., Lima, A. C. A. D., Vidal, C. B., Melo, D. D. Q., & Raulino, G. S. C. (2020). Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.

Capítulo 1

PRINCÍPIOS BÁSICOS

*Carla Bastos Vidal
Antonia Mayza de Moraes França
Ari Clecius Alves de Lima
Giselle Cabral Raulino
Diego de Quadros Melo
Ronaldo Ferreira do Nascimento*

A contaminação química da água a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais tóxicos, BTEX,

Capítulo 2

EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

*Diego de Quadros Melo
Antonia Mayza de Moraes França
Allen Lopes de Barros
Ari Clecius Alves de Lima
Carla Bastos Vidal
Giselle Santiago Cabral Raulino
Ronaldo Ferreira do Nascimento
Vicente de Oliveira Souza Neto*

O estudo do equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre o projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando determinada quantidade de um sólido, comumente chamado de adsorvente ou

Capítulo 4

TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Ari Clecius Alves de Lima
Iara Jennifer Moura Duarte
Antonia Mayza de Moraes França
Carla Bastos Vidal
Cícero Wellington Brito Bezerra
Diego de Quadros Melo
Giselle Santiago Cabral Raulino
Ronaldo Ferreira do Nascimento
Vicente de Oliveira Sousa Neto

Sendo o movimento uma propriedade inalienável da matéria e a energia a grandeza que caracteriza esse estado de movimento, é compreensível que às transformações, sejam elas físicas ou químicas, es-

Capítulo 5

PRINCIPAIS ERROS DE AJUSTE AOS MODELOS TEÓRICOS

Antonia Mayza de Moraes França
Breno Aragão dos Santos
Carla Bastos Vidal
Iara Jennifer Moura Duarte
Ronaldo Ferreira do Nascimento

O uso indevido da técnica de linearização de equações de isotermas é provavelmente o erro mais comum na análise de dados de estudos de adsorção. O método de linearização foi (e continua sendo) amplamente utilizado há algumas décadas, desde quando computadores

Capítulo 9

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES

Ari Clecius Alves de Lima
Breno Aragão dos Santos
Antonia Mayza de Moraes França
Carla Bastos Vidal
Diego de Quadros Melo
Giselle Santiago Cabral Raulino
Janaina Sobreira Rocha
José Marcos Sasaki
Ronaldo Ferreira do Nascimento

No desenvolvimento de materiais adsorventes, a caracterização pode ocorrer basicamente em dois momentos distintos: