

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

RODRIGO SILVA TEIXEIRA

SÍNTESE DE ZEÓLITAS FAUJASITAS NANOESTRUTURADAS NA REMOÇÃO DE
NÍQUEL E COBALTO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS

VOLTA REDONDA
2020

RODRIGO SILVA TEIXEIRA

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS FAUJASITAS NANOSTRUTURADAS NA REMOÇÃO DE
NÍQUEL E COBALTO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

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

Orientador: Mendelssolm Kister de Pietre

Co-orientadora: Fabiana Soares dos Santos

Volta Redonda, RJ

2020

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

T266s Teixeira, Rodrigo Silva
 Síntese de zeólitas faujasitas nanoestruturadas na
 remoção de níquel e cobalto a partir de soluções aquosas /
 Rodrigo Silva Teixeira ; Mendelssolm Kister de Pietre,
 orientador ; Fabiana Soares dos Santos, coorientadora. Volta
 Redonda, 2020.
 78 f. : il.

 Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
 Volta Redonda, 2020.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PGTA.2020.m.13019213789>

 1. Faujasita. 2. Troca iônica. 3. Metais pesados. 4.
 Produção intelectual. I. Pietre, Mendelssolm Kister de,
 orientador. II. Santos, Fabiana Soares dos, coorientadora.
 III. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia
 Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

CDD -

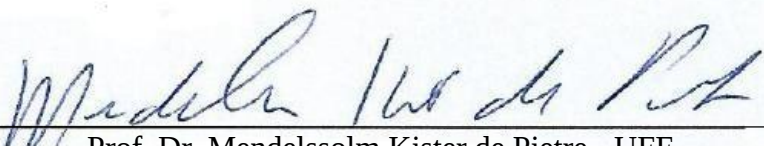
RODRIGO SILVA TEIXEIRA

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS FAUJASITAS NANOESTRUTURADAS NA REMOÇÃO DE
NÍQUEL E COBALTO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

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

Aprovada em 29 de Setembro de 2020.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Mendelssolm Kister de Pietre - UFF



Prof. Dr. Bruno Lobato Augusto - UFRRJ



Prof. Dr. Thiago de Melo Lima - UFF

Volta Redonda, RJ

2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família por todo apoio e suporte dado a mim durante o curso do meu mestrado;

À todos meus amigos, antigos e novos, que conheci nas aulas e durante o tempo de pesquisa em laboratório. Agradeço a Djanyna por todo o auxílio com a síntese das zeólitas. Um agradecimento especial ao Juliano, meu noivo que sempre me deu força e incentivo nos momentos mais desafiadores;

Ao meu orientador Mendelssolm, que foi extremamente paciente e compreensivo em meus momentos de dificuldade, sendo altamente solícito para me orientar e me ensinar em todos os momentos que precisei;

À minha coorientadora Fabiana, que sempre esteve de prontidão para me auxiliar durante todos os experimentos e análises envolvidas na pesquisa;

Aos funcionários dos laboratórios da UFF, que me auxiliaram quando precisei de material e ajuda nas análises;

Ao professor Thiago Lima pelas análises de MEV e ao laboratório de materiais carbonosos da UFES;

RESUMO

Setores industriais importantes utiliza-se de metais pesados durante diversos processos em suas linhas de produção, fato que contribui com a preocupação em torno de possíveis acidentes e contaminações. Neste contexto, a utilização de zeólitas como material adsorvente para remoção de metais pesados, graças as suas características adsorptivas, se torna extremamente promissora. Dos diversos tipos existentes de zeólitas, pode-se destacar as da família faujasita, que possuem elevada capacidade de inserção de Al, grande área superficial e elevado volume de poros, aumentando sua capacidade de remoção. No presente trabalho, sintetizou-se estruturas faujasitas variando-se a alcalinidade do meio/fonte de silício e obtiveram-se nanoestruturas com propriedades químicas e texturais distintas. As análises estruturais das amostras da estrutura faujasita sintetizadas indicam que variando-se a alcalinidade do meio reacional, sólidos com propriedades distintas foram obtidos. Esses sólidos foram testados na remoção de íons Ni^{2+} e Co^{2+} em solução aquosa e alguns parâmetros operacionais tais como pH, tempo de contato, massa do adsorvente e concentração do adsorvato foram avaliados para garantir uma maior eficiência no processo. Isotermas de adsorção e estudos cinéticos mostraram que a remoção ocorre via quimissorção, provavelmente troca iônica, na monocamada do adsorvente. Com elevadas eficiências de remoção para os íons Ni^{2+} e Co^{2+} , o processo adsorptivo utilizando-se zeólitas da família faujasita se justifica para retirada desses metais em meio aquoso, e mostra o quão eficiente são as zeólitas na remoção de metais pesados.

Palavras-chave: Faujasita. Troca Iônica. Metais pesados.

ABSTRACT

Important industrial sectors use heavy metals for various processes in their production lines, fact that contributes to the concern around possible accidents and contamination. In this context, the use of zeolites as an adsorbent for removing heavy metals, due to its adsorptive characteristics, becomes extremely promising. Among the several existing types of zeolites, the Faujasite family stands out, as they have high Al insertion capacity, large surface area and high volume of pores, increasing their removal capacity. In the present work, Faujasite structures were synthesized by varying the alkalinity/silica source producing nanostructures with distinct chemical and textural properties. The structural analyzes of the synthesized samples of the Faujasite structure indicate that by varying the alkalinity of the reaction, solids with different properties were obtained. These solids were tested for the removal of Ni^{2+} and Co^{2+} ions in aqueous solution and some operational parameters such as pH, contact time, adsorbent mass t and adsorbate concentration were evaluated to ensure maximum adsorptive efficiency. Adsorption isotherms and kinetic studies have shown that removal take place via chemisorption, probably ion exchange, on monolayer surface of the adsorbent. Due to high removal efficiencies for Ni^{2+} and Co^{2+} ions, the adsorptive process using zeolites from the Faujasite family is justified for removing these metals in aqueous medium, and shows how efficient these zeolites are for removing heavy metals.

Key words: Faujasite. Ion exchange. Heavy metals.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Estruturas de algumas zeólitas e seus sistemas de microporos e dimensões, p. 19
- Figura 2 - Estrutura puramente silícica (A) e estrutura com substituição isomórfica (B), p. 20
- Figura 3 - Estruturas da zeólita faujasita, p. 22
- Figura 4 - Fluxograma da síntese da FauA, p. 29
- Figura 5 - Difratoograma de Raios-X das zeólitas Faujasitas sintetizadas. Representa a presença de uma fase contaminante, provavelmente, a fase GIS, p. 36
- Figura 6 - Difratoograma padrão da zeólita Faujasita, p. 37
- Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras: (A) Fau A e (B) FauB, p. 37
- Figura 8 - Fisissorção de N₂ da zeólita Faujasita FauA, p. 39
- Figura 9 - Espectros de ²⁷Al MAS RMN das amostras FauA e FauB, p. 41
- Figura 10 - Espectro de ²⁹Si- RMN das amostras FauA e FauB, p. 42
- Figura 11 - Diagrama de especiação de níquel em solução aquosa em T=25°C, p. 43
- Figura 12 - Efeito do pH da solução na adsorção de Ni²⁺ com a amostra FauA. Condições: Concentração inicial = 40,56 mg.L⁻¹; Tempo de contato = 60 minutos; Dosagem = 0,05 g, p. 44
- Figura 13 - Diagrama de especiação de cobalto em solução aquosa em T=25°C, p. 45
- Figura 14 - Efeito do pH da solução na adsorção de Co²⁺ com a amostra FauA. Condições: Concentração inicial = 41,80 mg.L⁻¹; Tempo de contato = 60 minutos; Dosagem = 0,05 g, p. 46
- Figura 15 - Efeito da dosagem de zeólita na adsorção de Ni²⁺ e Co²⁺. Condições: pH inicial = 5; Concentração inicial do Ni²⁺ = 44,74 mg.L⁻¹; Concentração inicial do Co²⁺ = 41,73 mg.L⁻¹; Tempo de contato = 60 minutos, p. 48
- Figura 16 - Efeito da concentração da solução inicial na adsorção de Ni²⁺ com as faujasitas FauA e FauB. Condições: pH inicial = 5; Dosagem = 0,075 g ; Tempo de contato = 60 minutos, p. 50
- Figura 17 - Efeito da concentração da solução inicial na adsorção de Co²⁺ com as faujasitas FauA e FauB. Condições: pH inicial = 5; Dosagem = 0,075 g ; Tempo de contato = 60 minutos, p. 51
- Figura 18 - Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Ni²⁺, p. 52
- Figura 19 - Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Co²⁺, p. 52
- Figura 20 - Efeito dos tempos de contato na adsorção de Ni²⁺ e cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens com as amostras FauA e FauB. Condições: pH inicial = 5;

Concentração inicial FauA = 28,50 mg.L⁻¹; Concentração inicial FauB = 31,95 mg.L⁻¹;
Dosagem = 0,075 g, p. 58

Figura 21 - Efeito dos tempos de contato na adsorção de Co²⁺ e cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens com as amostras FauA e FauB. Condições: pH inicial = 5; Concentração inicial FauA = 34,19 mg.L⁻¹; Concentração inicial FauB = 33,90 mg.L⁻¹; Dosagem = 0,075 g, p. 59

Figura 22 - Cinética de Difusão intrapartícula para adsorção de Ni²⁺ com zeólita FauA e FauB, p. 61

Figura 23 - Cinética de Difusão intrapartícula para adsorção de Co²⁺ com zeólita FauA e FauB, p. 62

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Propriedades texturais e razões molares Si/Al das zeólitas sintetizadas, p. 39
- Tabela 2 - Parâmetros das isotermas de adsorção dos metais pela zeólitas faujasitas, p. 53
- Tabela 3 - Comparação das capacidades de adsorção em diferentes sólidos, p. 55
- Tabela 4 - Parâmetros cinéticos da adsorção dos metais pelas zeólitas faujasitas, p. 60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO, p. 13
2. OBJETIVOS, p. 15
 - 2.1 OBJETIVO GERAL, p. 15
 - 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS, p. 15
3. REVISÃO DA LITERATURA, p. 16
 - 3.1 METAIS PESADOS, p. 16
 - 3.1.1 Níquel, p. 17
 - 3.1.2 Cobalto, p. 17
 - 3.2 ZEÓLITAS, p. 18
 - 3.2.1 Estrutura, p. 18
 - 3.2.2 Estrutura Faujasita (zeólitas X e Y), p. 20
 - 3.3 ADSORÇÃO: CONCEITOS E PARÂMETROS ENVOLVIDOS, p. 23
 - 3.3.1 Cinética, p. 24
 - 3.3.1.1 Pseudo-primeira ordem, p. 24
 - 3.3.1.2 Pseudo-segunda ordem, p. 25
 - 3.3.1.3 Difusão intrapartícula, p. 26
 - 3.3.2 Isotermas de adsorção, p. 26
 - 3.3.2.1 Isoterma de Langmuir, p. 27
 - 3.3.2.2 Isoterma de Freundlich, p. 28
4. METODOLOGIA, p. 29
 - 4.1 SÍNTESE DAS ZEÓLITAS, p. 29
 - 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, p. 30
 - 4.3 TESTES DE ADSORÇÃO, p. 32
 - 4.3.1 Teste de pH inicial da solução, p. 33
 - 4.3.2 Teste de Dosagem de Adsorvente, p. 33
 - 4.3.3 Teste de Concentração Inicial do adsorvato, p. 33
 - 4.3.4 Teste de Tempo, p. 34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO, p. 35

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA FAUJASITA, p. 35

5.2 TESTES DE ADSORÇÃO, p. 42

5.2.1 Teste de pH inicial da solução, p. 42

5.2.2 Teste de Dosagem de Adsorvente, p. 47

5.2.3 Teste de Concentração Inicial e isotermas de adsorção, p. 48

5.2.4 Teste do Tempo de Contato e cinéticas de adsorção, p. 56

6. PERSPECTIVA DE CONTINUIDADE, p. 65

7. CONCLUSÕES, p. 66

8. REFERÊNCIAS, p. 67

1 INTRODUÇÃO

Com o constante avanço da industrialização, puxado por uma dependência cada vez maior da sociedade de se ter produtos em uma velocidade muito acima do ritmo de produção que se conseguiria com trabalhos manuais, algumas problemáticas foram sendo contextualizadas de forma que o debate sobre suas consequências deveriam ser urgentemente discutidas (BARAKAT, 2011; GEVORGYAN, 2016). A disposição e o despejo dos rejeitos gerados desses processos causam danos severos ao meio ambiente afetando toda a sociedade. Dentre os muitos efluentes industriais gerados a partir de diversos processos e que são potenciais causadores de graves problemas ambientais, encontram-se os metais pesados.

A contaminação dos recursos hídricos por metais pesados é um grande problema mundial, tendo sua fonte de contaminantes provenientes de diferentes ramos industriais tais como: produção de fertilizantes, metalurgia, processos de mineração, fabricação de baterias e indústria de tingimento de têxteis. Esses processos são largamente utilizados na sociedade, o que torna preocupante a destinação de seus efluentes (SDIRI et al., 2012). Com densidade e toxicidade elevada, a contaminação toma proporções alarmantes visto que os metais pesados são biomagnificantes, acumulando-se na cadeia alimentar conforme aumenta-se o nível trófico (AGUIAR et al., 2002).

Com intuito de amenizar a ocorrência de problemas ambientais e regulamentar as práticas potencialmente poluidoras, a maioria dos países atualmente possuem regras e leis mais rígidas para o gerenciamento de resíduos a fim de evitar e também responsabilizar possíveis culpados em casos de acidentes ambientais (MARGULIS, 1996). No Brasil, tem-se a Resolução CONAMA Nº 430/2011 que estabelece condições e padrões para lançamentos de efluentes, definindo também diretrizes para gestão dos mesmos. Refletindo a grande demanda por procedimentos de eliminação ou redução da concentração de efluentes contaminados por metais pesados, diversas técnicas são estudadas com intuito de minimizar esse tipo de contaminação.

Dentre as várias técnicas existentes, destaca-se a utilização da adsorção para remoção de metais pesados em meios aquosos. A troca iônica é interessante por ser relativamente simples e segura na aplicação, de acordo com as condições operacionais empregadas. Neste contexto, a utilização das zeólitas, principalmente as estruturas faujasitas (X e Y) se tornam promissoras como material adsorvente na remoção de metais pesados, uma vez que essas estruturas apresentam elevado tamanho de poros e alta capacidade de inserção de Al,

características estruturais e químicas que favorecerem elevadas capacidades de captação dessas espécies. Além disso, a síntese da zeólita faujasita se torna interessante, pois ela é conduzida na ausência de agentes direcionadores estruturais (ADE), que na sua essência, são moléculas orgânicas nocivas ao meio ambiente. A síntese de zeólita sem a presença de ADE tem se tornado cada vez mais um atrativo, uma vez que seu custo de produção se reduz significativamente, além de promover processos eco amigáveis, dentro das premissas da química verde. Certamente, essas características podem impactar fortemente o setor industrial que busca, a cada dia, reduzir custos e propor processos ambientalmente correto (AL DWAIRI, IBRAHIM e KHOURY, 2014; AGUIAR et al., 2002; ERDEM et al., 2004).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar zeólitas faujasitas a partir da variação das condições experimentais e avaliar a eficiência dessas estruturas na remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas com base nos parâmetros que interferem diretamente no processo de adsorção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar as zeólitas Faujasitas variando-se a alcalinidade (razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$) e da mudança da fonte de silício do meio reacional;
- Realizar a caracterização estrutural e morfológica das zeólitas;
- Realizar os testes de adsorção dos seguintes metais pesados: Ni^{2+} e Co^{2+} ;
- Verificar como os parâmetros que afetam o processo de adsorção; pH, tempo de contato entre as espécies, concentração de soluto, teor de adsorvente e temperatura;
- Levantar isotermas de adsorção e realizar estudos cinéticos para avaliar o comportamento do sistema e compreender o mecanismo envolvido na adsorção;

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 METAIS PESADOS

Atualmente existem mais de 70 milhões de comerciáveis químicos catalogados pelo mundo e grandes quantidades desses químicos acabam parando em corpos hídricos e outros sistemas ambientais não somente em suas formas simples como na forma de mistura de diversas substâncias (ALTENBURGER et al., 2000; DOMÍNGUEZ-CORTINAS et al., 2013). Dentre os diversos grupos de substâncias químicas liberadas na natureza, os metais pesados são preocupantes, pois são onipresentes e não biodegradáveis. As consequências da exposição a esses tipo de substância são largamente conhecidas com uso e concentração no meio ambiente apresentando dados em constante aumento (ALLOWAY, 2013).

A definição de metais pesados pode variar um pouco dependendo da literatura consultada. De um modo geral, pode-se definir metal pesado por sua massa específica, massa atômica e número atômico. Metais pesados possuem uma massa específica igual ou maior que 3,5 e 7,0 g/cm³; possuem uma elevada massa atômica, usando o sódio como referência (massa atômica igual a 23); e possuem elevado número atômico, usando o cálcio como referência (número atômico igual a 20)(LIMA e MERÇON, 2011; SRIVASTA e MAJUMDER, 2008).

Sendo assim, os metais pesados estão localizados próximos ao meio e topo da tabela periódica, apresentando densidade e toxicidade elevada dependendo do meio em que estão, gerando grande preocupação ao interagirem com organismos vivos. Suas formas catiônicas resultam em diversos danos ao reagirem com grupos sulfidrilas (-SH) presentes nas estruturas proteicas de enzimas modificando assim suas propriedades (BAIRD e CANN, 2011; DUFFUS, 2001).

A contaminação de um sistema aquático pode vir de diversas fontes, naturais ou antropogênicas. Comumente, um sistema intocado pelo homem apresenta concentrações extremamente baixas da maioria dos metais, provenientes de minerais e ações de intemperismo (AKOTO et al., 2008; KARBASSI et al., 2007). A presença de metais pesados em sistemas naturais em sua enorme maioria é proveniente então de ações do homem, como mineração, disposição inadequada de efluentes não tratados e pela presença em fertilizantes e pesticidas na agricultura (NOURI et al., 2008).

A presença de metais pesados é altamente toxico aos organismos de diversos tipos pela alta concentração da espécie ou pela magnificação trófica da contaminação do meio por

quantidades menores. O risco ambiental de contaminação por metal pesado é enorme, com o acúmulo do metal ao longo da cadeia alimentar, mesmo pequenas concentrações se tornam extremamente significativas aumentando a problemática desse tipo de contaminação e a importância de desenvolvimento de técnicas, não somente na prevenção para que eventos como esse não ocorram, mas também de remediação para eventuais acidentes ambientais (KEHRIG et al., 2011).

Dentre os diversos metais pesados que são utilizados nas mais diversas áreas industriais, o foco do trabalho ocorrerá em cima do Níquel e Cobalto.

3.1.1 Níquel

O níquel é um metal branco-prateado, dúctil, maleável, peso específico $8,5 \text{ g/cm}^3$, dureza escala de Mohs 3,5; tem seu ponto de fusão em aproximadamente 1.453°C , calor de fusão 68 cal/g , peso atômico 58,68, possuindo grande resistência mecânica à corrosão e à oxidação; o sistema de cristalização é isométrico; número atômico 28. Os minerais de níquel são: os sulfetos milerita e pentlandita (FeNi_9S_8), que se apresentam associados a outros sulfetos metálicos em rochas básicas, frequentemente acompanhados de cobre e cobalto. O sulfeto é o principal mineral utilizado, contribuindo com mais de 90% do níquel extraído. O outro mineral é a garnierita ou silicato hidratado de níquel e magnésio, que se encontra associado às rochas básicas (peridotitos), concentrando-se por processos de intemperismo nas partes alteradas, onde forma veias e bolsas de cor verde maçã (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2001).

O níquel é empregado em diversas atividades industriais, dentre elas pode-se citar a mineração, galvanoplastia e produção de tintas e baterias, ramos industriais presentes fortemente no cotidiano humano. A nível de traço, o níquel é um micronutriente, mas em grandes concentrações ele é um poluente tóxico aos seres vivos. A exposição humana a esse metal está associada a dermatites, náusea, tosse, bronquite crônica, função pulmonar reduzida e o câncer de pulmão (FU e WANG, 2011; MALAMIS e KATSOU, 2013).

3.1.2 Cobalto

O cobalto é um metal de cor cinza brilhante, dúctil, um tanto maleável, estável ao ar e a água em temperatura ambiente. Apresenta propriedades semelhantes às do níquel, com o

qual se associa geralmente. Ele é um metal de transição e pertence ao grupo 9 da tabela periódica. Possui número atômico 27, peso atômico 58,933, densidade de $8,9 \text{ g/cm}^3$, Ponto de fusão de 1490°C e de ebulição de 2927°C (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2001).

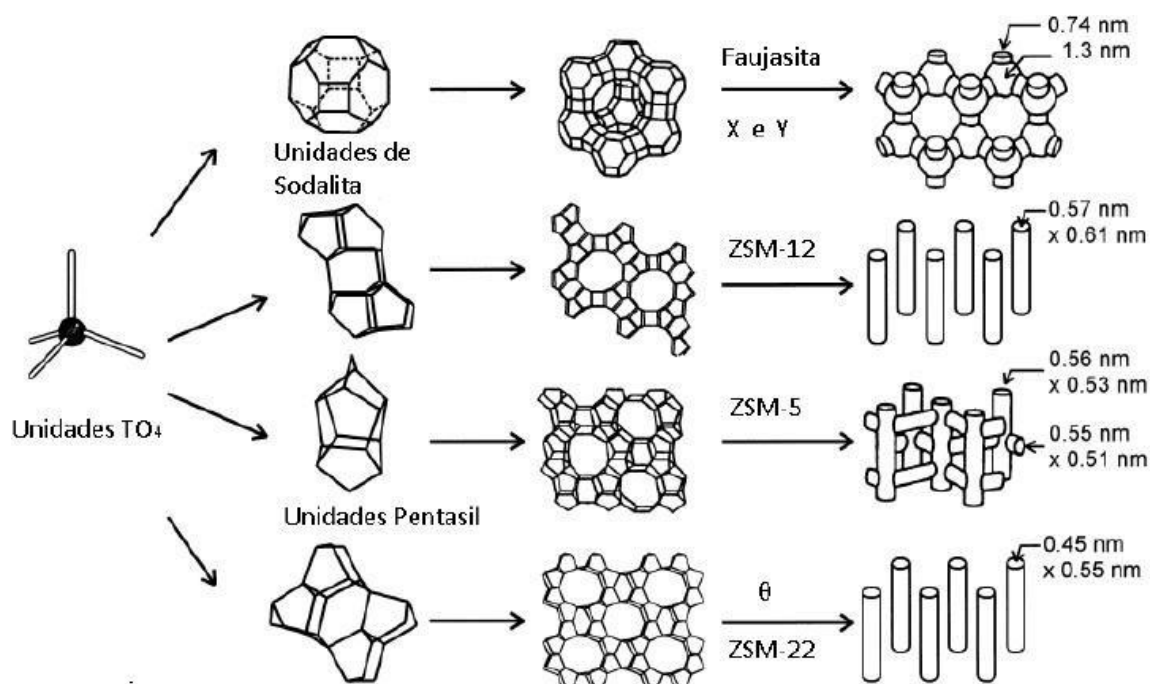
O cobalto tem sua utilização principal na indústria metalúrgica para produção de aços com características especiais de dureza e resistência, além de ser utilizado também em forma de óxidos como catalisador em indústrias químicas e de óleos. Apesar de ser um metal essencial para a vida, a literatura aponta efeitos carcinogênicos, disfunções no metabolismo da tireoide, dermatite e irritação ao trato respiratório quando há exposição direta à seres vivos, além de diversos problemas ambientais quando liberado de forma incorreta ao meio ambiente (ABRAHAM e HUNT, 1995; ALVES e ROSA, 2003; TVERMOES et al, 2014).

3.2 ZEÓLITAS

3.2.1 Estrutura

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, geralmente contendo metais alcalinos ou alcalinos terrosos como contra íons. São formados por uma rede tridimensional de tetraedros interligados, contendo canais e cavidades de dimensões moleculares. Seus tetraedros são constituídos por unidades do tipo TO_4 , como $[\text{SiO}_4]$ ou $[\text{AlO}_4]^-$, através de compartilhamento de átomos de oxigênio que ligam-se entre si formando unidades secundárias de construção. Possuem uma grande diversidade e complexidade devido a diferentes maneiras pelas quais essas unidades de construção podem se ligar ao formar as estruturas tridimensionais (GRECCO et al., 2013, TAO et al., 2006). A Figura 1 demonstra algumas estruturas zeolíticas e seus sistemas de poros, que são formados através de condições diferentes de síntese, governando o encadeamento dos tetraedros de aluminossilicatos à formação de estruturas específicas (WEITKAMP, 2000).

Figura 1 – Estruturas de algumas zeólitas e seus sistemas de microporos e dimensões.

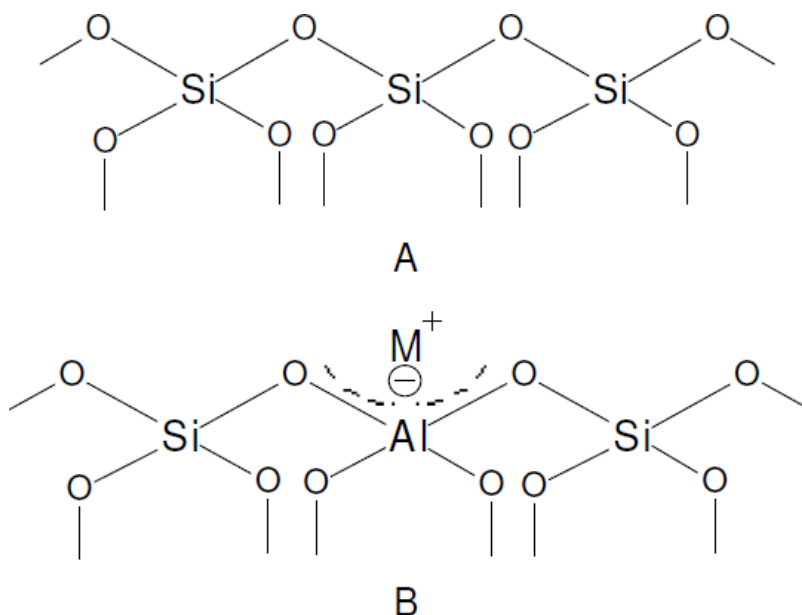


Fonte: Retirado e adaptado de WEITKAMP, 2000.

A primeira zeólita, hoje chamada de estilbita, foi descoberta em 1756, em uma mina de cobre na Suécia, pelo químico e mineralogista A. Crönstedt. A origem da palavra zeólita é uma junção das palavras gregas *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), por possuírem a capacidade de liberar vapor de água quando aquecidas. Atualmente, foram descobertas por volta de 60 zeólitas naturais, algumas em abundância na natureza. No entanto, as mais empregadas comercialmente são as sintéticas, devido a sua composição mais uniforme, pureza e possibilidade de se modelar suas propriedades, otimizando assim sua aplicação para fins específicos na indústria (PÉREZ-PARIENTE, 2002).

As cargas negativas que são geradas durante a substituição de átomos de silício por átomos de alumínio em sua estrutura, são compensadas por íons positivos que denominam-se de cátions de compensação, que se distribuem em sua estrutura de forma a minimizar a energia livre do sistema formado, sendo sua distribuição dependente da temperatura utilizada durante o tratamento térmico, das espécies catiônicas envolvidas e do grau de hidratação da zeólita (YANG, 2003). A substituição isomórfica e interação com cátion de compensação são demonstradas na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura puramente silícica (A) e estrutura com substituição isomórfica (B).



Fonte: SUPERTI, 2009.

Esses íons positivos podem ser trocados por outros íons presentes em solução, acontecendo assim uma troca catiônica. Tal característica justifica a aplicação das zeólitas em processos industriais, como removedores de dureza de águas e detergentes, além de serem muito usados para remoção de metais em resíduos industriais (ATHANASIADIS e HELMREICH, 2005; MELO, 2009).

A proporção de átomos de silício e alumínio em sua estrutura também dependem de seu processo de formação e dos materiais de partida utilizados no processo, podendo essa razão Si/Al variar em uma ampla faixa, desde valores unitários até um valor infinito, correspondendo a materiais que possuem apenas átomos de silício, tais como polimorfos da sílica como SiO_2 . Ressaltando que a maioria das zeólitas só pode ser obtida em uma faixa de razão Si/Al limitada, que depende da sua estrutura. Essa razão, de acordo com a regra de Lowenstein, não pode ser inferior a 1, já que sua estrutura de tetraedros AlO_4^- adjacentes não é favorável, devido a repulsão entre as cargas negativas presentes (BELL, JACKSON e CATLOW, 1992).

3.2.2 Estrutura Faujasita (zeólitas X e Y)

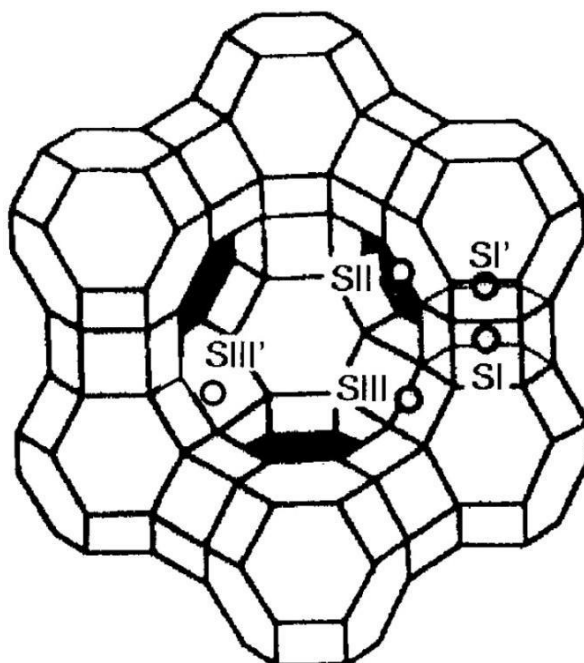
As zeólitas da família faujasita tem sido extensivamente estudadas graças a sua grande

aplicação industrial no craqueamento de diversos hidrocarbonetos. São utilizadas em mais de 95% dos casos no mercado de catálise e as refinarias de petróleo consomem grandes quantidades deste tipo de material na fabricação da gasolina a partir do óleo cru nos processos de craqueamento catalítico em leito fluidizado (CEJKA et al., 2007; HILDEBRANDO et al., 2012). São conhecidas por possuírem uma alta estabilidade térmica, poros com grandes diâmetros e com uma estrutura rígida além de apresentarem uma acidez elevada (BRECK, 1974).

A família faujasita geralmente é dividida em duas classes, considerando a razão entre Si/Al presentes em sua estrutura. Sendo considerado zeólita X quando possui a razão molar Si/Al entre 1-1,5 e a zeólita Y quando a razão molar excede 1,5 (FRISING e LEFLAIVE, 2008). Suas características estruturais são a razão da sua grande aplicação em diversas áreas. Ela está inserida no grupo de zeólitas que possuem as maiores capacidades adsorptivas, isso se dá pela sua elevada área superficial e o volume de seus poros, juntamente com o elevado teor de alumínio presente em sua estrutura cristalina (RANDRIANANDRAINANA, 2017).

A estrutura cristalina das faujasitas é formada pela união de dois tipos de poliedros: um prisma hexagonal e um octaedro trucado (cavidade sodalita). As faces hexagonais do octaedro são ligados entre si através de primas hexagonais, formando uma super-cavidade (cavidade α), com diâmetro de aproximadamente 1,24 nm, e o poro de entrada com 0,74 nm (MOTTA, 2016). A combinação das cavidades origina a estrutura tridimensional apresentada na Figura 3.

Figura 3 – Estruturas da zeólita faujasita.



Fonte: retirado de JARAMILLO e AUERBACH, 1999.

Geralmente os cátions que não fazem parte da composição reticular da zeólita alojam-se nos sítios SI, SII e SIII, sendo que os primas hexagonais SI são menos acessíveis quando comparados aos outros e os mais acessíveis sendo o SII, isso porque os prismas hexagonais apresentam uma abertura de apenas 0,22 nm, logo, são menos favoráveis à troca iônica por motivos estéricos. No processo de adsorção de outras espécies, a ocupação ocorre na supercavidade devido à ocupação dos outros sítios (JARDILLIER et al., 2006; FRISING e LEFLAIVE, 2008).

Estudos realizados com zeólitas da família faujasita demonstram resultados muito satisfatórios em sua utilização na remoção de metais pesados em soluções aquosas. Ajustando parâmetros como temperatura, pH, concentração do adsorvato, dosagem do adsorvente e o tempo de contato para adsorção de metais como cromo, cobalto, cobre e arsênio, foram obtidos resultados promissores na utilização da faujasita como adsorvente, possibilitando avanços em direcionar pesquisas para seu uso como um remediador ambiental em situações de contaminação por metais pesados em ambientes aquáticos (LTAJEF et al., 2015; YUSOF e MALEK; 2009).

3.3 ADSORÇÃO: CONCEITOS E PARÂMETROS ENVOLVIDOS

A boa capacidade de adsorção e troca iônica que as zeólitas possuem são as grandes responsáveis pelos bons resultados obtidos em estudos com remoção de metal pesado em soluções. Os processos de adsorção são processos de transferência de massa, onde um material presente em um fluido, chamado de adsorvato ou adsorbado, se deposita em uma superfície, chamada de adsorvente ou adsorbente. Existe também o processo inverso, que o adsorvato é removido do adsorvente, chamado de dessorção (MASEL, 1996; RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ser classificada levando-se em consideração a natureza das forças envolvidas. Para interações mais fracas, como das forças de Van de Waals, presentes entre o adsorvato e o adsorvente, nomeia-se de fisissorção ou adsorção física. Quando as interações envolvidas são químicas, havendo troca ou compartilhamento de elétrons, reagindo quimicamente, nomeia-se de quimissorção ou adsorção química (GREGG e SING, 1982; NASCIMENTO et al., 2014).

Diversos fatores são importantes durante o processo de adsorção, as condições operacionais e as características próprias tanto do adsorvente quanto do adsorvato são importantes para se obter bons resultados. Em relação ao adsorvente, o tamanho dos poros, densidade, área superficial e o teor de Al na estrutura da zeólita são aspectos que influenciam como a adsorção ocorrerá. Com o adsorvato, a solubilidade, tamanho da molécula e do seu íon hidratado, eletronegatividade, maciez e dureza são fatores levados em consideração. A temperatura utilizada, o controle do pH e o tempo de contato entre as espécies, são condições operacionais altamente relevantes também para o processo (COONEY, 1999).

De um modo geral, para uma interação eletrostática favorável entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, eles precisam ter cargas opostas, já que cargas iguais se repelem. Sendo assim, o pH do meio em que se ocorre a adsorção deve ser controlado de forma que se minimize a competição entre íons do adsorvato e os íons livres em solução. A interação dos sítios ativos com o meio podem resultar numa dissociação ou associação de H^+ , dependendo do pH em solução. Exemplificando, em meio ácido a superfície da zeólita tende a tornar-se positivamente carregada pela associação de prótons do meio e, com o aumento do pH ocorre a desprotonação e sua superfície se torna negativamente carregada com a perda de prótons para solução (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005; CEROVIC et al., 2007).

A dosagem de adsorvente e concentração de adsorvato também são parâmetros que

afetam o processo de adsorção. Aumentando-se a massa da zeólita, resulta em mais sítios ativos para troca iônica pois geralmente está associado a um aumento da área superficial. Em relação ao metal, aumentando-se a sua concentração inicial fornece força de direcionamento suficiente para superar a resistência à transferência de massa da solução para o sólido, o que facilita o acesso e difusão dos íons metálicos aos sítios ativos internos. Entretanto, vale ressaltar que altas concentrações de adsorvato levam a uma rápida saturação dos sítios ativos do adsorvente, diminuindo a eficiência do processo (CHENG, 2017; BUNTIC, 2014).

3.3.1 Cinética

Em processos de adsorção, os modelos cinéticos proporcionam um maior entendimento dos mecanismos envolvidos em todo processo, podendo ser empregados para determinar os mecanismos de adsorção e possíveis etapas envolvidas, como transferência de massa e reações químicas que possam ter ocorrido (ADEBISI et al., 2017; GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

3.3.1.1 Pseudo-primeria ordem

Largergren propôs em 1898 uma equação que pudesse descrever sistemas de adsorção sólido-líquido que é conhecida também por equação de pseudo-primeira ordem (TSENG, WU e JUANG, 2010), descrita pela Equação (1).

Equação (1)

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

O modelo de pseudo-primeira ordem considera que a variação de adsorção do adsorvato conforme a variação do tempo é diretamente proporcional à diferença da concentração de saturação e da taxa de adsorção com relação ao tempo. Este modelo pode ser representado genericamente pela reação irreversível a baixo (JAVADIAN et al., 2015; LARGITE E PASQUIER, 2016):

Onde S são os sítios de adsorção e M o adsorvato.

O modelo de pseudo-primeira ordem leva em consideração que: a concentração do adsorvato é constante; a sorção acontece em sítios específicos e não existe interação entre as espécies adsorvidas; a energia de adsorção independe da cobertura da superfície do adsorvente; e que a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada superficial do adsorvente pela espécie adsorvida (LAEGITTE e PASQUIER, 2016).

3.3.1.2 Pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem foi proposto em meados da década de 80, mas teve sua aplicação mais popularizada em meados de 1999. A equação do modelo é expressa por (SIMONIN, 2016):

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

O modelo de pseudo-segunda ordem considera que a ocupação dos sítios de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado do número de sítios ativos disponíveis no adsorvente. Podendo assim ser representado através da reação genérica a seguir (NETZAHUATL-MUÑOZ et al., 2012):

Onde s são os sítios de adsorção e M o adsorvato.

O modelo de pseudo-segunda ordem leva em consideração as forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato como a etapa limitante da taxa. Analisando as capacidades adsorptivas experimental e teórica, a proximidade desses valores é um indicio que o processo é controlado por reações químicas,

ou seja, a adsorção ocorre via troca iônica (CHEN et al., 2010; DIZGE et al., 2009).

3.3.1.3 Difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris ocorre através das etapas de : i) migração de moléculas do adsorvato presente em solução para a superfície do material adsorvente e; ii) difusão das moléculas na camada limite para superfície do adsorvente; iii) migração das moléculas pelos poros do adsorvente e; iv) reação química via troca iônica, complexação e/ou quelação entre adsorvato e adsorvente nos seus sítios ativos (MADALA et al., 2017; KISMIR e AROGUZ, 2011).

A equação do modelo de difusão intrapartícula é demonstrado a seguir:

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

Plontando-se um gráfico de q_t versus $t^{0,5}$, é possível obter a taxa de difusão intrapartícula e a constante através do coeficiente angular e linear, respectivamente. Considerando que a difusão intrapartícula é a única etapa limitante do processo adsorptivo quando C é igual a zero, ou seja, com a reta passando pela origem. Quanto maior o C obtido pela equação obtida, mais significativa é o efeito da camada limite, sendo que o desvio da origem é atribuído a diferenças entre as taxas inicial e final de adsorção. A presença de múltiplas inclinações lineares indica que a transferência externa de massa é sucedida pela difusão intrapartícula (KISMIR e AROGUZ, 2011).

3.3.2 Isotermas de adsorção

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

Os parâmetros das isotermas e suas relações termodinâmicas são frequentemente utilizadas para interpretar os mecanismos presentes na adsorção e as propriedades do

adsorvente utilizado. Com várias isotermas desenvolvidas a fim de representar dados referentes aos equilíbrios de adsorção, as de Langmuir e de Freundlich são as mais utilizadas principalmente devido à sua simplicidade (PUTRO et al., 2017; SHEN et al., 2018).

3.3.2.1 Isoterma de Langmuir

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

Equação (4)

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

Com a constante de Langmuir, é possível calcular o fator adimensional, R_L , de separação, fornecido pela equação a seguir:

——— Equação (5)

Onde K_L é constante de Langmuir (L/mg) e C_0 é a concentração inicial da solução (mg/L).

O fator adimensional indica quatro possibilidades para adsorção: irreversível ($R_L=0$); favorável ($0<R_L<1$); linear ($R_L=1$) e não favorável ($R_L>1$). A irreversibilidade do processo adsorativo pode ser explicada pela forte interação entre o adsorvato e o adsorvente, tendo uma elevada energia de ligação entre as moléculas e os sítios ativos, caracterizando uma quimissorção (ZHENG et al., 2009).

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

1. A adsorção ocorre com a formação de monocamadas;
2. A adsorção ocorre em sítios homogêneos específicos no adsorvente;

3. Quando ocupado por uma molécula, um sítio ativo não adsorve mais moléculas durante o processo adsorativo;
4. A energia de adsorção é constante, não dependendo do grau de ocupação dos sítios ativos;
5. Acredita-se que a intensidade das forças intermoleculares diminua com a distância entre as espécies;
6. A capacidade adsorativa de um material adsorvente é limitada;
7. Todos os sítios ativos do material adsorvente são equivalentes energeticamente;
8. A estrutura do adsorvente é homogênea;
9. As moléculas adsorvidas em sítios vizinhos não interagem entre si;

3.3.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich considera que a adsorção acontece em um sistema de multicamadas e que há interação entre as moléculas adsorvidas no material adsorvente, além de basear-se na distribuição do adsorvato entre fases sólida e líquida, para superfícies heterogêneas. Considera também que há uma diminuição logarítmica da energia de adsorção conforme ocorre a ocupação dos sítios ativos presentes no adsorvente (GIMBERT et al., 2008; LIMOUSIN et al., 2007). Essa isoterma é representada pela equação a seguir:

– Equação (6)

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

O valor de $1/n$ fornece informações importantes sobre a natureza do processo adsorativo. Se $1/n$ for menor que 1, significa que a adsorção é um processo químico; se for igual a 1, indica que o processo é linear (apresentando a mesma energia de adsorção em todos os sítios); e se apresentar valor maior que 1, é que a adsorção é um processo químico favorável. Também é possível avaliar que quanto mais próximo de 0 o valor de $1/n$, mais heterogênea é a superfície do material adsorvente (GIMBERT et al., 2008; TSENG e WU, 2008).

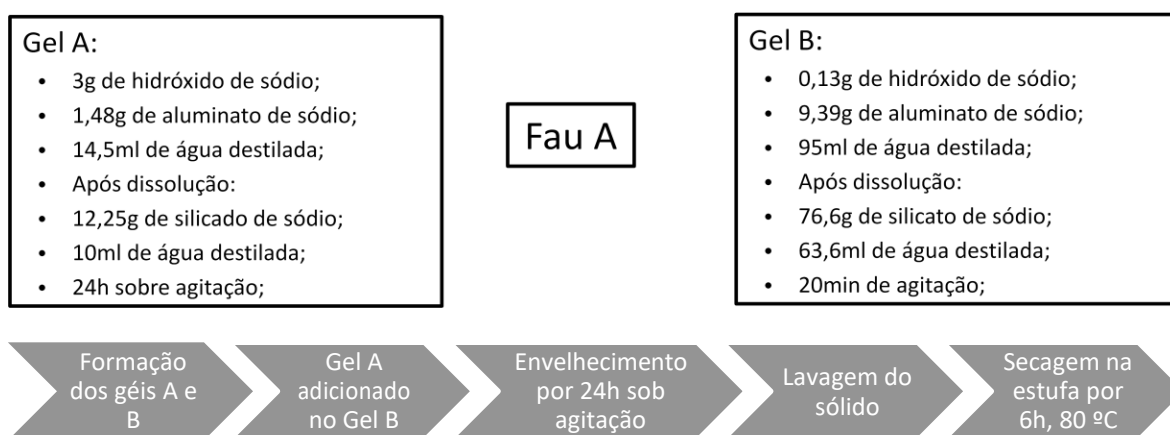
4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DAS ZEÓLITAS

A síntese escolhida para realização da pesquisa foi adaptada a partir dos estudos realizados por Scheibler et al. (2014) e foram realizadas no Laboratório de Materiais e Eletroquímica do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense em Volta Redonda.

Os reagentes utilizados foram: água destilada, hidróxido de sódio (NaOH), aluminato de sódio (NaAlO_2) e metassilicato de sódio (Na_2SiO_3 , 30% de SiO_2) ou silicato de sódio puro (63% de SiO_2). As amostras designadas por FauA e FauC foram obtidas com o metassilicato de sódio, enquanto que as amostras FauB e FauD foram produzidas com o silicato de sódio puro, apenas variando-se o teor NaOH e SiO_2 , respectivamente. Abaixo, será descrito apenas a síntese da FauA, procedimento comum a todas as amostras, obtidas a partir de dois géis de síntese (A e B) (que pode ser estendida para a amostra FauC, apenas mudando-se as quantidades de alguns reagentes). O fluxograma demonstrado na Figura 4 representa de forma simplificada o processo de síntese para zeólita FauA.

Figura 4 - Fluxograma da síntese da FauA.



Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, para as amostras FauB e FauD, utilizou-se silicato de sódio puro na sua composição ao invés do metassilicato de sódio.

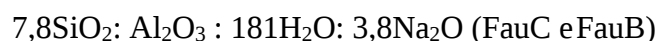
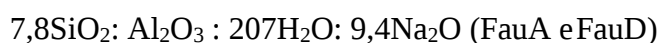
O gel A foi preparado dissolvendo-se 3g de NaOH, 1,48 g de aluminato de sódio, 12,25 g de metassilicato de sódio e 14,0 mL de água destilada.. Em seguida, a mistura foi

submetida a um período de envelhecimento de 24h sob agitação.

O gel B foi obtido pela dissolução 0,13 g de NaOH , 9,39 g de aluminato de sódio, 76,6 g de silicato de sódio e 140 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se 11,96 g do gel A ao gel B. A mistura resultante foi envelhecida durante 24h à temperatura ambiente, sempre mantendo a agitação do sistema.

Após o envelhecimento das misturas, os materiais foram transferidos para vasos de teflon e submetidos ao tratamento hidrotérmico, em autoclaves de aço inoxidável durante 5h a 100°C. Posteriormente, o sólido obtido foi lavado com água destilada, até atingir pH 7, seguido por filtração a vácuo e secagem em dessecador.

Os géis resultantes apresentam a seguinte composição molar:



4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Foram aplicadas diferentes técnicas de caracterização físico-química das amostras para uma compreensão melhor de sua estrutura e composição.

A aplicação da técnica de Difração de Raios-X forneceu informações sobre a formação da fase faujasita. A amostra foi analisada a temperatura ambiente pelo equipamento SHIMADZU, modelo XDR-6000, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com ângulo de difração (2θ) variado de 10 a 40° em intervalos de 0,02°, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A partir da difração de raios-X, foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos (t), através da equação de Scherrer (Equação 7). Onde β é o alargamento a meia altura da linha de difração do pico relativo à intensidade máxima.

—— Equação (7)

O experimento foi realizado no laboratório de materiais carbonosos na Universidade Federal do Espírito Santo.

Análise semiquantitativa foi realizada por fluorescência de raios-X, usando o equipamento Bruker S8/Tiger. O experimento foi realizado no laboratório de materiais carbonosos na Universidade Federal do Espírito Santo.

A morfologia do sólido foi observada empregando-se Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As imagens foram obtidas pelo microscópio eletrônico Jeol JSM 7100F com tensão de aceleração 15kV sob alto vácuo.

A área superficial da zeólita, bem como sua porosidade foram determinadas através de medidas de Fisissorção de Nitrogênio realizadas a 77 K empregando o analisador de área superficial BET da Micrometrics modelo ASAP 2020. Antes das medidas as amostras foram mantidas sob vácuo por 4 horas. O material foi analisado na Universidade Federal Rural Fluminense.

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

Os experimentos de RMN de ^{29}Si foram realizados em temperatura ambiente em um espectrômetro de RMN de Varian/Agilent 400 MHz, operando com um campo magnético de 9.4 T, que corresponde a uma frequência de 79,41 MHz para o núcleo ^{29}Si . As amostras em pó foram empacotadas em rotores de zircônia com 4 mm diâmetro. Os experimentos foram conduzidos com frequência de rotação em torno do ângulo mágico (MAS) de 10 kHz, com aplicação de um pulso $\pi/2$ com duração de 4 μs , tempo de repetição de 20 s, tempo de aquisição de 32 ms, número de transientes de 400 e janela espectral de 50 kHz. Em todos os experimentos foi empregado desacoplamento de alta potência dos núcleos ^1H com a sequência de desacoplamento do tipo Spinal. Os deslocamentos químicos foram externamente referenciados ao tetrametilsilano (TMS), utilizando o composto caulim como referência secundária (sinal em -91,5 ppm). Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier dos decaimentos livres de indução (FIDs), após apodização com função exponencial com um alargamento de linha de 50 Hz. As intensidades relativas dos sinais observados nos espectros de RMN de ^{29}Si foram determinadas após deconvolução espectral, com utilização de combinações de funções Gaussianas / Lorentzianas. O experimento de RMN dos núcleos de ^{27}Al e ^{29}Si foi realizado no laboratório de materiais carbonosos na Universidade Federal do

Espírito Santo.

4.3 TESTES DE ADSORÇÃO

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

Os testes de adsorção foram realizados com o preparo de soluções de sais de nitrato de cada metal (Níquel (Ni) e Cobalto (Co)), com concentração variando-se de acordo com o que será relatado mais adiante. O pH das soluções foram lidos e delas foram retiradas alíquotas de 500 µL em quintuplicatas ou duplicatas de cada solução (testes do tempo de contato).

Foram testadas individualmente 120 mL das soluções de metal em béqueres de 250 mL, sob agitação magnética constante à temperatura ambiente. Após determinado tempo contendo a mistura da solução metálica com uma dosagem específica de zeólita, a agitação foi cessada e retirou-se alíquotas de 500 µL da solução. Após os testes, separou-se o material zeolítico por meio de filtração, sendo levado para estufa a 100°C até secagem. O material seco foi reservado para testes de regeneração posteriores.

As alíquotas retiradas foram diluídas para a faixa linear de trabalho e analisadas por espectroscopia de absorção atômica para a determinação das concentrações dos íons metálicos. Através da diferença entre as concentrações inicial e final dos íons metálicos em solução, foi obtida a quantidade de metal que foi adsorvida pela zeólita. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Química da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda da Universidade Federal Fluminense. Utilizou-se um espectrômetro de absorção atômico SpectrAA 55B da Varian para as análises realizadas.

A eficiência do processo de adsorção foi calculada a partir da Equação (8):

$$\text{Equação (8)}$$

Onde C_o e C_f correspondem, respectivamente, às concentrações inicial e final (mg.L^{-1}) dos íons do metal em solução. As capacidades de adsorção no equilíbrio e no instante t podem ser calculadas, respectivamente, pelas Equações (9) e (10):

$$\text{Equação (9)}$$

Equação (10)

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

4.3.1 Teste de pH inicial da solução

A fim de se determinar o pH que proporciona a maior eficiência do processo, realizou-se testes com soluções metálicas individualmente, em temperatura ambiente, para pH iniciais de 3, 4, 5 e 6 a partir de soluções de concentração aproximada de 40 ppm dos íons metálicos.

Para o ajuste do pH inicial, utilizou-se de soluções de ácido nítrico (HNO_3) ou hidróxido de sódio (NaOH). Utilizando-se de uma dosagem de 50 mg de zeólita, a solução permaneceu em agitação pelo período de 60 min, com alíquotas retiradas em quintuplicata. As análises de concentração das soluções antes e após o processo adsorptivo foram realizadas por espectrometria de absorção atômica.

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

4.3.2 Teste de Dosagem de Adsorvente

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

Para soluções de aproximadamente 40 mg.L^{-1} dos íons metálicos, testou-se massas de 0,025, 0,05, 0,075 e 0,1 g de zeólita, com a retirada de alíquotas em quintuplicata da solução antes e após adsorção. Foram utilizadas 120 mL de cada solução metálica que ficou sob agitação constante em contato com o adsorvente pelo período de 60 minutos. O pH inicial utilizado para cada metal foi o de melhor resultado obtido para cada espécie metálica.

4.3.3 Teste de Concentração Inicial do adsorvato

Avaliou-se a influência da concentração inicial da solução dos metais no processo de adsorção variando-se a mesma na faixa entre 15 e 150 mg.L^{-1} .

Os testes foram realizados individualmente, à temperatura ambiente, utilizando-se a melhor massa de zeólita obtidas anteriormente além do melhor resultado obtido nos estudos do efeito do pH para cada metal. O adsorvente ficou em contato sob agitação constante, com 120 mL de cada solução, pelo período de 60 minutos com a retirada de alíquotas em quintuplicata das soluções antes e após adsorção.

4.3.4 Teste de Tempo de contato

A influência do tempo de contato entre as espécies adsorvidas e o adsorvente foi avaliada com a variação do tempo de agitação de 5 a 240 minutos.

Os testes foram realizados individualmente com 120 mL de solução metálica, massa de zeólita, pH inicial da solução e concentração de metais que obtiveram os melhores resultados nos estudos descrito anteriormente. Foram retiradas alíquotas de 500µL em duplicata durante o decorrer do tempo para que não excedesse mais do que 5% do volume total da solução inicial.

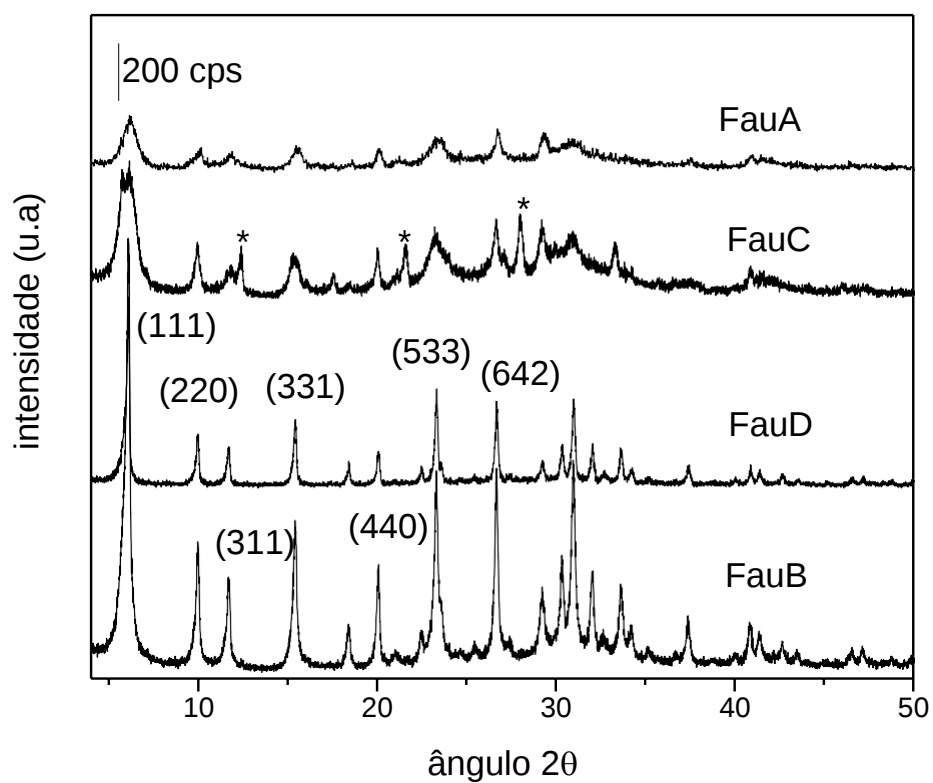
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA FAUJASITA

O difratograma de Raios-X dos materiais sintetizados é exibido na Figura 5 e o difratograma da zeólita faujasita segundo o International Zeolite Association (IZA) é exibido na Figura 6. Na Figura 5, é possível observar a presença de sinais característicos da zeólita Faujasita pura para todas as amostras exceto para o sólido FauC, onde detectou-se também a presença de pelo menos uma fase contaminante, provavelmente a zeólita NaP1 (fase GIS) que também foi observado como contaminantes de estruturas faujasitas (CHAVES, PASTORE e CARDOSO, 2012). Esse resultado mostra que diluindo-se o gel de síntese quando utilizado metassilicato de sódio como fonte de silício, conduz a formação de fase contaminante. A amostra FauA apresenta um halo entre 20 a 40° e sinais alargados. Esse halo, em muitos casos, é um indicativo da possibilidade da presença de algum material amorfo. Entretanto, a presença de um halo semelhante também foi observado por Zhang et al. (2013) e Ansari et al. (2014), que atribuíram à presença de nanopartículas. Por outro lado, a baixa intensidade e alargamento de sinais observados na amostra FauA pode ser devido ao pequeno tamanho dos cristais presentes nas amostras (CHAVES, PASTORE e CARDOSO, 2012). Conforme obtido pela equação de Scherrer (Equação 7), calculado pelo ângulo em 2θ relativo ao plano (642) na Figura 5, calculou-se cristais com tamanhos médios de 15nm, o menor dentre as amostras produzidas nesse trabalho.

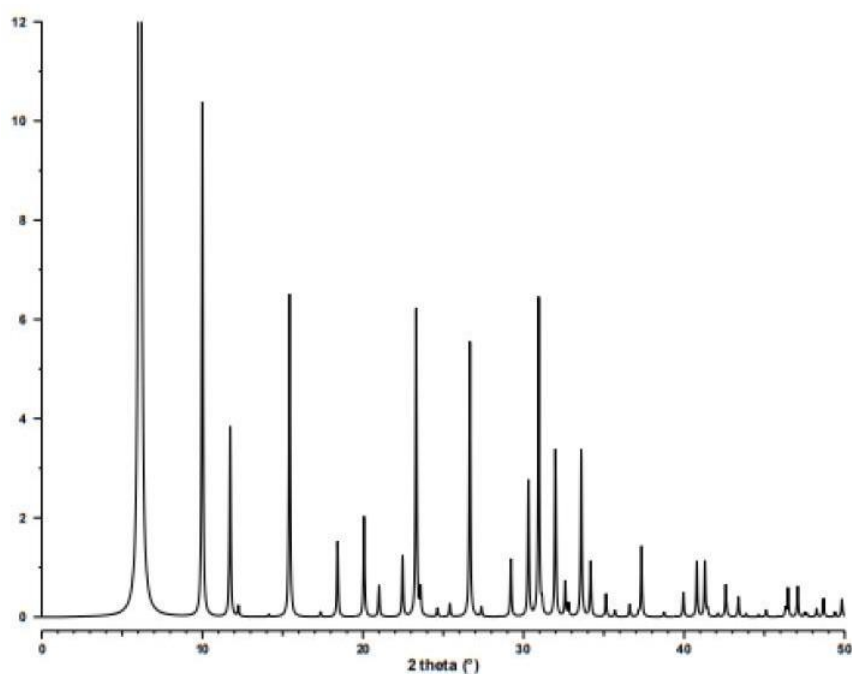
Em contrapartida, as amostras Fau B e FauD apresentaram sinais mais intensos e estreitos do que a amostra FauA, sugerindo sólidos mais cristalinos e com tamanho de partículas maiores do que a amostra FauA. Isso mostra que a variação da alcalinidade no gel de síntese quando utilizado com silicato de sódio puro não levou a fase contaminante, mas parece ter afetado o tamanho de cristais formados das amostras FauB e FauD. A equação de Scherrer nos forneceu um valor médio de 35 nm para a amostra FauD e 48 nm para a amostra FauB. Nesse caso, a maior alcalinidade no gel de síntese, levou ao menor tamanho de partículas do sólido FauD, provavelmente, devido a maior solubilidade dos silicatos sob pH mais elevados. Dessa forma, através de estudos por difração de raios-X e, como será visto adiante, por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{29}Si , de fato, sintetizou-se nanopartículas da zeólita Faujasita, com tamanho de cristalitos variados em função de mudanças nas condições experimentais.

Figura 5 - Difratoograma de Raios-X das zeólitas Faujasitas sintetizadas. Representa a presença de uma fase contaminante, provavelmente, a fase GIS.



Fonte: Autoria própria.

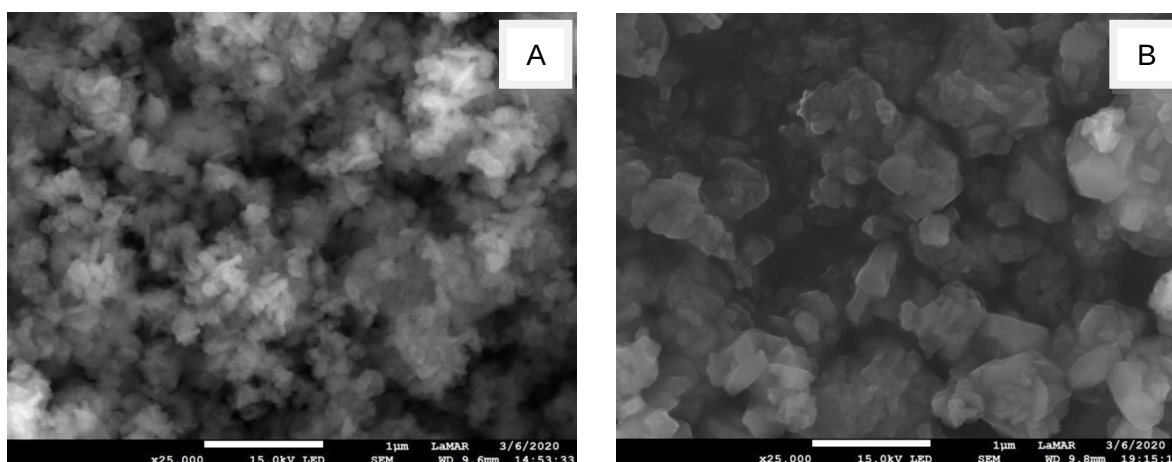
Figura 6 - Difratoograma padrão da zeólita Faujasita.



Fonte: TREACY e HIGGINS, 2001.

As micrografias eletrônicas de varredura das amostras FauA e FauB revelam agregados de partículas com tamanhos e formas heterogêneas, conforme exibido na Figura 7 (A-B). Conforme observado por difração de raios-X, a amostra FauB apresenta maior tamanho de partículas comparada com o sólido FauA sugerindo que o aumento da alcalinidade reduz o tamanho de partículas da estrutura faujasita.

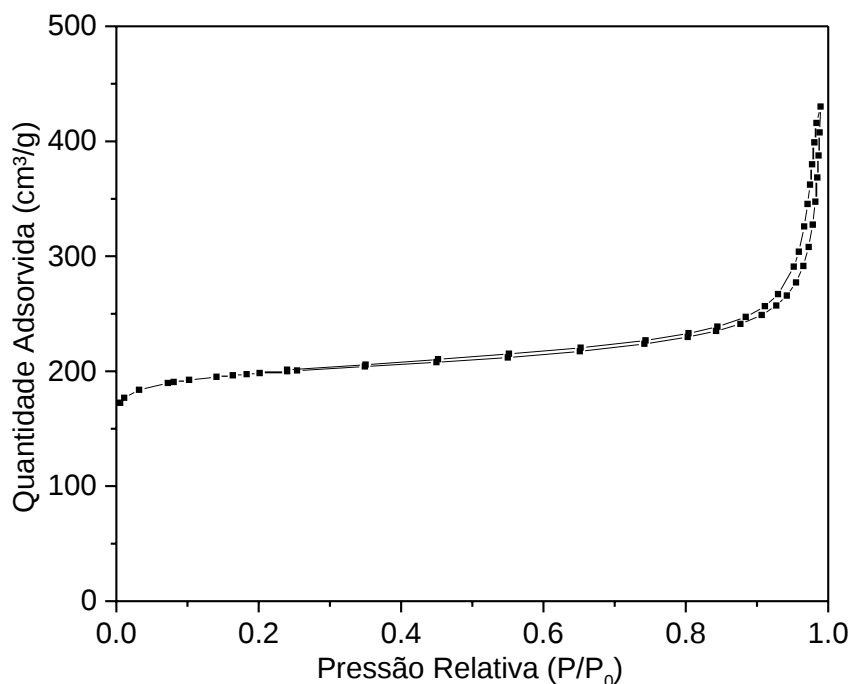
Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras: (A) Fau A e (B) FauB.



Fonte: Autoria própria.

Para obter informações sobre as propriedades texturais das zeólitas preparadas, estudos de fisissorção de nitrogênio realizados a $-195,82^{\circ}\text{C}$ foram feitos no material zeolítico (FauA) preparado e os resultados estão presentes na Tabela 1 (os estudos para o sólido FauB e FauD estão em andamento). A área superficial do sólido foi determinada pela aplicação da teoria BET, a partir da isoterma construída que está apresentada na Figura 8. A IUPAC estabelece seis modelos possíveis de isotermas, e a obtida corresponde ao tipo I, próprio de materiais microporosos com elevada adsorção sob baixas pressões. No entanto, a quantidade de N_2 adsorvida com o aumento da pressão não é constante, como normalmente encontrada para sólidos microporosos devido à formação de monocamada. Em vez disso, a adsorção aumenta gradualmente com o aumento de P/P_0 . Uma vez que este sólido é essencialmente microporoso, como pode ser visto na Tabela 1 (elevado S_{MICRO}), este comportamento inesperado é provavelmente uma consequência da absorção de N_2 em vazios entre partículas formados pela agregação de nanopartículas. A adsorção pronunciada observada em $P/P_0=0,9$ pode ser atribuída à adsorção de N_2 nos meso e macroporos originados pela agregação das partículas. Em outras palavras, provavelmente se trata de preenchimento de espaços vazios e não de poros estruturais da zeólita (ZHAN et al., 2002).

A área superficial externa (S_{EXT}) e o volume de microporos (V_{MICRO}) da zeólita FauA foram obtidos através do método t-plot. A área de microporos do sólido é obtida através da subtração da área BET (S_{BET}) pela área externa. O valor elevado, observado na Tabela 1, da área superficial BET, é condizente com o esperado de estruturas Faujasitas (NaX) nanométricas (ZHANG et al., 2013; ANSARI et al., 2014; CHAVES, PARTORE e CARDOSO, 2012).

Figura 8 - Fisissorção de N₂ da zeólita Faujasita FauA.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 1 - Propriedades texturais e razões molares Si/Al das zeólitas sintetizadas.

Amostra	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	S_{Ext} (m ² .g ⁻¹)	S_{MICRO} (m ² .g ⁻¹)	V_{MICRO} (cm ³ . g ⁻¹)	V_{Total} (cm ³ .g ⁻¹)	Si/Al gel	Si/Al FRX
FauA	664	115	549	0,255	0,643	15,6	1,63
Fau B	Nc	Nc	Nc	Nc	Nc	15,6	5,9
FauD	Nc	Nc	Nc	Nc	Nc	15,6	Nc

nc= não calculado.

A análise química por fluorescência de raios-X também é mostrado na Tabela 1, para as amostras FauA e FauB (a análise da FauD está em andamento). Verifica-se que em ambos os casos, a razão molar no material final é sempre menor do que o gel de partida. Em outras palavras, mais alumínio foi incorporado na rede zeolítica, enquanto que o silício pode ter permanecido solubilizado no sobrenadante durante a síntese hidrotérmica, devido a maior solubilidade do Si em relação ao Al em meio alcalino. Esse mesmo efeito foi observado por nosso grupo recentemente na síntese da zeólita beta (PRATTI et al., 2019).

No que diz respeito a maior inserção de Al na amostra FauA do que em FauB, o efeito da basicidade também pode estar influenciando. É possível que devido a maior alcalinidade do gel FauA, mais espécies de silicatos permaneçam solubilizadas do que em FauB, resultando em maior inserção de Al na nanoestrutura.

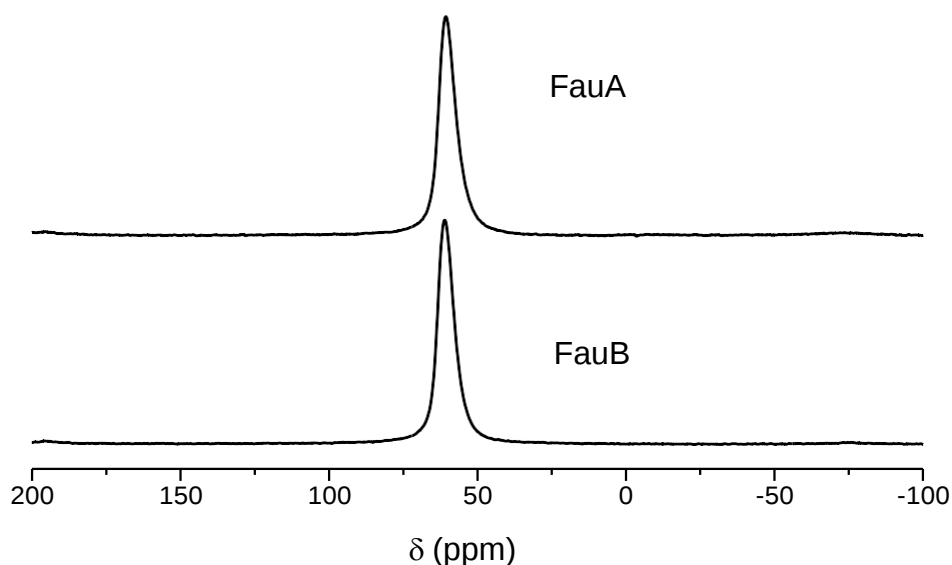
O valor da razão molar Si/Al= 1,63, (encontrado no sólido FauA) mostra que o valor é bem próximo ao encontrado para zeólitas NaX, que é de 1,5, enquanto que o valor de razão molar Si/Al=5,9 na amostra FauB sugere que foi sintetizada a zeólita NaY. Embora provavelmente tenhamos sintetizado zeólitas NaX e NaY, ainda iremos chamar de zeólita faujasita, uma vez que a literatura, muito das vezes não distingue zeólitas NaX e NaY, são apenas chamadas de faujasita.

Os resultados por análise química mostram que existe elevado teor de Al nas amostras, isso significa que esses sólidos se tornam potencialmente promissores para estudos de adsorção, uma vez que sólidos com baixa razão molar Si/Al são requeridos, pois um maior número de sítios de troca iônica são gerados. Aparentemente, devido a menor razão molar Si/Al obtida no sólido FauA, é de se esperar melhor performance para esse sólido. Entretanto, resta investigar agora se estes átomos de Al estão inseridos na estrutura zeolítica, como será visto abaixo por ^{27}Al -RMN.

Para avaliar o ambiente local dos átomos de Al realizou-se a caracterização estrutural por ^{27}Al MAS RMN das amostras FauA e FauB (a análise da amostra FauD está em andamento), com o resultado obtido apresentado na Figura 9.

O único sinal intenso observado na proximidade de 60 ppm, para ambas as amostras, indica a presença de alumínio em coordenação tetraédrica, que é responsável pelos sítios de troca iônica de metais pesados. Os resultados também mostram que as estruturas sintetizadas consistem em uma nanoestrutura altamente organizada em relação aos seus átomos de Al, uma vez que não foi detectado um sinal em torno de 0 ppm, relativo às espécies localizadas fora da rede zeolítica. Essa informação mostra que localmente, há uma intensa organização dos átomos de Al. O mesmo comportamento é observado por Baur et al. (2016) e Motta, Vicente e Cardoso (2018), com espectros apresentando sinal em 64 ppm e 60 ppm, respectivamente.

Figura 9 - Espectros de ^{27}Al MAS RMN das amostras FauA e FauB.



Fonte: Autoria própria.

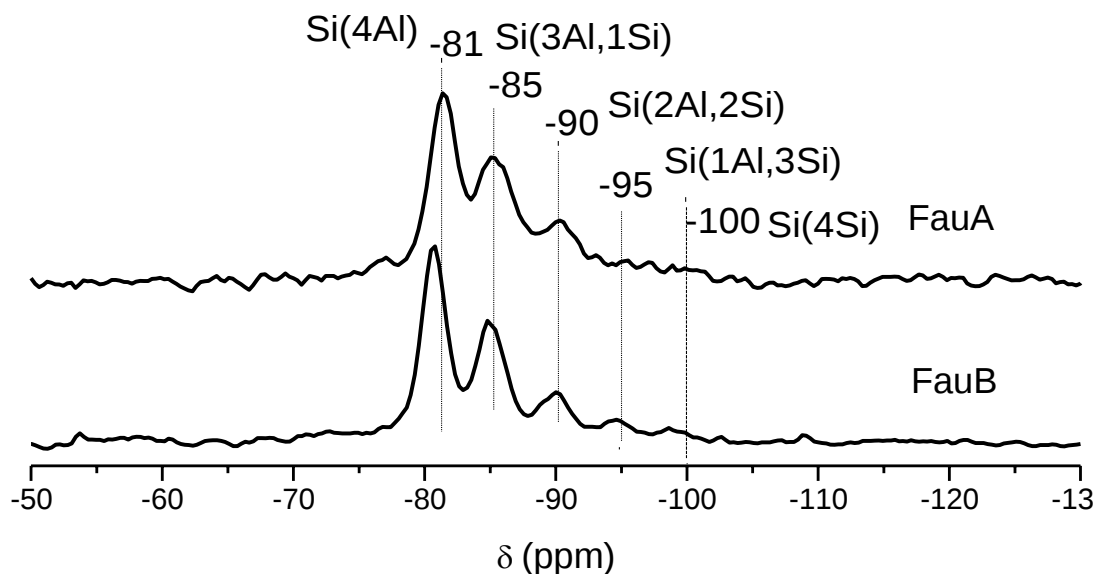
Para avaliar o ambiente local dos átomos de Si realizou-se a caracterização estrutural por ^{29}Si MAS RMN (apenas para as amostras FauA e FauB), com os resultados obtidos apresentados na Figura 10.

Perfis semelhantes podem ser observados para os espectros das amostras com sinais intensos e distinguíveis, aparentemente, o espectro da amostra FauB está mais bem definido do que a amostra FauA por ser, provavelmente, mais cristalina uma vez que os sinais de DRX estão mais bem intensos e definidos na amostra FauB. Sinais relativos aos sítios Si(4Al), Si(3Al,1Si) e Si(2Al,2Si) em -81, -85 e -90, ppm podem ser observados. Além disso, na amostra Fau A existe um ombro que pode ser decomposto em dois sinais relativos às espécies Si(1Al,3Si) e Si(4Si) localizados em -96 e -100 ppm, respectivamente. Esses sinais estão totalmente definidos para a amostra FauB. Todos esses sinais podem ser atribuídos a estruturas Faujasitas nanométricas com diferentes graus de cristalinidade (CHAVES, PARTORE e CARDOSO, 2012).

Um fato importante a ser destacado é que a presença de sinais bem definidos indica um alto ordenamento local dos átomos de Si, contrastando com a presença do halo amorfo verificado por difração de raios-X, na amostra FauA. Embora a difração de raios-X nos forneça uma perspectiva em relação ao ordenamento ao longo alcance, através dos resultados obtidos por RMN dos núcleos de Si e Al, certamente esse halo está associado à presença de nanopartículas ao invés de matéria amorfa, uma vez que os átomos de Si e Al estão em

ambientes químicos altamente ordenados.

Figura 10 - Espectro de ^{29}Si - RMN das amostras FauA e FauB.



Fonte: Autoria própria.

Com isso, através dos resultados obtidos das caracterizações realizadas, sugere-se fortemente que os sólidos sintetizados correspondem à zeólitas faujasitas nanométricas.

5.2 TESTES DE ADSORÇÃO

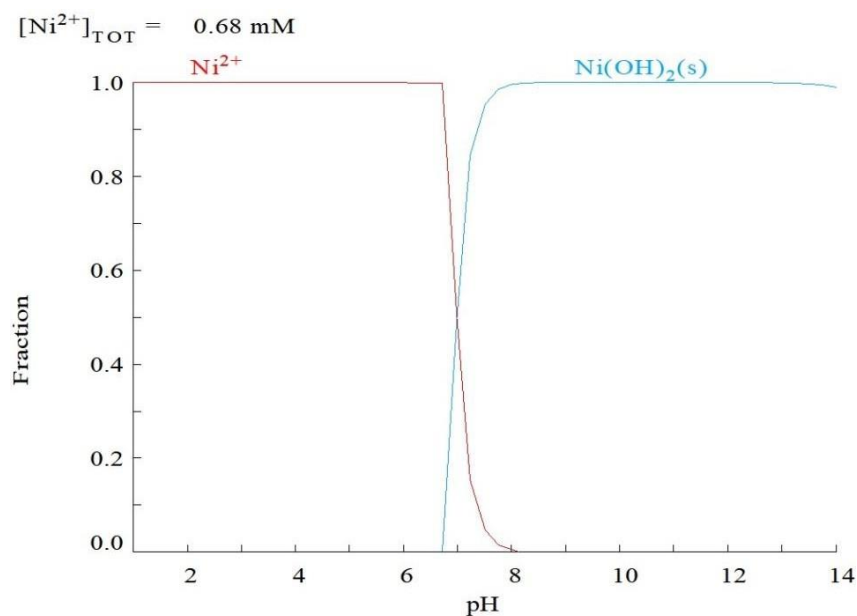
5.2.1 Teste de pH

O pH inicial da solução é um dos fatores mais importantes para a obtenção de uma boa eficiência de adsorção, já que sua variação pode afetar a carga superficial do adsorvente e adsorvato, além de ocasionar a precipitação e/ou complexação dos contaminantes (YUREKLI, 2016). Portanto, o conhecimento do comportamento das espécies envolvidas no processo de acordo com a variação do pH se faz necessário.

O diagrama de especiação do níquel (40 mg.L^{-1}) em solução aquosa é apresentado na Figura 11. Em $\text{pH} < 6,5$ somente espécies Ni^{2+} estão presentes em solução. Acima de $\text{pH} 6,5$ a concentração de Ni^{2+} diminui e começam a aparecer espécies $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Com isso os testes

foram limitados a experimentos com o pH abaixo de 6.

Figura 11 - Diagrama de especiação de níquel em solução aquosa em $T=25^{\circ}\text{C}$.

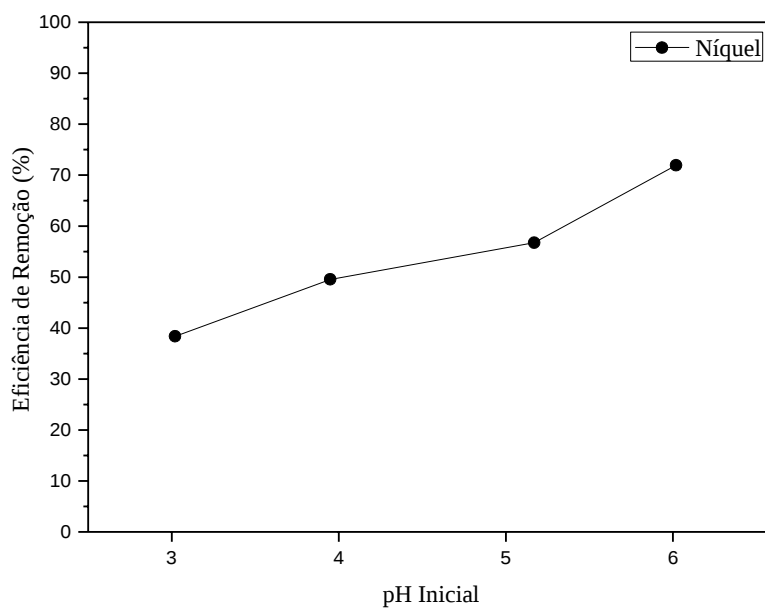


Fonte: Autoria própria.

Para verificar o efeito do pH, apenas realizou-se os ensaios com a amostra FauA tanto para as soluções de níquel quanto as de cobalto, uma vez que se trata de mesmas estruturas, seria razoável considerar perfis similares para ambas as amostras. O efeito do pH inicial da solução de níquel com a zeólita FauA foi observado através do gráfico de eficiência de adsorção dos íons em função do pH, demonstrado na Figura 12.

O comportamento mostra que os resultados melhores de eficiência para o níquel aconteceu em pH 6. A eficiência de remoção de íons níquel aumentou continuamente com o aumento do pH, até pH=6,0. Nesse caso, deve-se frisar que em pH=6,0 verificou-se a formação da solução turva, que pode ser atribuído a precipitação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, o que pode mascarar os resultados. Essa situação não foi observado em pH menores, portanto, o pH=6,0 não é adequado para estudos de adsorção. Logo, será considerado o pH de 5,2 que é o valor natural da solução, sem a necessidade de ajustes com ácidos/bases.

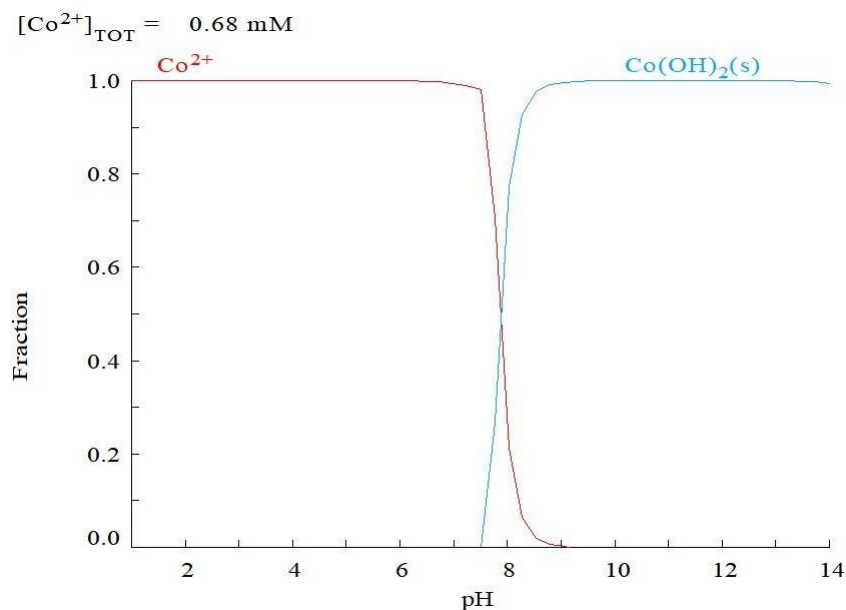
Figura 12 - Efeito do pH da solução na adsorção de Ni^{2+} com a amostra FauA. Condições: Concentração inicial = $40,56 \text{ mg.L}^{-1}$; Tempo de contato = 60 minutos; Dosagem = 0,05 g.



Fonte: Autoria própria.

O diagrama de especiação do cobalto (40 mg.L^{-1}) em solução aquosa é apresentado na Figura 13. Em $\text{pH} < 7,5$ somente espécies Co^{2+} estão presentes em solução. Acima de $\text{pH} 7,5$ a concentração de Co^{2+} diminui e começam a aparecer espécies Co(OH)_2 . Com isso os experimentos foram limitados a experimentos com o pH a baixo de 7.

Figura 13 - Diagrama de especiação de cobalto em solução aquosa em $T=25^{\circ}\text{C}$.

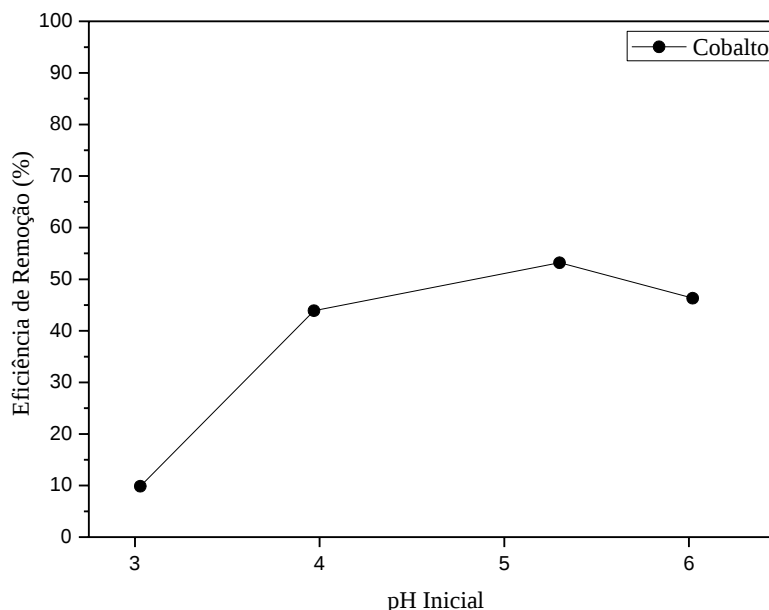


Fonte: Autoria própria.

O efeito do pH inicial da solução de cobalto com a zeólita FauA também foi analisado e a Figura 14 mostra a eficiência de adsorção dos íons em função do pH.

Pela análise dos resultados obtidos na Figura 14, o comportamento mostra que resultados melhores de eficiência para o cobalto aconteceu em pH próximo a 5. A eficiência de remoção de íons cobalto aumentou continuamente com o aumento do pH, até pH=5,0, havendo uma queda na eficiência de remoção para pH acima desse valor. Nesse caso, deve-se frisar que em pH=6,0 verificou-se a formação da solução turva, que pode ser atribuído a precipitação do Co(OH)_2 . Essa situação não foi observado em pH menores, além de ter apresentado uma diminuição na eficiência observada, portanto, o pH=6,0 não é adequado para estudos de adsorção.

Figura 14 - Efeito do pH da solução na adsorção de Co^{2+} com a amostra FauA. Condições: Concentração inicial = $41,80 \text{ mg.L}^{-1}$; Tempo de contato = 60 minutos; Dosagem = 0,05 g.



Fonte: Autoria própria.

Mesmo os gráficos de especiação mostrarem que os íons estão presentes na forma M^{2+} nos valores de pH iniciais apresentados, deve-se ressaltar que a presença da zeólita em solução resulta num aumento de pH através da reação abaixo (LEINONEN e LEHTO, 2001), onde R é a estrutura zeolítica:

Por outro lado, em meio muito ácido, geralmente há um excesso de H_3O^+ na solução, e ocorre uma competição com as espécies catiônicas dos metais em solução pelos sítios ativos do adsorvente, resultando numa menor adsorção para valores de pH mais baixos, o que justifica o comportamento dos metais (CHEN et al., 2017). Estes íons H^+ acabam sendo adsorvidos tanto pela alta mobilidade quanto pelo seu excesso.

Já em meio muito alcalino, os íons hidroxila podem ligar-se aos cátions metálicos formando precipitados insolúveis ou complexos solúveis negativamente carregados. Esses íons podem prejudicar o processo de remoção devido à repulsão eletrostática entre as cargas negativas do material adsorvente e das cargas negativas geradas por alguns adsorvatos quando

não ocorre a precipitação (SEN e GOMEZ, 2011), podendo assim explicar o comportamento do cobalto em meio mais alcalino.

Jiang et al. (2010) utilizando a zeólita Kaolinita e Ali e Bishtawi (1997) utilizando uma zeólita jordaniana tuff, verificaram comportamentos de variação da eficiência de remoção de níquel semelhante ao apresentado nesse trabalho, com a crescente eficiência para valores de pH mais elevados.

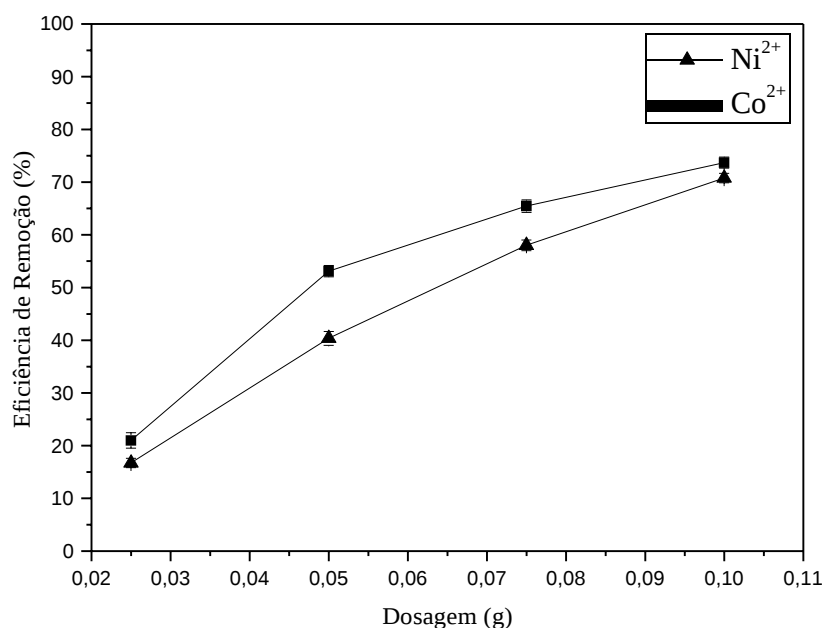
Kumar et al. (2007), utilizando a zeólita NaX em leito fluidizado, também observaram o mesmo comportamento com a variação do pH, com um crescimento na eficiência de remoção de níquel com o aumento do pH da solução inicial, sendo que o melhor resultado foi em pH 5. Similar efeito foi observado por Ansari et al. (2015), que em seus testes com adsorção de cobalto com a zeólita NaX, também escolheram a utilização do pH inicial no valor de 5. Qiu e Zheng (2009), usando material zeolítico cancrinita sintetizado a partir de cinzas atmosféricas, realizaram um controle de pH no processo adsorptivo na remoção de cobalto de solução aquosa, não deixando o pH passar de 6 durante o processo para não ocorrer precipitação do cátion.

Com isso, através dos resultados obtidos, determinou-se que o valor de em torno de 5,0 será utilizado nos testes seguintes. Esse valor é exatamente o pH natural das soluções, não sendo necessário o ajuste de pH com ácidos e/ou bases.

5.2.2 Teste de Dosagem de Adsorventes

Para a determinação da dosagem adequada de zeólita para a remoção de cada metal foram realizados os testes variando-se a massa do adsorvente entre 0,025 g até 0,10 g. Novamente, como observado no teste de pH, apenas a amostra FauA foi utilizada nos testes, pelos mesmos motivos já citados. O pH utilizado foi o melhor resultado obtido nos testes de pH inicial (natural) e a partir dos resultados obtidos com a amostra FauA, construiu-se o gráfico de eficiência de adsorção dos íons em função da dosagem de zeólita, demonstrado na Figura 15.

Figura 15 - Efeito da dosagem de zeólita na adsorção de Ni^{2+} e Co^{2+} . Condições: pH inicial = 5; Concentração inicial do Ni^{2+} = 44,74 mg.L^{-1} ; Concentração inicial do Co^{2+} = 41,73 mg.L^{-1} ; Tempo de contato = 60 minutos.



Fonte: Autoria própria.

Nota-se um comportamento de crescente eficiência de remoção com o aumento da dosagem de zeólita utilizada durante o processo. Esse efeito pode estar relacionado com o aumento do número de sítios ativos para adsorção à medida que mais adsorvente é adicionado (Merrikhpour e Jalali 2013; ELWAKEEL, EL-BINDARY e KOUTA, 2017; SALTALI, TAZEBAIY e KAYA, 2017).

Um dos fatores que chamam a atenção é a variação do pH pós adsorção. Quanto maior a dosagem de adsorvente utilizada, maior é a variação do pH final observado e utilizando-se dosagens de 0,100g o pH final se apresentou acima de 7, ocasionando precipitação dos hidróxidos dos metais, provavelmente $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Co}(\text{OH})_2$. Esse fato foi observado somente com 100 mg de amostra. Dessa forma, a dosagem ótima foi de 0,075 g, situação ao qual não detectou-se nenhuma turbidez da solução, que poderia mascarar nossos resultados.

5.2.3 Teste de Concentração Inicial e isotermas de adsorção

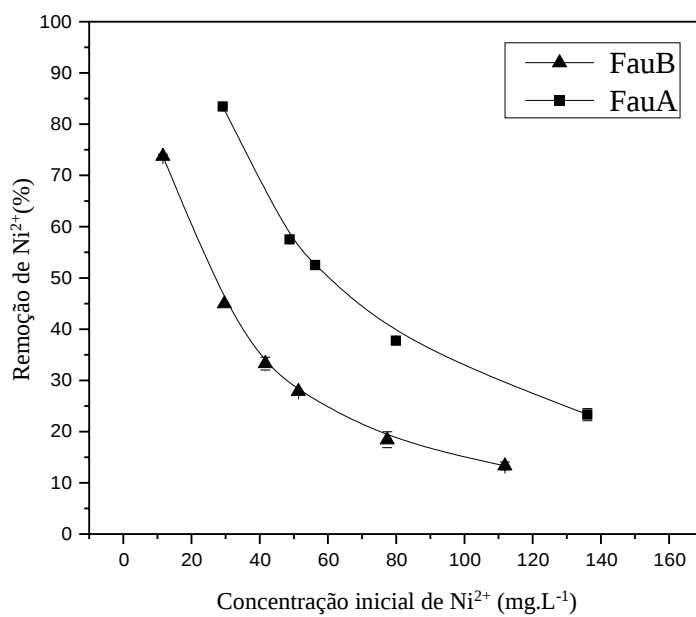
A fim de determinar o efeito da concentração inicial da solução metálica sobre a

eficiência da remoção preparou-se soluções com diferentes concentrações dos metais. Usando o pH de aproximadamente 5 (natural) para as soluções iniciais de cada metal. A massa de zeólita utilizada foi estabelecida em 75 mg devido aos resultados obtidos nos testes de dosagem e tempo de contato de 60 minutos. A partir dessas considerações, construiu-se o gráfico de eficiência de adsorção dos íons metálicos em função da concentração da solução inicial, estão demonstradas nas Figuras 16 e 17, para ambas as zeólitas (FauA e FauB).

Com os dados obtidos dos testes de concentração inicial, é possível notar um comportamento semelhante entre as duas zeólitas utilizadas, mas valores diferentes de remoção do metal. É observado um decaimento com o crescimento da concentração inicial da solução utilizada no processo adsorptivo para os dois metais. Jiang et al. (2010), com a utilização de kaolinita como material adsorvente, observaram comportamentos semelhantes na adsorção de níquel e Ansari et al. (2015) utilizando-se do adsorvente nano-NaX observaram o mesmo comportamento em seus estudos em adsorção de íons cobalto. Os autores correlacionam os valores mais baixos de eficiência para concentrações mais altas com a saturação dos sítios ativos e indisponibilidade dos mesmos para adsorção de maiores quantidades de cátions metálicos ainda presentes em solução. O comportamento para ambos os metais em nosso trabalho também pode ser explicado pela saturação dos sítios de adsorção sob soluções mais concentradas. (JIANG et al., 2010; MUKHERJEE, BARMAN e HALDER, 2018).

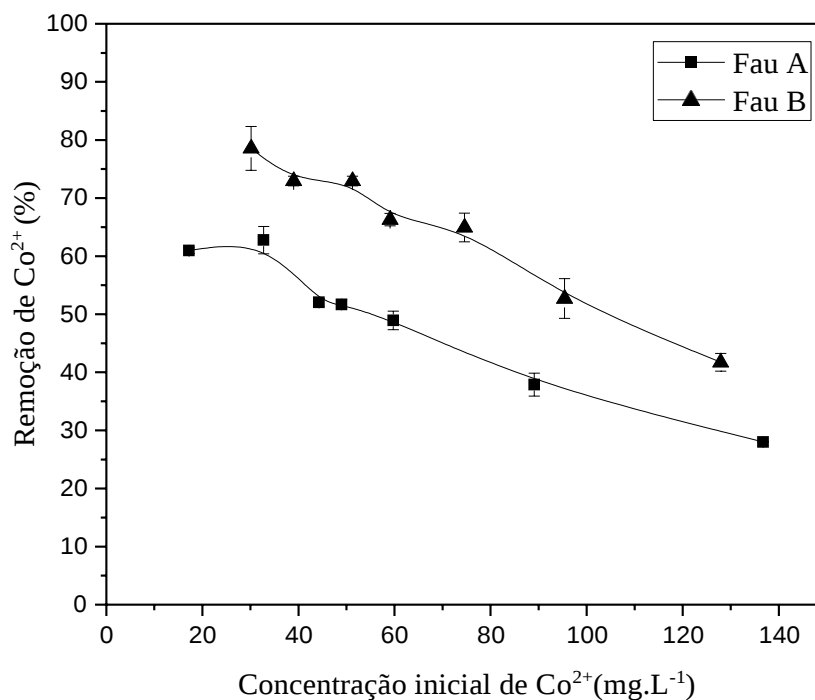
A concentração próxima de 30 ppm parece ser um valor adequado para máxima remoção dos íons níquel e cobalto, portanto, esse valores foram utilizados nos próximos estudos. Vale destacar que as diferentes ordens de performances para os dois metais pelas zeólitas será discutida nos próximos parágrafos.

Figura 16 - Efeito da concentração da solução inicial na adsorção de Ni^{2+} com as faujasitas FauA e FauB. Condições: pH inicial = 5; Dosagem = 0,075 g ; Tempo de contato = 60 minutos.



Fonte: Autoria própria.

Figura 17 - Efeito da concentração da solução inicial na adsorção de Co^{2+} com as faujasitas FauA e FauB. Condições: pH inicial = 5; Dosagem = 0,075 g ; Tempo de contato = 60 minutos.

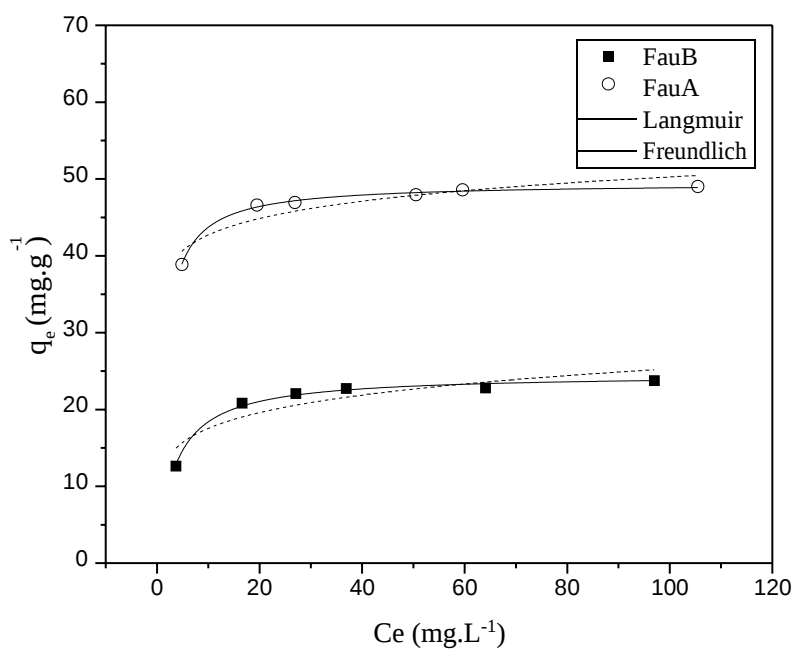


Fonte: Autoria própria.

A fim de analisar se o processo de adsorção ocorre em mono ou multicamada, foram utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich. Os modelos foram aplicados aos testes com pH natural das soluções de Co^{2+} e Ni^{2+} e emprego de 0,075 g de zeólita. Os gráficos obtidos são apresentados nas Figuras 18 e 19, onde C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}), q_e é a quantidade de adsorvato em massa de adsorvente (mg/g).

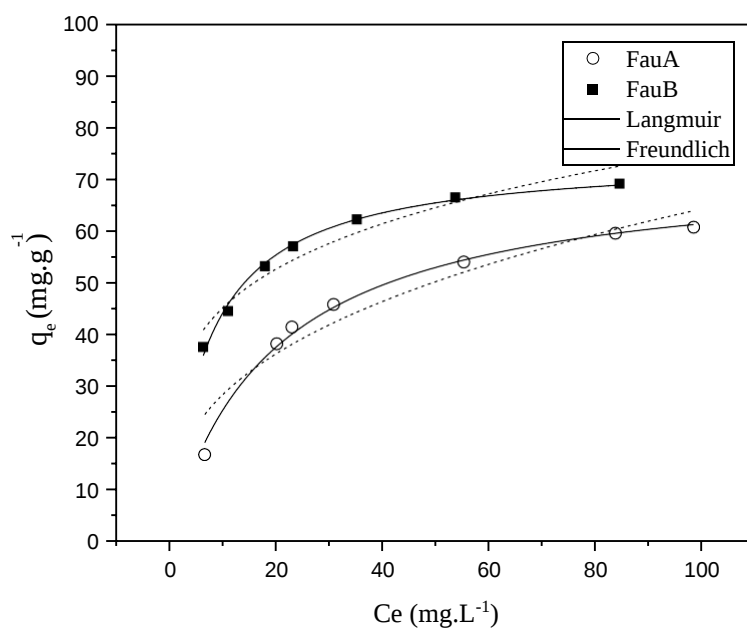
As isotermas de Langmuir forneceram a capacidade adsortiva máxima da zeólita (q_m) e a constante de Langmuir (K_L), referentes a cada íon metálico e com as isotermas de Freundlich, foi possível obter o fator de intensidade de adsorção ($1/n$) e a constante de Freundlich (K_F). Todos esses parâmetros, juntamente com os coeficientes de correlação linear (R^2), referentes aos gráficos das isotermas, estão presentes na Tabela 2 e seus significados serão discutidos abaixo.

Figura 18 - Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Ni^{2+} .



Fonte: Autoria própria.

Figura 19 - Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de Co^{2+} .



Fonte: Autoria própria.

A amostra FauA apresentou melhor performance na remoção de íon níquel do que o sólido FauB, sendo que para o cobalto o comportamento inverso é observado, principalmente, quando analisados as quantidades adsorvidas (q_m) na Tabela 2. Nesse caso, possivelmente a eletronegatividade e tamanho dos íons hidratados podem estar influenciando. Os valores de eletronegatividade, para o níquel e cobalto são de 2,0 e 1,7 enquanto que o tamanho do íon hidratado da para os íons Ni^{2+} e Co^{2+} são de 0,69 nm e 0,75 nm, respectivamente.

Em nossos estudos prévios utilizando-se zeólita beta (Pratti et al. 2019), verificou-se que a estrutura com maior teor de Al apresentou maior afinidade por elementos mais eletronegativos e menores, pois nas regiões que possuem essa substituição isomórfica cria-se um campo altamente aniônico que torna bem seletivo a cátions com alta densidade de carga. Nessas condições, a estrutura FauA, por ser mais aniônica, pode preferir espécies mais eletronegativas, nesse caso o níquel, enquanto que a amostra FauB pode ter maior preferência por espécies menos eletronegativas, sendo favorável a adsorção de Co^{2+} . Pensando dessa forma, as zeólitas sintetizadas em nosso trabalho, podem possuir mais afinidade por espécies não tão eletronegativas, justificando a maior adsorção de cobalto em relação ao níquel na comparação direta da eficiência de remoção usando tanto a FauA quanto a FauB.

Tabela 2 - Parâmetros das isotermas de adsorção dos metais pela zeólitas faujasitas.

		FauA- Ni^{2+}	FauB- Ni^{2+}	FauA- Co^{2+}	FauB- Co^{2+}
Langmuir	q_m (mg.g ⁻¹)	49,49	24,57	72,93	74,39
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,75	0,30	0,05	0,14
	R^2	0,9956	0,9914	0,9931	0,9920
Freundlich	K_F (mg.g ⁻¹)	36,31	12,16	12,41	26,88
	1/n	0,0706	0,1590	0,3566	0,2232
	R^2	0,8309	0,7801	0,9129	0,9365

q_m = capacidade adsorptiva máxima na monocamada. K_L = constante de Langmuir. R_L = faixa do fator de separação. K_F = Constante de Freundlich. 1/n= indicador de adsorção.

Para os resultados obtidos, o modelo que mais se ajusta, com o R^2 mais próximo de 1, é o de Langmuir (Tabela 2). Sendo assim, a adsorção dos cátions metálicos ocorre na monocamada, decorrente de reações químicas na superfície homogênea do sólido adsorvente, sem interação entre os cátions durante a ocupação dos sítios. (BHATTACHARYA et al., 2015). Além disso, os valores de R_L menores do que 1 sugerem que a adsorção dos íons

metálicos sobre a superfície faujasita é favorável.

Da mesma forma o indicador $1/n$ na Equação de Freundlich refere-se à intensidade e natureza da adsorção, apontando se o processo é ou não favorável. Quando o indicador situa-se abaixo de 1, a adsorção é favorável. Embora a Isoterma de Freundlich não represente tão bem os processos como o modelo de Langmuir (devido ao menor valor de R^2), os valores de $1/n$ estão de acordo com o esperado.

Djawad et al.(2019) em seu estudo com zeólitas NaY e NaX apresentaram resultados coerentes com os obtidos neste trabalho, apresentando um melhor encaixe no modelo de Langmuir para o processo adsorptivo do níquel, observando um q_m de 77,57 mg.g^{-1} para zeólita Y e q_m de 111,85 mg.g^{-1} para zeólita X. Jiang et al. (2010), utilizando-se de kaolinita como material adsorvente, também suporta o resultado obtido com remoção de chumbo, cádmio, níquel e cobre, obtendo para o níquel um q_m de 52,82 mg.g^{-1} . Em suas pesquisas, ambos os modelos de Langmuir e Freundlich se encaixaram bem. Gupta e Bahattacharyya (2008) em seus estudos com kaolinita e montmorillonita na adsorção de níquel, obtiveram adequação para os dois modelos, apresentando valores de q_m de 7,1 e 21,1 mg.g^{-1} para kaolinita e montmorillonita respectivamente. Ayuso e Sánchez (2003) utilizando-se de Na-Bentonita na remoção de níquel de soluções aquosas, conseguiram um q_m de 24,2 mg.g^{-1} , se adequando melhor também ao modelo de Langmuir. Çoruh e Ergun (2008), em seus estudos com clinoptilolita natural, conseguiram um q_m de 8,69 mg.g^{-1} na remoção de níquel em soluções aquosas, também observando melhor ajuste ao modelo de Langmuir.

Ansari et al. (2015) com nano-NaX observa em seus estudos com cobalto uma melhor adequação ao modelo de Langmuir, como visto no presente trabalho, obtendo-se q_m de 122,1 mg.g^{-1} . Qiu e Zheng (2008) utilizando-se de cancrinita sintetizada a partir de cinzas também observaram uma melhor adequação à isoterma de Langmuir, obtendo-se um q_m de 73,19 mg.g^{-1} . Rodrigues et al. (2018) com a zeólita natural clinoptilona observaram um q_m de 3,73 mg.g^{-1} e uma melhor adequação à isoterma de Langmuir na adsorção de cobalto. Deravanesiyan et al. (2014), utilizando-se de NaX imobilizada em nanopartículas de alumina, encontraram a melhor adequação também em Langmuir, obtendo q_m de 5,06 mg.g^{-1} na remoção de cobalto em solução aquosa. Ríos et al. (2015) observaram uma adequação melhor para Langmuir, apesar de um valor de R bem próximo também para Freundlich, obtendo q_m de 19,96 mg.g^{-1} para remoção de cobalto.

Observando a Tabela 3, observa-se que os resultados obtidos nesse trabalho são bem promissores na remoção de níquel e cobalto. Na literatura pode-se observar valores de q_m

abaixo do observado em nossos experimentos apesar de haver alguns mais elevados. Djawad et al.(2019) em seus estudos, usaram a dosagem para ambas as zeólitas de 1 g.L^{-1} em um meio de pH aproximado de 7, com uma variação da concentração inicial de 20 à 200 mg.L^{-1} . O valor de pH utilizado é bem superior ao utilizado no presente trabalho, e como anteriormente comentado, a valores mais altos de pH, observou-se precipitação de hidróxido dos metais, o que pode mascarar o resultado de quanto metal foi adsorvido. Não é comentado pelos autores que tal comportamento foi observado. Outro parâmetro a ser observado é a alta dosagem de material adsorvente utilizada para uma concentração inicial de solução metálica de 100 mg.L^{-1} . Djawad et al.(2019) utilizaram-se de uma concentração de adsorvente de 2.0 g.L^{-1} . Em nosso trabalho, altas dosagens de zeólita implicaram em precipitação de hidróxido (a concentração de material adsorvente em nosso trabalho é de $0,625 \text{ g.L}^{-1}$).

Tabela 3 - Comparação das capacidades de adsorção em diferentes sólidos.

Cátion metálico	Zeólita	$q_m(\text{mg.g}^{-1})$	Referência
Ni^{2+}	NaY	77,57	Djawad et al.(2019)
	NaX	111,85	Djawad et al.(2019)
	Kaolinita	52,82	Jiang et al. (2010)
	Kaolinita	7,10	Gupta e Bahattacharyya (2008)
	Montmorillonita	21,10	Gupta e Bahattacharyya (2008)
	Na-Bentonita	24,20	Ayuso e Sánchez (2003)
	Clinoptilolita	8,69	Çoruh e Ergun (2008)
	FauA	49,49	Este trabalho
	FauB	24,57	Este trabalho
Co^{2+}	nano-NaX	122,1	Ansari et al. (2015)
	Cancrinita	73,19	Qiu e Zheng (2008)
	Clinoptilonita	3,73	Rodríguez et al.

		(2018)
		Deravanesiyan et al.
NaX-ANIZ	5,06	(2014)
Zeólita Tuff	19,96	Ríos et al. (2015)
FauA	72,93	Este trabalho
FauB	74,39	Este trabalho

Jiang et al. (2010) utilizaram em seus estudos com a kaolinita uma dosagem de 25 g.L⁻¹, pH inicial igual a 7, temperatura de 30°C em uma solução metálica de 20 mL. Com a necessidade do controle da temperatura e alta dosagem a ser utilizada, o presente trabalho apresenta grandes vantagens no processo adsorativo de níquel em solução aquosa.

Ansari et al. (2015) com nano-NaX utiliza uma dosagem de 0,1 g para 100 mL de solução metálica e tempo de equilíbrio foi atingido após 2 horas de contato entre as espécies. Essas duas informações demonstram o quão maior é o tempo de equilíbrio (que é de 30 a 40 minutos em nosso trabalho) e o quanto menor é a dosagem utilizada para atingir uma remoção eficiente de cobalto, tornando a zeólita sintetizada para este trabalho mais atrativa.

Qiu e Zheng (2008) utilizando-se de cancrinita efetua um processo de 72 horas a temperatura de 25°C, pH inicial igual a 6 e uma dosagem de 0,5g.L⁻¹. O alto tempo de contato entre as espécies mostra como é vantajoso o trabalho apresentado.

5.2.4 Teste do Tempo de Contato e cinéticas de adsorção

O teste do tempo de contato entre adsorvato e adsorvente é um parâmetro importante para a determinação de quanto tempo é necessário para que o sólido alcance o equilíbrio da adsorção das espécies metálicas.

Alíquotas, em duplicatas, foram retiradas em intervalos de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 120 e 240 minutos de contato entre as espécies. Os parâmetros usados foram determinados a partir dos resultados obtidos anteriormente, sendo assim, pH natural, 75 mg de zeólita e concentrações das soluções iniciais de aproximadamente 30 ppm.

A partir dos dados obtidos, construiu-se o gráfico da quantidade adsorvida no instante t (q_t) de Ni²⁺ e Co²⁺ em função do tempo de contato entre as espécies, demonstrado nas Figuras 20 e 21. Nos mesmos gráficos, foi realizado o estudo da cinética de adsorção dos metais adsorvidos pelas zeólitas através dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda

ordens. A Tabela 4 apresenta os valores cinéticos e os coeficientes de correlação linear obtidos para cada modelo empregado.

Através da análise dos resultados obtidos nas aplicações dos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, com a comparação dos coeficientes de correlação linear (R^2) e da comparação entre os valores de capacidades adsorptivas no equilíbrio (q_e) e experimental, é possível a identificação de qual modelo melhor descreve o processo adsorptivo para cada metal. Assim, o modelo que apresentar o R^2 mais próximo de 1 e uma maior proximidade entre os valores de q_e teórico e experimental será o que melhor caracterizará o processo adsorptivo estudado.

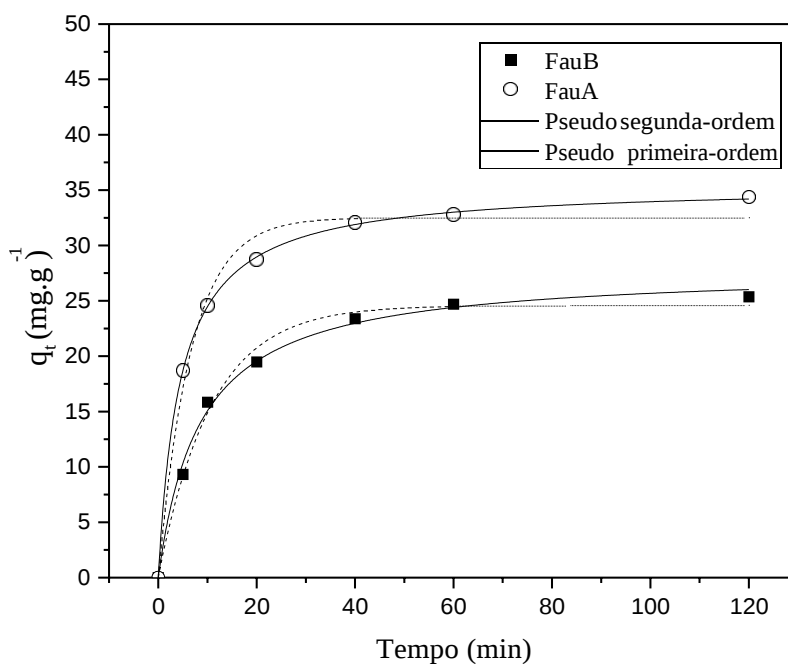
Considerando os resultados dos íons níquel, o modelo de pseudo-segunda ordem melhor se ajusta aos estudos. Isso significa que a etapa limitante do processo é a quimissorção, possivelmente, correspondendo ao processo de troca iônica entre os íons metálicos presentes em solução e os íons de sódio que estão presentes na estrutura zeolítica (AMARASINGHE e WILLIAMS, 2007). Por outro lado, em relação aos estudos com os íons cobalto mostraram que ambos os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem apresentaram valores de coeficientes de correlação lineares aproximadamente iguais sugerindo que ambos os modelos de pseudo-segunda e pseudo-primeira ordem são ajustados. O modelo de pseudo-primeira ordem considera que a sorção acontece em sítios específicos e não existe interação entre as espécies adsorvidas e que a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada superficial do adsorvente pela espécie adsorvida (LAEGITTE e PASQUIER, 2016). O modelo de difusão intra-partícula apresentou baixo valor de coeficiente de correlação, entretanto, mais adiante serão efetuadas algumas considerações importantes para esse modelo.

Em relação aos estudos para o metal níquel, percebe-se claramente um primeiro estágio consistindo de uma rápida adsorção nos primeiros 40 minutos (Fig. 18) seguido pela formação do patamar. A rápida adsorção nos primeiros minutos pode ser atribuída a maior disponibilidade dos sítios de adsorção da zeólita que, num segundo estágio, se torna constante devido à saturação (provável ocupação total) dos sítios ativos.

Por outro lado, comportamento interessante é observado para os estudos do Co^{2+} (Fig.19). Mesmo apresentando o valor de q_e um pouco menor do que a amostra FauB, verifica-se que os estudos com a amostra FauA atingiram um equilíbrio em menor tempo (30 minutos contra 40 da amostra FauB). Essa rápida cinética de adsorção da amostra FauA frente ao sólido FauB pode ser verificada pelas constantes de segunda ordem (K_2 para o sólido FauA

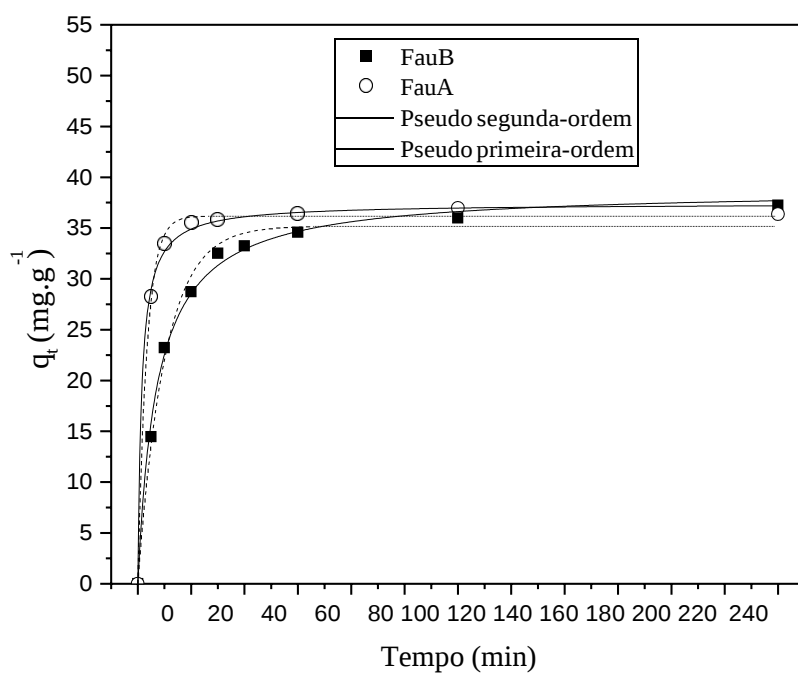
é maior do que FauB). Esse comportamento pode estar associado ao menor tamanho de partículas da amostra FauA em relação ao sólido FauB, provendo assim, maior facilidade de difusão e acesso aos sítios de adsorção. Além disso, pelo fato da amostra FauA possuir mais Al em sua estrutura, é possível considerar que esses sítios de adsorção estão localizados em posições mais favoráveis para ocorrer a troca iônica.

Figura 20 - Efeito dos tempos de contato na adsorção de Ni^{2+} e cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens com as amostras FauA e FauB. Condições: pH inicial = 5; Concentração inicial FauA = $28,50 \text{ mg.L}^{-1}$; Concentração inicial FauB = $31,95 \text{ mg.L}^{-1}$; Dosagem = $0,075 \text{ g}$.



Fonte: Autoria própria.

Figura 21 - Efeito dos tempos de contato na adsorção de Co^{2+} e cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens com as amostras FauA e FauB. Condições: pH inicial = 5; Concentração inicial FauA = $34,19 \text{ mg.L}^{-1}$; Concentração inicial FauB = $33,90 \text{ mg.L}^{-1}$; Dosagem = $0,075 \text{ g}$.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos da adsorção dos metais pelas zeólitas faujasitas.

Modelo		FauA - Ni ²⁺	FauB - Ni ²⁺	FauA - Co ²⁺	FauB - Co ²⁺
Pseudo-primeira ordem	K ₁ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,1450	0,0928	0,2951	0,0986
	q _e (mg.g ⁻¹)	32,51	24,59	36,17	35,18
	R ²	0,9845	0,9918	0,9979	0,9889
Pseudo-segunda ordem	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	6,26.10 ⁻³	4,22.10 ⁻³	18,51.10 ⁻³	3,59.10 ⁻³
	q _e (mg.g ⁻¹)	35,48	27,86	37,41	38,81
	R ²	0,9997	0,9948	0,9976	0,9955
Difusão intrapartícula	K _{id} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	22,71	12,86	31,77	20,28
	C	0,94	1,15	0,41	1,25
	R ²	0,4998	0,5752	0,3004	0,4905

q_e = capacidade adsorvativa no equilíbrio. K₁ = constante de cinética de pseudo-primeira ordem. K₂ = constante de cinética de pseudo-segunda ordem. K_{id} = constante de difusão intrapartícula. C = constante.

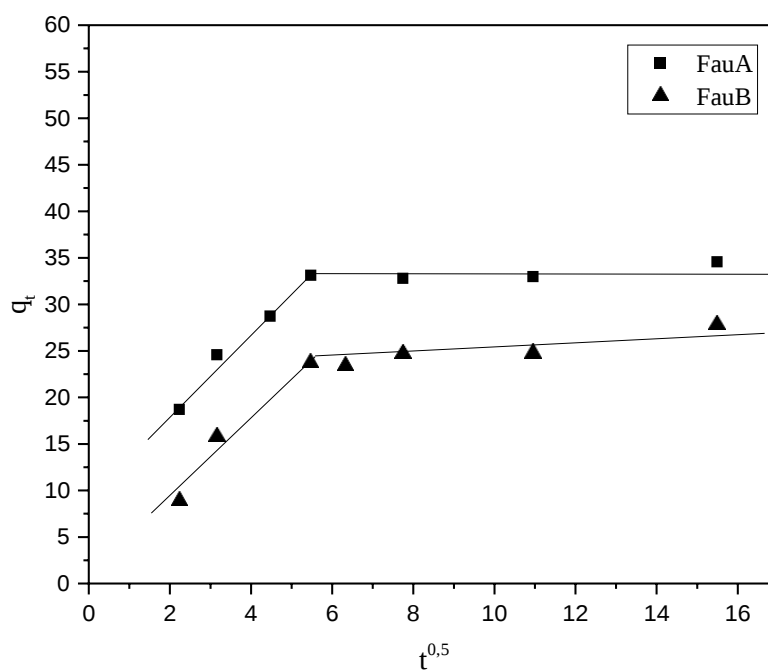
Sprynskyy et al. (2006) e Jiang et al. (2010), utilizando-se de clinoptilolita e kaolinita como material adsorvente na adsorção de níquel, respectivamente, obtiveram comportamentos semelhantes aos apresentados neste trabalho. Ansari et al. (2015) com nano-NaX e Qiu e Zheng (2008) utilizando-se de cancrinita sintetizada a partir de cinzas também observaram em seus estudos com cobalto um comportamento parecido com o visto no presente trabalho. Os autores verificaram um rápido aumento na eficiência de remoção num tempo de aproximadamente 30 minutos atingindo seu equilíbrio em torno de 60 minutos de tempo de contato entre as espécies.

Comumente, os testes que avaliam o efeito do tempo de contato entre adsorvato e adsorvente demonstram uma rápida adsorção, sucedida por uma eficiência praticamente constante, que indica a chegada ao equilíbrio. Muitos autores consideram que essa rápida primeira fase do processo adsorvativo deve-se a grande disponibilidade de sítios ativos na superfície do sólido, e conforme os sítios são preenchidos, a adsorção vai desacelerando, caracterizando a segunda fase do processo que pode ser atribuído à difusão intrapartícula ou até mesmo uma difusão dentro dos próprios poros e cavidades das zeólitas. Os poros e

supercavidades de 0,74 e 1,24 nm, respectivamente, das zeólitas NaX e NaY (estrutura Faujasita) são maiores que os raios hidratados dos íons metálicos (0,404 e 0,423 nm, para o níquel e cobalto, respectivamente), o comportamento observado é condizente com o esperado de uma rápida saturação. No equilíbrio, geralmente não há variações consideráveis na eficiência de remoção exatamente pela saturação dos sítios ativos do material adsorvente (LIU et al., 2017; NEKHUNGUNI, TAVENGWA e TUTU, 2017).

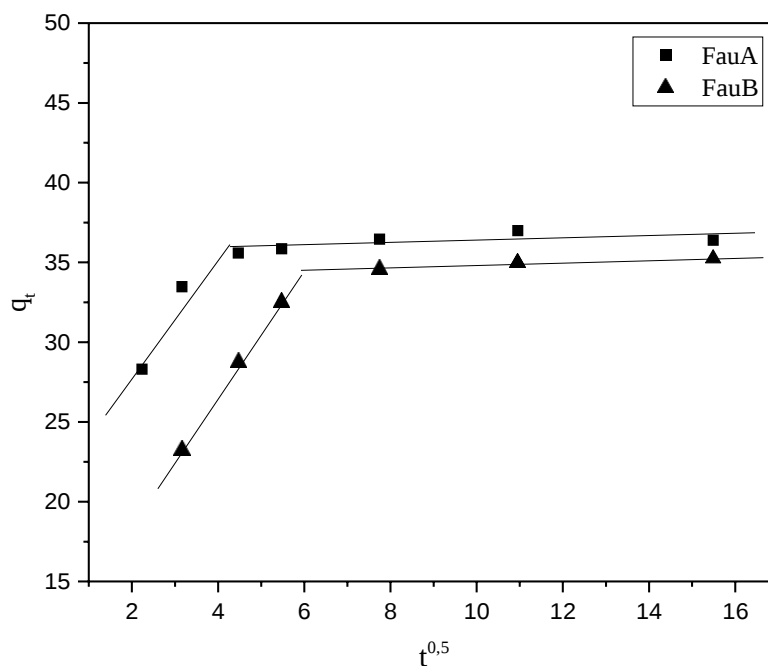
Para complementar o estudo cinético, foram feitos gráficos de t versus $t^{0,5}$ correspondente à aplicação da cinéticas de difusão intrapartícula (Weber e Morris), originando os gráficos apresentados nas Figuras 22 e 23.

Figura 22 - Cinética de Difusão intrapartícula para adsorção de Ni^{2+} com zeólita FauA e FauB.



Fonte: Autoria própria.

Figura 23 - Cinética de Difusão intrapartícula para adsorção de Co^{2+} com zeólita FauA e FauB.



Fonte: Autoria própria.

Os valores de K_{id} foram obtidos através dos coeficientes angulares das retas de cada gráfico (Tabela 4).

Segundo a teoria de Weber e Morris, assume-se que quando a reta passa pela origem a etapa de difusão intrapartícula é a que rege a adsorção, porém isso não é visto no presente trabalho. A teoria também diz que se forem obtidas diferentes retas como é visto nas Figuras 22 e 23, a sorção ocorre em diferentes etapas individuais. A primeira inclinação corresponde à adsorção na superfície externa, com inclinação mais acentuada nos primeiros minutos, e o segundo segmento é atribuída à difusão intrapartícula, marcada por uma adsorção gradual mais lenta e o atingimento do equilíbrio (MACÍAS-GARCÍA et al., 2017; TOOR e JIN, 2012). Valores mais elevados da constante C dá uma ideia sobre as espessuras das camadas limites, evidenciam a importância da etapa da adsorção superficial (ARANCIBIA-MIRANDA et al., 2016). Quando C é igual a zero, considera-se que a difusão intrapartícula é a única etapa limitante da adsorção, ou seja, quando a reta passa pela origem. No entanto, quanto maior for C, maior é o efeito da camada limite; o desvio da origem é atribuído a diferenças entre as taxas inicial e final de adsorção (KISMIR e AROGUZ, 2011).

Os resultados mais coerentes para a adsorção de níquel pela FauA e cobalto pela FauB indicam que o modelo de pseudo-segunda ordem melhor se ajusta aos estudos. Isso significa que a etapa limitante do processo é a quimissorção, correspondendo ao processo de troca iônica entre os íons metálicos presentes em solução e os íons de sódio que estão presentes na estrutura zeolítica (AMARASINGHE e WILLIAMS, 2007).

Para os resultados da adsorção de níquel pela Fau B e cobalto pela Fau A, os coeficientes de correlação linear são tão próximos, que ambos os modelos de pseudo-segunda e pseudo-primeira ordem são ajustados. Sendo assim, se adequar também ao modelo de pseudo-primeira ordem considera que a sorção acontece em sítios específicos e não existe interação entre as espécies adsorvidas e que a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada superficial do adsorvente pela espécie adsorvida (LAEGITTE e PASQUIER, 2016). Em outras palavras, existe também uma forte contribuição do modelo de primeira ordem no processo de adsorção.

Djawad et al.(2019) em seus estudo com zeólitas NaY e NaX apresentaram resultados coerentes com os obtidos neste trabalho, também observando adequação do processo adsorptivo no modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção de níquel, obtendo valores de $28,571.10^{-3} \text{ g.mg}^{-1} .\text{min}^{-1}$ para K_2 e $49,98 \text{ mg.g}^{-1}$ para q_e , utilizando a zeólita X e valores de $193,374.10^{-3} \text{ g.mg}^{-1} .\text{min}^{-1}$ para K_2 e $48,59 \text{ mg.g}^{-1}$ para q_e , utilizando a zeólita Y. Djawad et al.(2019) observaram também uma proximidade muito alta para uma adequação ao modelo de pseudo-primeira ordem em seus estudos para algumas concentrações estudadas, obtendo valores de correlação linear 0,9767 para concentração inicial de Ni^{2+} igual a $100,00 \text{ mg.L}^{-1}$ e 0,9924 para concentração inicial de $200,00 \text{ mg.L}^{-1}$. Sendo assim, observando como em nosso trabalho, uma contribuição do modelo de pseudo-primeira ordem no processo adsorptivo.

Roshanferkr Rad et al.(2014) com nanofibras de álcool polivinílico/zeólita X obtiveram para o níquel melhores adequações também para o modelo de pseudo-segunda ordem com valor de K_2 igual a $2,163.10^{-3} \text{ g.mg}^{-1} .\text{min}^{-1}$ e q_e igual a $37,12 \text{ mg.g}^{-1}$. Gupta e Bahattacharyya (2008) estudaram os modelos cinéticos e observaram adequação também ao modelo de pseudo-segunda ordem em ambos os estudos com kaolinita e montmorillonita, na adsorção de níquel. A kaolinita apresentou K_2 igual a $2,2.10^2 \text{ g.mg}^{-1} .\text{min}^{-1}$ e q_e igual a $6,5 \text{ mg.g}^{-1}$, já a montmorillonita $5,3.10^2 \text{ g.mg}^{-1} .\text{min}^{-1}$ para K_2 e q_e igual a $16,5 \text{ mg.g}^{-1}$. Os estudo de Çoruh e Ergun (2008) com a clinoptilonita apresentaram valores de $8,64.10^{-2} \text{ g.mg}^{-1} .\text{min}^{-1}$ para K_2 e $3,56 \text{ mg.g}^{-1}$ para q_e , seguindo o modelo de pseudo-segunda ordem, que foi o modelo com melhor ajuste.

Em seus estudos com o cobalto Ansari et al. (2015) com nano-NaX observa uma melhor adequação ao modelo de pseudo-segunda ordem, observando valores de $0,39.10^{-3} \text{ g.mg}^{-1} .\text{min}^{-1}$ para K_2 e $87,64 \text{ mg.g}^{-1}$ para q_e . Rodrigues et al. (2018) fizeram uso da clinoptilonita na adsorção de cobalto e observaram uma adequação maior também ao modelo de pseudo-segunda ordem, obtendo K_2 igual a $0,14 \text{ g.mg}^{-1} .\text{min}^{-1}$ e q_e igual a $3,35 \text{ mg.g}^{-1}$. Deravanesiyan et al. (2014), apresentou valores de $3,07.10^{-2} \text{ g.mg}^{-1} .\text{min}^{-1}$ para K_2 e $2,03 \text{ mg.g}^{-1}$ para q_e em seus estudos com a zeólita NaX-ANIZ, que se adequou melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Dessa forma, baseando-se nos estudos de isotermas de adsorção e estudos cinéticos, pode-se considerar que a adsorção ocorre na monocamada do adsorvente via troca iônica, destacando elevada eficiência no processo quando comparado a outros estudos similares.

6 PERSPECTIVA DE CONTINUIDADE

A continuidade do trabalho ocorrerá:

- Para maior compreensão do processo adsorptivo das zeólitas sintetizadas, testes envolvendo o processo adsorptivo em um sistema multimetálico e a regeneração das zeólitas utilizadas, para estudo de quantos ciclos de utilização são possíveis, serão feitos.
- Estudo dos parâmetros do processo adsorptivo para a amostra FauD.

7 CONCLUSÕES

As análises estruturais das amostras da estrutura faujasita sintetizadas indicam que variando-se a alcalinidade do meio reacional, sólidos com propriedades distintas foram obtidos. O aumento da alcalinidade (menor razão H_2O/Na_2O) parece ter formado um sólido com tamanho de partículas menor quando comparado ao material obtido em condições de menor alcalinidade. Entretanto, para ambos os sólidos, nanopartículas foram obtidas, conforme verificado por DRX. Além disso, o aumento da alcalinidade favoreceu maior inserção de átomos de Al na estrutura da zeólita, que pode favorecer o aumento nos sítios ativos, importantes para melhor eficiência na troca iônica.

Nos testes de adsorção, foram investigados alguns parâmetros importantes tais como os testes de pH, concentração inicial da solução, tempo de contato e dosagem do material adsorvente. Além disso, através de estudos cinéticos e isotermas de adsorção, verificou-se que o provável mecanismo que governa o processo é a troca iônica sobre a monocamada na superfície das zeólitas. Por fim, a melhor eficiência da amostra FauA frente à FauB para os processos com níquel pode estar associado a maior capacidade de inserção de Al em sua estrutura, provendo assim, mais sítios ativos. Correlacionando aos valores de eletronegatividade, com o cobalto sendo menos eletronegativo, pode-se explicar também uma melhor eficiência da FauB nos processos realizados com esse metal, por sua afinidade à um material com menos inserção de Al em sua estrutura.

Mais testes envolvendo os materiais zeolíticos sintetizados, como os testes multimetálicos por exemplo, revelarão melhor os comportamentos observados. Mas desde já, o presente trabalho mostra a relevância da família faujasita no processo de remoção de metais em soluções aquosas em processos adsortivos.

8 REFERÊNCIAS

ABRAHAM, Jerrold L.; HUNT, Adrew. Environmental contamination by cobalt in the vicinity os cements tungsten carbide tool griding plant. *Environmental research*, v. 69, p. 67-74, 1995.

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

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados e efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quim. Nova*, v. 25, nº 6B, p. 1145-1154, 2002.

AKOTO, O.; BRUCE, T. N.; DARKO, G. Heavy metals pollution profiles in streams serving the Owabi reservoir. *African J. Environ. Sci. Tech.*, v. 2(11), p. 354–359, 2008.

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

ALI, Ahmad Al-Haj; BISHTAWI, Ribhi El. Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 69, p. 27-34, 1997.

ALLOWAY BJ; Bioavailability of elements in soil. *Essentials of medical geology*. v. Springer, p. 351–73, 2013.

ALTENBURGER, R, et al. Predictability of the toxicity of multiple chemical mixtures to *Vibrio fischeri*: mixtures composed of similarly acting chemicals. *Environ Toxicol Chem*, v. 19,p. 2341–2347, 2000.

ALVES, Atecla Nunciata lopes; ROSA, Henrique Vicente Della. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. *Revista Brasileira de Ciências Fasmacêuticas*, v. 39, n. 2, p. 129- 139, 2003.

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

ANSARI, Mahdi et al. Synthesis of Nano-NaX Zeolite by Microwave Heating Method for Removal of Lead, Copper, and Cobalt Ions from Aqueous Solution. *J. Environ. Eng.*, v. 141(5), 2015.

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

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

AYUSO, E. Álvarez; SÁNCHEZ, A. García.. Removal of heavy metals from waste waters by natural and Na-exchanged bentonites. *Clays and Clays Minerals*, v. 51, n. 5, p. 475-480, 2003.
BAIRD, Colin; CANN, Michael. *Química Ambiental*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, p.844, 2011.

BARAKAT, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewaters. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 4, n. 1, p. 361-367, 2011.

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

BELL, R.G., JACKSON, R.A., CATLOW, C.R.A.. Löwenstein's rule in zeolite A: A computational study. *ZEOLITES*, v. 12, p. 870-871, 1992.

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

BRASIL. Pedido de vista apresentado ao Ministério da Saúde 1ª Câmara Técnica de

Qualidade Ambiental e Gestão de Resíduos. Parecer Técnico n.55.

BRECK D. W.; *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*, John Wiley & Sons, New York, EUA, 1974.

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

CEJKA, J., BEKKUM, H.V., CORMA, A., SCHUTH, F.. *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 3rd Ed., Elsevier, Amsterdam, Holanda (2007).

CEROVIC, Lj S. et al. Point of zero charge of different carbides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 297, n. 1, p. 1-6, 2007.

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

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

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

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

CONAMA 430/2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, 2011.

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

ÇORUH, Semra; ERGUN, Nuri. Ni^{2+} Removal from Aqueous Solutions Using Conditioned clinoptilolites: Kinetic and Isotherm Studies. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. v. 28, n. 1, p. 162-172, 2009.

DERAVANESIIYAN, Meghedi, et al.. Alumina nanoparticles immobilization onto the NaX zeolite and removal of Cr (III) and Co (II) ions from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v. 21, p. 580-586, 2015.

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

DJAWAD, Ferhat et al.. Adsorption of Ni^{2+} Ions onto NaX and NaY Zeolites: Equilibrium, Kinetics, Intra Crystalline Diffusion and Thermodynamic Studies. *Iran J. Chem. Chem. Eng.*, v. 38, n. 6, 2019.

DOMÍNGUEZ-CORTINAS G et al. Exposure to chemical mixtures in Mexican children: high-risk scenarios. *Environ Sci Pollut Res*, v. 20, p. 351–357, 2013.

DUFFUS, John H. “Heavy Metals”—A Meaningless Term. *Chemistry International*, v. 23, v. 6, p. 163-167, 2001.

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

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

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

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

FU, Fenglian; WANG, Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407-418, 2011.

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

GHAFFARI, Hamid Reza. et al. Linear and Nonlinear Two-Parameter Adsorption Isotherm Modeling: A Case-study. *The International Journal of Engineering and Science*, v. 6, p. 1-11.

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

GRECCO, Saulo de Tarso Figueiredo; RANGEL, Maria do Carmo, URQUIETA-GONZÁLEZ, Ernersto Antonio. ZEÓLITAS HIERARQUICAMENTE ESTRUTURADAS. *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 1, 131-142, 2013.

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

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

HILDEBRANDO, E.A., ANGÉLICA, R.S., NEVES, R.F., VALENZUELA-DIAZ, F.R.. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. *Cerâmica*, v. 58, p. 453-458, 2012.

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

JARAMILLO, Eugenio; AUERBACH, Scott M. New force field for Na cations in faujasite-type zeolites. *Journal of Physical Chemistry*. v. 103, n.1, p. 9589-9894, 1999.

JARDILLIER, Nicolas et al. Theoretical study of CuIY zeolite: Structure and electronic properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 37, p. 18440-18446, 2006.

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

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

KARBASSI, A. R.; NOURI, J.; AYAZ, G. O., Flocculation of trace metals during mixing of Talar river water with Caspian Seawater. *Int. J. Environ. Res.*, v. 1, p. 66–73, 2007.

KEHRIG, Helena A. et al. Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na baía de Guanabara. *Quim. Nova*, v. 34, n. 3, p. S1, 2011.

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

KUMAR D.; SAMBI S.S.; SHARMA S.K.; KUMAR V., Removal of Nickel ions from Aqueous Solutions on Packed bed of Zeolite NaX, *Chemical Engineering Transactions*, v. 11, p. 191-197, 2007.

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

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

LEINONEN, H.; LEHTO, J. Purification of metal finishing waste waters with zeolites and activated carbons. *Waste Management & Research*, v. 19, p. 45–57, 2001.

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

LIMA, Verônica Ferreira; MERÇON, Fábio. Metais pesados no ensino de química. *Química Nova na escola*, v. 33, n. 4, p. 199-201, Nov, 2011.

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

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

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

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

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

MALAMIS, S.; KATSOU, E.. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, v. 252-253, p. 428-461, 2013.

MARGULIS, Sergio. A regulamentação ambiental: instrumentos e implementação. 1996.

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

MELO, Carolina Resmini. Síntese de zeólita tipo 5^a a partir de caulim para adsorção de metais pesados em solução aquosa. 2009. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

MERRIKHPOUR, Hajar; JALALI, Mohsen. Sorption processes of natural Iranian bentonite exchanged with Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Pb^{2+} cations. Chemical Engineering Communications, v. 200, n. 12, p. 1645-1665, 2013.

MOTTA, Ingrid Lopes. Propriedades de zeólitas X formadas por partículas micro e nano métricas contendo cátions alquilamônios lineares. 2016. 178 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, 2016.

MOTTA, Ingrid Lopes; VICENTE, João Guilherme Pereira; CARDOSO, Dilson. Properties and catalytic evaluation of nanometric X zeolites containing linear alkylammonium cations. Molecular Catalysis, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.02.025>, 2018.

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

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira; LIMA, Ari Clecius Alves; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. Adsorção: aspectos teóricos e aplicação ambiental. Fortaleza: Imprensa Universitária, p. 256, 2014.

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

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

NOURI, J. et al. Regional distribution pattern of groundwater heavy metals resulting from

agricultural activities. *Environ. Geo.*, v. 55(6), p. 1337–1343, 2008.

OLIVEIRA, Danielle França de. et al. Synthesis of zeolites with different chemical and textural properties for metal ions removal from aqueous solutions. *Water Science & Technology*, v. 76,12, p. 3441- 3451, 2017.

PÉREZ-PARIENTE, J. et al. Em Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propriedades y Aplicaciones; eds.; *Universidad Alicante: San Vicente*, 2002.

PRATTI, Livia M. et al. Effects of textural and chemical properties of β -zeolites on their performance as adsorbents for heavy metals removal. *Environmental Earth Sciences*, v. 70-553, 2019.

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

QIU, Wei; ZHENG, Ying; Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering Journal*, v. 145, p. 483-488, 2009.

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

RÍOS, M. Solanche, et al.. Removal Behavior of cobalt from aqueous solutions by a sodium-modified zeolitic tuff. *Water Air Soil Pollut.* v. 220:420, 2015.

RODRÍGUEZ, Araceli, et al.. Highly efficient low-cost zeolite for cobalt removal from aqueous solutions: characterization and performance. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. v. 38, n. s1, 2018.

ROSHANFEKR RAD, Leila; et al. Removal of Ni^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions using electrospun PVA/zeolite nanofibrous adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, v.

256, p. 119-127, 2014.

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

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

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

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

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

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

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

SPRYNSKYY, Myroslav et al. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. Journal of colloid and interface science, v. 304, n. 1, p. 21-28, 2006.

SRIVASTA, N.K.; MAJUMDER. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. Journal of Hazardous Materials, 151, p. 1- 8 , 2008.

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

TOOR, Manjot; JIN, Bo; Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*, v. 187, p. 79-88, 2012.

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

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

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

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

TVERMOES, Brooke E. et al. Effects and blood concentrations of cobalt after ingestion of 1mg/d by human volunteers for 90 d1-3. *American Society for Nutrition*, v.99, p.632-646, 2014.

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

YANG, R. T.; Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons: New Jersey, 2003.

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

YUREKLI, Yilmaz. Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles impregnated polysulfone membranes. *Journal of hazardous materials*, v. 309, p. 53-64, 2016.

YUSOF, Alias Mohd; MALEK, Nik Ahmad Nizam Nik. Removal of Cr (VI) and As (V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2, p. 1019-1024, 2009.

ZHAN, Bi-Zeng, et al.. Control of Particle Size and Surface Properties of Crystals of NaX Zeolite. *Chem. Mater.*, v. 14, p. 3636-3642, 2002.

ZHANG, Xu et al. Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the particulate properties of zeolite crystals. *Powder technology*, v. 235, p. 322-328, 2013.

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