



Influência do pH na Adsorção de Íons de Cobre por Zeólita 4A Sintetizada a Partir de Rejeito de Caulim

Influence of pH on the Adsorption of Copper Ions by Zeolite 4A Synthesized from Kaolin

Luiz Gustavo de Souza Pompeu

Graduando em Engenharia Química – Instituto de Tecnologia (ITEC) – UFPA. <https://lattes.cnpq.br/7125400625685847>

Gustavo Luis Gonçalves Salame

Graduando em Engenharia Química – Instituto de Tecnologia (ITEC) – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/7331306014714268>

Welber de Wich Trindade Maia Filho

Graduando em Engenharia Química – Instituto de Tecnologia (ITEC) – UFPA <http://lattes.cnpq.br/623001754826493>

Jennifer Ferreira Fernandes

Mestranda no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/1870190983115933>

Yan Christian Silva de Araújo

Mestrando no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/5136415587850242>

Leandro Vales Gomes

Doutorando no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/8924367773520256>

Renan Vasconcelos Tavares

Doutorando no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/9898237022118950>

Mara Rosana de Carvalho Morais

Doutorando no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) – UFPA. <https://lattes.cnpq.br/9541904770540603>

Deibson Silva da Costa

Professor Doutor da Faculdade de Engenharia de Materiais – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/1521124351431087>

Emerson Cardoso Rodrigues

Professor Doutor da Faculdade de Engenharia Química – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/7459428211048580>

Resumo: Neste trabalho, investigou-se a influência do pH na adsorção de íons de cobre por zeólita 4A sintetizada a partir de rejeito de caulim da região Amazônica. A caracterização por difração de raios X (DRX) confirmou a formação da estrutura zeolítica, com fases predominantes de zeólita 4A e presença de picos residuais de sodalita. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelaram morfologia cúbica característica da zeólita 4A, corroborando os resultados difratométricos. Os ensaios de adsorção demonstraram que o desempenho adsorptivo é fortemente influenciado pelo pH da solução, com aumento significativo da capacidade de adsorção na faixa entre pH 3 e 5. O controle do pH mostrou-se essencial para maximizar a eficiência de remoção, devido à desprotonação progressiva dos sítios ativos da zeólita e à maior disponibilidade de espécies metálicas solúveis. Esses resultados reforçam o potencial do material sintetizado como adsorvente eficiente e sustentável, destacando tanto

o reaproveitamento de resíduos minerais quanto a importância do controle de pH para a mitigação de impactos ambientais em corpos hídricos contaminados.

Palavras-chave: adsorção; zeólita; pH; íons de cobre.

Abstract: In this work, the influence of pH on the adsorption of copper ions by zeolite 4A synthesized from kaolin waste from the Amazon region was investigated. Characterization by X-Ray Diffraction (XRD) confirmed the formation of the zeolitic structure, with predominant phases of zeolite A and the presence of residual sodalite peaks. Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses revealed the characteristic cubic morphology of zeolite A, corroborating the diffractometric results. Adsorption tests demonstrated that adsorptive performance is strongly influenced by the pH of the solution, with a significant increase in adsorption capacity in the range between pH 3 and 5. pH control proved essential to maximize removal efficiency, due to the progressive deprotonation of the zeolite's active sites and the greater availability of soluble metal species. These results reinforce the potential of the synthesized material as an efficient and sustainable adsorbent, highlighting both the reuse of mineral waste and the importance of pH control for the mitigation of environmental impacts in contaminated water bodies.

Keywords: adsorption; zeolite; pH; copper ions.

INTRODUÇÃO

A contaminação de corpos hídricos por metais pesados, como os íons de cobre, representa uma preocupação ambiental relevante, devido à sua toxicidade e persistência no meio ambiente. Dentre as técnicas de remediação disponíveis, a adsorção destaca-se por sua eficiência, simplicidade operacional e viabilidade econômica (DAFRATEC, 2025). Entre os materiais adsorventes, as zeólitas surgem como alternativas promissoras. Trata-se de aluminossilicatos cristalinos microporosos, com elevada área superficial e notável capacidade de troca iônica, sendo amplamente aplicados em processos de purificação, catálise, controle ambiental e, sobretudo, em aplicações baseadas na adsorção, devido à sua capacidade de reter seletivamente moléculas na superfície de seus poros (DAFRATEC, 2025).

Em especial, a zeólita 4A apresenta alta seletividade para cátions metálicos e pode ser sintetizada a partir de fontes naturais, como o caulim. O caulim, uma argila composta predominantemente por caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), é abundante em regiões tropicais e possui grande relevância econômica. O Brasil destaca-se como um dos maiores produtores mundiais, com ênfase na região Norte, especialmente no estado do Pará, onde se encontram depósitos significativos (Maia *et al.*, 2007).

Embora seja amplamente empregado nas indústrias de papel, cerâmica e borracha, o beneficiamento do caulim gera grandes volumes de rejeito, correspondendo a cerca de 20% a 30% da massa total (Hildebrando, 2012). Esse passivo ambiental, quando disposto inadequadamente, pode levar ao assoreamento de corpos hídricos, à alteração da paisagem e à contaminação do solo. Nesse contexto, a conversão desses resíduos em materiais adsorventes configura-se como uma estratégia de economia circular, que não apenas mitiga impactos ambientais, mas também confere valor agregado a um subproduto até então subutilizado.

A transformação do caulim em zeólita 4A envolve etapas que alteram significativamente sua estrutura mineralógica, conferindo ao material propriedades adsorptivas específicas. Inicialmente, o resíduo de caulim é submetido à calcinação, formando a metacaulinita, que, por sua vez, é ativada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) sob condições controladas. Esse processo induz a cristalização da zeólita 4A, caracterizada por uma estrutura porosa altamente ordenada (Rodrigues, 2019). Essa estrutura é ideal para a captura seletiva de íons metálicos em solução aquosa, devido à sua elevada área superficial e à presença de sítios ativos com alta afinidade por espécies carregadas (França, 2024).

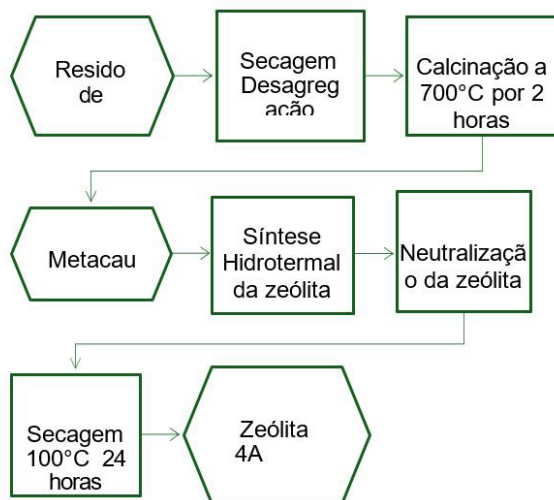
Além da estrutura do material, o pH da solução exerce um papel decisivo na eficiência do processo de adsorção. Em meio ácido, a presença excessiva de íons H^+ pode competir com os íons metálicos pelos sítios ativos da zeólita, reduzindo significativamente a capacidade adsorptiva. Já em condições de pH mais elevado, a formação de precipitados de hidróxidos metálicos pode limitar a adsorção ao retirar os íons da forma solúvel necessária para o processo (Silva Júnior *et al.*, 2017). Dessa forma, o controle do pH é essencial para garantir o máximo desempenho da zeólita na remoção de metais em soluções aquosas.

Diante do exposto, o presente trabalho visa avaliar a influência do pH na adsorção de íons de cobre por zeólita 4A sintetizada a partir de resíduo de caulim. O estudo busca aplicar o material na remoção de metais pesados de efluentes aquosos e promover práticas ambientalmente sustentáveis no aproveitamento desse resíduo.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 demonstra uma melhor visualização do processo utilizado para este trabalho.

Figura 1 – Fluxograma do processo material de partida.



Fonte: autoria própria.

Pré-Tratamento do Rejeito de Caulim

O rejeito de caulim foi submetido a uma sequência de operações unitárias destinadas a adequar suas características físico-químicas às exigências da síntese zeolítica. Inicialmente, o material foi seco a 100 °C para eliminação completa da umidade livre, evitando interferências nas transformações térmicas subsequentes. Em seguida, procedeu-se à desagregação em moinho de bolas, visando à redução do tamanho de partícula e à ruptura de aglomerados, o que aumenta a área superficial e a homogeneidade do material. Por fim, o produto foi peneirado em malha de 100 mesh (abertura $\approx 150 \mu\text{m}$), assegurando uma faixa granulométrica estreita e reprodutível. Esse pré-tratamento foi fundamental para garantir uma calcinação uniforme e uma posterior reação hidrotermal eficiente, condições essenciais para a obtenção de uma zeólita 4A com alta cristalinidade e pureza de fase.

Calcinação

A etapa de calcinação foi realizada em mufla a 700 °C por 2 horas, com taxa controlada de aquecimento de 10 °C/min. Esse tratamento térmico promove a desidroxilação da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), transformando-a em metacaulim, uma fase amorfa e metaestável de alta reatividade. A escolha da temperatura e do tempo baseia-se na necessidade de eliminar completamente os grupos hidroxila estruturais sem promover a recristalização em fases não reativas, como mulita ou cristobalita. O metacaulim resultante apresenta alta disponibilidade de sílica e alumina em meio alcalino, atuando como precursor ideal para a nucleação de zeólitas. Após o resfriamento controlado até a temperatura ambiente, o material foi armazenado em recipiente hermético, prevenindo a reabsorção de umidade e a carbonatação superficial, que poderiam comprometer a etapa seguinte de síntese.

Síntese da zeólita 4A via hidrotermal

A conversão do metacaulim em zeólita 4A foi conduzida por síntese hidrotermal alcalina. A mistura reacional foi preparada com metacaulim e solução de NaOH 5 mol/L, em proporção otimizada para gerar a composição molar característica da zeólita A ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2$). O processo foi realizado em reator de vidro de três bocas (3 L), equipado com agitador mecânico (700 rpm), condensador de refluxo e controle de temperatura por termopar. O sistema foi aquecido a 100 °C em manta térmica e mantido sob agitação constante por 30 minutos, tempo suficiente para a dissolução do precursor, nucleação e crescimento cristalino da fase zeolítica. Após o período de cristalização, o sólido foi separado por filtração, lavado com água destilada até que o filtrado atingisse pH aproximadamente neutro (para remoção de íons de sódio residuais e reagentes não consumidos) e seco a 100 °C por 24 horas. Esse protocolo assegura a obtenção de zeólita 4A na forma sódica, com alta capacidade de troca iônica e morfologia controlada.

Caracterização dos Materiais Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram executadas no Instituto de Geociências da UFPA (Belém), utilizando um difratômetro PANalytical Empyrean em configuração θ - θ , equipado com tubo de cobalto (Co-K α , $\lambda = 1,789010 \text{ \AA}$), filtro de Fe para remoção de K β e detector PIXcel3D-Medipix3 1×1 . As condições operacionais incluíram: tensão de 40 kV, corrente de 35 mA, varredura contínua de 5° a 80° (2θ), passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 1 s por passo. Foram utilizadas fendas de divergência de $\frac{1}{4}^\circ$, anti-espalhamento de $\frac{1}{2}^\circ$ e máscara de 10 mm para otimização do sinal e redução do ruído de fundo. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com os padrões de referência do banco de dados PDF-ICDD, em especial os arquivos 00-042-0218 (zeólita 4A) e 00-042-0166 (sodalita), permitindo avaliar a pureza e a cristalinidade do material sintetizado.

Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

As análises morfológicas foram conduzidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LABMEV), pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais (Matcam) da UFPA – campus Belém. Utilizou-se um microscópio eletrônico de bancada Hitachi, modelo TM3000, operando com tensões de aceleração de 5 kV e 15 kV. As imagens permitiram avaliar a morfologia superficial e a distribuição de partículas da zeólita sintetizada.

Curva de calibração

Para a obtenção da curva de calibração, foi preparada uma solução mãe de sulfato de cobre (CuSO_4) com concentração de 2500 ppm, utilizando um balão volumétrico de 1000 mL. A partir desta solução, foram preparadas amostras por meio de diluições com concentrações de 100, 250, 500, 800, 1000, 1500, 1800, 2000 e 2500 ppm.

As amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis, utilizando comprimento de onda de 800 nm (λ máx.), a fim de determinar os valores de absorbância correspondentes a cada concentração. Com base nesses dados, foi construído o gráfico de absorbância versus concentração, resultando na curva de calibração.

A equação da reta obtida por regressão linear descreve a relação entre absorbância (ABS) e a concentração final (C_f) de íons de cobre e foi utilizada para determinar a concentração das amostras coletadas durante os ensaios de adsorção. Os valores de C_e permitiram o cálculo da porcentagem de remoção e da capacidade de adsorção (mg de Cu^{2+} /g de adsorvente), conforme descrito nas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$\text{Remoção} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Onde:

C_i = concentração inicial de íons Cu^{2+} (mg/L);

C_f = concentração final ou de equilíbrio (mg/L);

V = volume da solução (L);

m = massa da zeólita utilizada (g).

Ensaio de Adsorção

Soluções de trabalho contendo íons de cobre (Cu^{2+}) foram preparadas a partir de uma solução-mãe de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) com concentração de 2500 mg/L. Para a obtenção das soluções nas concentrações de 800 mg/L e 1500 mg/L, volumes apropriados da solução-mãe foram transferidos para balões volumétricos de 1000 mL e completados com água destilada até o volume final. O ajuste do pH das soluções para os valores na faixa de 3 a 5 foi realizado por adição controlada de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,0 mol/L e hidróxido de amônio (NH_4OH).

Em seguida, foram adicionados 0,10 g de zeólita 4A a cada 50 mL de solução, estabelecendo uma razão mássica de g/L. Os frascos foram vedados e agitados constantemente em mesa agitadora orbital a 150 rpm, mantidos à temperatura controlada de 25 °C por 2 horas, período determinado em ensaios cinéticos preliminares como suficiente para a obtenção do equilíbrio de adsorção. Após o tempo de contato, as soluções foram filtradas e as concentrações remanescentes de íons de cobre foram determinadas por espectrofotometria UV-Vis.

Análise de Dados

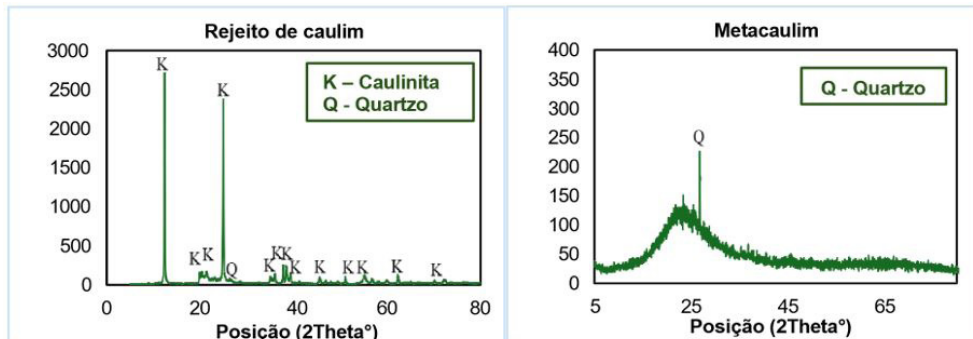
Os resultados obtidos foram analisados comparando-se os valores de q_e para cada faixa de pH estudada, visando compreender o efeito desse parâmetro sobre a eficiência do processo adsorptivo. A análise estatística básica foi aplicada para verificar a consistência dos dados, considerando a média e o desvio-padrão de triplicatas de cada ensaio.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi a técnica empregada para identificar as fases cristalinas presentes no rejeito de caulim, no metacaulim obtido por calcinação e no produto da síntese hidrotermal. A evolução das fases é fundamental para compreender as transformações que conferem ao material final a capacidade de adsorção desejada.

A Figura 2 apresenta os difratogramas do rejeito de caulim in natura e após o tratamento térmico a 700 °C por 2 horas.

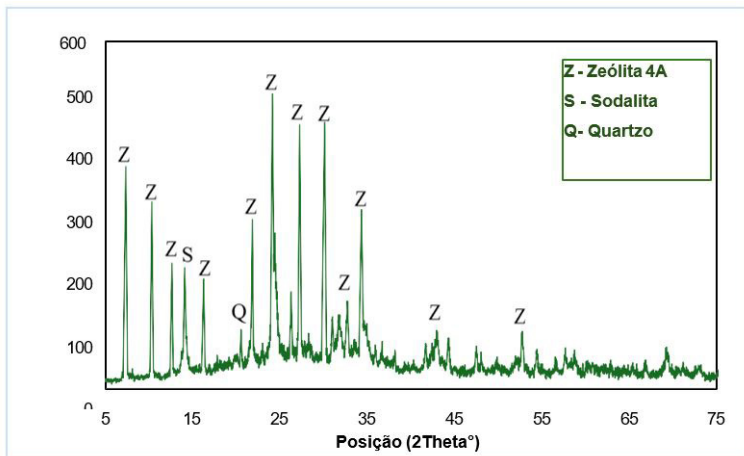
Figura 2 – Difração de raios X do rejeito de caulim e metacaulim.

Fonte: Autoria própria, 2026.

A análise do difratograma do material de partida revela que o rejeito de caulim é composto majoritariamente por caulinita (K), cujos picos principais e padrão cristalino são compatíveis com a ficha cristalográfica PDF 01-078-2109. A caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é um argilomineral do grupo dos filossilicatos, e sua estrutura cristalina bem organizada é evidenciada pelos picos de alta intensidade e boa resolução. Além da caulinita, identifica-se a presença de um pico de baixa intensidade característico do quartzo (Q), um contaminante comum em depósitos de caulim, que permanece incluso mesmo após o beneficiamento, conforme também observado por Maia *et al.* (2007).

O tratamento térmico a 700 °C por 2 horas induziu uma transformação significativa na estrutura do material. O difratograma do material calcinado evidencia a perda da maior parte dos picos de difração característicos da caulinita, resultando em um perfil com um largo halo amorfo entre 15° e 30° (2θ). Este fenômeno é atribuído ao processo de desidroxilação, no qual as hidroxilas estruturais da caulinita são eliminadas na forma de água, colapsando sua estrutura cristalina ordenada e formando o metacaulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), uma fase amorfa e, portanto, mais reativa e adequada para a síntese de zeólitas (Modesto *et al.*, 2021; Santana *et al.*, 2021). Ressalta-se, entretanto, a persistência de um pico residual de quartzo (associado ao padrão PDF 01-078-1252) mesmo após a calcinação, o que está de acordo com a literatura, uma vez que o quartzo é uma fase termicamente estável nessa faixa de temperatura, não participando das reações de transformação (Maia *et al.*, 2007).

A Figura 3 apresenta o difratograma do material obtido após a síntese hidrotermal, confirmando a formação da zeólita 4A.

Figura 3 – Difração de raios X da zeólita 4A.

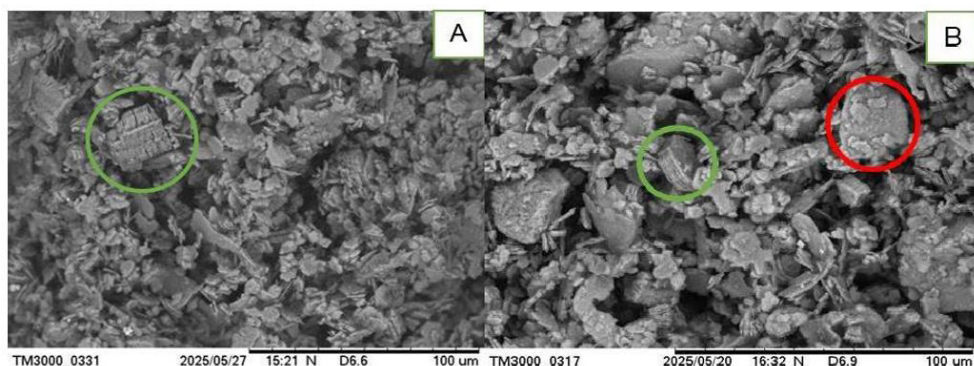
Fonte: Autoria própria, 2026.

O difratograma da Figura 3 confirma o sucesso da metodologia empregada para a síntese de zeólita 4A a partir do rejeito de caulim. Os picos característicos da zeólita do tipo 4A são claramente identificados, com reflexões principais nos ângulos $7,24^\circ$, $10,22^\circ$ e $12,52^\circ$ (2θ), em excelente concordância com a ficha PDF 01-073-2340. Esta estrutura zeolítica, pertencente à família das zeólitas A, é caracterizada por uma rede tridimensional de cavidades e canais com abertura de poro de aproximadamente 4 Å, o que lhe confere propriedades de peneiramento molecular, troca iônica e adsorção de cátions metálicos (França, 2024).

Adicionalmente, observa-se a presença de picos de menor intensidade, notadamente em $13,98^\circ$ (2θ), que correspondem à fase sodalita (S), identificada pela ficha PDF 01-076-1639. A sodalita é um zeólito de estrutura mais densa e poros menores, frequentemente formado como fase competitiva ou intermediária durante a síntese da zeólita 4A, especialmente em condições de elevada alcalinidade ou tempos de cristalização prolongados. A análise também detectou um pequeno pico referente ao quartzo residual em $21,59^\circ$ (2θ), conforme a ficha PDF 01-075-1522, indicando que uma fração do quartzo, inerte às condições da síntese hidrotermal, permaneceu no produto final. Este resultado é consistente com outros estudos que reportam a persistência de quartzo em zeólitas sintetizadas a partir de caulins brutos (Pinheiro, 2021). Apesar da presença de sodalita e quartzo como fases secundárias, a predominância da fase zeólita 4A atesta a eficácia da rota de síntese utilizada.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para complementar a caracterização, permitindo a observação direta da morfologia, do tamanho e da distribuição das partículas em cada etapa do processo de obtenção da zeólita. A Figura 4 apresenta as micrografias do rejeito de caulim (a) e do metacaulim (b).

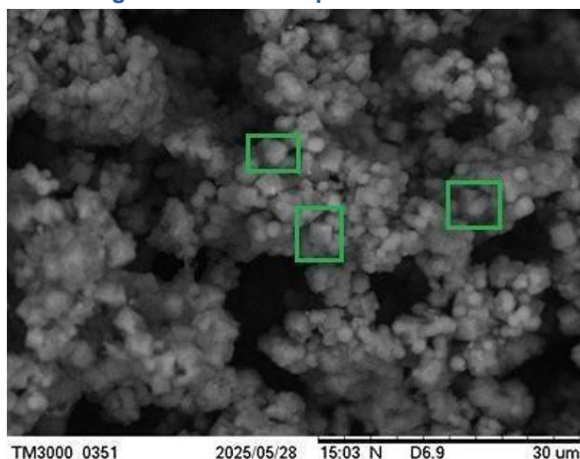
Figuras 4A e 4B – Microspia do rejeito de caulim e do metacaulim.

Fonte: Autoria própria, 2026.

A micrografia do rejeito de caulim (Figura 4A) revela a morfologia típica de materiais cauliníticos. Observa-se a presença de partículas na forma de placas pseudo-hexagonais (indicadas em vermelho), que correspondem aos cristais individuais de caulinita. Estas placas encontram-se frequentemente empilhadas de forma regular, formando estruturas alongadas e espessas conhecidas como booklets ou “livretos” (indicadas em verde). Esta organização é resultado do hábito de crescimento cristalino dos filossilicatos, que se desenvolvem preferencialmente em duas dimensões.

Após a calcinação a 700 °C (Figura 4B), o metacaulim resultante mantém a morfologia geral de aglomerados de partículas e a forma pseudo-hexagonal das placas originais. No entanto, nota-se uma redução visível na quantidade e na definição dos booklets, que se apresentam mais fraturados, desorganizados e com superfície aparentemente mais irregular. Este aspecto é consequência direta do processo de desidroxilação e do colapso parcial da estrutura lamelar da caulinita durante o tratamento térmico, conforme indicado pelos resultados de DRX. A perda de água estrutural e a consequente amorfização geram tensões que levam à quebra e delaminação dos empilhamentos, resultando em partículas menores e com maior área superficial exposta, o que é benéfico para a etapa subsequente de síntese hidrotermal (Sousa *et al.*, 2020).

A morfologia do material zeolítico sintetizado é apresentada na micrografia da Figura 5.

Figura 5 – Microscopia da zeólita 4^a.

Fonte: Autoria própria, 2026.

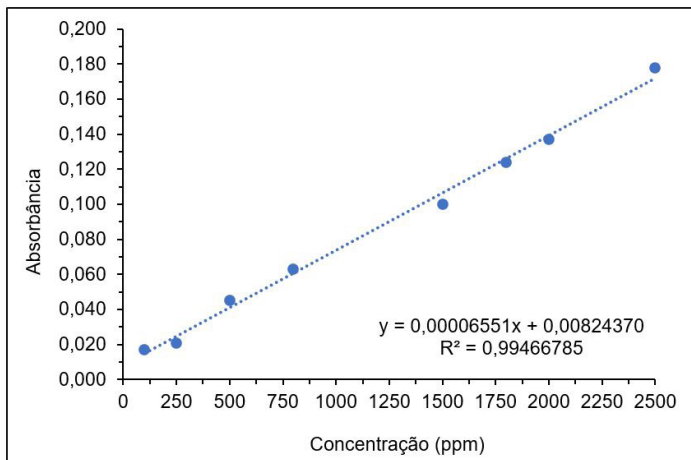
A análise da micrografia apresentada na Figura 5 evidencia uma transformação morfológica completa em relação ao material de partida. A fase predominante é composta por cristais com morfologia cúbica bem definida, arestas vivas e superfícies relativamente lisas (destacadas em verde). Esta é a assinatura morfológica clássica das zeólitas do tipo A, corroborando os resultados obtidos por DRX (Souza Filho *et al.*, 2018). Estes cristais cúbicos apresentam uma distribuição de tamanhos relativamente homogênea, na faixa de poucos micrômetros, indicando boas condições de nucleação e crescimento durante a síntese.

Em consonância com os dados de DRX, observa-se também a presença de partículas de morfologia esférica e de menores dimensões, que podem ser atribuídas à fase sodalita. A coexistência dessas duas morfologias distintas é um indicativo das condições de síntese empregadas (tempo, temperatura, concentração) e da cinética de cristalização, em que a sodalita pode ter se formado como fase competitiva. A visualização direta dos cristais cúbicos de zeólita 4A, no entanto, confirma a transformação bem-sucedida do metacaulim em um material com estrutura cristalina e porosa altamente organizada, ideal para aplicações em adsorção e troca iônica.

ENSAIOS DE ADSORÇÃO: INFLUÊNCIA DO PH

Curva de Calibração

Para possibilitar a quantificação indireta da concentração de íons de cobre nas soluções antes e após os ensaios de adsorção, foi inicialmente construída uma curva de calibração por espectrofotometria UV-Vis. A Figura 6 apresenta a curva de calibração obtida, relacionando a absorbância medida no comprimento de onda de 800 nm com a concentração conhecida das soluções padrão de cobre.

Figura 6 – Curva de calibração.**Fonte: Autoria própria, 2026.**

A Tabela 1 apresenta os valores médios de absorbância obtidos para cada concentração utilizada na construção da curva de calibração.

Tabela 1 – Dados de absorbância para a curva de calibração.

Concentrações (ppm)	Média
100	0,017
250	0,021
500	0,045
800	0,063
1500	0,100
1800	0,124
2000	0,137
2500	0,178

Fonte: Autoria própria, 2026.

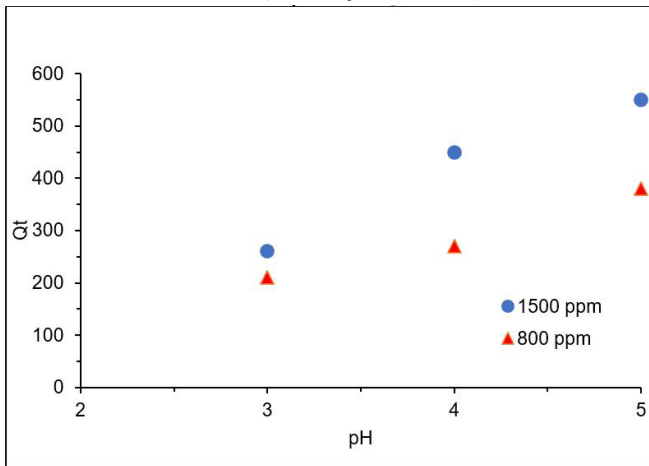
Observa-se uma excelente correlação linear entre a absorbância e a concentração de cobre na faixa estudada, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,9947, indicando a adequação do método para a quantificação pretendida. A equação da reta obtida ($y = 0,00006551x + 0,00824370$) foi utilizada para calcular as concentrações finais (Cf) das soluções após os ensaios de adsorção, a partir das leituras de absorbância.

Efeito do pH na Adsorção de Cu^{2+}

Com os dados de concentração final obtidos e utilizando as Equações 1 e 2, foi possível calcular a quantidade de cobre adsorvida por grama de zeólita e a respectiva porcentagem de remoção para cada condição experimental. A Figura 7

ilustra a variação da capacidade de adsorção (q_t) da zeólita 4A em função do pH da solução, para as duas concentrações iniciais de cobre (800 ppm e 1500 ppm).

Figura 7 – Variação da capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} pela zeólita 4A em função do pH da solução.



Fonte: Autoria própria, 2026.

Os resultados demonstram que a quantidade de cobre adsorvida foi significativamente influenciada pelo pH da solução, apresentando um aumento progressivo com a elevação do pH na faixa estudada (pH 3 a 5), para ambas as concentrações iniciais. Em pH 3, os valores de q_t foram os mais baixos observados: aproximadamente 100 mg/g para a concentração de 800 ppm e 200 mg/g para 1500 ppm. Este comportamento é atribuído à elevada concentração de íons H^+ em meio fortemente ácido, que promove a protonação dos sítios ativos da superfície da zeólita (grupos silanol Si-OH e aluminol Al-OH), conferindo-lhe carga líquida positiva. Esta condição gera repulsão eletrostática com os cátions Cu^{2+} , além de estabelecer uma forte competição pelos sítios de troca iônica, resultando na baixa eficiência adsorptiva observada (Pfeifer *et al.*, 2021).

À medida que o pH aumenta para 4 e, subsequentemente, para 5, observa-se um incremento significativo nos valores de q_t . Em pH 4, a capacidade de adsorção atinge cerca de 250 mg/g para 800 ppm e 350 mg/g para 1500 ppm. No pH 5, os maiores valores foram alcançados: aproximadamente 380 mg/g para a solução de 800 ppm e 540 mg/g para a solução de 1500 ppm.

Este aumento é explicado pela desprotonação progressiva dos sítios superficiais da zeólita com a elevação do pH. Os grupos silanol e aluminol perdem prótons, tornando a superfície do adsorvente negativamente carregada, o que favorece intensamente a atração eletrostática dos cátions Cu^{2+} presentes em solução. Adicionalmente, a redução da competição com íons H^+ facilita o acesso dos íons metálicos aos sítios de troca iônica da estrutura zeolítica, onde podem substituir os cátions de compensação (predominantemente Na^+) e ser efetivamente removidos da solução (Vidal *et al.*, 2014).

As porcentagens de remoção calculadas corroboram a tendência observada nos valores de qt. Em pH 5, foram obtidas as maiores eficiências: 93,56% para a solução de 800 ppm e 71,67% para a solução de 1500 ppm. Estes valores comprovam a elevada eficácia da zeólita 4A sintetizada como adsorvente para íons de cobre em condições otimizadas de pH. É importante notar que, mesmo na concentração mais elevada (1500 ppm), a remoção foi superior a 70%, indicando que o material possui boa capacidade adsorvativa mesmo em soluções mais concentradas.

A literatura especializada reforça os mecanismos aqui discutidos. Pfeifer *et al.* (2021) destacam que a adsorção de metais como cobre, ferro e chumbo por zeólitas é fortemente dependente do pH, com eficiências reduzidas em $\text{pH} < 3$ devido à protonação superficial e competição iônica. Vidal *et al.* (2014), em seu estudo sobre fundamentos da adsorção, explicam que a carga superficial de adsorventes como as zeólitas é determinada pelo pH do meio, sendo o ponto de carga zero (PCZ) um parâmetro crítico: abaixo do PCZ, a superfície é carregada positivamente (desfavorável para cátions); acima do PCZ, a superfície torna-se negativa (favorável para cátions).

A faixa de pH empregada foi definida de modo a minimizar a possibilidade de precipitação do cobre como hidróxido, reduzindo a interferência desse mecanismo na interpretação dos resultados de adsorção. Conforme alertam Rodrigues (2019) e Silva Júnior *et al.* (2017), para concentrações de cobre a partir de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a precipitação do hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) tem início em torno de pH 6,3. Portanto, a realização dos experimentos até pH 5,0 assegura que todo o cobre removido da solução seja efetivamente adsorvido pela zeólita, e não removido por precipitação química, o que poderia levar a interpretações equivocadas sobre a capacidade real do adsorvente.

Os resultados obtidos estão em consonância com outros trabalhos da literatura que investigaram a adsorção de metais por zeólitas sintetizadas a partir de fontes alternativas. Pinheiro (2021), em estudo sobre síntese de produto zeolítico a partir de resíduo de caulim para adsorção de íons amônio e cobre, observou comportamentos similares de dependência do pH, com máximos de adsorção em torno de pH 5-6. França (2024) também reportou a influência decisiva do pH na remoção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} por zeólita 4A com estrutura hierárquica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização dos materiais por DRX e MEV confirmou a formação bem-sucedida da estrutura zeolítica a partir do rejeito de caulim da Amazônia, com presença predominante da fase zeólita 4A, acompanhada de sodalita como fase secundária e traços de quartzo residual. A morfologia cúbica característica observada nas micrografias corroborou os dados difratométricos, atestando a eficácia da rota de síntese empregada.

Os ensaios de adsorção revelaram que o desempenho adsorvativo da zeólita 4A para remoção de íons Cu^{2+} está fortemente condicionado pelo pH da solução.

Observou-se um aumento significativo e progressivo da capacidade de adsorção na faixa entre pH 3 e 5, evidenciando a importância crítica do controle desse parâmetro em processos de remoção de metais pesados de efluentes aquosos.

Em pH 5, foram alcançadas as maiores porcentagens de remoção: 93,56% para a concentração de 800 ppm e 71,67% para 1500 ppm, indicando o elevado potencial do adsorvente sintetizado para a remoção de íons Cu^{2+} nas condições avaliadas. O comportamento observado está relacionado aos mecanismos de protonação/desprotonação dos sítios ativos da zeólita em função do pH: em meio ácido (pH 3), a protonação superficial e a competição com íons H^+ dificultam a adsorção; com o aumento do pH para 5, a desprotonação dos sítios gera superfície negativamente carregada, favorecendo a atração eletrostática dos cátions Cu^{2+} e sua remoção por troca iônica.

A limitação dos experimentos até pH 5,0 foi adotada com o objetivo de minimizar a ocorrência de precipitação do cobre como hidróxido, favorecendo a atribuição da remoção predominantemente aos mecanismos de adsorção e troca iônica.

Esses resultados reforçam o potencial do material sintetizado como adsorvente eficiente, de baixo custo e ambientalmente sustentável para aplicações no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados. A conversão de um resíduo mineral abundante na região Amazônica (rejeito de caulim) em um produto de alto valor agregado (zeólita 4A) promove tanto o reaproveitamento de resíduos quanto a mitigação de impactos ambientais em corpos hídricos contaminados, alinhando-se aos princípios da economia circular e do desenvolvimento sustentável.

Estudos futuros podem explorar a aplicação do material em sistemas contínuos, a adsorção de outros metais pesados, bem como a regeneração e reutilização do adsorvente em múltiplos ciclos, visando aprimorar ainda mais a viabilidade técnica e econômica do processo.

REFERÊNCIAS

DAFRATEC. **Adsorventes: tipos, aplicações e como escolher o melhor para sua indústria.** Disponível em: Dafratec – Adsorventes. Acesso em: 25 de maio de 2025.

DAFRATEC. **Adsorventes: fundamentos, tipos e aplicações técnicas.** Disponível em: Dafratec – Adsorventes. Acesso em: 25 de maio de 2025.

FRANÇA, Antonia Mayza de Moraes. **Desenvolvimento de zeólita A com estrutura hierárquica como adsorvente versátil para remoção de íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em meio aquoso.** 2024. 201 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2024.

HILDEBRANDO, E. A. *et al.*, **Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim.** Cerâmica, v. 58, n. 348, p. 453–458, 2012. DOI: 10.1590/S0366-69132012000400006.

MAIA, A. A. B. *et al.*, **Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A**. *Cerâmica*, São Paulo, v. 53, n. 327, p. 319–324, jul./set. 2007. DOI: 10.1590/S0366-69132007000300017.

MODESTO, A. L. A. *et al.*, **Síntese de adsorventes a partir de rejeito de caulim amazônico**. In: ATENA EDITORA (org.). *Catálogo de Publicações*. Ponta Grossa: Atena Editora, 2021.

PFEIFER, A.; ŠKERGET, M.; ČOLNIK, M. Removal of iron, copper, and lead from aqueous solutions with zeolite, bentonite, and steel slag. **Separation Science and Technology**, v. 56, n. 4, p. 2989–3000, 2021. DOI: 10.1080/01496395.2020.1866607.

PINHEIRO, Alice dos Prazeres. **Síntese de produto zeolítico a partir de resíduo de caulim: produção de leito adsorvente aplicado à adsorção de íons amônio e cobre**. 2021. 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2021.

RODRIGUES, Emerson Cardoso. **Produção de material zeolítico a partir de caulim da Amazônia em escala semipiloto: aplicação na adsorção de cobre**. 2019. 92 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

SANTANA, C. M. A. *et al.* **Avaliação da reatividade de rejeitos de caulim para uso como precursor geopolimérico**. *Conjecturas*, v. 21, n. 5, p. 362–380, 2021.

SILVA JÚNIOR, M. J. *et al.*, Efeito do pH na capacidade máxima de remoção de cobre por zeólita natural. **Revista Matéria**, v. 22, n. 2, 2017. DOI: 10.1590/S1517-707620170002.0139.

SOUSA, B. B. *et al.*, **Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de resíduo de caulim**. *Cerâmica*, v. 66, n. 378, p. 123–131, 2020. DOI: 10.1590/0366-691320200663802758.

SOUZA FILHO, J. D. V. *et al.*, **Zeólita 4A para purificação do gás de aterro sanitário**. *Química Nova*, v. 41, n. 2, p. 156–163, 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170133.

VIDAL, C. B.; NASCIMENTO, R. F.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014. DOI: 10.13140/RG.2.1.4340.1041.