



# Aproveitamento do Resíduo de Caulim para Síntese de Zeólitas e Potencial Tratamento de Efluentes

## *Use of Kaolin Waste for Zeolite Synthesis and Potential Effluent Treatment*

**Matheus Lorrán Silva Costa**

*Universidade Federal do Pará – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/4147064329857569>*

**Rachel Maria Alencar da Silva**

*Universidade Federal do Pará – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/1665581435151201>*

**Gustavo Luis Gonçalves Salame**

*Universidade Federal do Pará – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/7331306014714268>*

**Brenda Tainá Silva da Silva**

*Universidade Federal do Pará – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/5082199705304533>*

**Leandro Vales Gomes**

*Universidade Federal do Pará – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/8924367773520256>*

**Renan Vasconcelos Tavares**

*Universidade Federal do Pará – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/9898237022118950>*

**Bruno Marques Viegas**

*Universidade Federal do Pará – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/1196600058247902>*

**Ana Áurea Barreto Maia**

*Universidade Federal do Pará – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/0820112425394964>*

**Deibson Silva da Costa**

*Universidade Federal do Pará – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/1521124351431087>*

**Emerson Cardoso Rodrigues**

*Universidade Federal do Pará – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/7459428211048580>*

**Resumo:** Este trabalho investiga a valorização do resíduo de caulim por meio de sua conversão em zeólitas dos tipos 4A e 5A, com foco na aplicação no tratamento de efluentes contendo íons metálicos. O resíduo foi inicialmente submetido a etapas de pré-tratamento, envolvendo secagem, desagregação e peneiramento, seguidas de calcinação a 700 °C, que resultou na formação de metacaulim amorfo e reativo. A síntese hidrotermal em meio alcalino possibilitou a obtenção da zeólita 4A, posteriormente convertida em zeólita 5A por troca iônica com solução de  $\text{CaCl}_2$ . As análises de difração de raios X confirmaram tanto a completa desidroxilação da caulinita quanto a formação das estruturas zeolíticas desejadas. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura evidenciaram a morfologia típica das fases sintetizadas, preservando a estrutura cúbica característica. A eficiência adsorviva da zeólita 5A foi avaliada por meio de ensaios de remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em diferentes concentrações e temperaturas. As isotermas mostraram melhor ajuste aos modelos de Redlich-Peterson, a 25 °C, e Sips, a 45 °C, indicando heterogeneidade superficial, tendência à saturação e influência positiva da temperatura sobre a acessibilidade aos sítios ativos. Os resultados demonstram a viabilidade técnica da síntese e seu potencial para aplicações ambientais.

**Palavras-chave:** adsorventes; resíduos; caulim; síntese.

**Abstract:** This study investigates the valorization of kaolin waste through its conversion into 4A and 5A zeolites, with emphasis on applications in the treatment of effluents containing metallic ions. The waste was initially subjected to pre-treatment steps involving drying, disaggregation, and sieving, followed by calcination at 700 °C, which resulted in the formation of amorphous and reactive metakaolin. The hydrothermal synthesis in an alkaline medium enabled the production of 4A zeolite, subsequently converted into 5A zeolite through ion exchange with a  $\text{CaCl}_2$  solution. X-ray diffraction analyses confirmed both the complete dehydroxylation of kaolinite and the formation of the desired zeolitic structures. Micrographs obtained by scanning electron microscopy revealed the typical morphology of the synthesized phases, preserving the characteristic cubic structure. The adsorption efficiency of 5A zeolite was evaluated through  $\text{Cu}^{2+}$  ion removal assays at different concentrations and temperatures. The isotherms showed better fit to the Redlich–Peterson model at 25 °C and to the Sips model at 45 °C, indicating surface heterogeneity, a tendency toward saturation, and a positive influence of temperature on the accessibility of active sites. The results demonstrate the technical feasibility of the synthesis and its potential for environmental applications.

**Keywords:** adsorbents; residues; kaolin; synthesis.

## INTRODUÇÃO

A mineração desempenha um papel essencial no desenvolvimento econômico e tecnológico das sociedades modernas. No entanto, essa atividade gera grandes volumes de resíduos, cuja gestão inadequada representa um dos maiores desafios ambientais da atualidade (PNM, 2022). Dentre os diversos subprodutos, os resíduos minerais se destacam pela presença de grupos silicatos, em especial, aluminossilicatos, compostos que, embora frequentemente descartados em barragens apresentam alto potencial de utilização em processos de síntese para produção de materiais de valor agregado (Preza, 2021). Quando mal gerenciados, esses resíduos podem causar contaminação do solo e da água com metais pesados e outras substâncias nocivas, além de representar riscos em estruturas, como em barragens, e de segurança ambiental (Ferreira, 2023). Diante desse cenário, a busca por alternativas sustentáveis tem impulsionado pesquisas que visam transformar passivos ambientais em recursos úteis, em consonância com os princípios da economia circular.

Nesse contexto, a produção de zeólitas a partir de resíduos minerais surge como uma estratégia promissora. Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos, caracterizados por uma estrutura tridimensional com canais e cavidades de dimensões moleculares bem definidas (Silva, 2018). Essa configuração lhes confere propriedades únicas, como alta capacidade de troca iônica, adsorção seletiva e potencial catalítico (Costa *et al.*, 2024). Tradicionalmente, a síntese dessas estruturas requer fontes puras de sílica e alumina, o que aumenta o custo do processo e intensifica o uso de recursos naturais. O uso de rejeitos minerais como precursores, além de reduzir custos, transforma um rejeito ambientalmente problemático em um material funcional de amplo interesse tecnológico (Grabsch; Yahyaee; Fawell, 2020).

Do ponto de vista prático, as zeólitas vêm ganhando destaque nos processos de tratamento de águas residuais devido à sua eficiência na remoção de diferentes classes de poluentes (Kumari *et al.*, 2024). Graças à sua porosidade e versatilidade estrutural, essas partículas podem adsorver moléculas e íons como metais pesados, amônio, fosfatos e compostos orgânicos presentes em efluentes industriais e urbanos (Moraes, 2014). Sua alta capacidade de troca iônica é particularmente eficaz na remoção de íons de espécies metálicas tóxicas como cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ), amplamente reconhecidos por seus riscos ambientais e à saúde humana. Além disso, sua estabilidade térmica e química garante desempenho mesmo em condições adversas de pH e temperatura (Kordala; Wyszowski, 2024). Outro diferencial é a possibilidade de regeneração do material, permitindo múltiplos ciclos de uso e aumentando a sustentabilidade do processo por meio da redução dos custos operacionais.

Diante desse cenário, a busca por alternativas sustentáveis tem impulsionado pesquisas que visam transformar passivos ambientais em recursos úteis, em consonância com os princípios da economia circular. Assim, o desenvolvimento de zeólitas a partir de resíduos minerais não só ajuda a minimizar os impactos ambientais associados ao descarte inadequado, como também gera um material eficiente e versátil para o tratamento de águas residuais. Essa abordagem se consolida como uma solução sinérgica, capaz de enfrentar simultaneamente os desafios da poluição hídrica e da gestão sustentável de resíduos.

## METODOLOGIA

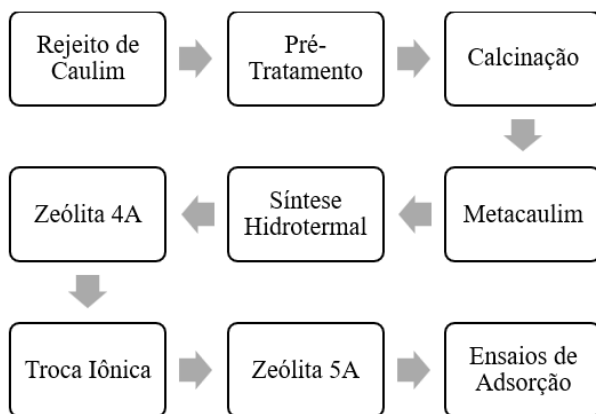
O precursor selecionado para essas propriedades foi o resíduo de caulim, obtido em uma instalação de mineração localizada no município de Barcarena, Pará. A escolha desse material se justifica pela presença significativa de minerais do grupo dos silicatos, em especial aluminossilicatos, que conferem uma composição mineralógica favorável para a formação de estruturas zeolíticas.

Com o intuito de alcançar os objetivos propostos nesta pesquisa, a metodologia foi cuidadosamente planejada e estruturada em etapas sequenciais, de modo a garantir clareza e rigor na condução do estudo. O trabalho experimental foi dividido em três fases principais. A primeira consistiu no pré-tratamento do material de partida, que envolveu processos de secagem em estufa e desagregação mecânica, envolvendo a padronização da granulometria e a remoção de umidade. Na segunda etapa, o material foi submetido à calcinação, etapa fundamental para a transformação do caulim em metacaulim, aumentando sua reatividade e preparando-o para a síntese zeolítica. A terceira fase contempla a produção das zeólitas: inicialmente, uma descrição hidrotermal pesquisada em zeólitas do tipo 4A, as quais foram posteriormente convertidas em zeólitas do tipo 5A por meio de um processo de troca iônica controlada.

Dessa forma, além de valorizar uma abundância da atividade mineral, busca-se demonstrar o potencial de sua aplicação em processos ambientalmente

relevantes. A Figura 1 ilustra, de maneira esquemática e simplificada, o conjunto de procedimentos adotados ao longo da pesquisa.

**Figura 1 – Fluxograma dos procedimentos experimentais e de caracterização.**



Fonte: autoria própria, 2025.

**Pré-tratamento do resíduo de caulim:** Esta etapa teve como finalidade principal a redução da granulometria do material de partida, de modo a melhorar a eficiência do processo de calcinação subsequente. Para isso, o pré-tratamento foi estruturado em três procedimentos complementares: secagem, desagregação e peneiramento.

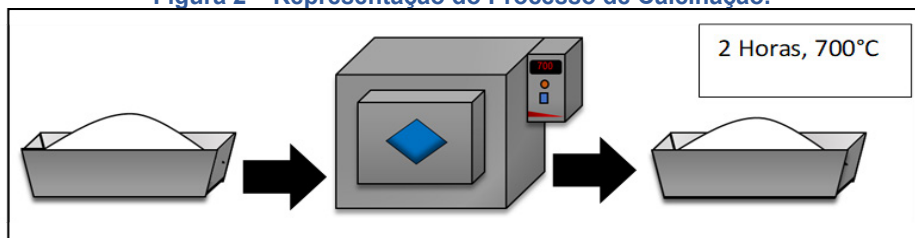
Inicialmente, o resíduo de caulim foi submetido à secagem em estufa a 100 °C, durante um período de 24 horas, com o objetivo de eliminar a umidade residual. Em seguida, realizou-se uma desagregação mecânica em moinho de bolas por aproximadamente uma hora, promovendo a fragmentação do sólido e a obtenção de partículas de menor tamanho. Por fim, aplicou-se a peneiramento com malha 100 da série *Tyler* garantindo uniformidade granulométrica e maior controle sobre a qualidade do material processado. Concluída essa sequência, o resíduo apresentou características adequadas para a etapa de calcinação, cujo propósito seria transformá-lo em metacaulim, material de maior reatividade e essencial para a propriedade das zeólitas.

**Calcinação:** A etapa de calcinação teve como objetivo transformar o resíduo de caulim previamente tratado em metacaulim, um material intermediário essencial para a síntese zeolítica. Para isso, o resíduo foi colocado em um forno mufla, onde foi então aquecido a 700°C com uma taxa de aquecimento de 10° por minuto, e permaneceu nessa condição por duas horas. O processo térmico teve como objetivo promover a desidroxilação da caulinita, ou seja, a remoção de hidroxilas estruturais presentes em sua rede cristalina, etapa fundamental para aumentar sua reatividade química e, conseqüentemente, possibilitar a formação de estruturas zeolíticas. O resultado foi um material em grande parte amorfo, característica que indica a efetiva

transformação do caulim em metacaulim. A única exceção observada foi a presença de um pico de quartzo residual, mineral que não sofre alterações significativas nessa faixa de temperatura, necessitando de valores muito mais elevados para sua modificação.

A eficácia da calcinação foi confirmada por meio de análise de difração de raios X (DRX), que demonstrou a ausência de picos característicos de caulinita, comprovando a desidroxilação completa do material e garantindo sua adequação para as etapas subsequentes da síntese zeolítica.

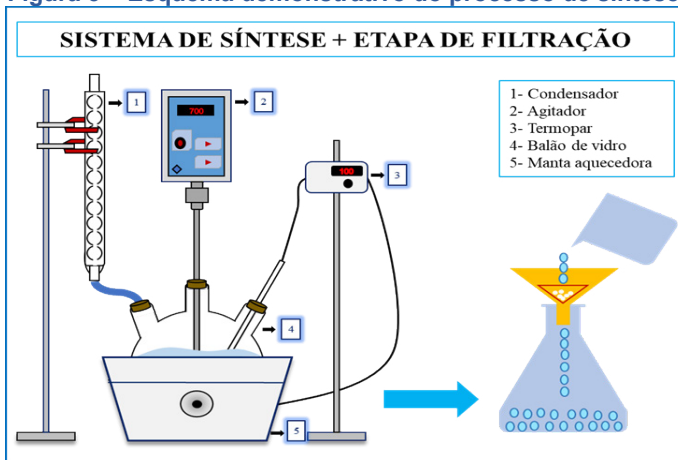
**Figura 2 – Representação do Processo de Calcinação.**



Fonte: autoria própria, 2025.

**Síntese de Zeólitas 4A:** A etapa de síntese das zeólitas do tipo 4A foi conduzida a partir do metacaulim obtido na calcinação, utilizando como agente mineralizante 1 L de solução de NaOH 5 M. O procedimento foi realizado em um reator de bancada, composto por manta aquecedora, balão de fundo redondo condensador, sistema de controle de temperatura e agitador mecânico. Inicialmente, a solução alcalina foi adicionada ao metacaulim, promovendo a dispersão do material. Em seguida, a mistura foi submetida a aquecimento constante de aproximadamente 100 °C, sob agitação controlada de 700 RPM, durante 30 minutos.

**Figura 3 – Esquema demonstrativo do processo de síntese.**



Fonte: autoria própria, 2025.

Após o procedimento de síntese, o material sintetizado apresentou pH elevado, variando entre 13 e 14, o que caracteriza um meio fortemente básico. Para tanto, foi-se necessário a neutralização, a fim de adequar o material para aplicações e análises posteriores. O procedimento foi conduzido por meio de lavagens sucessivas com água destilada, utilizando-se uma bomba de vácuo para promover a remoção eficiente dos resíduos solúveis.

**Processo de troca iônica:** A etapa de troca iônica consistiu na substituição dos cátions sódio ( $\text{Na}^+$ ) presentes na zeólita 4A por cátions cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), visando à obtenção da zeólita 5A. Para tal, empregou-se uma solução de cloreto de cálcio di-hidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como fonte de íons cálcio. Inicialmente, o cloreto de cálcio foi submetido a calcinação em mufla a 400 °C por aproximadamente 24 h, com o objetivo de promover sua completa desidratação.

O processo de troca iônica foi conduzido utilizando o mesmo sistema de síntese adotado para a zeólita 4A, porém sob condições reacionais distintas. A troca foi realizada ao longo de 8 h, empregando-se uma proporção de 500 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$  2,6 N para cada 100 g de zeólita 4A previamente sintetizada. A temperatura foi mantida em 100 °C, averiguado por meio de um termopar acoplado à manta aquecedora, enquanto a agitação mecânica foi ajustada para 700 RPM, assegurando a homogeneização adequada do meio reacional.

Ao término do processo, o material resultante apresentou pH significativamente ácido, tornando necessária uma etapa subsequente de neutralização, análoga à empregada na síntese da zeólita 4A. Essa etapa consistiu na lavagem sucessiva com água destilada, conduzida sob vácuo, até que o pH da suspensão atingisse valores próximos à neutralidade, garantindo a estabilidade do material. Finalmente, o produto neutralizado foi submetido a secagem em estufa a 100 °C por 24 h, assegurando a completa remoção da umidade residual e a obtenção da zeólita 5A em sua forma estável.

**Adsorção dos íons cobre:** Para a obtenção da curva de calibração, foi preparada uma solução-mãe de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) com concentração de 2500 ppm, utilizando sulfato de cobre anidro como reagente de partida. A partir dessa solução, foram realizadas diluições sucessivas em balões volumétricos, de modo a se obter soluções com concentrações de 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 800 ppm, 1500 ppm, 1800 ppm, 2000 ppm, 2300 ppm e 2500 ppm.

As leituras de absorbância foram feitas em espectrofotômetro UV-Vis a 800 nm, usando cubetas de quartzo limpas. Os valores obtidos foram relacionados às concentrações de  $\text{CuSO}_4$  para gerar uma curva de calibração linear. A equação dessa regressão permitiu quantificar o cobre remanescente nas amostras após os ensaios de adsorção, ligando diretamente concentração e absorbância.

Para a obtenção da isoterma de adsorção, a zeólita 5A previamente calcinada em mufla a 400 °C por 2 h foi utilizada como adsorvente. A solução de  $\text{CuSO}_4$  2500 ppm serviu como solução de partida para a preparação das diluições empregadas nos diferentes pontos de concentração: 250 ppm, 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm, 800 ppm, 1000 ppm, 1200 ppm, 1500 ppm, 1800 ppm, 2000 ppm, 2300 ppm e

2500 ppm. As diluições foram realizadas por meio de cálculos de diluição direta, utilizando buretas para o ajuste volumétrico e completando os volumes em balões volumétricos de 50 mL com água destilada até o menisco. Cada concentração foi preparada em duplicata e transferida para erlenmeyers de 250 mL, totalizando 12 unidades experimentais.

A cada erlenmeyer foram adicionados 0,1 g da zeólita calcinada, sendo as amostras submetidas a agitação constante de 150 rpm em banho termoeletrônico, à temperatura ambiente (25 °C) e como forma de comparativo, posteriormente a 45°C, durante 2 h. Após esse período, o conteúdo de cada frasco foi filtrado, e as soluções resultantes foram armazenadas em tubos Falcon para posterior leitura em espectrofotômetro UV-Vis. Os valores de concentração obtidos permitiram a construção da isoterma de adsorção, expressando a relação entre a quantidade de cobre adsorvido por unidade de massa de zeólita e a concentração de equilíbrio do soluto em solução.

**Difração de Raios X (DRX):** A composição mineralógica do resíduo, metacaulim e dos materiais zeolíticos sintetizados a partir dele foi realizada por meio do processo de difração de raios X, realizada em difratômetro da marca Empyrean, da PANalytical.

**Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)** Quanto a análise da morfologia das partículas tanto do resíduo de caulim quanto dos materiais sintetizados, ela foi realizada por meio do processo de microscopia eletrônica de varredura, realizada em equipamento de bancada da marca HITACHI, modelo TM3000, sendo utilizada, para gerar as imagens, elétrons com voltagem de 5KV.

**Modelos Isotérmicos:** Quanto aos modelos representativos ao comportamento das curvas obtidas no procedimento experimental de isoterma de adsorção, estes são os seguintes: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e o de Sips, que estão sendo mostrados de forma respectiva nas equações a seguir.

$$Q_e = \frac{Q_m K C_e}{1 + (K C_e)} \quad \text{Eq. 1}$$

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 2}$$

$$Q_e = \frac{K_R C_e}{1 + (\alpha_R C_e^g)} \quad \text{Eq. 3}$$

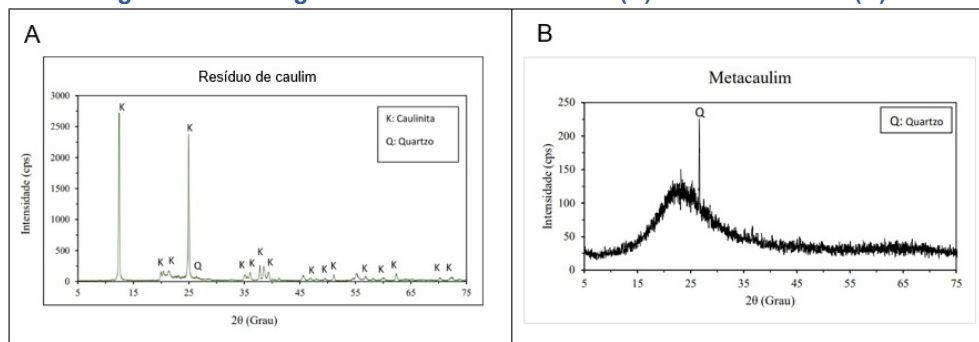
$$Q_e = \frac{K_s C_e}{1 + (\alpha_s C_e^{\beta_s})} \quad \text{Eq. 4}$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difração de Raios X

Na Figura 5 se destaca a composição mineralógica tanto do resíduo de caulim, representado em (A) quanto do metacaulim obtido após o processo de calcinação em forno de tipo mufla representado por (B).

**Figura 5 – Difratoograma do resíduo de caulim (A) e do metacaulim (B).**

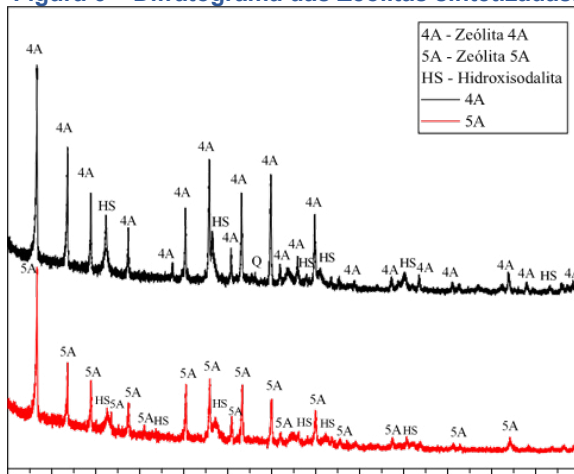


Fonte: autoria própria, 2025.

A análise apresentada na Figura 5 (A) evidencia que o material residual é constituído majoritariamente por cristais de caulinita (K), com picos de maior intensidade em 13,3 Å e 25 Å, confirmados pela ficha cristalográfica PDF 01-078-2109. Esse resultado demonstra que o resíduo é composto, essencialmente, por silicatos hidratados de alumínio, cuja composição mineralógica está em consonância com o que se espera para a síntese zeolítica, além de corresponder a padrões previamente reportados na literatura (Hildebrando *et al.*, 2014). Adicionalmente, observa-se a presença de um pico secundário de quartzo, identificado na ficha PDF 01-085-1780, achado também recorrente em estudos anteriores com rejeitos de mesma origem (Hartati *et al.*, 2020; Maia *et al.*, 2018).

Na Figura 5 (B), o difratograma revela um material predominantemente amorfo, o que é corroborado pela ficha PDF 01-078-1252. Esse comportamento decorre da elevada temperatura aplicada durante a etapa de calcinação, que promove a desordem estrutural da caulinita. A única exceção notável é o pico relativo ao quartzo, uma vez que sua desestruturação exigiria temperaturas próximas de 1600 °C (MME, 2009), valor superior ao utilizado neste estudo. Assim, a ausência dos picos característicos de caulinita e a evidência de amorfização confirmam o sucesso da calcinação, resultando em um metacaulim reativo e adequado para as etapas subsequentes de síntese, em razão da desidroxilação ocorrida (Rocha, 2005). Na figura 6 se tem o DRX das Zeólitas sintetizadas.



**Figura 6 – Difratoograma das Zeólitas sintetizadas.**

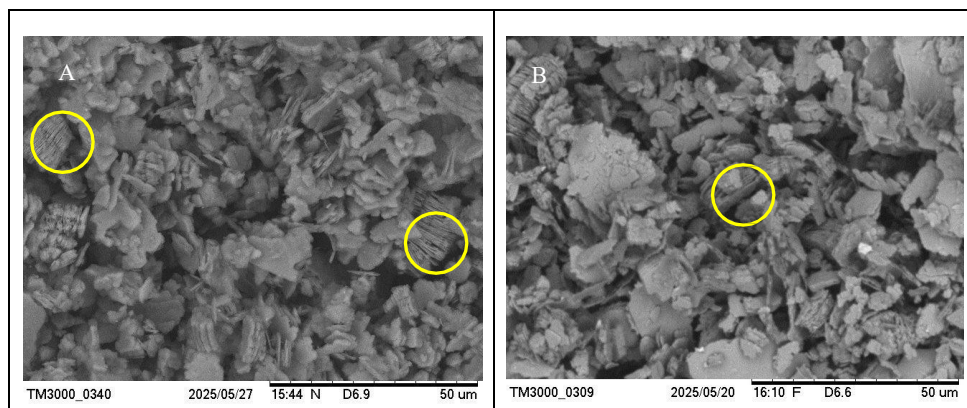
Fonte: autoria própria, 2025.

Conforme ilustrado na figura 6, o difratograma evidencia, na parte superior, a presença de zeólitas do tipo 4A, identificadas a partir da ficha cristalográfica PDF 011-073-2340. Além disso, verificam-se picos característicos de zeólitas do tipo sodalita, em concordância com a ficha PDF 01-076-1639. Esses resultados corroboram achados recentes na literatura, que apontam a formação concomitante de estruturas sodalíticas quando resíduos cauliniticos são empregados como precursores na síntese hidrotermal (Sousa *et al.*, 2020; Amorim *et al.*, 2024; Modesto *et al.*, 2023).

Na parte inferior da figura 6, observa-se a formação de zeólitas do tipo 5A, cujos picos difratométricos apresentam padrão semelhante ao das zeólitas 4A, mas com um leve deslocamento. Essa diferença está associada à variação no raio atômico do cátion de compensação presente na estrutura, quando comparado ao da zeólita 4A, refletindo as modificações estruturais resultantes do processo de troca iônica.

## Micrografia Eletrônica de Varredura

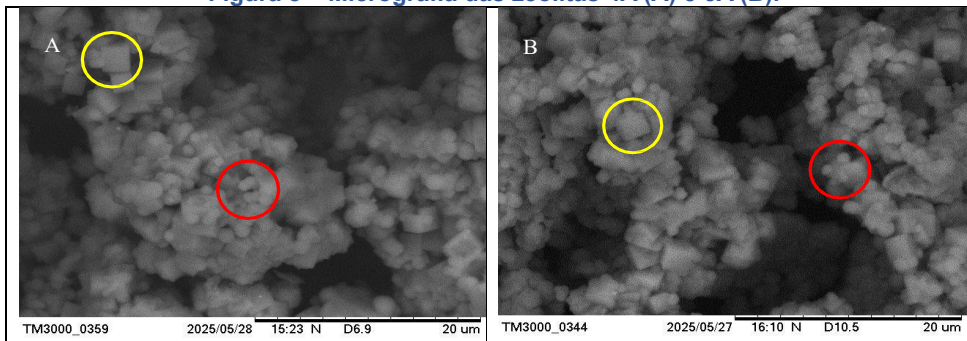
A figura 7 indica resultados obtidos com o método de MEV para visualização da morfologia dos materiais utilizados no presente trabalho. A figura 7 (A) indica a micrografia do resíduo de caulim, enquanto a figura 7 (B) indica a micrografia do metacaulim, obtido após o processo de calcinação.

**Figura 7 – Micrografia do resíduo de caulim (A) e metacaulim (B).**

Fonte: autoria própria, 2025.

Na figura 7 (A), observa-se que o resíduo de caulim apresenta aglomerados de partículas organizados em empilhamentos característicos, conhecidos como *booklets* (destacados em círculos amarelos), além de uma morfologia pseudo-hexagonal, típica de materiais cauliniticos (Maia *et al.*, 2007). Esses resultados constatados, em conjunto com os resultados obtidos por DRX, confirmam de forma conclusiva a predominância de caulinita na composição mineralógica do resíduo analisado.

A figura 7 (B) apresenta a micrografia do metacaulim, cuja morfologia mantém semelhança com a do material de origem, preservando tanto a aglomeração de partículas quanto a estrutura pseudo-hexagonal. Entretanto, nota-se a redução no tamanho dos empilhamentos (*booklets*), resultado direto da desorganização estrutural decorrente da perda dos cristais de caulinita durante o processo de calcinação (Amorim, 2024). Por sua vez, a Figura 8 ilustra a micrografia das zeólitas sintetizadas do tipo 4A e 5A, permitindo a comparação entre suas morfologias após as etapas de síntese e troca iônica.

**Figura 8 – Micrografia das zeólitas 4A (A) e 5A (B).**

Fonte: autoria própria, 2025.

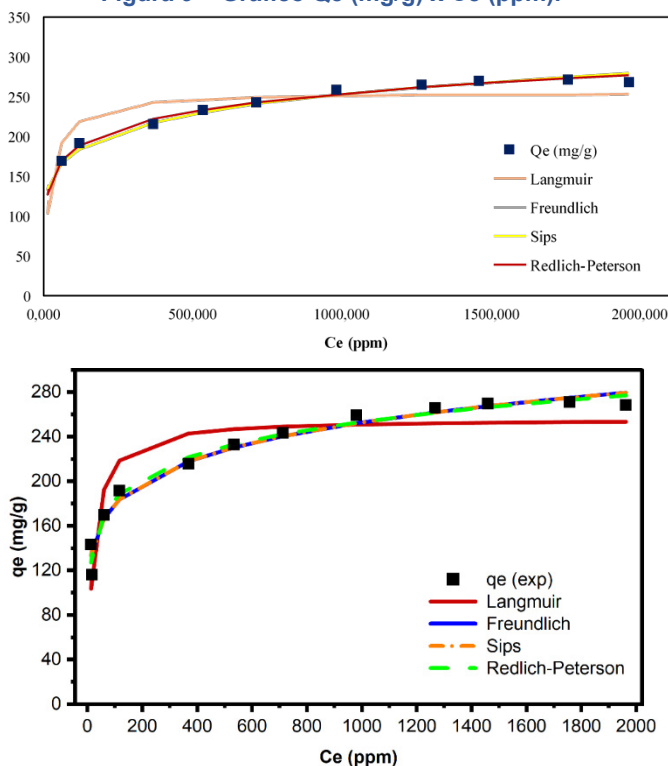
A micrografia apresentada na figura 8 (A) evidencia a morfologia típica das zeólitas do tipo “A”, caracterizada por formas cúbicas bem definidas (Breck, 1974), destacadas no círculo amarelo. Além disso, observa-se a presença de partículas esféricas e com aspecto aveludado, correspondentes às estruturas do tipo sodalita, indicadas pelo círculo vermelho.

Na figura 8 (B), nota-se que a zeólita 5A preserva a morfologia cúbica característica da zeólita 4A, como ilustrado no círculo amarelo. A principal modificação ocorre apenas na cavidade central da estrutura, em decorrência do processo de troca iônica (Alexandre, 2020). Essa alteração, entretanto, não compromete o tamanho dos poros nem a morfologia externa, assegurando a manutenção das propriedades estruturais típicas das zeólitas do tipo “A”.

### Adsorção de íons cobre:

Na Figura 9, tem-se um comparativo entre a curva obtida experimentalmente na temperatura de 25°C e as adequações obtidas para os modelos isotérmicos estudados. Já a tabela 1 apresenta um comparativo entre os vários parâmetros obtidos para os modelos.

**Figura 9 – Gráfico  $Q_e$  (mg/g) x  $C_e$  (ppm).**



Fonte: autoria própria, 2025.

**Tabela 1 – Comparativo entre parâmetros obtidos.**

Parâmetros	Langmuir	Freundlich	Sips	Redlich-Peterson
KL (L/mg)	0,04994	-	-	-
QMax (mg/g)	256,131	-	-	-
KF (mg/g(L/mg) <sup>1/n</sup> )	-	90,4209	-	-
1/n	-	0,14893	-	-
QMax (mg/g)	-	-	13178,74	-
Ks ((L/mg) <sup>γ</sup> )	-	-	0,0068809	-
γ	-	-	0,1513371	-
KR (L/g)	-	-	-	72,429188
αR	-	-	-	0,6955253
β	-	-	-	0,870667
R2	0,84589	0,97192	0,9721147	0,9748766
X2	26,4932	6,19458	5,331423	5,5619307

**Fonte: autoria própria, 2025.**

Conforme apresentado na figura 9 e na tabela 1, observa-se que os modelos de Freundlich, Sips e Redlich-Peterson apresentaram os melhores ajustes aos dados experimentais de adsorção, evidenciando elevada correspondência com a isoterma obtida experimentalmente. Essa similaridade dificulta a definição de um único modelo representativo, uma vez que indica a presença de interações complexas entre o adsorvato e o adsorvente, refletindo a heterogeneidade da superfície do material.

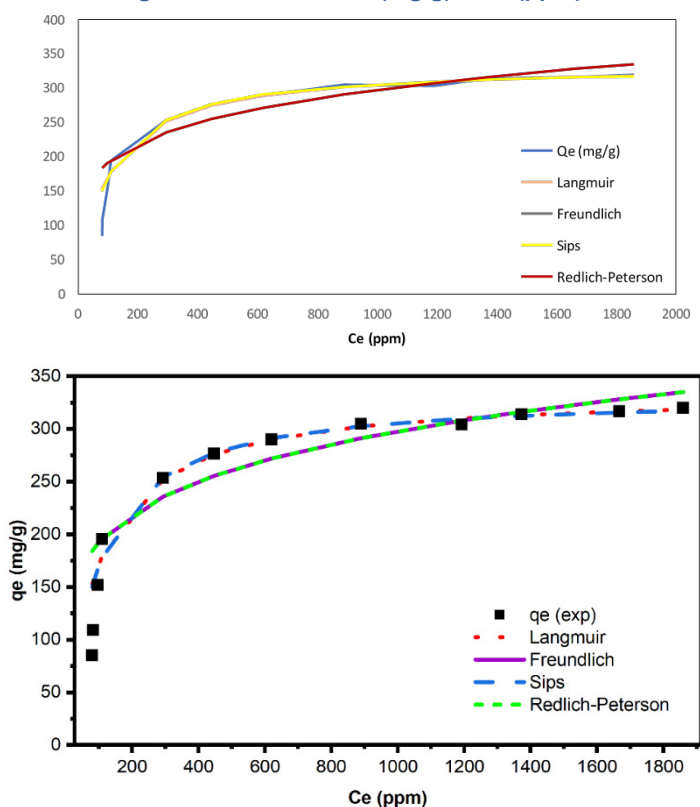
Diante dessa situação, torna-se necessária a análise detalhada de cada modelo a fim de compreender o comportamento adsorativo do sistema estudado. O modelo de Freundlich considera uma superfície energeticamente heterogênea e é particularmente aplicável a sistemas que não apresentam um platô de saturação bem definido, o que se mostra coerente com o comportamento observado para a zeólita analisada (Ayawei *et al.*, 2017). O modelo de Sips por sua vez, é uma formulação híbrida que combina os princípios dos modelos de Langmuir e Freundlich, descrevendo igualmente superfícies heterogêneas, mas que tende ao comportamento de Langmuir em altas concentrações de adsorvato (Brião *et al.*, 2023). Já o modelo de Redlich-Peterson também é considerado híbrido, integrando características de ambos os modelos clássicos. Esse modelo é capaz de representar adequadamente tanto superfícies homogêneas quanto heterogêneas, conferindo-lhe maior versatilidade na descrição de sistemas adsorativos complexos (Oliveira, 2022).

Assim, a integração das evidências fornecidas pelos modelos analisados permite concluir que o sistema adsorativo apresenta natureza heterogênea, com tendência a saturação em concentrações elevadas de adsorvato. Observa-se

que os sítios ativos de maior energia são preferencialmente ocupados nas etapas iniciais do processo de adsorção, enquanto os sítios de menor energia passam a ser progressivamente utilizados à medida que o sistema se aproxima do equilíbrio, comportamento que está coerente com o platô observado na Figura 9. Dessa forma, a conjugação desses mecanismos evidencia que o modelo de Redlich-Peterson é o que melhor representa os resultados experimentais obtidos para a curva na temperatura de 25°C, por incorporar simultaneamente características de heterogeneidade superficial e tendência à saturação adsorptiva.

A Figura 10 apresenta o comparativo entre a curva obtida experimentalmente na temperatura de 45°C e os modelos isotérmicos estudados no trabalho, enquanto a Tabela 2 indica os parâmetros obtidos para os modelos nessa temperatura.

**Figura 10 – Gráfico  $Q_e$  (mg/g) x  $C_e$  (ppm).**



Fonte: autoria própria, 2025.

**Tabela 2 – Comparativo entre parâmetros obtidos.**

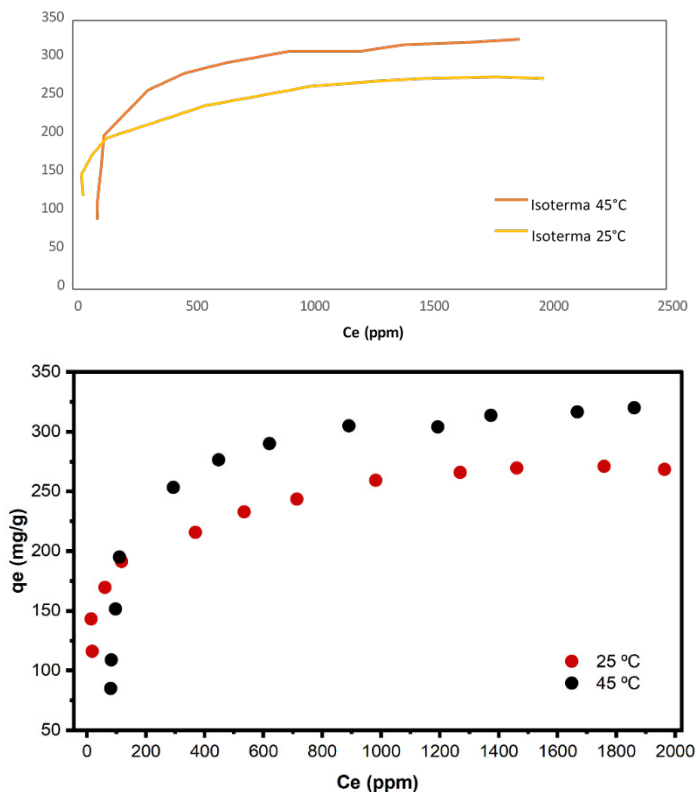
Parâmetros	Langmuir	Freundlich	Sips	Redlich-Peterson
KL (L/mg)	0,01045	-	-	-
QMax (mg/g)	334,895	-	-	-
KF (mg/g(L/mg) <sup>1/n</sup> )	-	80,039	-	-
1/n	-	0,19019	-	-
QMax (mg/g)	-	-	330,42677	-
Ks ((L/mg) <sup>γ</sup> )	-	-	0,0076934	-
γ	-	-	1,0692203	-
KR (L/g)	-	-	-	4542,8638
αR	-	-	-	56,701707
β	-	-	-	0,8099397
R2	0,98008	0,89091	0,9805196	0,8910157
X2	76,0372	184,816	70,364261	184,74373

**Fonte: autoria própria, 2025**

Com base no que se pode constatar na Figura 10 e na Tabela 2, tem-se dois modelos que inicialmente se ajustam melhor a curva obtida experimentalmente, que são os de Langmuir e Sips, todavia o R<sup>2</sup> não é o único fator a se tomar em consideração ao analisar os modelos e sua compatibilidade. A comparação entre os modelos de Langmuir e Sips revela que, embora ambos descrevam bem os dados, o modelo de Sips oferece um ajuste ligeiramente superior, conforme indicado pelo maior R<sup>2</sup> e, mais significativamente, pelo menor valor de X<sup>2</sup>. O qui-quadrado (X<sup>2</sup>) é uma medida da soma dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo, ponderada pelos valores previstos. Um menor valor de X<sup>2</sup> indica um melhor ajuste do modelo aos dados experimentais (Ayawei; Ebelegi; Wankasi, 2017). Portanto, o modelo de Sips é o mais representativo para a isoterma de adsorção de sulfato de cobre em zeólita 5A a 45°C.

O fato de o modelo de Sips ser o mais relevante implica que a adsorção de cobre na zeólita 5A a 45°C ocorre predominantemente em uma superfície heterogênea, mas com uma capacidade máxima de adsorção bem definida. A zeólita 5A possui uma estrutura cristalina com poros de tamanho molecular e sítios de troca iônica, o que naturalmente leva a uma superfície heterogênea. Os íons de cobre podem interagir com esses sítios através de mecanismos como troca iônica e complexação (Panayotova, 2001). Na figura 11 tem-se um comparativo entre as isotermas experimentais obtidas nas temperaturas de 25°C e 45°C.

**Figura 11 – Comparativo das isotermas entre as temperaturas estudadas.**



Fonte: autoria própria, 2025.

A mudança na temperatura pode afetar significativamente os resultados dos experimentos realizados, uma vez que influencia fatores como: A cinética química dos íons cobre, que pode afetar a velocidade da difusão para a superfície do adsorvente (Irannajad; Haghighi; Safarzadeh, 2016), pode fornecer energia de ativação para formar ligações mais fortes (Djamel; Samira, 2021) além de alterar a estrutura do adsorvente, isto também implica na alteração dos sítios ativos.

No contexto da zeólita 5A, a mudança para 45°C pode ter favorecido a acessibilidade a mais sítios de adsorção ou a formação de interações mais fortes, resultando em um comportamento que o modelo de Sips descreve melhor. A 45°C, a energia térmica adicional pode ter superado algumas barreiras de ativação, permitindo que a adsorção atinja um equilíbrio mais rapidamente e em uma maior extensão, onde a heterogeneidade da superfície e a saturação dos sítios se tornam mais evidentes, como descrito pelo modelo de Sips (Abd Hamid *et al*, 2020).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo comprovou a viabilidade técnica e ambiental do uso de resíduos de caulim como matéria-prima alternativa para sintetizar zeólitas, oferecendo uma rota sustentável alinhada à economia circular. O pré-tratamento e a calcinação a 700 °C geraram um metacaulim amorfo e reativo, indicando desidroxilação completa da caulinita. A síntese hidrotérmica formou a zeólita 4A, cuja conversão para 5A por troca iônica com  $\text{CaCl}_2$  foi confirmada por DRX e MEV, que mostraram a manutenção da morfologia cúbica e as mudanças estruturais esperadas após a substituição dos cátions de sódio por cálcio.

Os ensaios de adsorção confirmaram a eficiência da zeólita 5A na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$ , com isotermas melhor ajustadas aos modelos de Redlich-Peterson e Sips, indicando superfície heterogênea, tendência à saturação e ocupação gradual dos sítios de diferentes energias. A 25 °C, o modelo de Redlich-Peterson foi o mais adequado, mostrando a complexidade das interações; já a 45 °C, o modelo de Sips descreveu melhor o comportamento, sugerindo maior acesso aos sítios ativos e intensificação das interações com o aumento da temperatura.

Portanto, conclui-se que a zeólita 5A sintetizada a partir de rejeito de caulim apresenta elevada capacidade adsorptiva, estabilidade estrutural e potencial aplicabilidade no tratamento de efluentes contaminados por íons metálicos, configurando-se como um material funcional promissor para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis em controle ambiental.

## REFERÊNCIAS

- ABD HAMID, Shazlina *et al.* **Adsorption of copper (II) cation on polysulfone/zeolite blend sheet membrane: Synthesis, characterization, experiments and adsorption modelling.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 601, p. 124980, 2020.
- ALEXANDRE, Natália Porto. **Desenvolvimento de filmes hierárquicos à base de celulose bacteriana e zeólita (Ca, Cu, Zn) A para liberação controlada de óxido nítrico** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2020.
- AMORIM, Rian Cristian Douro *et al.* **Síntese de Zeólitas “A” a Partir do Resíduo Caulínico Amazônico.** 2024.
- AYAWEI, Nimibofa; EBELEGI, Augustus Newton; WANKASI, Donbebe. **Modelling and interpretation of adsorption isotherms.** Journal of chemistry, v. 2017, n. 1, p. 3039817, 2017.
- BRECK, D. W. (ed.) 1974. **Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use.** Wiley, N. York, 771 pp.
- BRIÃO, G.V.; HASHIM, M.A.; CHU, K.H. **The Sips Isotherm Equation: Often**



**Used and Sometimes Misused.** 2023. <https://doi.org/10.1080/01496395.2023.2167662>

COSTA, A.C.F.M.; SILVA, A.L.; LEAL, E.; SALES, H.B.; DANTAS, J. **Princípios e Aplicações em Catálise.** Editora Poisson. Belo Horizonte, 2024.

DJAMEL, Nibou; SAMIRA, Amokrane. **Mechanism of Cu<sup>2+</sup> ions uptake process by synthetic NaA zeolite from aqueous solution: Characterization, Kinetic, intra-crystalline diffusion and thermodynamic studies.** Journal of Molecular Liquids, v. 323, p. 114642, 2021.

FERREIRA, L.D. **Análise do Impacto Ambiental na Área de Influência das Barragens de Rejeito no Município de Poconé – MT.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Pará. Tucuruí, 2023.

GRABSCH, A. F.; YAHYAEI, M.; FAWELL, P. D. **Number-sensitive particle size measurements for monitoring flocculation responses to different grinding conditions.** 2020.

HARDADI, H.; PRASETYOKO, D.; SANTOSO, M.; QONIAH, I.; LEAW, W.L.; FIRDA, P.B.D.; NUR, H. **A Review of Synthesis of Kaolin-Based Zeolite and the Effect of Impurities.** 2020. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900047>

HILEBRANDO, E.A.; ANDRADE, C.G.B.; ROCHA JUNIOR, C.A.F.; ANGELICA, R.S.; VALENZUELA-DIAZ, F.R.; NEVES, R.F. **Synthesis and Characterization of Zeolite NaP Using Kaolin Waste as a Source of Silicon and Aluminum.** 2014. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000035>

IRANNAJAD, Mehdi; HAGHIGHI, Hossein Kamran; SAFARZADEH, Eshagh. **Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies on the removal of copper ions from aqueous solutions by natural and modified clinoptilolites.** Korean Journal of Chemical Engineering, v. 33, n. 5, p. 1629-1639, 2016.

KORDALA, Natalia; WYSZKOWSKI, Mirosław. **Zeolite properties, methods of synthesis, and selected applications.** Molecules, v. 29, n. 5, p. 1069, 2024.

KUMARI, S.; CHOWDHRY, J.; KUMAR, M.; GARG, M.C. **Zeolites in wastewater treatment: A comprehensive review on scientometric analysis, adsorption mechanisms, and future prospects.** 2024.

MAIA, A.A.B.; SALDANHA, E.; ANGELICA, R.S.; SOUZA, C.A.G.; NEVES, R.F.; **Utilização de Rejeito de Caulim da Amazônia na Síntese da Zeólita A.** 2007.

MINISTÉRIO de Minas e Energia. **A Mineração Brasileira, produto 27, Quartzo.** 2009. Disponível em: [https://antigo.mme.gov.br/documents/36108/448620/P27\\_RT37\\_Perfil\\_do\\_Quartzo.pdf/50cd24f2-6f8d-44d3-59cb-91d3e509af72?version=1.0](https://antigo.mme.gov.br/documents/36108/448620/P27_RT37_Perfil_do_Quartzo.pdf/50cd24f2-6f8d-44d3-59cb-91d3e509af72?version=1.0)

MODESTO, Antônio Lucas Alcantara *et al.* **Síntese de Adsorventes a Partir de Rejeito de Caulim Amazônico.** 2023.

MORAES, C.G. **Desenvolvimento de processo de síntese da zeólita A**

**utilizando o caulim da Amazônia e aplicação na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ .** Tese de doutorado. Universidade Federal do Pará. Belém, 2014.

MUSAH, Monday *et al.* **Adsorption kinetics and isotherm models: a review.** Caliphate Journal of Science and Technology, v. 4, n. 1, p. 20-26, 202

OLIVEIRA, J. T. **Estimativa de parâmetros e seleção de modelos através da aplicação de técnicas bayesianas ao processo de adsorção de cafeína: cinética, isoterma e curva de ruptura.** 2022. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022.

Panayotova, M.I. **Kinetics and Thermodynamics of copper iron removal from wastewater by use of zeolite.** Waste Management, 21 (2), 133-138. 2001.

PNM – Plano Nacional de Mineração. **Desenvolvimento Sustentável na Indústria Mineral Brasileira,** 2022.

PREZA, C. R. A. S. **Síntese e caracterização de geopolímeros, a partir de argila, caulim ferruginoso e cinzas volantes – classe C.** 2021. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2021.

ROCHA, G. G. N. **Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade.** 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

SILVA, L. N. **Síntese conjunta de zeólita A e hidróxidos duplos lamelares a partir de rejeitos da indústria mineral como adsorvedor de corantes.** 2018. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.