



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO MULTIDISCIPLINAR DE ANGICOS
CURSO BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

SABRINA GABRIELLE DA SILVA FERNANDES

**MATERIAIS ADSORVENTES E SUAS APLICAÇÕES: UMA REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA**

Angicos – RN

2021

SABRINA GABRIELLE DA SILVA FERNANDES

**MATERIAIS ADSORVENTES E SUAS APLICAÇÕES: UMA
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Lidianne Alves de Moraes.

Co-orientador(a): Prof^a. Dr^a. Taisa Cristine de Moura Dantas.

Angicos/RN

2021

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

FF363 m Fernandes, Sabrina Gabrielle da Silva.
Materiais Adsorventes e suas Aplicações: Uma
Revisão Bibliográfica / Sabrina Gabrielle da
Silva Fernandes. - 2021.
52 f. : il.

Orientadora: Lidianne Alves de Moraes.
Coorientadora: Taisa Cristine de Moura
Dantas.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e
Tecnologia, 2021.

1. Materiais Adsorventes. 2. Carvão Ativado.
3. Argilominerais. 4. Zeólitas. 5. Silica
Mesoporosa. I. Moraes, Lidianne Alves de, orient.
II. Dantas, Taisa Cristine de Moura, co-orient.
III. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Biblioteca Campus Angicos
Bibliotecário: Helder Romero Maia Duarte
CRB: 15/673

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

SABRINA GABRIELLE DA SILVA FERNANDES

**MATERIAIS ADSORVENTES E SUAS APLICAÇÕES: UMA REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA**

Monografia apresentada à Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como requisito para
obtenção do título de Bacharel em Ciência e
Tecnologia.

Defendida em: 18/11/ 2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof(a). Dr(a). Lidiane Alves de Moraes (UFERSA)

Presidente

Prof(a). Dr(a). Taisa Cristine de Moura Dantas (UFERSA)

Co-Orientadora

Prof(a). Dr(a). Elisângela Lopes Galvão (UFERSA)

Membro Examinador

Prof(a). Dr(a). Patrícia Mendonça Pimentel (UFERSA)

Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço antes de tudo a Deus, que fez com que meus objetivos fossem alcançados, mediante todos os meus anos de estudo, com persistência, fé e muita dedicação.

Agradeço aos meus familiares, meu namorado e amigos pelo apoio ao longo de todo esse período no qual me dediquei a este trabalho. Obrigado pela amizade incondicional.

Agradeço à minha orientadora Prof^a. Dr^a. Lidianne Alves de Moraes e a minha coorientadora Prof^a. Dr^a. Taisa Cristine de Moura Dantas, pela paciência, disposição e dedicação durante todo o caminho do desenvolvimento dessa pesquisa.

Agradeço à Banca Examinadora pela disponibilidade do tempo para a avaliação deste trabalho.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

*O nível da poluição ambiental no planeta é
igualado a burrice dos homens.*

Edy Gahr

RESUMO

A contaminação química de efluentes a partir de um grande número de poluentes orgânicos e inorgânicos desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em efluentes líquidos e correntes gasosas. Tais substâncias, mesmo sendo observadas em baixas quantidades nesses meios, podem oferecer resistência a métodos de degradação biológica ou ambiental, não são removidos efetivamente por métodos de tratamento fotoquímicos. A adsorção tornou-se um dos métodos bastante promissores na mitigação de poluentes presentes no meio ambiente, ganhando importância como um processo de separação e purificação nas últimas décadas, possibilitando a separação através de processo físico-químico, onde o componente presente (ou em fase gasosa ou em fase líquida) é transferido para a superfície de uma fase sólida. O presente trabalho faz um levantamento bibliográfico sobre os principais adsorventes estudados e como os mesmos são empregados nos processos de adsorção. Diversos materiais são utilizados nos processos de adsorção, destacando algumas estruturas sólidas que apresentam excelentes propriedades físicas e químicas para determinados poluentes. Dentre eles, a literatura reporta a utilização de carvões ativados, argilominerais, zeólitas naturais e estruturas de sílica. Esses materiais são comumente utilizados em pesquisas com diferentes poluentes (orgânicos e inorgânicos) oriundos de efluentes industriais, dentre eles: corantes, fármacos, metais pesados, amônia, entre outros.

Palavras-chaves: Adsorção. Carvão Ativado. Argilominerais. Zeólitas. Sílica Mesoporosa.

ABSTRACT

The chemical contamination of effluents from a large number of organic and inorganic pollutants, triggered the need to develop technologies in order to remove these pollutants found in liquid effluents and gas streams. Such substances, even being observed in low amounts in these media, can offer resistance to biological degradation methods or are not effectively removed by photochemical treatment methods. Adsorption has become one of the very promising methods in the mitigation of pollutants present in the environment, gaining importance as a separation and purification process in recent decades, enabling the separation through a physicochemical process where the component is present either in the gas phase or in liquid phase it is transferred to the surface of a solid phase. The present work makes a bibliographical survey about the main studied adsorbents and how they are used in the adsorption processes. Several materials are used in adsorption processes, highlighting some solid structures that have excellent physical and chemical properties for certain pollutants, among them the literature reports the use of activated carbons, clay minerals, natural zeolites and silica structures. These materials are commonly used in research with different organic and inorganic pollutants from industrial effluents, including dyes, pharmaceuticals, heavy metals, ammonia, among others.

Keywords: Adsorption. Activated Carbon. Clay minerals. Zeolites. Mesoporous silica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação do tamanho do poro segundo a IUPAC.	22
Figura 2. Fluxograma geral do processo de produção do carvão ativado.	23
Figura 3. Principais grupos químicos na superfície do carvão ativado.	26
Figura 4. Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita.	28
Figura 5. Representação esquemática da estrutura do argilomineral caulim.	29
Figura 6. Processo de pilarização de uma argila.	30
Figura 7. Estrutura das zeólitas A.....	32
Figura 8. Representação estrutural da estrutura e da formação da zeólitas X, Y (FAU): (a) estrutura da fonte de aluminossilicato; (b e c) representação simplificada de um cubo octaedro; (d) representação da zeólita faujasita ou zeólitas Y com as suas cavidades.....	33
Figura 9. Esquemas mostrando a estrutura da família de materiais M41S com poros: (a) hexagonais (p6mm), (b) cúbicos (1a3d), (c) e estrutura lamelar (p2).	34
Figura 10. Representação da sílica mesoporosa ordenada SBA-15.	35
Figura 12. - Superfícies de resposta para a remoção de amônia com argila bentonita.....	38
Figura 13 - Quantidade de TC adsorvida em função das concentrações.....	43
Figura 14. Capacidade de adsorção do TC nas estruturas antes e após a modificação com CTAB.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre os processos de ativação química e física.....	24
Tabela 2. Área superficial e distribuição e volumes de poros de cinco amostras de CAP.....	36
Tabela 3. Capacidade máxima adsortiva e constantes n e K obtidos a partir das isotermas Freundlinch para cinco amostras de CAP.....	37
Tabela 4 . Resultados da granulometria e número de iodo.....	37
Tabela 5.Variáveis codificadas e reais para planejamento experimental	38
Tabela 6. Propriedades texturais dos adsorventes.	39
Tabela 7.Variação das concentrações iniciais do poluente eteramina, massa do adsorvente, pH e percentual de remoção.	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AP	Agente Percursor
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BETX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CA	Carvão Ativado
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado em Pó
CN	Caulinita in Natura
CP	Caulinita Modificada com Peróxido
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
FAU	Faujasita
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LTA	Linde Type A
MCM	Mobil Composition of Matter
MCM – 41	Hexagonais (p6mm)
MCM – 48	Cúbicos (la3d)
MCM – 50	Estrutura Lamelar (p2)
MMT	Montmorilonita
NaA	Zeólita A
NPSiO	Nanopartículas Esféricas de Sílica Mesoporosa
PZC	Potencial de Carga Zero
RB	Rejeito Bruto
SBA	Santa Bárbara Amorphous
SBA-11	Estrutura Cúbica
SBA-12	Hexagonal 3D
SBA-15	Hexagonal 2D
SBA-16	Cúbica em Forma de Gaiola

SMO	Sílica Mesoporosas Ordenadas
SOD	Zeólita Sodalita
ZS	Zeólita Clinoptilolita Sódica Comercial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
	2.1 Objetivos Gerais	16
	2.2 Objetivos específicos	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
	3.1 Processos de adsorção	17
	3.1.1 <i>Isotermas de adsorção</i>	18
	3.2 - Materiais adsorventes	21
	3.2.1 <i>- Carvão ativado</i>	21
	3.2.2 <i>- Argilas e Argilominerais</i>	27
	3.2.3 <i>- Zeólitas</i>	30
	3.2.4 <i>- Materiais de sílica mesoporosa</i>	33
	3.3 - Aplicações	35
	3.3.1 <i>- Carvão ativado</i>	35
	3.3.2 <i>- Argilominerais</i>	37
	3.3.3 <i>- Zeólitas</i>	41
	3.3.4 <i>- Materiais de Sílica Mesoporosa</i>	42
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
5	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

Uma das grandes causas dos problemas ambientais atuais é a quantidade gigantesca de efluentes industriais lançados no meio ambiente sem tratamentos prévios. Apesar de o crescente desenvolvimento industrial trazer benefícios à sociedade, verificou-se que o mesmo tem causado problemas, provenientes da poluição e da grande quantidade de efluentes tóxicos gerados. O descarte de produtos químicos nas águas (como poluentes orgânicos e inorgânicos), tais como: metais tóxicos, corantes, entre outros, desencadeou a necessidade de criar tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. Tais substâncias, encontradas em quantidades traço, geralmente oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidos efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos. Leis ambientais rigorosas, como a Lei Nº 9.605/1998 e a Lei Nº 9.433/1997 - Política Nacional de Recursos Hídricos, são alguns exemplos que vêm promovendo pesquisas visando a obtenção de métodos de tratamento de efluentes eficientes e com um baixo custo, entre eles encontra-se o processo de adsorção utilizando diferentes tipos de materiais (ALVES; NINA; BORGAS, 2003).

A adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas, sendo empregado nas indústrias a fim de reduzir, dos seus efluentes, os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (MOREIRA, 2008). A adsorção é uma operação de transferência de massa, está relacionada com a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, podendo assim fazer a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos onde apresentam certo grau de porosidade (RUTHVEN, 1984).

Dentre os inúmeros materiais que podem ser empregados, o carvão ativado se destaca; principalmente para remoção de compostos orgânicos e espécies tóxicas de efluentes industriais. Algumas das opções para sua obtenção é utilizar matérias-primas como ossos, lignocelulósicos como madeira, endocarpo de coco, endocarpo de nozes, sementes, polímeros sintéticos, entre outros (ROUQUEROL et al., 1999). Os argilominerais também podem ser usados como adsorventes, como a bentonita, montmorilonita, caulinita ou esmectita. Estas estruturas são bastante estudadas na remoção de metal pesado devido à sua alta disponibilidade, baixo custo, boa capacidade de troca catiônica (CTC), na faixa de 60-170 meq/100g,

regenerabilidade, seletividade e acessibilidade em comparação com outros adsorventes naturais e sintéticos (ARAUJO et al, 2013).

Além desses, outra classe de materiais que são empregados nesse processo são as zeólitas, sendo constantemente utilizadas em tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, por apresentarem elevada área superficial, volume de poros, estrutura cristalina tridimensional infinita, com cavidades que podem ser ocupadas por íons com grande liberdade de movimento, podendo ser feito intercâmbio catiônico ou desidratação reversível da rede, operando como uma peneira molecular (CELTA, 2012). As estruturas de sílicas mesoporosas ganharam grande destaque nas últimas décadas, sendo aplicadas como catalisadores, adsorventes e para troca iônica. Isso porque há facilidade de síntese, seu baixo custo e elevada área de superfície específica e tamanho de poros (em torno de 2-30 nm) tornam essas estruturas muito atrativas (MENDES, 2012).

A presente pesquisa tem por objetivo fazer uma revisão bibliográfica sobre os processos de adsorção, os principais materiais que são utilizados como adsorventes e como os mesmos podem ser obtidos, bem como em quais pesquisas esses materiais estão sendo aplicados como adsorventes e em que tipos de poluentes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

- Fazer um levantamento bibliográfico sobre os principais tipos de adsorventes utilizados e a sua importância.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar os diferentes processos de adsorção e suas interações físicas e químicas;
- Realizar um levantamento sobre os principais materiais utilizados na adsorção e aplicações;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Processos de adsorção

Adsorção é um processo físico-químico das moléculas de substâncias líquidas, gasosas, sólidas, decorrente de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície algumas substâncias já existentes em fluidos comumente líquidos ou gasosos, permitindo a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO et al, 2014). O processo acontece quando as espécies que ficam na superfície das duas fases sofrem atrações diferentes, ou seja, se atraem mais pelas moléculas da outra fase e se juntam a ela, essa parte que se adsorve na superfície da fase mais atrativa, chamamos de adsorvente. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, é denominada adsorvente (RUTHVEN, 1984). É possível fazer a medição do recobrimento de uma superfície sólida adsorvida. Esse recobrimento é dado por θ , e podemos calcular por meio da equação 1:

$$\theta = \frac{\text{sitios ocupados}}{\text{sitios disponíveis}} \quad (1)$$

Quando o adsorvato é um gás, esse grau de recobrimento pode ser dado relacionando o volume adsorvido (V) com o máximo de gás que poderia ser adsorvido (V_{∞}) :

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}} \quad (2)$$

Este processo de adsorção ocorre em quatro etapas. A primeira delas é o transporte no seio da solução envolvendo o movimento do material, ou seja, a substância a ser adsorvida através do seio da solução líquida para a camada-limite de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente. A segunda etapa é o transporte por difusão através da camada limite, corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente, uma difusão externa. Após isso, teremos o transporte através dos poros, que envolve o transporte do adsorvato por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna). Por fim, a adsorção, ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente,

envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação (LEGNER, 2017).

A adsorção física, ou fisissorção, acontece quando as forças entre adsorvato e adsorvente são do tipo Van Der Waals. Esse tipo de interação tem longo alcance, porém as espécies são adsorvidas fracamente e o calor envolvido nesse processo é baixo. A energia produzida por uma adsorção física é da ordem da entalpia de condensação. Além disso, ela é exotérmica, reversível e inespecífica. Uma característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada (NASCIMENTO et al, 2014).

A adsorção química, ou quimissorção, é um tipo de interação do tipo química, na qual a substância que é adsorvida se transforma em uma substância diferente, nesse caso a temperatura é maior e necessita de uma alta energia de ativação para acontecer. É altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato (NASCIMENTO et al, 2014). Vale salientar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente; somente aquelas capazes de se ligar a um sítio ativo, já que a adsorção química é específica e localizada. As entalpias de adsorção química costumam ser muito maiores que as entalpias de adsorção física e é geralmente um processo exotérmico e irreversível (NASCIMENTO et al, 2014).

A escolha do sistema de operação de adsorção depende principalmente do volume de fluido a ser tratado e de sua continuidade e composição, assim como das condições de regeneração do adsorvente (GASPAR, 2003). Os sistemas em leito fixo são frequentemente mais econômicos, e são amplamente aplicados em diversos campos, tais como descoloração de óleo vegetal e mineral, purificação de proteínas e remoção de poluentes orgânicos de efluentes líquidos (TREYBAL, 1955). Nos ensaios em batelada (banho finito), utiliza-se volume fixo de solução a ser tratada. A partir dos experimentos em batelada, relevantes informações de equilíbrio, cinética e termodinâmica são obtidas, as quais são fundamentais para descrição do processo de adsorção (NASCIMENTO et al, 2014). As isotermas de adsorção têm sido utilizadas na triagem preliminar de um adsorvente, pois dão uma indicação da eficácia de adsorção para remoção de impurezas específicas, bem como a quantidade máxima que pode ser adsorvida por uma unidade particular.

3.1.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são obtidas a partir da relação entre a quantidade de substâncias que foram adsorvidas pelo adsorvente e a concentração da substância em uma solução. As

isotermas possuem inúmeros modelos distintos, o mais comum é o de Langmuir, onde de acordo com Cooney (1999), as suposições decorrentes da equação podem ser explicadas a partir das considerações feitas para o desenvolvimento da mesma, o qual descreve a adsorção de gás em sólidos. As suas principais características são:

- A superfície do sólido é dividida em números de sítios de adsorção equivalente;
- Não existem interações entre as moléculas adsorvidas;
- A adsorção está completa quando uma monocamada de adsorvato for formada.

Nesse tipo de isotermas a velocidade em questão (3), é dada por:

$$v_A = k_A \cdot p \cdot N(1 - \theta) \quad (3)$$

Onde $N(1 - \theta)$ é o número de sítios livres e p a pressão. A velocidade de dessorção (4) é dada por:

$$v_D = -k_D \cdot N \cdot \theta \quad (4)$$

Quando estão no equilíbrio, a soma das velocidades é zero, e então chegamos às equações que irão definir a isoterma de Langmuir (5):

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad K = \frac{k_A}{k_D} \quad \theta = \frac{V}{V_\infty} \quad (5)$$

A equação que mostrará a relação da pressão e do volume é dada por (6):

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_\infty} + \frac{1}{K \cdot V_\infty} \quad (6)$$

Ou seja, se tivermos um gráfico p/V versus p , ele tem que ser linear e o coeficiente angular da reta será $1/V_\infty$ e o intercepto angular será $1/KV_\infty$.

Outra isoterma Brunauer, Emmet e Teller (BET) é baseada em um modelo de adsorção de um gás numa superfície, com adsorção em múltiplas camadas. As constantes de equilíbrio para etapas são dadas assim (7):

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \frac{\theta_1}{\theta_v \cdot P} \\
 K_2 &= \frac{\theta_2}{\theta_1 \cdot P} & K_n &= \frac{\theta_n}{\theta_{n-1} \cdot P} \\
 K_3 &= \frac{\theta_3}{\theta_2 \cdot P}
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

Sendo o K a constante de equilíbrio, o θ_i as frações das posições na superfície do adsorvente e o θ_v a fração das posições inicialmente vagas. A expressão que vai demonstrar a isoterma BET é a seguinte (8):

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c \cdot \left(\frac{p}{p^*}\right)}{\left(1 - \left(\frac{p}{p^*}\right)\right) \left(1 - (1 - c) \left(\frac{p}{p^*}\right)\right)}
 \tag{8}$$

Onde p^* é a pressão de vapor sobre a camada de adsorvato, v_m é o volume que corresponde à formação da monocamada de adsorvato e o c é uma constante que se relaciona com as entalpias de dessorção da monocamada e de vaporização do adsorvato (9):

$$c = e^{(\Delta_{des}H^0 - \Delta_{vap}H^0)/RT}
 \tag{9}$$

A isoterma de Freundlich, se trata de uma isoterma onde há uma relação da quantidade de material adsorvido junto com o concentrado do material em solução. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996). Sendo tal sistema composto por uma fase líquida em contato com uma fase sólida. A equação que irá descrever é a (10):

$$\frac{x}{m} = k \cdot C^{1/n}
 \tag{10}$$

Onde x é a massa da substância adsorvida, o m é a massa do adsorvente, o C é a concentração do soluto e o k e o n são as constantes características desse sistema em uma determinada temperatura. A equação pode ser manipulada de forma que ela fique (11):

$$\ln\left(\frac{x}{m}\right) = \ln k + \frac{1}{n} \ln C \quad (11)$$

Os valores podem ser comumente encontrados através dos coeficientes: angular e linear.

Diante do que foi descrito acima, os processos de adsorção são comumente pesquisados na utilização em diferentes processos industriais para a remoção de metais pesados em efluentes, corantes ou fármacos. Para isso, são empregados diferentes tipos de materiais adsorventes, onde esses apresentam desde diferentes tamanhos de áreas de superfície, como distintos tamanhos de poros e distintos mecanismos de adsorção.

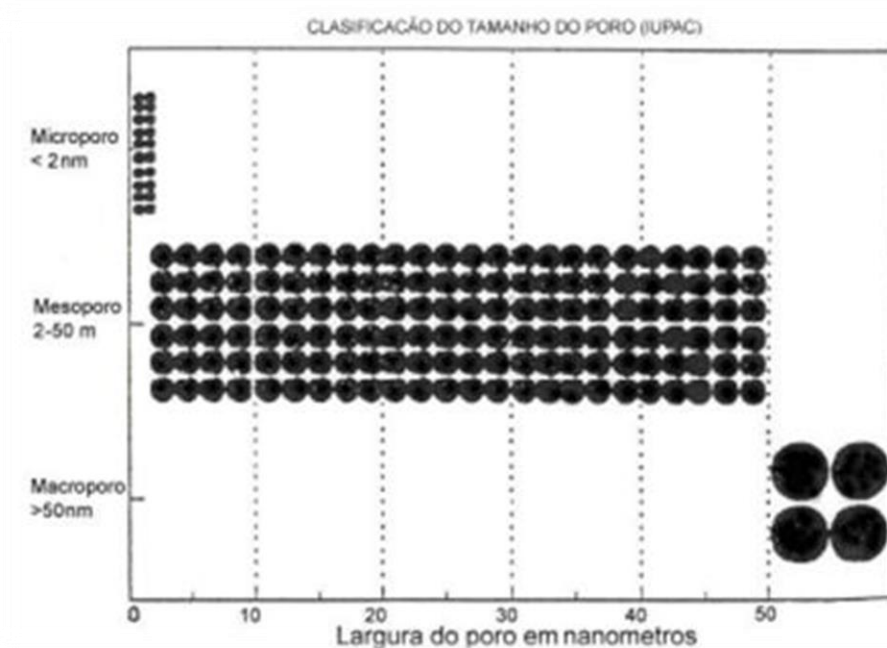
3.2 - Materiais adsorventes

3.2.1 - Carvão ativado

São materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um tratamento para aumentar a porosidade interna. Após ser ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis, no qual se bifurcam em canais menores sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) de acordo com seus tamanhos de poros como macro, meso e microporosidades (1982), conforme pode ser visto na Figura 1.

- Macroporos: maior que 50 nm
- Mesoporos: entre 2 e 50 nm
- Microporos secundários: entre 0,8 e 2 nm
- Microporos primários: menor que 0,8 nm.

Figura 1. Classificação do tamanho do poro segundo a IUPAC.



Fonte: (IUPAC, 1998)

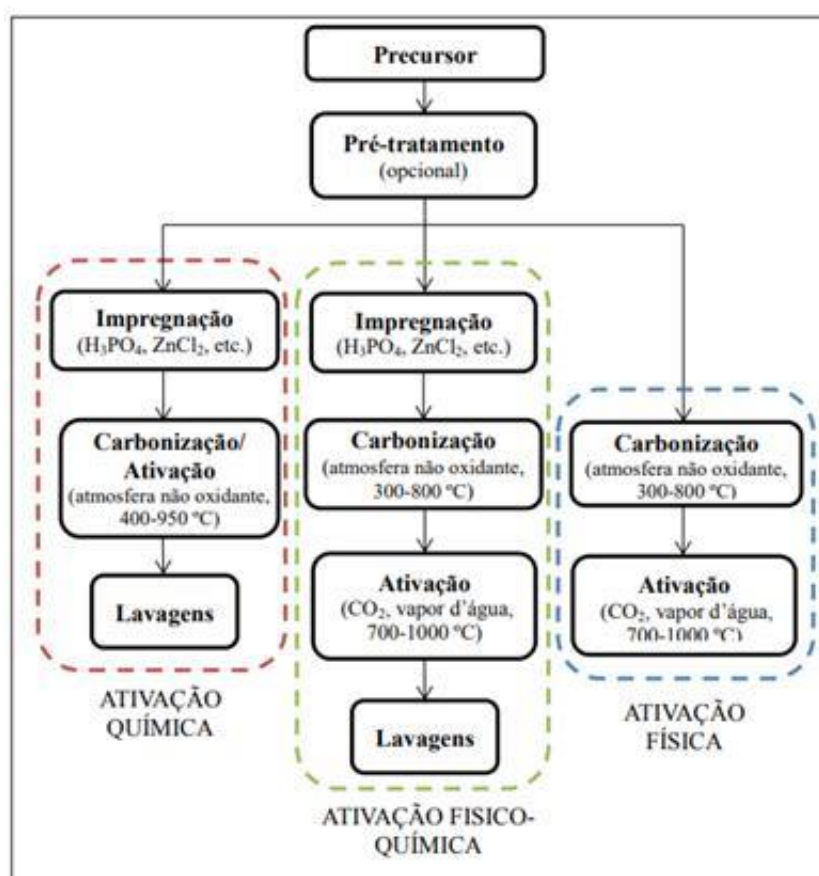
A característica inigualável do carvão ativado é a extensa superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção ocorrerá e cujo tamanho e forma dos poros também influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular (RODRIGUEZ REINOSO e SABIO-MOLINA, 1998). O mesmo pode ser empregado como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador.

Materiais com alto teor de carbono, a princípio denominado de agente precursor (AP) podem ser transformados em carvões ativados. Existem diversos materiais precursores que podem ser usados na síntese desses carvões, porém nos últimos tempos, devido à demanda por alternativas energéticas mais sustentáveis, resíduos agrícolas têm sido bastante utilizados na síntese de carvões ativados (RAO et al., 2000; TENG; LIN, 2002). Estes materiais são interessantes por serem muitas vezes oriundos de resíduos de baixo custo e com grande disponibilidade. Alguns bons exemplos são: cascas de coco, carvões minerais, turfas, madeira, resíduos de petróleo. Também podem ser usados como agentes precursores, ossos de animais, caroços e cascas de oliva, cereja, damasco, azeitonas e pêssago (CLAUDINO, 2003). Já no Brasil, os mais usados são a madeira, carvão betuminoso e sub-betuminoso, ossos e casca de coco.

A produção do carvão ativado pode ou não incluir uma etapa de pré-tratamento, que consiste na (i) lavagem, (ii) secagem ao sol / forno, (iii) trituração, (iv) moagem, e (v)

peneiramento do precursor. A lavagem tem o potencial de reduzir o teor de cinzas ao remover materiais como areia, poeira e outras impurezas, já que o alto teor de cinzas resulta em baixa capacidade de adsorção e afetam a resistência mecânica do carvão ativado sintetizado (RASHIDI; YUSUP, 2016). Segundo Rashidi e Yusup (2016), a secagem a 80 °C, durante dois dias consecutivos, facilita o esmagamento e o processo de moagem. Após o pré-tratamento, a síntese do carvão ativado pode ser realizada por três abordagens diferentes: ativação física, química ou físico-química, como representado na Figura 2.

Figura 2. Fluxograma geral do processo de produção do carvão ativado.



Fonte: (CÂNDIDO, 2018)

A ativação física nesses materiais comumente se dá em duas etapas. A primeira etapa é a carbonização, que ocorre geralmente em temperaturas que variam de 300-800 °C, na ausência ou em baixíssimas concentrações de oxigênio. A mesma se destina à formação da porosidade inicial, causada pela remoção da umidade e dos compostos voláteis e ao aumento do teor de carbono (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). O processo é então seguido por uma etapa de gaseificação em atmosfera parcialmente oxidante (normalmente vapor d'água ou dióxido de

carbono), em temperaturas na faixa de 700-1000 °C (PALLARÉS; GONZÁLEZ-CENCERRADO; ARAUZO, 2018). Durante esta etapa, ocorre a abertura dos poros anteriormente inacessíveis; a criação de novos poros por ativação seletiva e o alargamento de poros existentes (GUO et al., 2009).

Já na ativação química, o precursor é previamente impregnado com um produto químico, normalmente um ácido, hidróxido ou sal. Os mais comuns são H_3PO_4 , $ZnCl_2$, $NaOH$ e KOH , embora, com menor frequência, H_2O_2 , K_2CO_3 e $CaCl_2$, também já foram utilizados como agentes ativadores (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). O material que está impregnado é então carbonizado sob uma atmosfera inerte. A temperatura irá variar em função do produto químico que foi utilizado. Quando as ativações são com H_3PO_4 e $ZnCl_2$, por exemplo, é comumente realizada em temperaturas mais baixas, entre 400-500 °C, só que para o KOH são utilizadas temperaturas acima de 700 °C (DANISH; AHMAD, 2018). Após a ativação, o material carbonizado é submetido a um exaustivo processo de lavagem para remoção do produto químico, tornando a estrutura porosa disponível (RASHIDI; YUSUP, 2016).

Os processos de ativação química e física possuem vantagens e desvantagens que foram resumidas na Tabela 1.

Tabela 1. Comparação entre os processos de ativação química e física.

Características das ativações	Química	Física
Densidade de empacotamento	Maior	Menor
Rendimento	Maior	Menor
Tempo de ativação	Menor	Maior
Temperatura de ativação	Menor	Maior
Consumo energético	Menor	Maior
Resistência mecânica	Maior	Menor
Homogeneidade dos poros	Menor	Maior
Custo do agente ativante	Maior	Menor
Uso de reagentes químicos	Sim	Não
Necessidade de uma etapa adicional de lavagem	Sim	Não
Geração de efluentes líquidos (lavagens)	Sim	Não

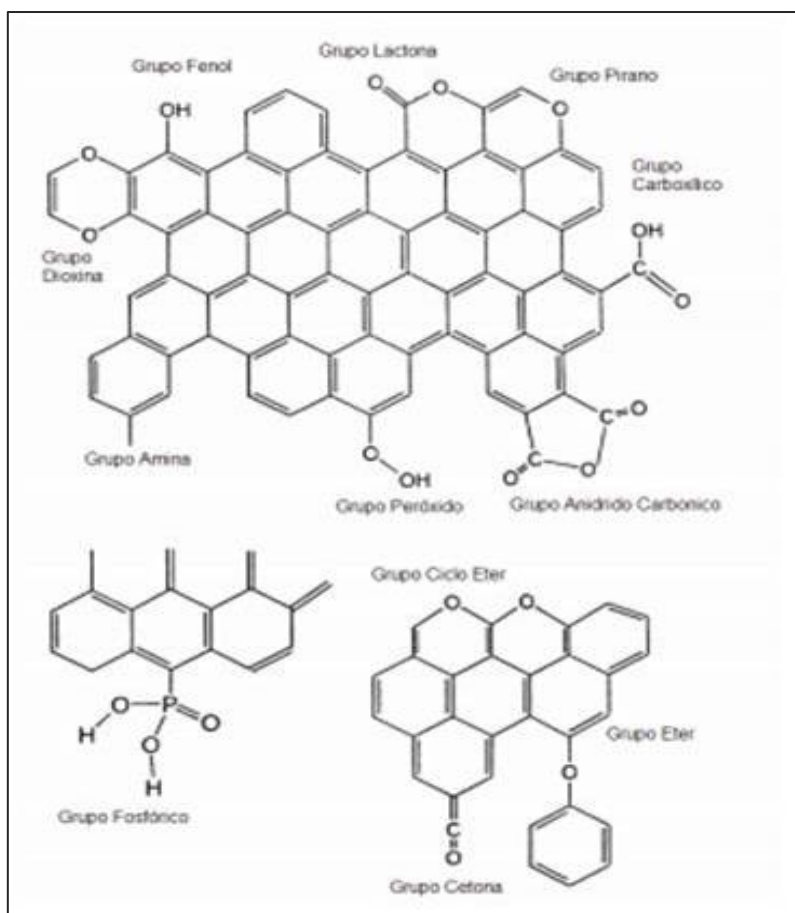
Fonte: (CÂNDIDO, 2018)

Diversos autores têm apresentado metodologias de ativação física e química combinadas. Tal abordagem envolve a impregnação do precursor, seguido pelo tratamento térmico na presença de gás parcialmente oxidante (RASHIDI; YUSUP, 2016).

De acordo com Prauchner et al. (2008), tal procedimento torna possível a obtenção de materiais com uma porosidade bem desenvolvida, compatível com uma densidade aparente relativamente elevada. Isto ocorre porque a utilização de pequenas quantidades de H_3PO_4 e ZnCl_2 gera uma microporosidade estreita incipiente, sem induzir uma redução significativa da densidade aparente, quando comparada com a amostra carbonizada na ausência de produtos químicos. A ativação física subsequente permite desenvolver apropriadamente a estrutura de poros primária gerada pelo produto químico (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2008).

As propriedades do carvão ativado (CA) dependem da sua estrutura porosa e dos grupos químicos existentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004). A temperatura no qual o CA é exposto ao oxigênio, influencia na formação de superfícies ácidas e básicas. A superfície ácida é formada no momento em que uma solução oxidante é colocada em contato com o carvão em altas temperaturas, em torno de 300 a 400 °C; caracterizando esta superfície como carvão-L. As superfícies ácidas são caracterizadas pela presença de grupos funcionais como: grupos carboxílicos, grupo fenol, grupo carbonilo, grupo anidrido carboxílico, grupo ciclo peróxido. Já a superfície básica é formada em atmosfera inerte, em temperaturas acima de 700°C. Esta superfície caracteriza o carvão-H, sendo que esta superfície básica é caracterizada pela presença de um grupo funcional chamado de Pirano. A Figura 3 apresenta os diferentes grupos presentes nas superfícies ácidas e básicas.

Figura 3. Principais grupos químicos na superfície do carvão ativado.



Fonte: (BRENNAN, 2001)

O carvão ativado pode ser sintetizado de duas formas: na forma em pó e na forma granulada. O carvão ativado em pó (CAP) é muito utilizado em aplicações em fase líquida. Seu pequeno tamanho da partícula do carvão pulverizado facilita uma difusão mais rápida do adsorvato, o que aumenta a cinética de adsorção, precisando de menores tempos de contato. Esses materiais apresentam grandes poros e menor superfície interna; comumente caem na faixa de tamanho de micropartículas, com alguns tamanhos externos disponíveis (DI BERNARDO, 2005). O uso do CAP permite uma grande flexibilidade na operação, sendo sua quantidade controlada dependendo de onde serão aplicados. No entanto, esse tipo de carvão ativado não é recomendado em sistemas de filtração, uma vez que as partículas pequenas frequentemente levam ao entupimento e à quedas de pressão (ÇEÇEN, 2014).

O carvão ativado granulado (CAG) pode ser produzido a partir de inúmeras matérias-primas que tenham alto conteúdo carbonáceo, tais como madeira, coque de petróleo e casca de

coco. O CAG é caracterizado por apresentar pequenos poros e grande superfície interna. Possuem uma variação em tamanhos de partícula de 0,2 nm 5 nm, podendo ser usados em aplicações de fase gasosa e líquida. É utilizado após a filtração, imediatamente antes da desinfecção, e é operado em leito fixo; podendo ser usado também na camada superior dos filtros ou como um substituto para o meio filtrante granular convencional (CRITTENDEN et al., 2005).

3.2.2 – Argilas e Argilominerais

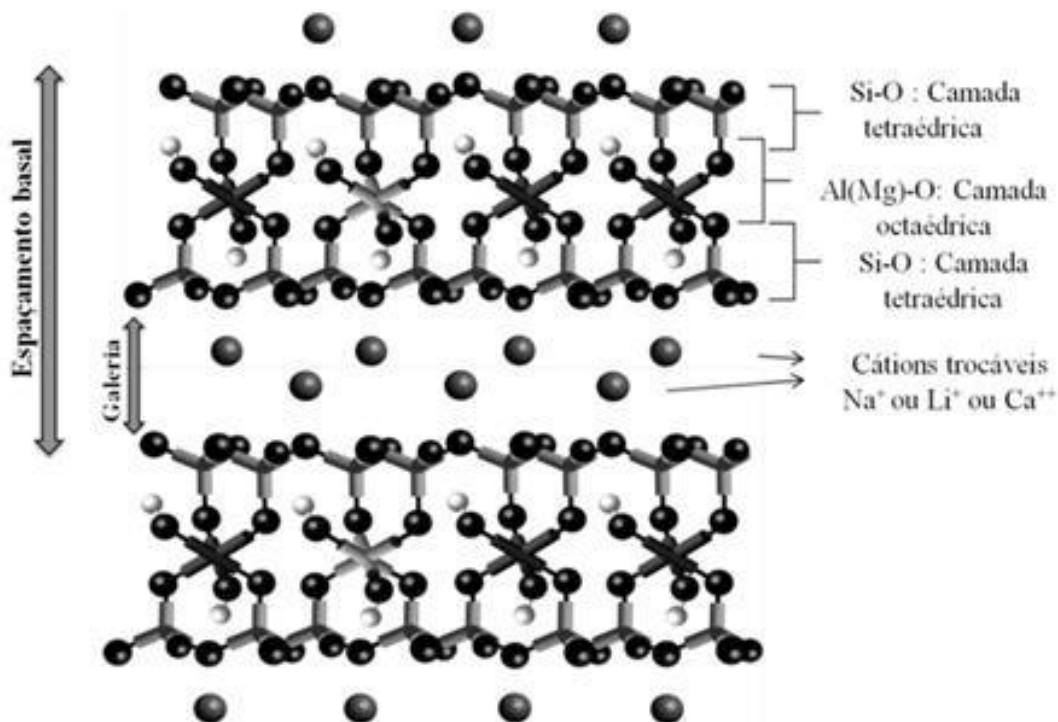
A argila, em sua forma bruta, é encontrada na natureza. É em essência uma rocha sedimentar originada há milhões de anos da desagregação, ocasionada por fenômenos físicos e químicos, de rochas feldspáticas. Já os argilominerais são formados pela alteração de silicatos por processos de intemperismo, por fenômenos hidrotermais e por reações de hidrólise. São minerais constituídos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, que pertencem ao grupo dos filossilicatos, possuem baixa dureza, densidade também relativamente baixa e boa clivagem em uma direção. Dá-se o nome de intemperismo ao conjunto de alterações físicas e químicas que as rochas sofrem quando ficam expostas na superfície da Terra, e ele é o responsável por formar os argilominerais, sendo, portanto, um conjunto de processos químicos, físicos e biológicos que, em conjunto, atuam sobre as rochas expostas ao ar e à água. (TOLEDO, 2000).

Diversos estudos comprovam a eficiência das argilas em processos adsorptivos e catalíticos, sendo que as argilas mais comumente empregadas em estudos de adsorção pertencem ao grupo da esmectita, principalmente a montmorilonita (LUNA, SCHUCHARDT, 1999).

O grupo das argilas esmectitas possuem uma alta habilidade de adsorção e alto teor de matéria coloidal, existindo a possibilidade de serem modificadas ou submetidas a processos para o melhoramento de suas propriedades. Nas dispersões aquosas as lamelas da argila esmectita estão mais espaçadas umas das outras, o que promove a incorporação de sais quaternários de amônio, possuindo pelo menos uma cadeia longa com doze ou mais átomos de carbono, produzindo argilas organofílicas devido à troca dos cátions inorgânicos presentes originalmente na argila natural pelos cátions alquilamônio do sal (DIAZ, 1994; BARBOSA, 2006; BERTAGNOLLI et al, 2009).

A montmorilonita (MMT) pertence ao grupo das esmectitas, sendo compostas por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por átomos de oxigênio comum a ambas as folhas (Figura 4). Possui partículas com tamanhos que podem variar de 2-0,1 μm , cujas placas são caracterizadas por unidades estruturais constituídas por uma folha de tetraedros de sílica, ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base, e uma folha de octaedros de alumina, ligados pelas faces laterais. A MMT possui 80 % dos cátions trocáveis nas galerias e 20 % nas superfícies laterais. A capacidade de troca catiônica de um aluminossilicato e a quantidade de íons (particularmente cátions) são características que fazem esses materiais serem bons adsorventes, já que pode haver a troca de íons. A modificação das argilas do tipo montmorilonita vem despertando interesse científico e tecnológico por proporcionar melhorias significativas quando incorporadas em materiais poliméricos puros e compósitos convencionais. O processo de modificação das argilas ocorre preferencialmente através da troca iônica dos cátions trocáveis da sua estrutura cristalina.

Figura 4. Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita.

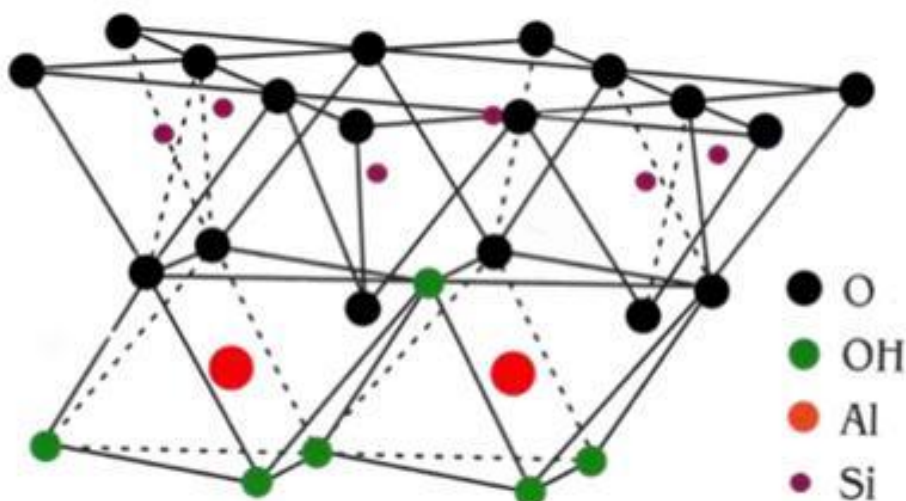


Fonte: (PAIVA, 2008)

A argila caulim (cujo principal constituinte é o argilomineral caulinita) é um dos minerais mais abundantes em solos e sedimentos comumente usados para adsorção, sendo uma

argila de baixo custo, sua estrutura é formada pelo empilhamento de tetraedros de SiO_4 e octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (JOCHIMEK, 1990). A capacidade de adsorção da argila está relacionada com a carga negativa sobre a estrutura de silicatos minerais de grão fino. Tal carga negativa pode ser neutralizada através da adsorção de íons carregados positivamente, tais como os corantes. Os membros do grupo da caulinita são a diquita, nacrita, haloisita e a própria caulinita, sendo a principal diferença entre elas relacionada à sutil geometria de empilhamento (MACHADO, 1990). A estrutura da caulinita é similar à da montmorilonita, porém é constituída por apenas uma folha tetraédrica de silício com uma folha central de alumínio octaédrico, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (CERQUEIRA, 1999). Tem a capacidade de realizar a troca catiônica com um aluminossilicato. Elas não se expandem na presença de água. Porém a haloisita, por conter água interlamelar, pode ser expulsa de maneira irreversível quando é aquecida. Por não ser um argilomineral expansível, ele está ligado com a energia de hidratação que será menor que a energia de coesão entre os cristais, ou seja, praticamente não admite água intercrystalina (Figura 5).

Figura 5. Representação esquemática da estrutura do argilomineral caulin.

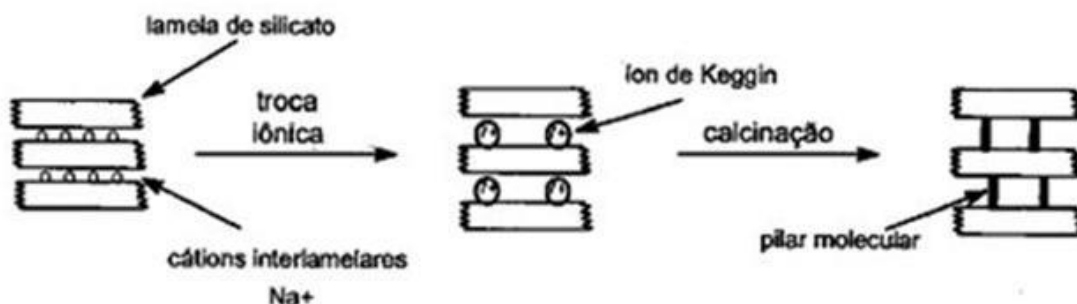


Fonte: (SILVA, 2012)

Pesquisas realizam o tratamento das argilas através da pilarização das suas estruturas com diversos polioxicações, produzindo resultados satisfatórios em processos de adsorção. São silicatos de alumínio/ magnésio hidratados contendo outros elementos como ferro, cálcio, sódio ou potássio (SCHWANKE et al. 2008). As argilas pilarizadas são argilas que possuem

porosidade permanente, sendo obtida através da introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem aos microporos. Os compostos químicos que funcionam como suportes, ou pilares moleculares, entre as lamelas da argila são denominados agentes pilarizantes. A simples introdução do agente pilarizante por troca iônica, como mostrado na Figura 6, dá origem às argilas intercaladas. O processo de calcinação que se segue elimina a água presente entre as lamelas, produzindo a microporosidade característica das argilas pilarizadas (LUNA; SCHUCHARDT, 1999). Vários metais pesados foram testados em meio líquido com adsorventes minerais quimicamente modificados, sendo que os resultados obtidos mostraram que as argilas pilarizadas são bastante eficientes na adsorção desses metais. Ao pilarizar esses materiais há um aumento de sua acidez, devido aos polioxiácidos aumentando assim a funcionalidade das estruturas.

Figura 6. Processo de pilarização de uma argila.



Fonte: (LUNA; SCHUCHARDT, 1999)

3.2.3 – Zeólitas

As zeólitas são minerais que possuem origem sedimentar vulcânica, onde o magma se solidifica de forma intrusiva no interior da Terra, com a formação de agrupamentos de rochas. A exposição das diferentes condições de intempéries naturais, como chuva, ventos, umidade, variação brusca de temperatura, etc. desgasta as rochas, com a formação de particulados depositados em uma depressão ou planície, dando configuração a diferentes tipos de zeólita naturais, que são minerais presentes na estrutura da Terra. Já as zeólitas sintéticas são obtidas

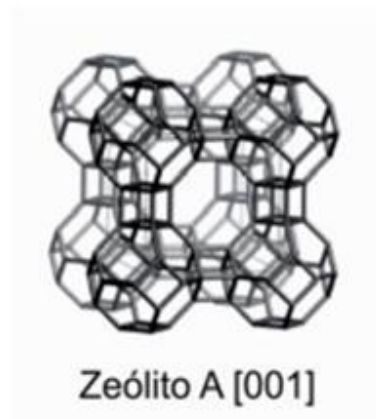
em laboratório por cristalização de meios reacionais que contenham os elementos necessários à edificação da estrutura desejada (CELTA, 2012).

A estrutura química desses materiais é constituída de aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos, cujo arranjo estrutural apresenta cavidades e canais interconectados, nos quais estão presentes íons de compensação, como por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , além de H_2O (FALCÃO, 2005). Sua formação se dá através de redes tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 compartilhados por vértices de oxigênio, permitindo que sejam utilizadas como peneiras moleculares. Esses cátions de compensação de carga são normalmente trocáveis (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Possui uma elevada área superficial e volume de poros, devido sua estrutura cristalina tridimensional infinita, com cavidades que podem ser ocupadas por íons e moléculas de água com grande liberdade de movimento (CELTA, 2012).

O método hidrotermal é uma alternativa existente para a obtenção de zeólitas sintéticas. Assim, neste método, precursores contendo Si e Al e uma fonte de cátions, vão reagir em um meio aquoso básico sob uma alta temperatura e alta pressão ($> 100\text{ }^\circ\text{C}$, $> 1\text{ bar}$) no interior de uma autoclave fechada (CUNDY; COX, 2005). Enquanto a síntese hidrotermal acontece, os elementos que formam a rede microporosa (Si e Al) são incorporados à estrutura cristalina na forma de óxidos. Os precursores de Si e Al, normalmente amorfos e contendo ligações Si-O e Al-O, sofrem a ação de um agente mineralizante, onde irá formar o produto zeolítico contendo ligações Si-O-Al (ANDRADES, 2018).

Dentre as zeólitas encontradas na literatura, temos as Zeólitas A (NaA) (Figura 7). Suas propriedades são de interesse em várias aplicações, inclusive como adsorventes. Essa estrutura pode ser obtida utilizando a argila caulinita como fonte de sílica e alumina, reagindo o mesmo com solução de NaOH sob condições hidrotérmicas. Essa estrutura também pode ser denominada de zeólita Linde Type A (LTA) (MORAES, 2014). A síntese é comumente realizada utilizando hidróxido de alumínio, aluminato de sódio e silicato de sódio para sua obtenção (HASAN et al. 2012).

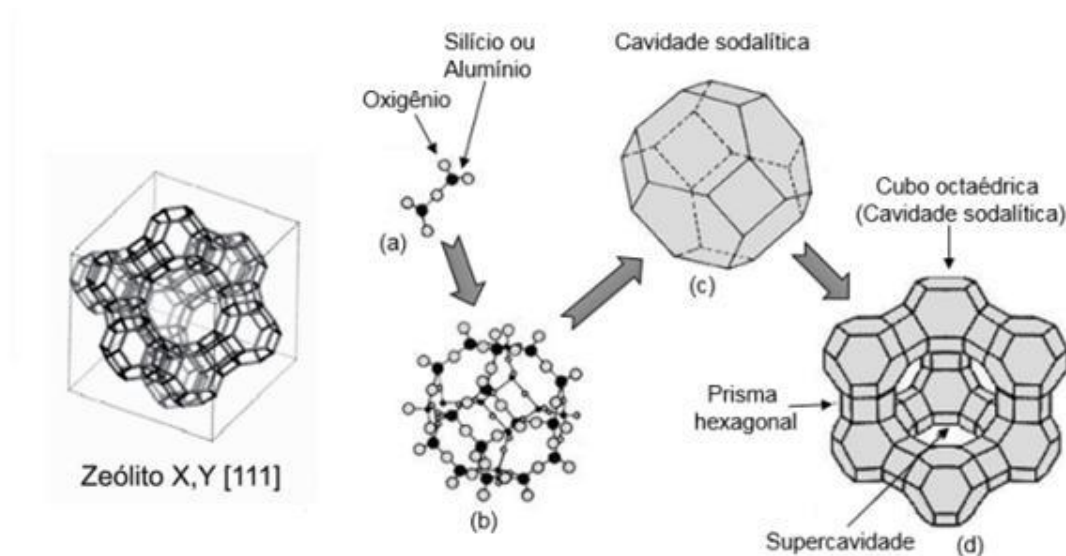
Figura 7. Estrutura das zeólitas A.



Fonte: (SENA, 2013)

As zeólitas X e Y (Figura 8) geralmente são conhecidas como zeólitas da família da Faujasita (FAU), com uma geometria de canais tridimensionalmente estruturados (HILDEBRANDO et al., 2012). As suas propriedades de troca de íons as tornam interessantes para o processo de adsorção. Mostram ter um parâmetro de célula unitária que pode variar de 2,4 a 2,5 nm quando a mesma está na forma sódica e hidratada, dependendo da razão Si/Al (BRECK, 1974). Mesmo possuindo nomes diferentes, as zeólitas X e Y apresentam a mesma estrutura cristalina. A grande diferença reside na relação Si/Al intrareteicular. Quando a relação se encontra na faixa de 1,0 a 1,5 esta é designada zeólita X, quando os valores são mais altos é denominada de zeólita Y (HILDEBRANDO et al., 2012). A porosidade é a principal característica da zeólita do tipo FAU e são extensamente utilizadas como adsorventes seletivos na separação e purificação de compostos. Além disto, possuem propriedades que lhes conferem estabilidade térmica e a possibilidade de regeneração. A estrutura das zeólitas Y pode ser vista como uma combinação de anéis duplos de seis membros e octaedros truncados dispostos de forma tetraédrica. A estrutura tridimensional das zeólitas FAU é gerada por conexões de cavidades sodalitas com prismas hexagonais para conferir uma formação caracterizada por grandes cavidades uniformes.

Figura 8. Representação estrutural da estrutura e da formação da zeólitas X, Y (FAU): (a) estrutura da fonte de aluminossilicato; (b e c) representação simplificada de um cubo octaedro; (d) representação da zeólita faujasita ou zeólitas Y com as suas cavidades.



Fonte: (CERUTTI, 2007)

3.2.4 - Materiais de sílica mesoporosa

A sílica é um composto que pode ser de origem natural ou sintética, com propriedades cristalinas ou amorfas. O monômero de construção da sílica e silicatos é o tetraedro SiO_4 , constituído de quatro átomos de oxigênio nas extremidades de um tetraedro regular com um íon de silício na cavidade central. Na sua superfície são encontrados os grupos silanóis ($-\text{OH}$), que são formados no decorrer das sínteses durante as etapas de condensação e polimerização do $\text{Si}(\text{OH})_4$ ou como resultado da rehidroxilação da sílica (BERGNA, 2006). Esses materiais são muito utilizados graças à sua elevada área de superfície, com a presença de grupos silanóis (OH), os quais, devido à sua elevada reatividade, permitem a imobilização de diversas moléculas ou metais através de reações químicas. Além destas características, a sílica ainda apresenta elevada estabilidade térmica e mecânica (CAMEL, 2003; FERREIRA et al., 2011; XIE et al., 2007; WALCARIUS; MERCIER, 2010).

Os materiais a base de sílica geralmente são sintetizados na presença de surfactantes, que possuem a finalidade de determinar o diâmetro do poro formado, bem como determinar o

formato do mesmo, originando assim os materiais com diferentes porosidades (macro, meso e microporosos) (WALCARIUS; MERCIER, 2010). Os surfactantes são moléculas orgânicas e quando diluídos ocasionam a formação de micelas (MORITZ; GESZKE-MORITZ, 2015). Sua fonte de silício é adicionada à solução surfactante, um ácido ou base age como catalisador, desencadeando a polimerização da sílica. As ligações entre a sílica e o surfactante ocorrem devido às interações eletrostáticas entre eles, sendo fatores chave para ajustar o tamanho, a morfologia e a grande variedade de estruturas mesoporosas. Após a formação da estrutura da sílica mesoporosa, o surfactante pode ser removido por calcinação ou extração com solvente apropriado (AUGUSTO FILHA, 2011). Esses materiais com estrutura porosa são utilizados frequentemente como adsorventes, catalisadores e suportes para catalisadores.

A descoberta de uma nova classe de peneiras moleculares mesoporosas possibilitou novas perspectivas para várias aplicações industriais, devido a uma crescente acessibilidade de seus poros e alta área específica. Tal fato trouxe boas características para que esses materiais pudessem ser aplicados, por exemplo, em processos de adsorção e catálise. Na década de 90, precisamente no ano 1992, pesquisadores da *Móbil Oil Corporation* desenvolveram estruturas da família M41S (Figura 9) que apresentam poros com diferentes arranjos, como o MCM-41, com sistema de poros unidimensional e estrutura hexagonal, o MCM-48 que apresenta sistema de poros tridimensionais e estrutura cúbica e o MCM-50 com sua estrutura formada por lamelas (SAYARI; LIU, 1997). As estruturas porosas conferem a esses materiais grande área superficial ($>700\text{m}^2/\text{g}$), volume de poros relativamente grande e morfologias diferentes, propriedades importantes para aplicação desses materiais como adsorventes, catalisadores, sensores e transportadores de fármacos (AUGUSTO FILHA, 2011).

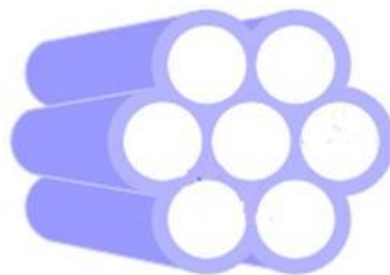
Figura 9. Esquemas mostrando a estrutura da família de materiais M41S com poros: (a) hexagonais (p6mm), (b) cúbicos (la3d), (c) e estrutura lamelar (p2).



Fonte: (OSORIO, 2018)

Na mesma década, em 1998, Zhao e colaboradores sintetizaram na Universidade da Califórnia - Santa Bárbara um novo grupo de materiais, o qual denominou de SBA (*Santa Bárbara Amorphous*). Estes apresentavam diâmetro de poros e estabilidade térmica maiores que os do MCM-41. Os altos valores de área superficial específica dessas Sílicas Mesoporosas Ordenadas (SMO) resultam em um aumento na adsorção em sua superfície, possibilitando seu uso em muitos processos. Essas estruturas são sintetizadas através do uso de surfatantes oligoméricos de poli (óxidos de etileno), alquilenos não iônicos e copolímeros bloco em meio ácido, podendo apresentar estrutura cúbica (SBA-11), hexagonal 3D (SBA-12), hexagonal 2D (SBA-15) e cúbica em forma de gaiola (SBA-16). Essas mesoestruturas apresentam um arranjo altamente ordenado de poros com diâmetros ajustados na faixa de 5-30 nm, com paredes mais espessas, e por consequência maior estabilidade hidrotérmica. Além disso, muitos estudos utilizam a estrutura da SBA-15 (Ver Figura 10) por apresentarem seu arranjo ordenado hexagonalmente; uma excelente área de superfície específica (que varia de 690 a 1040 m²/g) e espessura de parede de 3,1 a 6,4 nm (ZHAO et al., 1998; AUGUSTO FILHA, 2011).

Figura 10. Representação da sílica mesoporosa ordenada SBA-15.



Fonte: (GARCIA, 2015)

3.3 – Aplicações

A seguir serão descritas aplicações dos materiais adsorventes nos processos de adsorção com diferentes poluentes.

3.3.1 - Carvão ativado

Os Carvões Ativados (CA) são constantemente utilizados no tratamento de água potável para a remoção do gosto, odor e micropoluentes orgânicos, como pesticidas. Tem como vantagens, uma alta eficiência para a aplicação de compostos específicos, como também baixo custo (MARCHETTO, 2005)

Muller e colaboradores (2009) avaliaram a remoção da cianotoxina microcistina empregando diferentes carvões ativados em forma de pó (CAP), onde foram utilizadas distintas matérias-primas para a obtenção desses CAP, como madeira, osso, casca de coco, antracito, carvão betuminoso e sub-betuminoso. Os mesmos foram caracterizados quanto à granulometria, distribuição e volume de poros, e também número de iodo. Esse último parâmetro está diretamente relacionado à adsorção de moléculas de pequeno peso molecular, sendo utilizado como indicador da capacidade adsortiva da estrutura do material. Os resultados encontrados podem ser vistos na Tabela 2 para as cinco amostras de CAP analisadas, onde os CAPs de origem vegetal apresentaram maiores tamanhos e quantidades de poros, variando entre 78 a 88% do volume total de poros. O composto que foi sintetizado a partir da madeira mostra os maiores valores do número de iodo (Tabela 4), e, conseqüentemente, capacidade máxima adsortiva (Tabela 3).

Tabela 2. Área superficial e distribuição e volumes de poros de cinco amostras de CAP.

CAP	Volume (cm ³ .mg ⁻¹) - % de volume de poros				Área superficial (BET) (m ² .g ⁻¹)
	Microporos secundários	Microporos total	Mesoporos	Macroporos	
MAD1	0,0768 - 5	1,4378 - 86	0,2127 - 13	0,0295 - 2	782,3
MAD2	0,0841 - 6	1,1464 - 78	0,2842 - 19	0,0414 - 3	862
COCO	0,1209 - 8	1,2900 - 88	0,1361 - 9	0,0439 - 3	857,4
OSSO	0,0136 - 4	0,0920 - 27	0,1821 - 51	0,0761 - 22	126,4
ANTRA	0,0655 - 7	0,7542 - 86	0,0959 - 11	0,0277 - 3	611,2

Fonte: Muller et al. (2009).

Tabela 3. Capacidade máxima adsorptiva e constantes n e K obtidos a partir das isotermas Freundlinch para cinco amostras de CAP.

CAP	$q_{s,max}$ ($\mu\text{g.mg}^{-1}$)	K ($\mu\text{g.mg}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1})^{1/n}$)	$1/n$
MAD1	5,82	1,32	0,288
MAD2	11,37	0,58	0,592
COCO	6,74	0,34	0,614
OSSO	3,31	0,43	0,531
ANTRA	2,66	0,28	0,403

Fonte: Muller et al. (2009).

Tabela 4 . Resultados da granulometria e número de iodo.

CAP	Fabricante				Ensaio deste trabalho			
	Granulometria (% em massa passante)			Número de iodo ($\text{mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Granulometria (% em massa passante)			Número de iodo ($\text{mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$)
	Peneira n. 100	Peneira n. 200	Peneira n. 325		Peneira n. 100	Peneira n. 200	Peneira n. 325	
MAD1	*	*	96,4	767	99,7	99,4	96,0	832
MAD2	*	*	*	*	99,5	97,1	85,7	863
COCO	*	*	100	800 mín.	99,9	96,1	89,6	921
OSSO	90	70	60	200**	99,9	99,6	99,0	98
ANTRA	99 mín.	95 mín.	90 mín.	600 mín.	99,9	98,2	77,1	619

Fonte: Muller et al. (2009).

3.3.2 – Argilominerais

Os argilominerais podem ser aplicados numa série de processos de adsorção, por possuir singularidades adequadas, baixo custo, maior abundância e fácil manuseio. Vão apresentar poder de adsorção, consequentemente sendo empregados como peneiras moleculares; agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais; agente de filtração; adsorventes de óleos em água, entre outros. Seu uso na adsorção depende de diversos fatores, tais como: pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada (SOBRINHO et al, 2018).

Dotto (2018) estudou o uso de argilas bentoníticas para remoção de amônia de um efluente sintético, o qual foi produzido simulando quantidades dos contaminantes presentes em componentes lixiviados de aterros sanitários. As argilas bentoníticas se revelaram muito eficientes na remoção da amônia. Para realização destes experimentos, propôs-se a utilização

de um planejamento experimental em dois níveis mais ponto central, avaliando-se as variáveis independentes: massa de adsorvente, velocidade de agitação e pH sobre o processo de adsorção, tendo como variável resposta a quantidade de amônia adsorvida. O pH da solução sintética foi ajustado com a adição de soluções ácidas ou básicas. As condições experimentais utilizadas foram: 30 mL de volume de solução sintética de amônia, adsorvente com diâmetro 45 μm , temperatura de 30 $^{\circ}\text{C}$ e tempo de adsorção de 24 horas. As variáveis independentes assumiram os valores apresentados na Tabela 4.

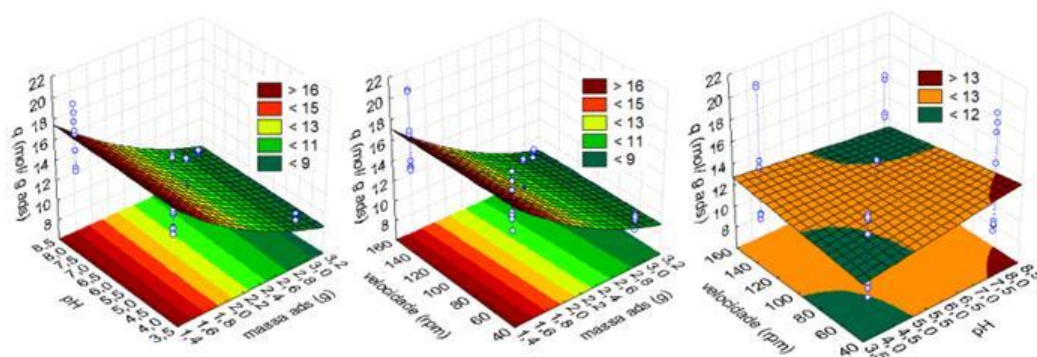
Tabela 5. Variáveis codificadas e reais para planejamento experimental

Massa de adsorvente (g)	1,5	2,25	3
Velocidade de agitação (rpm)	50	100	150
pH	4	6	8

Fonte: (DOTTO, 2018)

Os resultados mostraram que a variável massa de adsorvente é significativa no processo adsorptivo, sendo a massa de adsorvente e a quantidade de amônia adsorvida inversamente proporcionais (Figura 12). O ponto de máxima remoção atingiu uma quantidade de amônia adsorvida de 18,10 mg.g^{-1} , para massa de 1,5 g, pH = 8,5 e velocidade de agitação de 160rpm, correspondente a uma redução de 73,27 % deste contaminante (DOTTO, 2018).

Figura 11. - Superfícies de resposta para a remoção de amônia com argila bentonita.



Fonte: (DOTTO, 2018)

Além disso, as argilas foram utilizadas como adsorventes para coletores de mineração. Esses são espécies químicas orgânicas, que possuem em geral uma estrutura molecular heteropolar, ou seja, estrutura composta por um grupamento polar e outro apolar. São as variações desta estrutura que fazem dos coletores espécies seletivas e versáteis (ABAKA-

WOOD et al., 2017; WILLS; FINCH, 2016). Os coletores são componentes decisivos para o sucesso do processo de flotação. Entretanto, podem representar um sério risco do ponto de vista ambiental, já que alguns deles podem inclusive apresentar toxicidade. O risco surge do fato dos efluentes gerados a partir da flotação permanecem ricos em coletores, seja devido à dessorção após a flotação ou até mesmo às moléculas remanescentes de coletores que não se ligaram ao mineral (MAGRIOTIS et al., 2014).

O trabalho realizado por Leal (2016) propôs a utilização de caulinita *in natura* (CN), com a finalidade de adsorver eteramina, que é um coletor catiônico utilizado na flotação reversa do minério de ferro. Durante a pesquisa, o grupo modificou a estrutura da caulinita a partir de tratamentos químicos. O tratamento foi realizado com peróxido de hidrogênio (35% v/v) durante 3 horas e temperatura de 25°C. Após todo o tratamento, esses materiais foram denominados de caulinita modificada com peróxido (CP).

As propriedades texturais dos adsorventes estão apresentadas na Tabela 5. Essa variação nos valores de área superficial dessas caulinitas pode estar relacionada com a diferença da composição química ou com a cristalinidade dessas argilas.

Tabela 6. Propriedades texturais dos adsorventes.			
AMOSTRAS	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (mgg ⁻¹)	VOLUME DE POROS (cm ³ g ⁻¹)	DIÂMETRO DE POROS BJH (Å)
CN	33,5	0,18	36,7
CP	34,3	0,11	37,3

Fonte: (LEAL, 2016)

Foram avaliados os efeitos da concentração inicial de adsorvato, massa de adsorvente e pH da solução. Os dados obtidos podem ser vistos na Tabela 6.

Tabela 7.Variação das concentrações iniciais do poluente eteramina, massa do adsorvente, pH e percentual de remoção.

AMOSTRAS	CONCENTRAÇÃO INICIAL (mgL ⁻¹)	MASSA DE ADSORVENTE (g)	pH	PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE ETERAMINA (%)	
				CN	CP
1	100	0,050	4	0,40	12,45
2	100	0,050	10	63,00	12,09
3	100	0,200	4	5,57	9,00
4	100	0,200	10	36,63	70,48
5	400	0,050	4	11,12	3,38
6	400	0,050	10	43,93	41,80
7	400	0,200	4	5,00	4,32
8	400	0,200	10	37,62	78,11
9	10	0,125	7	20,71	23,61
10	500	0,125	7	28,90	35,12
11	250	0,001	7	11,71	3,30
12	250	0,251	7	26,13	73,40
13	250	0,125	2	5,65	23,34
14	250	0,125	12	4,13	14,43
15	100	0,050	4	0,40	12,45
16	100	0,050	10	63,00	12,09
17	100	0,200	4	5,57	9,00

Fonte: (LEAL, 2016)

Os resultados revelaram que 0,05 g de caulinita *in natura* (CN) na concentração de 100 mg.L⁻¹ do poluente eteramina, sob pH 10 alcançou a capacidade de adsorção de 63 % . Já para os materiais que foram modificados (CP), utilizou-se maiores quantidades em massa (de 0,2 g), concentrações maiores de poluente (400 mg.L⁻¹) e mesmo pH (10), conseguindo remover 78,11 %. As modificações da caulinita com peróxido não resultaram em uma melhoria significativa na adsorção, ao contrário, a adsorção foi menos eficiente. (LEAL, 2016).

3.3.3 – Zeólitas

Entre os sólidos adsorventes utilizados nos processo de adsorção, as zeólitas merecem destaque, especialmente em relação à afinidade que apresentam pelo cátion NH_4^+ . Através do tratamento com soluções salinas ou alcalinas, como por exemplo, as soluções de NaCl ou NaOH, é possível atribuir a este material uma alta capacidade de realizar a troca dos seus íons sódio por íon amônio e apresenta facilidade de regeneração após o processo, retornando ao seu estado sódico (ZHAO et al., 2010; ALSHAMERI et al., 2014).

Um estudo realizado por Cardoso (2016) utilizou zeólitas naturais e sintetizadas para a remoção do íon amônio por adsorção. As zeólitas sintéticas foram obtidas a partir do rejeito da extração e beneficiamento do carvão de Rejeito Bruto (RB). As zeólitas aqui sintetizadas foram as Gismondina (no tipo Na-P), Faujasita (nos tipos Na-X e Na-Y) e Linde Type A (na forma sódica Na-A, também chamada de 4A). Durante o trabalho, foi avaliada a capacidade de troca iônica entre a argila e os íons NH_4^+ , sendo considerada como um dos principais mecanismos pelo qual ocorre a adsorção na superfície de zeólitas. O material que apresentou o maior conteúdo de Na^+ em sua composição foi obtido utilizando-se um pré-tratamento com calcinação a 800 °C, sem agitação durante a síntese e sem adição de fonte de alumínio. As análises do material indicaram a formação das zeólitas dos tipos sodalita (SOD) e Linde Type A (LTA). Quanto à adsorção de íons amônio, o mesmo apresentou capacidade de adsorção (qe) equivalente a 6,8 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (a 25°C), que corresponde a 34 % de remoção para a zeólita clinoptilolita sódica comercial (ZS), indicando que a síntese ainda necessita ser otimizada para tornar o material mais competitivo frente à zeólita natural comercializada (CARDOSO, 2016).

Hubner et al. (2018) realizou a adsorção de íons prata na zeólita comercial clinoptilolita, onde foi avaliado a influência da temperatura, tempo de contato adsorvente/adsorvato e concentração da solução de AgNO_3 na adsorção desses íons. Após a caracterização da clinoptilolita, observou-se que a mesma tem majoritariamente óxidos de silício e alumínio, os quais são muito interessantes para uma maior capacidade de troca catiônica pelos íons Al^{3+} e Si^{4+} . A capacidade de troca catiônica (CTC) da zeólita clinoptilolita foi avaliada a partir do método de simples troca, no qual os íons K^+ e Na^+ da estrutura zeolítica são trocados com os íons NH_4^+ da solução de acetato de amônio (LUZ, 1995; HUBNER et al. 2018).

Os ensaios de adsorção de íons prata comprovaram que a clinoptilolita apresentou capacidade de troca catiônica de 1,42 $\text{mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ com o NH_4^+ . Isso faz com que essas estruturas sejam capazes de serem utilizadas como adsorvente de íons prata, pois foram atingidos

percentuais elevados de remoção desse íon (92 %). Para todas as concentrações da solução (de 2000, 3000 e 4000 mg L⁻¹) de AgNO₃, a temperatura de 25 °C, a remoção foi respectivamente de 91, 84 e 73 % da prata existente em solução após 15 minutos de contato. Quando se aumentou a temperatura para 40 °C esses percentuais foram de 92, 86 e 76 %, sendo assim a mais adequada condição de remoção foi alcançada quando utilizaram a menor concentração da solução de AgNO₃, com temperatura reduzida e um menor tempo de contato. Dessa forma, os autores concluíram que a zeólita clinoptilolita apresenta características que demonstram seu potencial para ser utilizada como adsorvente de íons metálicos em soluções e possivelmente de efluentes, podendo ser empregado para a remoção de metais pesados (HUBNER et al, 2018).

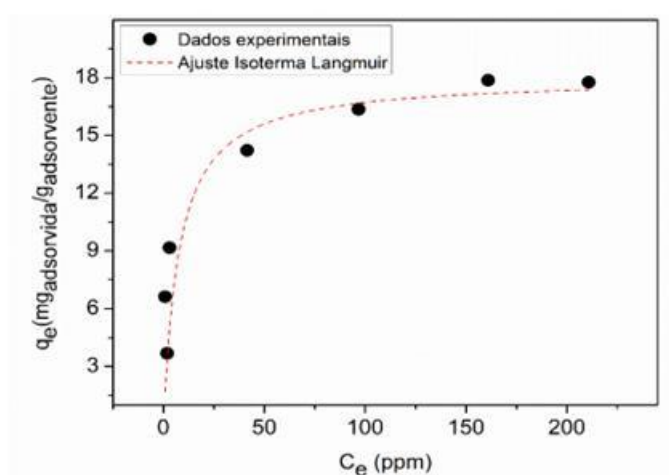
3.3.4 - Materiais de Sílica Mesoporosa

Alguns trabalhos realizam estudos da remoção de antibióticos presentes em águas residuais. Andriolli (2018) estudou a utilização de partículas magnéticas recobertas por sílica mesoporosa, modificadas por CTAB (brometo de cetiltrimetil amônio), para a remoção do fármaco antibiótico tetraciclina (TC). Estudos mostram que a modificação utilizando o surfactante CTAB pode favorecer o processo de adsorção na superfície do sistema das partículas magnéticas recobertas por sílica. Isso porque, teoricamente, o CTAB pode organizar-se na superfície de diferentes formas, hemimicelas, admicelas ou agregados micelares, através de interações eletrostáticas entre a carga presente na estrutura do surfactante e a carga negativa da superfície presente na partícula de Fe₃O₄@SiO₂, como também interações hidrofóbicas entre a cauda do surfactante e o antibiótico (ANDRIOLLI, 2018).

A natureza da interação entre o adsorvente e o contaminante TC, nas condições ótimas experimentais, mostrou-se ser hidrofóbico, exibindo a importância da modificação da superfície com o surfactante catiônico CTAB, tendo um favorecimento na superfície do sistema das partículas magnéticas recobertas por sílica para a adsorção. Para isso, foram otimizadas as variáveis massa de 30 mg do adsorvente Fe₃O₄@SiO₂/CTAB), temperatura 31,2 °C e 4 mL da solução do fármaco Tetraciclina, pH 4,4 do meio reacional, variando as concentrações entre 30, 50, 70, 150, 250, 300 e 350 ppm, em um tempo de reação de 960 minutos; ao final de cada experimento eram avaliados o efeito no processo adsorativo. Os resultados mostraram que a quantidade adsorvida de fármaco aumentava com o aumento da concentração dos mesmos,

sendo que após 150 ppm houve pouca variação (Figura 13). Essa quantidade máxima foi de 17,85 mg. g⁻¹, alcançando uma eficiência de 72,35% (ANDRIOLLI, 2018).

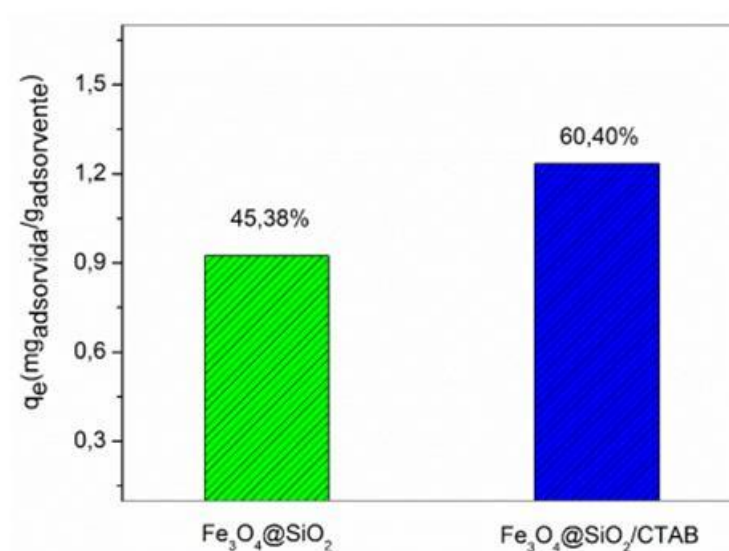
Figura 12 - Quantidade de TC adsorvida em função das concentrações.



Fonte: (ANDRIOLLI, 2018).

Além disso, o autor realizou testes com os sólidos antes e após a modificação ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{CTAB}$) nas melhores condições experimentais que sendo utilizados 30 mg de adsorvente, 4 mL de solução do contaminante (TC) a 16 ppm em pH de 4,4, sob temperatura de 33,1°C e tempo de contato de 120 minutos. Através dos resultados apresentados na Figura 14 é observado que o CTAB na superfície da partícula exerceu grande influência na capacidade de adsorção, removendo 60,40% de TC, enquanto que a partícula sem a modificação com o CTAB removeu apenas 45,38% (ANDRIOLLI, 2018).

Figura 13. Capacidade de adsorção do TC nas estruturas antes e após a modificação com CTAB.



Fonte: (ANDRIOLLI, 2018).

No trabalho realizado por Santos (2015) foram sintetizadas sílicas mesoporosas do tipo Al-MCM-41 produzido a partir de caulim, com o objetivo de serem utilizado como adsorventes do corante azul de metileno. Os materiais apresentaram estrutura bem definida e poros bem ordenados, apresentando área superficial de 1.303 g cm^{-1} e volume de poros de $1,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. As análises de potencial de carga zero (PZC) apresentou valores de pH superiores a 2,69, sendo a sua superfície com características aniônica, o que demonstra excelente potencial para a adsorção de compostos catiônicos, como é o caso do corante azul de metileno. Os testes de adsorção revelaram que em tempos mínimos (1 min) houve a remoção de quase todo azul de metileno pelo adsorvente, onde essa quantidade foi em torno de 316 mg g^{-1} , tornando uma estrutura interessante para adsorção de corantes catiônicos.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho foi realizado através de um levantamento bibliográfico sobre adsorção. As informações encontradas mostraram que a adsorção pode ser utilizada para a remoção de poluentes industriais, de corantes que estão comumente presentes em efluentes.

No conjunto de artigos e publicações encontrados na literatura foi possível analisar e constatar algumas informações, como: os principais materiais utilizados na adsorção, suas características e as funcionalidades em determinadas situações. Como por exemplo, o carvão ativado, que pode ser usado no processo de adsorção, sendo até um dos principais materiais utilizados. Há também os argilominerais (como a montmorillonita e a caulinita), as zeólitas e os materiais de sílica mesoporosa.

5 REFERÊNCIAS

Abaka-Wood, G.B. (2019), "**Beneficiation of Rare Earth Elements Minerals from Tailings as an Analogue of Complex Low Grade Ores**", PhD Thesis in Minerals, Materials, and Resources Engineering, Future Industries Institute, University of South Australia, Adelaide, Australia, 268 pp.

ALSHAMERI, A.; YAN, C.; AL-ANI, Y.; DAWOOD, A. S.; IBRAHIM, A.; ZHOU, C.; WANG, H. **An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms and thermodynamics**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 45, p. 554-564, 2014.

ALVES, A.; NINA, S.; BORGAS, A. Intoxicação por Paraquat. Centro Hospitalar de Coimbra. Outubro, 2003. Disponível em: <Microsoft Word - 0511121_2007_Cap_3.doc (puc-rio.br)>. Acesso em: 16 de Setembro de 2021.

ANDRADES, Raphael Cons. **Síntese de zeólita A e aplicação em adsorção de metais pesados**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. Disponível em: <RaphaelConsAndradesOrig18[770].pdf>. Acesso em: 24 de Outubro de 2021.

ANDRIOLLI, Cristian Rafael. **Utilização de Sílica Mesoporosa Magnética Modificada para Adsorção do Fármaco Tetraciclina**. Mediameira, 2018. Disponível em: <repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/13263/1/silicamesoporosaadsorcaoetetraciclina.pdf>. Acesso em: 26 de Outubro de 2021.

ARAUJO, A. L. P. et al. **Adsorção de Ni^{2+} e Zn^{2+} em argila calcinada: estudo de equilíbrio em coluna de leito fixo**. Cerâmica. v. 59, p.382-388, 2013. Disponível em:< https://www.researchgate.net/publication/307659871_Adsorcao_de_Ni2_e_Zn2_em_argila_calcinada_estudo_de_equilibrio_em_coluna_de_leito_fixo>. Acesso em: 12 de novembro de 2021.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P.K. **Handbook of zeolite science and technology**. New York: M. Dekker, v. 1, p. 200 – 220, 2003.

AUGUSTO FILHA, V. L. S. **Sílicas mesoporosas SBA-15 modificadas com aminas cíclicas - síntese, caracterização e adsorção de cátions**. 2011. 162 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011. Disponível em: < Microsoft Word - Tese Vera Lucia da Silva Augusto Filha (ufpb.br)>. Acesso em: 26 de Outubro de 2021.

BARBOSA, R. et al. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional**. Cerâmica, 52, p.264-268, 2006.

BERGNA, H. E. **The language of colloid science and silica chemistry**. In: _____. Colloidal silica: fundamentals and applications. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2006. Chap. 3, p. 9-35.

BERTAGNOLLI, C. et al. **Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo**. Scientia Plena, v5, n7, 2009.

BRASIL. **Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997.** Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF 09/01/1997, P. 470. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9433.htm Acesso em setembro de 2021.

BRASIL. **Lei Federal Nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998.** Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9605.htm. Acesso em setembro de 2021.

BRECK, D. W. **Zeolitic Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use.** John Wiley & Sons, Inc. New York. 1974. Disponível em: <Breck, D.W. (1984) Zeolite Molecular Sieves Structure, Chemistry and Use. John Wiley & Sons Inc., New York. - References - Scientific Research Publishing (scirp.org)>. Acesso em: 10 de Outubro de 2021.

BRENNAN, J. et al. **Water in porous carbon – Review.** Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect. v. 187 – 188, pp. 539-568, 2001.

CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, p. 1177-1233, Mar. 2003.

CANDIDO, Núbia Rangel. **Produção e Caracterização de Carvões de Eucaliptos Ativados Fisicamente com CO₂ ou Gás da Carbonização.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte, 2019. Disponível em: < disserta__o_de_mestrado__n_bia_rangel_c_ndido.pdf (ufmg.br)>. Acesso em: 18 de Setembro de 2021.

CARDOSO, M. G. **Estudo da adsorção do íon amônio utilizando zeólitas naturais e sintetizadas a partir do rejeito do beneficiamento do carvão.** 2016. 132f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: < 000998745.pdf (ufrgs.br)>. Acesso em: 18 de Outubro de 2021.

CELTA, Brasil. **Zeólita, o mineral com passado, presente e futuro.** 2012. Disponível em: < <https://tratamentodeagua.com.br/artigo/zeolita-o-mineral-com-passado-presente-e-futuro/>>. Acesso em: 15 de Outubro de 2021.

ÇEÇEN, Ferhan. Activated carbon. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.** [S.l: s.n.], v. 1, p. 143 – 150, 2014.

CERQUEIRA, A.A. **Utilização de argilas na remoção de íons cromo presentes em efluentes industriais.** Monografia (Especialização em Química Ambiental) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999. Disponível em: < Periódico Tchê Química. (he.com.br)>. Acesso em: 01 de Outubro de 2021.

CERUTTI, Myriam Lorena Melgarejo Navarro. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “y” trocadas com cobre.** Dissertação (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC,

Florianópolis, 2007. Disponível em: < Dessulfurização da gasolina por adsorção em Zéolitas "Y" trocadas com cobre - CORE>. Acesso em: 10 de Outubro de 2021.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981. Disponível em: <Catálise e catalisadores | Passei Direto>. Acesso em: 12 de Outubro de 2021.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/86346/192226.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 20 set. 2021.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, v. 1, p. 40 – 60. 1999.

CRITTENDEN, J., TRUSSELL, R., HAND, D., HOWE, K., TCHOBANOGLOUS, G., (2005). **Water treatment principle and design**. 2. John Willy and sons. 54 -55, 513-514.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1, p. 1-78, 2005.

DANISH, Mohammed; AHMAD, Tanweer. **A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. [S.l: s.n.]. v. 87, p. 100, 2018.

DIAZ, F. R. V. **Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. 1994. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, v.1, p. 258, 1994.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água** - 2 V. ABES, 1566 p. 2 Ed, 2005.

DOTTO, Juliana et al. **Remoção de Amônia por Adsorção com Argila Bentonita**, Paraná, 2018. Disponível em: <iii-005 - XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental (abesnacional.com.br)>. Acesso em: 21 de Outubro de 2021.

FALCAO, Gabriela F.; PAIVA, P. R. P. **Caracterização de Zeólita e sua Aplicação Como Adsorvente de (NH₄)₂SO₄**. XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, Rio de Janeiro, 13 e 14 de Julho 2005. Disponível em: < 1653 - P.R.P.Paiva_M.B.M.Monte_G.F.Falcão_M.P.Diaz_F.E.Morante - CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS ZEÓLITAS NATURAIS DA COSTA EQUATORIANA E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DE (NH₄)₂SO₄.pdf (entmme.org)>. Acesso em: 22 de Outubro de 2021.

FERREIRA, G. et al. **Synthesis, characterization and application of modified silica in the removal and preconcentration of lead ions from natural river water**. Clean Technologies and Environmental Policy, v. 13, n. 2, p. 397-402, Apr. 2011.

GARCIA, P. R. A. F. **Síntese e Análise da Sílica Mesoporosa SBA-15 para Incorporação de Moléculas**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física – Depto. De Física Aplicada. São Paulo, 2015. Disponível em: < Estudos acerca das

propriedades da sílica mesoporosa ordenada SBA-15 como adjuvante imunológico (usp.br)>. Acesso em: 24 de Outubro de 2021.

GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2003. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/cgi-bin/search.cgi?q=Bioadsor%E7%E3o+de+cromo+em+algas+marinhas+utilizando+coluna+extratora&wf=0000000000000000400&m=all&topico=7&t=0&t=610&t=32&t=27&t=34&t=611&t=45&t=43&t=40&t=42&t=41&t=44&t=33&t=543&t=29&t=35&t=48&t=31&t=30&t=28&t=36&t=38&t=39&t=37&ps=25&fmt=long&fl=m&uid=0&lg=pt_BR>. Acesso em: 16 set. 2021.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. **Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. [S.l: s.n.], v.1, p. 30 – 60, 2018.

GUO, S. et al. **Effects of CO₂ activation on porous structures of coconut shellbased activated carbons**. Applied Surface Science, v. 255, n. 20, p. 8443–8449, 2009.

HASAN, F.; SINGH, R.; LI, G.; ZHAO, D.; WEBLEY, P. A. **Direct synthesis of hierarchical LTA zeolite via a low crystallization and growth rate technique in presence of cetyltrimethylammonium bromide**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 382, n. 1, p. 1-12, set. 2012.

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

HUBNER, P. et al. **Estudo da adsorção de íons prata em zeólita clinoptilolita**. 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, Bento Gonçalves-RS, Brasil, 10 a 12 de Abril de 2018. Disponível em: <https://siambiental.ucs.br/congresso/getArtigo.php?id=389&ano=_sexto>. Acesso em: 20 de Outubro de 2021.

IUPAC: **União Internacional de Química Pura e Aplicada**. Reporting Physisoption data for gas/solid systems, v.54, p. 2201-2218, 1982.

JOCHIMEK, M.R. **Mineralogia de Argilas**. PETROBRAS/CEPRO, v. 2, p. 40 – 70, 1990.

LEAL, Paulo Vitor Brandão et al. **Estudo da influência da modificação da caulinita na adsorção de eteramina**. 2016. 146f. Tese (Doutorado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2016. Disponível em: < SciELO - Brasil - Adsorção de eteramina em caulinita natural e tratada com H₂O₂: proposição de alternativas para o tratamento de efluentes de mineração Adsorção de eteramina em caulinita natural e tratada com H₂O₂: proposição de alternativas para o tratamento de efluentes de mineração>. Acesso em: 28 de Setembro de 2021.

LEGNER, Carla. **Adsorção Por Carvão Ativado**. Revista e Portal: Meio Filtrante. São Paulo, nº 88, Setembro/Outubro de 2017. Disponível em: <https://www.meiofiltrante.com.br/Artigo/1596/adsorcao-por-carvao-ativado>. Acesso em: 27 de Agosto de 2021.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U.; **Argilas pilarizadas: uma introdução**. Química Nova, v. 22, p. 104-109, 1999.

LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995. Disponível em: < Stm68ADAO.doc (cetem.gov.br)>. Acesso em: 20 de Setembro de 2021.

MACHADO, J.C.V. **Comportamentos dos Argilominerais**. PETROBRAS/CEN-NOR Centro de Desenvolvimento de Recursos Humanos do Norte/Nordeste, v.1, p. 60 – 100, 1990.

MAGRIOTIS, Z. M., Carvalho, M. Z., Sales, P. F., Alves, F. C., Resende, R. F., & Saczk, A. A. (2014). **Castor bean (*Ricinus communis* L.) presscake from biodiesel production: An efficient low cost adsorbent for removal of textile dyes**. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(3), 1731-1740. doi:10.1016/j.jece.2014.07.05. Disponível em: < The Characterization of Physical Adsorption Systems. I. The Equilibrium Function and Standard Free Energy of Adsorption | The Journal of Physical Chemistry (acs.org)>. Acesso em: 20 de Outubro de 2021.

MARCHETTO, Margarida; Filho, Sidney Seckler Ferreira. **Interferência do processo de coagulação na remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento mediante a aplicação de carvão ativado em pó**. São Paulo, 2005. Disponível em: < (PDF) Coagulation process and its interference on the taste and odor removal in drinking water treatment by powdered activated carbon application (researchgate.net)>. Acesso em: 20 de Setembro de 2021.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, v. 1, p. 100 – 180, 1996.

MENDES, Larissa Souza. **Síntese de nanopartículas de sílica mesoporosa e aplicações como biomaterial**. 2012. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2012. Disponível em: < Descrição: Síntese de nanopartículas de sílica mesoporosa e aplicações como biomaterial (ibict.br)>. Acesso em: 27 de Outubro de 2021.

MORAES, C. G. **Desenvolvimento de processo de zeólita A utilizando o caulim da amazônia e aplicação na adsorção de Cu⁺²**. 2014. 161f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2014. Disponível em: < DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE ZEÓLITA A UTILIZANDO O CAULIM DA AMAZÔNIA E APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CU⁺² Cristiane Gomes Moraes (1library.org)>. Acesso em: 17 de Outubro de 2021.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós- graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1383. Acesso em: 20 set. 2021.

MORENO-CASTILLA, C. et al. **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials**, Carbon, v.42, p.83-94, 2004.

MORITZ, M.; GESZKE-MORITZ, M. **Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: principles and applications**. Materials Science and Engineering C, v. 49, p. 114-151, 2015.

MULLER, C. C. et al. **Adsorção em Carvão Ativado em Pó para Remoção de Microcistina de Água de Abastecimento Público**. Eng. Sanit. Ambient. 14 (1), Mar 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522009000100004>> Acesso em: 16 de Setembro de 2021.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 10 de Setembro de 2021.

OLIVEIRA, N. P. M. et al. **Estudo da Adsorção de Corante em Carvão Ativado**. 54º Congresso Brasileiro de Química, CBQ, Natal, 2014. Disponível em: < <http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/13/5551-18862.html>> Acesso em: 18 de Setembro de 2021.

OSORIO, D. S. G. **Estudo Comparativo de Sílica Mesoporosa Organofuncionalizadas Magnéticas como Adsorventes de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEx)**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2018. Disponível em: < Nanocompósitos Fe O₄/C18-SiO₂ como Nanoadsorventes para análise de Hidrocarbonetos Fe₃O₄ da (usp.br)>. Acesso em: 29 de Outubro de 2021.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Cerâmica v. 54, p. 330 (2008) 213.

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. **Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam**. Biomass and Bioenergy, v. 115, n. January, p. 64–73, 2018.

PRAUCHNER, M. J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 109, n. 1-3, p. 581–584, 2008.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. **A Review on Recent Technological Advancement in the Activated Carbon Production from Oil Palm Wastes**. Chemical Engineering Journal, v. 314, p. 277–290, 2017.

RAO, R.M.; et al. **Production of granular activated carbons from select agriculturaSI by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties**. Bioresource Technology, v. 71, p. 113-123, 2000.

RODRIGUEZ-REINOSO, F; MOLINA-SABIO, M. **Textural and chemical characterization of microporous carbons**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 76-77, pp. 271-294, 1998.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. San Diego: Academic Press, v. 1, p. 330 – 400, 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, v. 1, p. 300 – 433, 1984.

SANTOS, Evânia Carvalho dos. **Síntese e caracterização de Al-MCM-41 a partir de caulim por rota hidrotérmica e avaliação de desempenho na adsorção de azul de metileno**. 2015. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2015. Disponível em: < 2015_dis_ecsantos.pdf (ufc.br)>. Acesso em: 01 de Novembro de 2021.

SAYARI, A.; LIU, P. **Non-silica periodic mesostructured materials: recent progress.** Microporous materials, Elsevier, v. 12. n. 4, p. 149-177, 1997.

SCHWANKE, A. M. L. et al. **Avaliação de germinação e dormência de ecótipos de arroz-vermelho.** Planta Daninha, v. 26, n. 3, p. 497-505, 2008.

SENA, R. S. F. **Estudo da Síntese de Zeólitas Tipo A, X e Sodalita Empregando Reatores Vítreos: Análise dos Métodos Dinâmico e Estático de Síntese a Partir de Caulim Residual da Região Amazônica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará. Belém, 2013. Disponível em: < Dissertacao_EstudoSinteseZeolitas.pdf (ufpa.br)>. Acesso em 15 de Outubro de 2021.

SILVA, Giuliano Guimarães et al. **Tratamento de água de reservatórios por dupla filtração, oxidação e adsorção em carvão ativado granular.** Palmas, 2012. Disponível em: < giulliano2009.pdf (uft.edu.br)>. Acesso em: 01 de Outubro de 2021.

SOBRINHO, R. A. L. **Síntese de carbono micro-mesoporoso ordenado via nanocasting a partir de óleo de dendê residual e o seu potencial de adsorção para corantes reativos em soluções aquosas.** 2018. 95 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão/SE, 2018. Disponível em: < Descrição: Síntese de carbono micro-mesoporoso ordenado via nanocasting a partir de óleo de dendê residual e o seu potencial de adsorção para corantes reativos em soluções aquosas (ibict.br)>. Acesso em: 17 de Outubro de 2021.

TENG, H.; LIN, Y. **Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 54, p. 167-174, 2002.

TOLEDO, M. C. M. et al. **Intemperismo e formação do solo.** In: TEIXEIRA, Wilson et al. org. Decifrando a Terra. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. 568p. il. p. 140-166.

TREYBAL, E. R. **Mass-transfer operations.** New York: McGraw. Hill, v. 3, p. 400 – 450, 1955.

WALCARIUS, A.; MERCIER, L. **Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants.** Journal of Materials Chemistry, v. 20, p. 4478-4511, 2010.

XIE, F. et al. **Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and níquel (II) using gallic acid – modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry.** Talanta, v. 74, p. 836-843, July 2007.

YAHYA, Mohd Adib; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W Zanariah. **Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 46, p. 218–235, 2015.

ZHAO, D. et al. **Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures.** Journal of the American Chemical Society, v. 120, p. 6024-6036, 1998.