

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

ANDRÉ AFONSO BORGES DE SOUZA

ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH DA ADSORÇÃO DE ZINCO POR
RESÍDUOS DA CONSTRUÇÃO CIVIL CERÂMICOS

Uberlândia - MG

2023

ANDRÉ AFONSO BORGES DE SOUZA

ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH DA ADSORÇÃO DE ZINCO POR
RESÍDUOS DA CONSTRUÇÃO CIVIL CERÂMICOS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Ciências
Agrárias da Universidade Federal de
Uberlândia como requisito parcial para
obtenção do título de bacharel em
Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientadora: Prof. Dra. Sueli Moura
Bertolino.

Uberlândia - MG

2023

ANDRÉ AFONSO BORGES DE SOUZA

ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH DA ADSORÇÃO DE ZINCO POR
RESÍDUOS DA CONSTRUÇÃO CIVIL CERÂMICOS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Ciências
Agrárias da Universidade Federal de
Uberlândia como requisito parcial para
obtenção do título de bacharel em
Engenharia Ambiental e Sanitária.

Uberlândia, 31 de janeiro de 2023.

Banca Examinadora:

Sueli Moura Bertolino – Profª Drª (ICIAG)

Milla Alves Baffi – Profª Drª (ICIAG)

Geissielen Andrade Lauriuchi – Mestranda (ICIAG)

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da
UFU com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S729 Souza, André Afonso Borges de, 1999-
2023 Isotermas de Langmuir e Freundlich da adsorção de
Zinco por Resíduos da Construção Civil Cerâmicos
[recurso eletrônico] / André Afonso Borges de Souza. -
2023.

Orientadora: Sueli Moura Bertolino.
Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Uberlândia, Graduação em
Engenharia Ambiental e Sanitária.
Modo de acesso: Internet.
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Engenharia Ambiental. I. Bertolino, Sueli Moura,
1977-, (Orient.). II. Universidade Federal de
Uberlândia. Graduação em Engenharia Ambiental e
Sanitária. III. Título.

CDU: 628

Dedico esta monografia aos meus pais, irmão e à minha professora orientadora pelo incentivo e paciência. Vocês foram fundamentais para a realização deste projeto.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, que fez com que meus objetivos fossem alcançados, durante todos os meus anos de estudos.

Agradeço aos meus pais Selmo e Nalva, por nunca terem medido esforços para me proporcionar um ensino de qualidade durante todo o meu período escolar e ao meu irmão Afonso e aos meus primos Caio e Allan, pelo companheirismo, pela cumplicidade e pelo apoio em todos os momentos delicados da minha vida.

À professora Sueli Moura Bertolino, por ter sido minha orientadora e ter desempenhado tal função com competência, dedicação e amizade.

À professora Milla e as técnicas do LAMIC, por disponibilizarem os equipamentos e o acesso ao laboratório e por todo o apoio.

Ao técnico Glaicon, por toda a ajuda nos experimentos realizados no LAQUA.

Às técnicas Márcia e Beatriz, por sempre me motivarem.

A todos os meus professores do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária e a todos os técnicos com quem tive contato da Universidade Federal de Uberlândia pela excelência da qualidade técnica de cada um.

Aos amigos, em especial a Flavya e o Arthur, que sempre estiveram ao meu lado, pela amizade incondicional e pelo apoio demonstrado ao longo de todo o período de tempo em que me dediquei a este trabalho.

Agradeço a Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelos recursos, pela bolsa e pelo apoio que sempre me ofereceu durante meu percurso, possibilitando minha dedicação ao projeto.

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

RESUMO

Metais pesados, como o zinco (Zn), são compostos inorgânicos poluentes de corpos hídricos presentes em efluentes de origem industrial como a mineração e, em altas concentrações, podem causar diversos impactos ao meio ambiente. Além disso, os metais são poluentes acumulativos, isto é, uma vez expostos ao ambiente, eles serão acumulados na cadeia trófica prejudicando a qualidade ambiental e afetando toda a cadeia alimentar do bioma. A técnica da adsorção está sendo estudada e empregada com maior frequência para a remoção destes metais presentes nos efluentes. Desse modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar resíduos da construção civil cerâmico (RCCC), um material alternativo, na adsorção do metal Zn. O estudo foi dividido na etapa de caracterização e análise do material; ensaios em batelada para analisar os parâmetros tempo de equilíbrio, pH e granulometria do material para otimização dos parâmetros cinéticos e avaliação da adsorção em coluna de leito fixo. Os parâmetros de otimização obtidos nos ensaios de adsorção em batelada foram: pH 7,15, tempo de 8 horas na granulometria de 2,0 a 4,0 mm que irão contribuir para a maior capacidade de adsorção para ensaios em escala real. A capacidade de adsorção máxima obtida no método de Langmuir foi de aproximadamente 0,116 mg/g. Concluiu-se que a adsorção ocorreu em monocamada e em condições heterogêneas de forma coexistente.

Palavras-chaves: Metais pesados; zinco; efluentes; materiais alternativos; adsorção; resíduo da construção civil cerâmico; isoterma.

ABSTRACT

Heavy metals, such as zinc (ZN), are inorganic compounds polluting water bodies in industrial effluents such as mining and high concentrations can have various impacts on the environment. In addition, metals are cumulative pollutants, that is, as they are exposed to the environment, they will be accumulated in the trophic chain impairing environmental quality and affecting the entire food chain of the biome. The adsorption technique is being studied and used more often for the removal of these metals present in the effluents. Thus, the objective of this work was to evaluate residues of Ceramic Civil Construction (RCCC), an alternative material, in the adsorption of the ZN metal. The study was divided into the characterization and analysis stage of the material; Batch tests to analyze the equilibrium time, pH and granulometry parameters for the optimization of kinetic parameters and evaluation of fixed bed column adsorption. The optimization parameters obtained from batch adsorption tests were: pH 7.15, 8 timeline time from 2.0 to 4.0 mm that will contribute to the higher adsorption capacity for real scale tests. The maximum adsorption capacity obtained in the langmuir method was approximately 0.116 mg/g. It was concluded that adsorption occurred in single and heterogeneous conditions.

Keywords: heavy metals; zinc; effluents; alternative materials; adsorption; ceramic civil construction residue; isotherms.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Métodos de ensaio de batelada.....	12
Figura 2: Formas comuns de uma isoterma de adsorção.....	13
Figura 3: Fluxograma representativo das etapas metodológicas aplicadas neste estudo.....	18
Figura 4: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Campus Santa Mônica.....	20
Figura 5: Equipamento Shimadzu XRD-6000 do Campus Santa Mônica.....	21
Figura 6: Amostras em agitação na mesa agitadora.....	22
Figura 7: Espectrofotômetro de absorção atômica, modelo AA140 (Varian).....	23
Figura 8: Micrografia (MEV) da superfície do Resíduo da Construção Civil Cerâmico bruto na escala de 20 μm	25
Figura 9: Micrografia (MEV) da superfície do Resíduo da Construção Civil Cerâmico bruto na escala de 50 μm	26
Figura 10: Micrografia (MEV) da superfície do Resíduo da Construção Civil Cerâmico bruto na escala de 100 μm	26
Figura 11: Micrografia (MEV) da superfície do Resíduo da Construção Civil Cerâmico bruto na escala de 500 μm	27
Figura 12: Imagem dos seis espectros na escala de 25 μm selecionados pelo equipamento MEV.....	28
Figura 13: Espectro EDS da composição do RCCC no espectro 1.....	28
Figura 14: Espectro EDS da composição do RCCC no espectro 2.....	29
Figura 15: Espectro EDS da composição do RCCC no espectro 3.....	29
Figura 16: Espectro EDS da composição do RCCC no espectro 4.....	29
Figura 17: Espectro EDS da composição do RCCC no espectro 5.....	30

Figura 18: Espectro EDS da composição do RCCC no espectro 6.....	30
Figura 19: Gráfico 2θ ($^{\circ}$) x Intensidade (I) da amostra do resíduo da construção civil por DRX.....	31
Figura 20: Gráfico 2θ ($^{\circ}$) x Intensidade (cps) do pó do resíduo cerâmico por DRX.....	32
Figura 21: Curva pH inicial x pH inicial dos 12 pontos para determinação do PCZ do material adsorvente RCCC.....	33
Figura 22: Gráfico q_e x pH das granulometrias 0,5-1,0 mm, 2,0-4,0 mm e 4,0-7,5 mm.....	35
Figura 23: Gráfico do q_e versus tempo (h) para RCCC de granulometria 2,0-4,0 mm em solução de zinco para pH de 7,15; 100 rpm e $[Zn] = 25\text{mg.L}^{-1}$	37
Figura 24: Gráfico do q_e versus tempo (h) de RCCC de granulometria 2,0-4,0 mm em solução de zinco para pH de 7,5; 100 rpm e $[Zn] = 25\text{mg.L}^{-1}$	38
Figura 25: Ensaio Cinético linearizado pelo método de Langmuir.....	39
Figura 26: Gráfico $\text{Log}(q_e)$ versus $\text{Log}(C_e)$ linearizado pelo método de Freundlich....	41
Figura 27: Comparação das isotermas de adsorção de zinco pelos métodos de Langmuir e de Freundlich com os dados experimentais.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de pH inicial e final dos 12 pontos de ensaio de determinação do PCZ do material RCCC.....	33
Tabela 2: Valores de pH, concentração no equilíbrio e capacidade máxima de adsorção (q_e) para diferentes granulometrias de RCCC, $t_e=24$ horas; 100 rpm e $[Zn]= 25mg.L^{-1}$	34
Tabela 3: Valores de q_e máximo e seus respectivos pH para cada ensaio de otimização de pH.....	36
Tabela 4: Tabela dos valores de concentração de Zn e da capacidade máxima adsortiva q_e dos ensaios em pH 7,15 e pH 7,5 em diferentes intervalos de tempo.....	37
Tabela 5: Tabela dos valores de concentração de Zn mg/L e do coeficiente q_e das amostras para o ensaio de concentração.....	39
Tabela 6: Tabela dos valores de concentração de Zn (mgL^{-1}) e do coeficiente q_e das amostras do ensaio de concentração.....	40
Tabela 7: Dados experimentais ajustados pelos parâmetros de Langmuir e Freundlich.	42
Tabela 8: Tabela dos valores de capacidade de adsorção aplicados na equação de Langmuir e Freundlich.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al ₃₊	Alumínio
ANA	Agência Nacional das Águas
Ar	Arsênio
Cd	Cádmio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de troca catiônica
C _e	Concentração de equilíbrio
Cd	Cádmio
C _o	Concentração inicial
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DMAE	Departamento de Monitoramento de Água e Esgoto
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
Fe	Ferro
HCl	Ácido Clorídrico
K _F	Constante de Freundlich
K _L	Constante de Langmuir
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Na ₊	Sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Óxido de sódio
NaNO ₃	Nitrato de sódio
O ₂	Oxigênio
Pb	Chumbo
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNMA	Política Nacional do Meio Ambiente
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
q	Capacidade de adsorção

q_e	Capacidade de adsorção de equilíbrio
$q_{\max}$	Capacidade de adsorção máxima
RCCC	Resíduo de Construção Civil Cerâmico
R_L	Fator de separação
RMB	Resíduo de mármore branco
rpm	Rotação por minuto
Si_{4+}	Silício
SiO_2	Quartzo
Zn	Zinco
$Zn(NO_3)_2$	Nitrato de zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1.Objetivo Geral.....	4
2.2.Objetivo Específico.....	4
3. REVISÃO TEÓRICA.....	5
3.1.Zinco.....	5
3.2.Métodos utilizados em tratamento de efluentes contendo metais.....	6
3.3.Adsorção.....	8
3.4.Resíduo de Construção Civil como Adsorvente.....	9
3.5.Ensaio de Batelada.....	11
3.6.Isotermas de Adsorção.....	12
3.7.Ponto de Carga Zero.....	15
4. METODOLOGIA.....	18
4.1.Preparação e Caracterização dos Materiais Adsorventes.....	19
4.2.Caracterização da Morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	19
4.3.Caracterização Estrutural por Difração de Raio X (DRX).....	20
4.4.Determinação do Ponto de Carga Zero.....	21
4.5.Ensaio de Otimização do pH de remoção.....	22
4.6.Determinação do Tempo de Equilíbrio.....	24
4.7.Ensaio de Equilíbrio.....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
5.1.Caracterização da Morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	25
5.2.Caracterização Estrutural por Difração de Raio X (DRX).....	31
5.3.Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ).....	32
5.4.Avaliação da Granulometria do RCCC e pH afluente na adsorção de zinco.....	34
5.5.Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção de zinco.....	36
5.6.Isotermas de Adsorção.....	38
6. CONCLUSÃO.....	44
7. REFERÊNCIAS.....	45

1. INTRODUÇÃO

A Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997, também chamada de Lei das Águas, define que os usos dos recursos hídricos são múltiplos e as finalidades antrópicas em que estes são destinados estão diretamente relacionadas à sua qualidade (BRASIL, 1997). Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA), os usos da água no Brasil se resumem em fins voltados à agricultura, abastecimento, atividade industrial, geração de eletricidade, lazer, mineração, aquicultura, navegação e turismo. O monitoramento e controle da qualidade da água para a garantia destes usos são estabelecidos pelas Resoluções nº 357/2005 e nº 430/2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (CONAMA 357/2005 e CONAMA 430/2011).

Com o crescimento da industrialização e da mineração, a contaminação do meio ambiente por metais pesados se tornou problema ambiental em muitos países. Estes resíduos são poluentes bioacumulativos e a exposição pode causar diversos problemas de saúde nos humanos. Metais são amplamente utilizados no setor industrial, visto que são matérias-primas para ligas metálicas, eletrônicos, bateria, pesticidas, fertilizantes, tintas, pigmentos, entre outros (OLIVEIRA, 2017).

Esses metais são normalmente metabolizados pelos organismos, visto que alguns desses elementos são nutrientes fundamentais para o funcionamento do organismo humano, como o zinco. Porém, quando são ingeridos ou expostos de maneira inadequada e em altas concentrações, os metais irão se acumular nos órgãos, podendo causar graves complicações e problemas de saúde. A contaminação pode ocorrer por meio do ar, da água, do contato com a pele, com a ingestão de alimentos contaminados, contato com resíduos de produtos agrícolas e industriais, entre outros (OLIVEIRA, 2017).

Os metais pesados são altamente tóxicos e resistentes à degradação e, consequentemente, são bioacumuláveis na cadeia alimentar, causando malefícios à saúde do organismo que ingeriu ou teve contato com o contaminante, causando o desequilíbrio de nutrientes nos ecossistemas e a contaminação da fauna, da flora, dos corpos hídricos e do solo, podendo causar risco à saúde pública (ANDRADE *et al.*, 2013).

Como a concentração de metais pesados nos corpos aquáticos contaminam os ambientes e corpos naturais, além de causar risco à saúde da população, a Resolução

CONAMA n.º 357, de 2005, cuidou de estabelecer padrões de qualidade de água em relação ao parâmetro de metais pesados como o zinco, enquanto a Resolução CONAMA n.º 430, de 2011, estabeleceu padrões de qualidade para o lançamento de efluentes. Para os corpos de água doce superficiais o limite estabelecido para o zinco é de 0,18 mg/L (CONAMA 357/2005), enquanto para o lançamento de efluentes o valor máximo é de 5 mg/L (CONAMA 430/2011).

Para que efluentes, contendo resíduos de metais pesados, sejam adequadamente lançados em corpos d'água é exigido que esses sejam tratados de modo que a concentração dos metais dissolvidos não ultrapasse os limites estabelecidos pela norma e que seu descarte esteja dentro dos padrões de qualidade de água do corpo receptor (COSTA, 2006). Existem diversos métodos de tratamento e remoção dos metais pesados presentes nos efluentes, como a precipitação por via química, a osmose reversa, a adsorção, a oxirredução, entre outros processos (BORBA, 2006).

Os métodos convencionais envolvem processos físico-químicos como a precipitação química, entretanto, a aplicação desses métodos é inviável em algumas situações devido a aspectos técnicos e econômicos. Um exemplo de caso inviável é o uso da precipitação para o tratamento de algumas espécies metálicas, visto que não garante os limites de concentração requeridos pela legislação vigente, além de gerar grande quantidade de rejeitos de difícil tratamento (PINO, 2005).

O interesse pela pesquisa e desenvolvimento de metodologias de tratamentos alternativos eficientes para a remoção de poluentes em efluentes aumentou devido a essa dificuldade de retirada de poluentes e contaminantes. (ABREU, 2013). Desses métodos, a adsorção vem se mostrando bastante eficiente na remoção de poluentes como os metais pesados. Como exemplo, no estudo realizado por Gutierrez *et al.* (2022), avaliou-se a capacidade de adsorção de íons de zinco e a partir de resíduos sólido urbano estabilizado e os resultados mostraram que o modelo de isoterma de adsorção que melhor se adequou foi o parâmetro de Tenkim.

No sentido de reduzir gastos e ampliar a eficácia da utilização desse processo, fontes alternativas de adsorventes têm sido investigadas, que, além de apresentarem alta eficiência, também possuem baixo custo, como os resíduos de construção civil cerâmico (RCCC) (OLIVEIRA, 2018).

Segundo Pergher (2005), uma metodologia de adsorção utilizada é a coluna de leito fixo e alguns materiais adsorventes que podem ser utilizados são os minerais naturais como as zeólitas e argilas, resíduos de construção civil reciclados, entre outros, visto que possuem alta capacidade de remoção de íons metálicos e metais dissolvidos devido às suas propriedades, como a capacidade de troca catiônica (CTC), porosidade, entre outros.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo do trabalho foi melhorar a eficiência de adsorção de resíduos de construção civil cerâmico (RCCC) no tratamento de um efluente industrial contendo zinco.

2.2. Objetivo Específico

- Caracterizar os parâmetros ponto de carga zero (PCZ), porosidade, área superficial, estrutura química do material RCCC;
- Estabelecer os parâmetros cinéticos através de ensaios em batelada;
- Estabelecer parâmetros de configuração em coluna de leito fixo.

3. REVISÃO TEÓRICA

Este tópico contextualiza o tema abordado com o embasamento na literatura.

3.1. Zinco

O zinco (Zn) é caracterizado por apresentar uma coloração branca azulada, é um metal brilhante e possui ótima condutividade de eletricidade e calor, além de ser de ampla aplicação na indústria e comércio (FIGUEIREDO, 2013). É comumente encontrado sob a forma de substâncias distintas, como o óxido, o cloreto e o sulfato de zinco (ATSDR, 2005).

Esse metal é encontrado na natureza em seus diversos meios como no ar, solo, água e organismos. O zinco é utilizado para revestimento de prevenção de corrosão, composição de bateria, borracha, tinta, entre outras aplicações, além de ser muito usado para fabricação de ligas através da mistura de metais (MÓDENES *e. al.*, 2009).

Segundo Torem e Casqueira (2003), dos resíduos industriais que podem conter metais pesados como o zinco, destacam-se as indústrias de papel, de fertilizantes, petroquímicas, refinaria de petróleo e as usinas termoelétricas e siderúrgicas. O zinco é um poluente acumulativo e quando lançado no meio ambiente de maneira inadequada contamina os corpos aquáticos e o ecossistema local devido a sua capacidade de formar complexos com ligantes orgânicos, além de ser acumulativo quando ingerido pelos seres vivos, podendo causar problemas degenerativos, doenças e até a morte (LAVARDA, 2010; MODÉNES *et al.* 2009).

Segundo Lavarda (2010), um humano adulto deve consumir aproximadamente uma dose de zinco de 200 mg/dia, pois, em altas concentrações, o zinco causa danos à saúde, podendo causar enjoos, vômitos e irritações na pele. A exposição por períodos prolongados e em quantidades elevadas do metal pode provocar a anemia e a esterilidade no indivíduo (ATSDR, 2005). De acordo com a Resolução CONAMA nº 430 de 2011, a concentração máxima de zinco no lançamento de efluente é de 5,0 mg.L⁻¹ (CONAMA 430, 2011).

A presença de metais pesados, como o zinco (Zn), em efluentes é um problema ambiental, visto que os ecossistemas aquáticos são os destinos finais destas substâncias

de forma direta ou indireta. A ausência de tratamento ou o tratamento inadequado podem causar graves problemas ao ecossistema, inclusive para os humanos. Embora a presença de alguns metais seja importante para o funcionamento do metabolismo e funcionamento dos organismos vivos, a grande maioria dos metais pesados quando ingeridos em grande quantidade e concentração, são acumulativos nos organismos e causam problemas irreversíveis de saúde (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Os efluentes industriais apresentam composição química complexa, contendo compostos inorgânicos e orgânicos. As principais fontes de contaminação da água por metais pesados são as indústrias de tinta, cloro, de plásticos PVC, metalúrgicas e a mineração. Os processos de extração e beneficiamento de minérios emitem poeiras e produzem águas residuárias, podendo resultar em contaminação do solo, de lençóis freáticos e de corpos aquáticos (LIU *et al.*, 2005).

3.2.Métodos utilizados em tratamento de efluentes contendo metais

Com o aumento da preocupação em relação à toxicidade e capacidade de bioacumulação dos metais pesados nos ecossistemas, houve um maior incentivo em relação à busca por novos métodos e tecnologias adequadas e economicamente viáveis para o tratamento desses poluentes (SILVA, 2010). Segundo Borba (2006), os principais métodos de tratamento de efluentes de metais pesados são a precipitação, a oxidação, a redução, a filtração por membranas, a troca iônica e a adsorção. Desses processos, a adsorção é um dos mais eficientes no tratamento de remoção dos resíduos de metais pesados, além de possuir baixo custo de adsorventes no mercado. O processo a ser empregado para o tratamento depende das características do efluente e da qualidade do efluente tratado que se deseja obter para o lançamento e disposição no meio ambiente.

O método da precipitação é um dos mais usados para remoção de metais em efluentes por ser econômico e eficiente. Entretanto, a técnica gera grandes quantidades de rejeitos, como as lamas não reutilizáveis, visto que os metais precipitam sob a forma de hidróxidos pela adição de uma solução cáustica até um valor de pH determinado correspondente à solubilidade mínima (ECKENFELDER, 1989). Em um estudo realizado por Neto *et al.* (2008), a precipitação química em um tratamento de um efluente contendo ferro e zinco se mostrou viável para a remoção dos metais, porém o rejeito de lama não foi facilmente reaproveitado, visto que a proximidade dos pH's dos

hidróxidos de ferro e hidróxido de zinco, assim como as concentrações dos metais, obtendo uma baixa seletividade na separação de zinco (Zn) e ferro (Fe).

A osmose reversa é um método que separa a água dos sais dissolvidos em solução devido à diferença de pressões através de uma membrana semipermeável (ZOBOULIS *et al.*, 2004). Já a ultrafiltração remove o material coloidal e dissolvido através de membranas porosas, trabalhando com pressões baixas, diferente da osmose reversa que trabalha com pressões altas, sendo uma técnica muito eficiente para remover materiais coloidais e de grande peso molecular. Ambas as técnicas possuem a desvantagem de serem de alto custo (GASPAR, 2003).

A membrana semipermeável de seletividade iônica trata-se de uma tecnologia de separação através da aplicação de um potencial elétrico, causando a migração dos cátions e ânions para os eletrodos contendo cargas opostas enquanto o efluente é bombeado para as membranas separadoras, sendo um método que possibilita o reuso desses efluentes no processo industrial, além de serem eficientes na remoção de íons metálicos. Esse processo pode ser desvantajoso por ter custo elevado de manutenção, visto que as membranas precisam ser desentupidas frequentemente (PETRUS E TESSARO, 2015).

Na troca iônica os íons de uma dada espécie de um material insolúvel são separados por íons de diferentes espécies de uma solução. Esse processo pode ser realizado por uma coluna de leito empacotado e, devido à diferença de pressão, o efluente passa pelas resinas da coluna. A desvantagem dessa técnica é que as colunas podem não ser seletivas o suficiente para remover os metais pesados presentes no efluente e, ademais, as resinas geram custos elevados (GASPAR, 2003). Em um estudo realizado por Lins (2003), foi utilizado zeólita natural estibila para a remoção de zinco e níquel através da troca iônica e conclui-se que o material é mais seletivo para o zinco, além de ter alcançado valores satisfatórios para a remoção do mesmo.

A técnica de adsorção consiste na transferência de metais pesados para a superfície de um sólido como adsorvente. O material atrai os íons presentes na solução por meio de ligações ou forças de atração eletrostáticas fracas (COONEY, 1999). O processo da adsorção é comumente empregado nas indústrias para reduzir os níveis de compostos nocivos ao ambiente dos efluentes, sendo bastante eficaz na eliminação de metais pesados como o cobre, zinco e cádmio. Esse método também pode ser

empregado na purificação de gases e como meios de fracionamento de fluidos (SILVA, 2010).

De acordo com Moreira (2008), o método da adsorção é um dos mais utilizados entre os processos de tratamento de efluentes contaminados por metais pesados devido ao baixo custo e a alta eficiência na remoção dos íons metálicos. Há vários materiais que podem ser utilizados como adsorventes do zinco, como no estudo realizado por Gregnanin (2022), em que folhas de amora foram usadas para adsorver o metal pesado, obtendo a capacidade de bioadsorção de 0,499 mol de íons zinco por cada grama do material.

3.3.Adsorção

A técnica de adsorção é definida como um processo de transferência de massa onde uma ou mais substâncias presentes em uma corrente gasosa ou líquida são transferidas de forma seletiva para a superfície de um sólido poroso. A solução é o adsorvato e o sólido poroso é o adsorvente (SALES *et al.*, 2018).

Am função de forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada como química ou física. Na adsorção química ocorre o enlace entre o sólido (adsorvente) e as moléculas (adsorvato) e admite-se que há combinação das espécies a serem adsorvidas através de interações fortes (ligações iônicas ou covalente polar). Já na adsorção física, a ligação que ocorre adsorvato na superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals. A entalpia de adsorção física é menor do que da adsorção química (DROGUETT, 1983).

Características como a área específica, granulometria, porosidade, diâmetro e estrutura dos poros do adsorvente influenciam na eficiência do processo de adsorção, visto que os sólidos adsorventes com maior área específica tendem a ter maior capacidade de sorver solutos. A estrutura dos poros também é fundamental da adsorção, visto que as moléculas só conseguem adentrar aos poros se estes tiverem diâmetros menores do que os diâmetros dos poros (FÉRIS, 2001). Em relação ao pH do efluente, este parâmetro influencia diretamente na carga superficial do adsorvente, alterando a capacidade de adsorção. Ademais, o pH influencia no soluto, promovendo ou não sua dissociação ou protonação (ZANELLA, 2012).

Uma das vantagens da adsorção é que o método pode ser usado na presença de alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) ou em alta concentração de ânions como o fosfato e o sulfato, que são fatores que impossibilitam a aplicação de outras metodologias, além de ser característico de muitos efluentes. Além disso, a adsorção possui baixo custo de operação e manutenção, visto que os sólidos adsorventes possuem facilidade de regeneração, podendo ser utilizados por longos períodos (HUANG *et al.*, 2010; MOUSSAVI *et al.*, 2011).

Segundo Bergaya *et al.* (2006), a alteração da área superficial específica e da estrutura porosa das argilas dependem do argilomineral em particular. Além disso, outros argilominerais, como os silicatos, e não-argilominerais, como a matéria orgânica vegetal, presentes e sobre a composição química, o tipo de ácido, a temperatura, o tipo de cátion entre as camadas e o tempo também podem causar modificações na área superficial específica e na estrutura porosa desses materiais.

3.4. Resíduo de Construção Civil como Adsorvente

De acordo com a Resolução CONAMA nº 307, de 5 de julho de 2002, os resíduos de construção civil reciclados são enquadrados na Classe A e são definidos como os restos cimentícios, argamassas, concretos, cal, cerâmica, azulejo, entre outros. Esses resíduos gerados em obras são destinados para unidades de britagem, onde são divididos os plásticos, papéis, metais e matéria orgânica dos demais resíduos e o material restante é triturado por britadeiras, gerando um material triturado em diferentes granulometrias (CONAMA, 2002).

A Lei de nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), estabelecendo os princípios, objetivos, instrumentos e diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos. Nesta lei, é estabelecido que a destinação final ambientalmente adequada dos resíduos de construção civil de Classe A compreendem a reutilização, reciclagem, compostagem, recuperação e o aproveitamento energético (BRASIL, 2010).

Os resíduos da construção civil cerâmicos (RCCC) apresentam uma parcela expressiva de material cimentício de elevada porosidade e grandes quantidades de aglomerantes, contribuindo para uma maior adsorção. O resíduo é constituído principalmente por óxidos de sílica, alumina e óxido de cálcio. Materiais mais porosos e

de menor resistência mecânica podem causar uma redução da resistência dos agregados (ULSEN, 2006; LEITE, 2001).

Segundo Portes (2016), o RCCC é vantajoso devido ao baixo custo de mercado, alta disponibilidade e gera a economia de recursos naturais, visto que minérios são evitados de serem extraídos quando se recicla os resíduos de construção civil. O país gera grande quantidade de RCCC e, conseqüentemente, todo esse material torna-se um problema ambiental. Portanto, a reutilização e reciclagem desses resíduos para o tratamento de efluentes é uma alternativa de destinação ambientalmente adequada dos mesmos (CONCEIÇÃO *et al.*, 2013).

Além dos resíduos de construção civis reciclados, outros materiais podem ser usados como adsorventes. Por exemplo, WASEM *et al.* (2015) utilizaram a zeólita sintetizada a partir da cinza de carvão mineral para adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais. Qin *et al.* (2020), realizaram o processo de adsorção de nitrogênio utilizando a lignita como adsorvente para estudar a mudança da estrutura dos poros.

Em um estudo realizado por Oliveira *et al.* (2018), foi analisado a intensidade de sorção de chumbo, cádmio, cromo e arsênio por um latossolo argiloso, um latossolo arenoso, partículas finas de RCCC, e por mistura com 30% de RCCC e 70% de latossolo em situação de equilíbrio de reação. Cada elemento foi testado frente a cada sorvente, totalizando 20 ensaios feitos em triplicata e a leitura foi realizada em um espectrofotômetro de absorção atômica. O RCCC foi o mais eficiente na sorção de chumbo (Pb), cádmio (Cd) e cromo (Cr), enquanto a mistura de 70% latossolo argiloso com 30% RCCC foi mais eficiente na sorção de arsênio (Ar). O estudo afirma que a adição de RCCC aos solos argilosos e arenosos aumentou a capacidade de adsorção em relação aos metais estudados, demonstrando potencial para ser utilizado como instrumento no controle de contaminação ambiental.

Em estudo realizado por Moreira *et al.* (2010), os ensaios de adsorção foram realizados para avaliar o comportamento adsorptivo dos metais cobre (Cu), cádmio (Cd), zinco (Zn) e chumbo (Pb). Em cada amostra havia cinco gramas de resíduo da construção civil e 40 mL da solução contendo os metais pesados. O estudo concluiu que a fração de resíduos da construção civil (RCCC) que demonstrou maior adsorção máxima dos quatro metais foi a de granulometria de 0,5 a 1 mm.

O sistema de bateladas pode ser usado para o processo, em que é determinado um volume fixo de solução para ser tratada, considerando as variáveis: temperatura, massa do adsorvente, concentração do adsorvato, entre outras. A partir deste método é possível analisar o equilíbrio, a cinética e a termodinâmica do sistema (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.5. Ensaio de Batelada

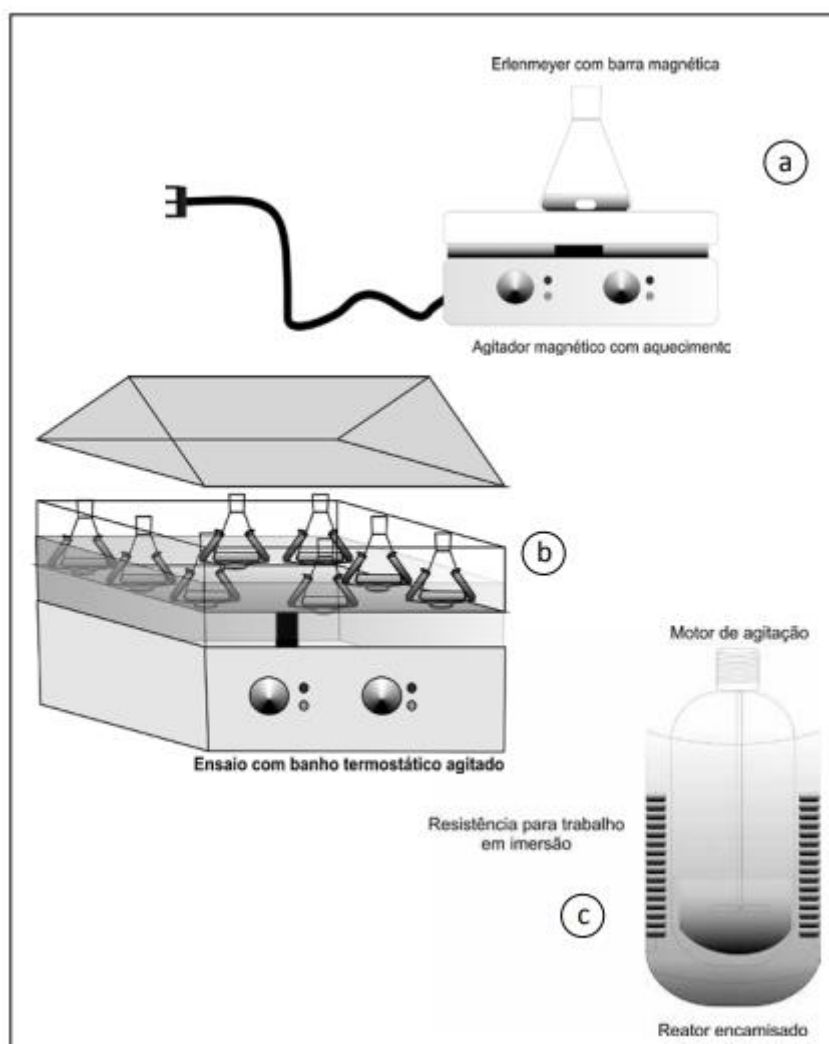
O ensaio de batelada é um sistema não contínuo e é comumente utilizado em escala laboratorial, visto que a operação é mais simples e é um processo de baixo custo. Nesse método, o material adsorvente e a solução contendo o adsorvato ficam em contato durante todo o tempo do experimento, possibilitando a obtenção de parâmetros cinéticos e isotermas de equilíbrio (MALVESTIO, 2010).

A partir dos ensaios de batelada é possível estudar a influência de diversos fatores no processo de adsorção, como o pH, concentração de adsorvato, tempo de contato, temperatura do fluido, entre outros (RHEINHEIMER, 2016). O sistema em batelada é mais simples que a coluna de leito fixo, portanto a partir deste, é possível obter informações importantes que facilitará o ensaio em leito fixo posteriormente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para realizar experimentos de cinética mediante a batelada, devem-se usar frascos contendo uma massa fixa do material adsorvente e um volume fixo da solução contendo o adsorvato com uma determinada concentração. O pH e a velocidade de agitação devem ser definidos antes de iniciar o teste do tempo de equilíbrio com diferentes intervalos para cada triplicata ou duplicata de amostras ou varia-se a concentração do soluto para analisar o isoterma (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A técnica é recomendada para pequenos volumes de solução e há vários arranjos de batelada para o experimento. De acordo com Nascimento *et al.* (2014), o ensaio de batelada de sistema simples é composto por poucos acessórios, como o erlenmeyer contendo a solução e o material adsorvente e o agitador magnético ou pode ser sistema composto, em que são usados equipamentos como o banho termostático agitado ou o reator encamisado (Figura 1).

Figura 1: Métodos de ensaio de batelada.



Fonte: Nascimento *et al.*, 2014.

Em um experimento realizado por Cuba *et al.* (2021), a adsorção de tartrazina em biocarvão foi estudada em ensaios de batelada para avaliar o pH e a cinética de adsorção sob agitação constante de 100 repetições por minuto (rpm) e temperatura ambiente de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Como resultado, a remoção do adsorvato foi favorecida em pHs ácidos e o equilíbrio ocorreu em 210 minutos com máxima adsorção de 9,87 mg/g no ensaio cinético. Como conclusão, os autores alcançaram eficiência de adsorção maior que 90% nas faixas de pH ácidos e a capacidade de remoção para a concentração inicial de tartrazina de 50 mg/L foi de 49,3%, apresentando ser um método eficaz.

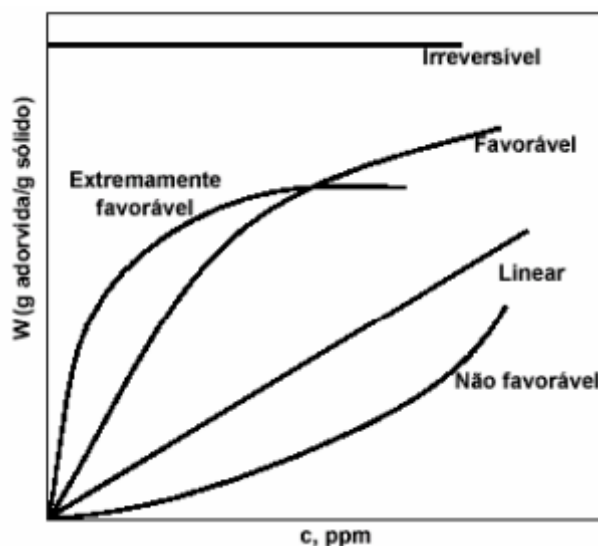
3.6. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são utilizadas para avaliar quantitativamente a adsorção através da relação entre a quantidade do metal que é adsorvido e a

concentração do metal em solução de equilíbrio, em que o cálculo da quantidade de metal capturado é baseado em um balanço de massa do sistema de sorção e a expressão gráfica da isoterma, geralmente como hipérboles (VOLESKY, 2004).

As isotermas podem ser representadas por equações que relacionam diretamente a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorvato na solução, sendo as mais utilizadas as de Langmuir e Freundlich (VOLESKY, 2004). As isotermas podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, como a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes associados a algum parâmetro (BARROS, 2000). A Figura 2 representa as diversas formas das isotermas de adsorção.

Figura 2: Formas comuns de uma isoterma de adsorção.



Fonte: Barros, 2000.

Como visto na Figura 2, as isotermas lineares têm a quantidade adsorvida do material proporcional à concentração do fluido. Já as isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. A forma da isoterma dependerá da natureza do adsorvato (BARROS, 2000).

A isoterma de Langmuir pressupõe que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza e para aquelas que envolvem combinação química, considerando que o sistema é ideal, as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente

em sítios definidos e localizados em monocamada em superfície homogênea e a energia da entidade adsorvida deve ser a mesma em todos os sítios da superfície (LANGMUIR, 1916).

O modelo de Langmuir é definido pela equação:

$$q = \frac{q_{max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad Eq. 1$$

Em que q é a quantidade de adsorvato retido no sólido de equilíbrio em mg/g, o q_{max} é o parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção em mg/g, a K_L é a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção em L/mg e C_e é a concentração do íon na solução quando está em equilíbrio em mg/L (LANGMUIR, 1916).

De acordo com Itodo *et al.* (2010), a equação 1 pode ser rearranjada para a linearização, sendo uma das equações mais frequentes:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} * C_e + \frac{1}{K_L * q_{max}} \quad Eq. 2$$

Em que q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio em mg/g. Através do coeficiente angular da reta, pode-se calcular o valor de q_{max} que é a capacidade de adsorção máxima, considerando-se a cobertura de uma monocamada e a partir deste valor, através do coeficiente linear, pode-se calcular o valor da constante de adsorção K_L (ITODO *et al.*, 2010).

Uma característica fundamental da isoterma de Langmuir é o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L), que caracteriza a adsorção como favorável se o valor do parâmetro estiver entre 0 e 1, isto é, o adsorvato tem maior afinidade com o adsorvente. O fator é calculado pela equação (ITODO *et al.*, 2010):

$$R_L = \frac{1}{[1 * (K_L * C_e)]} \quad Eq. 3$$

Já a isoterma de Freundlich pode ser aplicada a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas em sorção multicamada (FREUNDLICH, 1907). A expressão matemática da isoterma de Freundlich é:

$$q = K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad Eq. 4$$

Em que q é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio em mg/g. C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio em mg/L e K_F e n são constantes. A forma linear usada frequentemente da equação 4 é:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} * \log(C_e) \quad Eq. 5$$

A representação gráfica de $\log(q_e)$ contra $\log(C_e)$ é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/n$ e na interseção com o eixo $\log(q_e)$ é igual a $\log(K_F)$. Portanto através do coeficiente angular da reta podemos calcular n e através do coeficiente linear pode-se calcular o valor de K_F (PINO, 2005).

3.7.Ponto de Carga Zero

Ponto de carga zero (PCZ) é um parâmetro que consiste em determinar um valor de pH do meio em que um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, as cargas positivas e negativas são igualadas (LESSA, 2018).

Na adsorção, o pH do PCZ é uma variável fundamental, visto que as cargas do sólido adsorvente e da solução precisam ser opostas para que a interação eletrostática ocorra entre ambos, havendo a transferência de massa. Se as cargas forem iguais, isto é, o pH da superfície do adsorvente estiver ajustado com o pH do PCZ, ocorreria a repulsão eletrostática entre os componentes, reduzindo drasticamente a eficiência do processo de adsorção, se a carga da superfície do adsorvente estiver carregado positivamente, isto é, pH abaixo do PCZ, o material irá interagir com os ânions presentes na solução e se a carga da superfície do adsorvente estiver carregado negativamente, ou seja, pH acima do PCZ, o material irá adsorver cátions (TOLEDO *et al.*, 2005).

O pH do adsorvato influencia os grupamentos superficiais dos sítios ativos do material do adsorvente, associando ou dissociando os prótons da solução. Dessa maneira, a superfície dos sítios ativos é modificada negativamente quando ocorre a perda de elétrons da solução e é modificada positivamente quando os prótons são associados da solução (CEROVIC *et al.*, 2007).

No estudo realizado por Buarque *et al.* (2020), uma argila montmorilonita amino funcionalizada foi utilizada para adsorver nitrato em solução aquosa. Neste experimento, foi detectado que o ponto de carga zero era o de pH 5,5, visto que o nitrato possui superfície carregada negativamente. O pH no qual o material adsorvente apresentou melhor eficiência, isto é, removeu maior quantidade de nitrato foi no pH do ponto de carga zero, obtendo uma remoção de 70%. O estudo exemplificou a importância que o ponto de carga zero exerce sobre o processo de adsorção, sendo um fator que possibilita o melhor rendimento no tratamento de efluentes.

Em outro estudo feito por Barroso *et al.* (2019), foi realizado o processo de adsorção do corante azul de metileno usando cascas de pequi como adsorvente. O material adsorvente foi submetido ao pré-tratamento ácido/base e o ponto de carga zero obtido no experimento foi de 4,33. Como o azul de metileno é um corante catiônico, sua adsorção é favorecida a pHs superiores ao PCZ. Os ensaios de adsorção foram realizados a um pH de 6,6 a fim de favorecer a adsorção do azul de metileno e o biossorvente obteve uma taxa de remoção de 73,18 %. O resultado mostrou ser eficiente para remoção do corante, contribuindo para a adequação da legislação vigente para lançamento de efluentes.

Em um estudo realizado por Guimarães (2018), analisou-se o ponto de carga zero através de um sistema contendo resíduo de mármore branco (RMB) em solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) (0,1 mol/L) sob 11 diferentes condições de pH inicial, sendo de 1 até 12 em intervalos de 1 em 1. Os ajustes eram realizados com soluções de ácido clorídrico (HCl) (0,1 mol/L) e/ou óxido de sódio (NaOH) (0,1 mol/L) e a aferição do pH, após 24 horas de repouso (GUIMARÃES, 2018). No estudo, o PCZ obtido para o resíduo de mármore branco foi de 9,25 e, assim, foi possível determinar se a adsorção é favorável para cátions (pH acima do PCZ) ou ânions (pH abaixo do PCZ), em que o material alternativo foi avaliado para a adsorção de cobre e cromo.

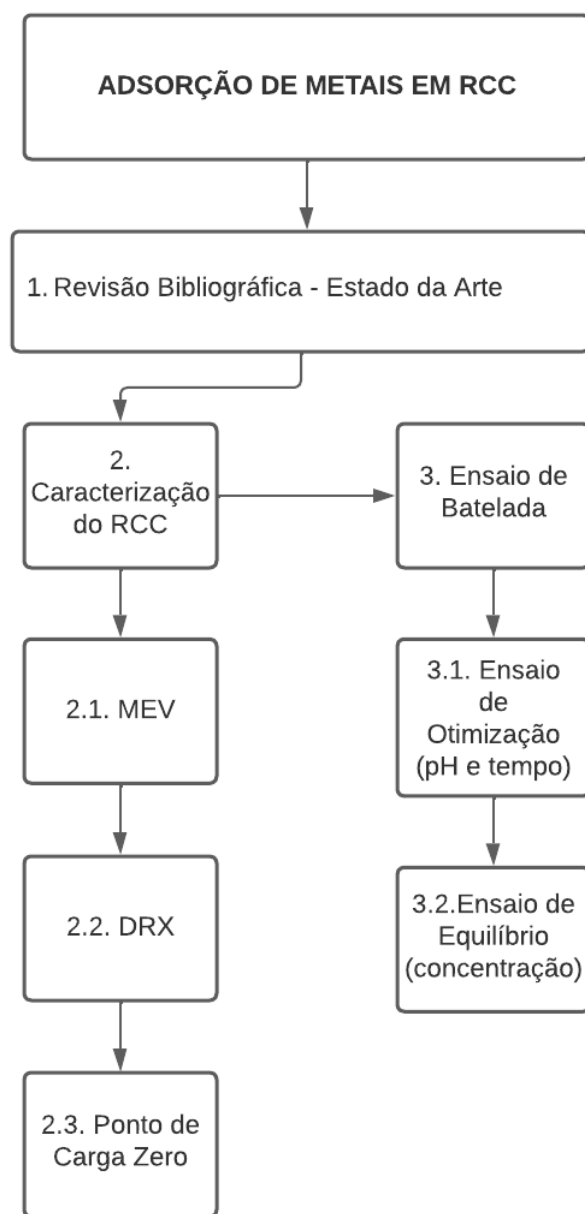
Já em um estudo realizado por Teodoro (2015), o PCZ foi obtido utilizando três soluções aquosas de nitrato de sódio (NaNO₃) (0,01 mol/L) com valores de pH de 3, 6 e 11. Para cada um dos valores de pH iniciais, utilizou-se cinco diferentes quantidades do adsorvente (0,01; 0,02; 0,1; 0,2 e 0,4 g), em que foram pesados em frascos erlenmeyer, e a estes foram adicionados solução de nitrato de sódio (NaNO₃) nos valores de pH descritos acima. O PCZ obtido do adsorvente foi de 2,80. O estudo avaliava a adsorção

de íons metálicos e corantes catiônicos por celulose modificada com anidrido trimelítico e, como o PCZ é de 2,80 e a carga líquida negativa favorece a interação do adsorvente com os íons metálicos, concluiu-se que a adsorção é favorecida para valores de pH igual ou acima de 2,80.

4. METODOLOGIA

A metodologia foi dividida em três etapas, apresentadas no fluxograma da Figura 3 e descritas nos itens seguintes.

Figura 3: Fluxograma representativo das etapas metodológicas aplicadas neste estudo.



Fonte: Autor, 2022.

4.1.Preparo e caracterização dos materiais adsorventes

O material adsorvente utilizado foi resíduo de construção civil cerâmico. O material inicialmente foi triturado e fraturado por marteladas e peneirado em três faixas de granulometria: 0,5 a 1 mm, 2 a 4 mm e 4 a 7,5 mm.

4.2.Caracterização da morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) usa elétrons que se dispersam ou são emitidos a partir da superfície da amostra, em que o feixe de elétrons é localizado dentro de uma pequena sonda que é transmitida sobre a amostra do adsorvente pulverizado. As diferenças na superfície da amostra afetam o padrão com o qual os elétrons são dispersos a partir deste e a varredura acontece em poucos segundos. Buracos ou fissuras aparecem escuros, já as protuberâncias e saliências aparecem claras, resultando em uma imagem tridimensional. A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) é uma análise semi-quantitativa que permite identificar a composição química da amostra também foi aplicado no RCCC, visto que o EDS está acoplado ao MEV que foi aplicado no material. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio (EDS) mede a energia associada a esse elétron, e no ponto de incidência do feixe é possível determinar quais elementos químicos estão presentes nas seis áreas selecionadas. O MEV é da marca Tescan e modelo VEGA 3 LMU (Figura 4). A partir do MEV foi possível examinar a estrutura superficial e a composição química do adsorvente.

Figura 4: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Campus Santa Mônica.



Fonte: Portal IQ Laboratório Multiusuário, 2021.

4.3. Caracterização estrutural por difração de Raios-X (DRX)

Os ensaios de difração são executados por um equipamento analítico de difração, em que os raios-X são gerados pelo bombardeamento do adsorvente com elétrons de alta energia. Nesse método, os elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X quando incididos sobre amostra. O feixe de radiação deve ser monocromático, de forma equivalente ao ultravioleta, onde a movimentação do prisma permite que apenas faixas estreitas de comprimento de onda incidam sobre a amostra (CANEVAROLO, 2007).

Os difratogramas de raios-X foram obtidos por um equipamento Shimadzu XRD-6000 no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LMIQ-UFU) no campus Santa Mônica. O equipamento operou nas seguintes condições: radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), voltagem 30 kV, corrente 30 mA e velocidade de varredura de $^{\circ} \text{ min}^{-1}$, na faixa de valores de 10° a 70° , com velocidade de passo igual a $0,05^{\circ}$ e velocidade de $0,75 \text{ s} \cdot \text{passo}^{-1}$. A Figura 5 apresenta o equipamento de difração de raio-X do Campus Santa Mônica.

Figura 5: Equipamento Shimadzu XRD-6000 do Campus Santa Mônica.



Fonte: Portal IQ Laboratório Multiusuário, 2021.

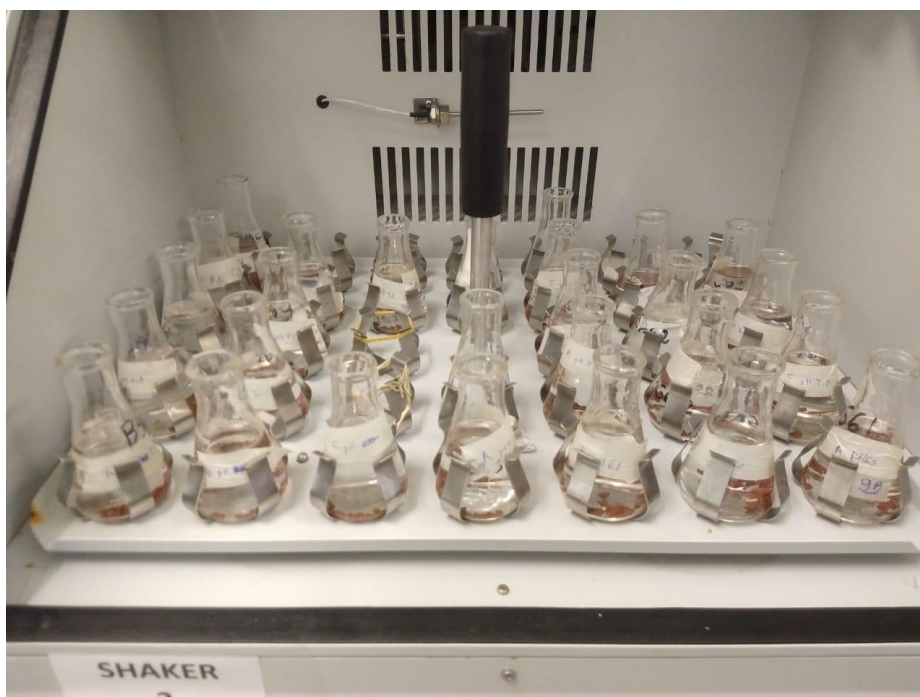
4.4. Determinação do Ponto de Carga Zero

Nesta etapa, preparou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) pesando-se 4 g para 1 L de água destilada e uma solução de 8,1 mL de ácido clorídrico (HCl) para 1 L de água. Para preparar uma faixa de 12 valores de pH diferentes, com valores próximos de 1 até 12 variando de um em um, transferiu-se 25 mL de ácido clorídrico para um balão de 250 mL, depois dilui-se transferindo 25 mL desse balão para outro de 250 mL. Esse procedimento foi repetido até diluir a solução de HCl seis vezes. O mesmo procedimento foi realizado para a solução de NaOH. Dessa forma, resultaram-se 12 balões volumétricos, seis contendo solução de HCl diluída e seis contendo solução de NaOH diluída. Com o uso de multiparâmetro, mediu-se o pH inicial de cada uma das 12 soluções.

Em seguida, pesou-se 50 mg de resíduo da construção civil e transferiu-se para erlenmeyers de 50 mL. Posteriormente, adicionou-se 50 mL de solução da faixa dos 12 valores de pH, cada um para o seu ponto de pH inicial correspondente para gerar a curva. O procedimento foi realizado em duplicata. Posteriormente, transferiu-se as amostras para a mesa agitadora da marca QUIMIS (Figura 6) por um período de 24 horas a 100 rpm.

Mediu-se o pH final de cada amostra com o pHmetro de bancada da marca Hanna calibrado com soluções de pH 4 e pH 7. Com os valores obtidos, criou-se o gráfico pH inicial *versus* pH final para determinar o ponto de carga zero (PCZ) do adsorvente. O valor que cruza o eixo x é o ponto de carga zero, sendo que o PCZ de cada amostra foi obtido na faixa onde se observou o efeito tampão, ou seja, onde o pH não variou (independentemente do pH inicial). Desta forma, foi feito uma média aritmética dos valores de pH final que tendem aos mesmo valor para a determinação do PCZ.

Figura 6: Amostras em agitação na mesa agitadora.



Fonte: Autor, 2021.

4.5. Ensaio de Otimização do pH de Adsorção

De acordo com a Resolução CONAMA nº 430, de 2011, o valor máximo permitido para lançamento do metal zinco é 5 mg Zn/L. A partir desta informação, para a realização dos ensaios em batelada, para estabelecer o pH de melhor absorção a ser aplicado nos ensaios de equilíbrio, fixou-se a concentração do metal Zn em 5 vezes o valor máximo permitido para lançamento, ou seja, 25 mgZn/L.

Em erlenmeyers de 50 mL foi adicionado 1 g do material RCCC e 50mL da solução sintética de concentração 25 mg/L de zinco preparada a partir da diluição de

nitrito de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$). Em seguida, o pH das amostras foram ajustados com a solução hidróxido de sódio (NaOH , 0,1M) ou ácido clorídrico (HCl , 0,1M), a fim de atingir os valores de pH 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5 e 9,0, medido em pHmetro Hanna. O experimento foi realizado em triplicata.

Após 24 horas, o pH final das amostras foi medidos pelo multiparâmetro e, posteriormente, uma alíquota foi coletada e filtrada com membrana 0,45 μm e armazenadas em tubos Falcon. Os valores das concentrações finais e da concentração inicial dos metais foram analisados em um espectrofotômetro de absorção atômica AA140 da marca Varian (Figura 7).

Figura 7: Espectrofotômetro de absorção atômica, modelo AA140 (Varian).



Fonte: Autor, 2022.

Com os valores da concentração final e inicial de zinco, foi calculado a capacidade máxima de adsorção (Equação 6) do RCCC em função dos valores de pH testados.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde: q_e : capacidade máxima no equilíbrio

C_0 : Concentração inicial do metal

C_e : Concentração do metal no equilíbrio

V: Volume da solução

m: massa do adsorvente

4.6.Determinação do tempo de equilíbrio

Com o objetivo de determinar o tempo necessário para que a capacidade máxima de adsorção do RCCC fosse atingida, colocou-se 1g de RCCC em contato com 50mL de solução sintética contendo 25 mg.L^{-1} de Zn preparada a partir da diluição de nitrato de zinco. Os erlenmeyers contendo o RCCC e a solução de metal foram agitados a 100rpm, em mesa agitadora pelos seguintes tempos de contato: 30 min, 1, 2, 4, 6 e 24h, na temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Este ensaio foi realizado para a faixa granulométrica do RCCC de 2 a 4 mm. O ensaio foi realizado duas vezes, o primeiro com pH de 7,15 e o segundo com pH de 7,5.

Após completado os respectivos tempos de contato, a solução foi separada do RCCC e os valores das concentrações inicial e final do metal foram analisadas em um espectrômetro de absorção atômica, marca Varian, modelo AA140. O carregamento de zinco alcançado pelo RCCC nos respectivos tempos de contato com a solução a que as mesmas foram submetidas foi calculado pela Equação 6.

4.7. Ensaio de equilíbrio

Após determinar o tempo de equilíbrio, foi avaliado o melhor modelo cinético do processo de adsorção. Separaram-se erlenmeyers contendo 1 g de resíduo de construção civil e 50 mL de solução de zinco nas seguintes concentrações: 2,5, 5, 10, 15 e 25 mg.L^{-1} .

As amostras foram agitadas na mesa agitadora pelo tempo calculado na etapa anterior e, posteriormente, separaram-se as soluções dos resíduos em tubos para a leitura da concentração final de zinco no espectrofotômetro de absorção atômica. Com o resultado obtido, calculou-se o modelo cinético pelas isothermas de Langmuir e Freundlich de acordo com as equações 1, 2, 3, 4 e 5 apresentadas anteriormente.

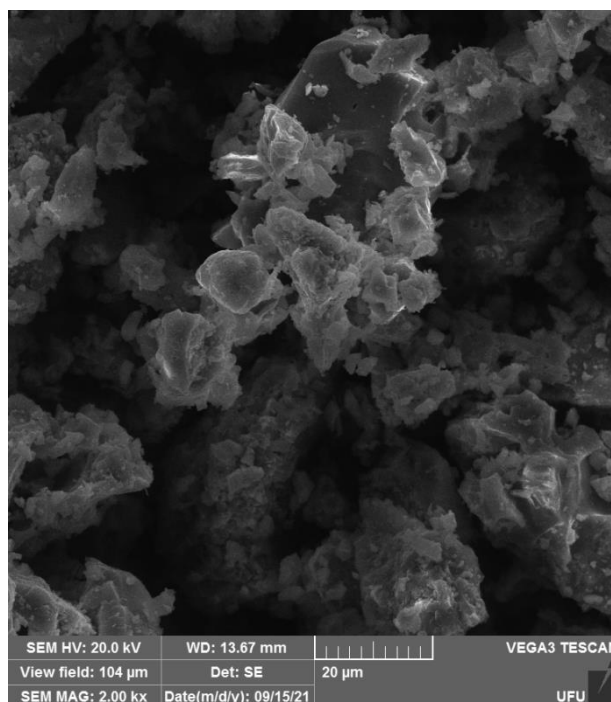
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões abordam a caracterização estrutural e química do material RCCC, por intermédio da caracterização por MEV\EDS e Difração de Raio X, além da determinação do Ponto de Carga Zero. Em seguida, foi abordado os parâmetros de otimização (pH e tempo) e, por fim, o modelo cinético da adsorção.

5.1. Caracterização da morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

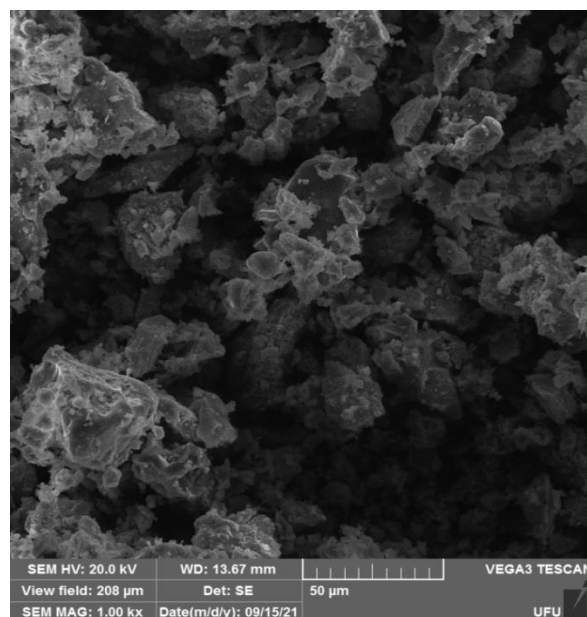
As características e composição da superfície do RCCC foram verificadas mediante a microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas pelo MEV (Figuras 8, 9, 10 e 11) mostraram uma morfologia heterogênea da superfície do RCC com espaços vazios na estrutura da amostra, identificando uma superfície irregular do material. Também foi possível notar a presença de alguns agregados na superfície (Figura 8).

Figura 8: Micrografia (MEV) da superfície do Resíduo da Construção Civil Cerâmico bruto na escala de 20 μm .



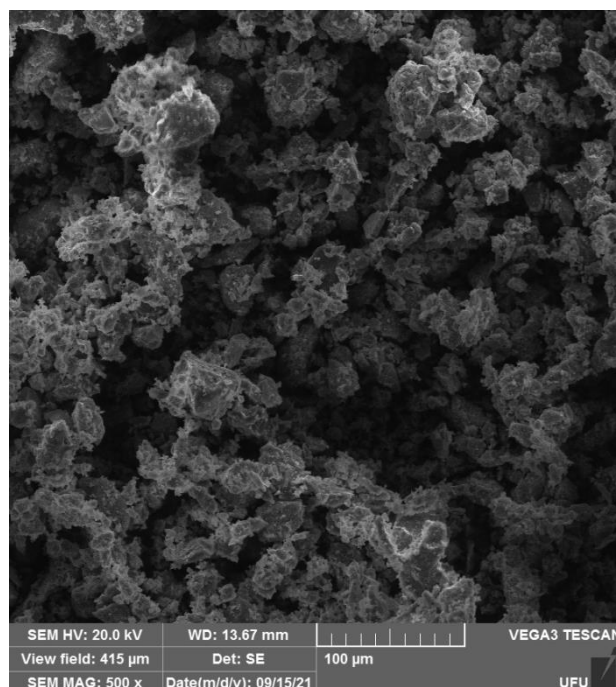
Fonte: Autor, 2021.

Figura 9: Micrografia (MEV) da superfície do Resíduo da Construção Civil Cerâmico bruto na escala de 50 μm .



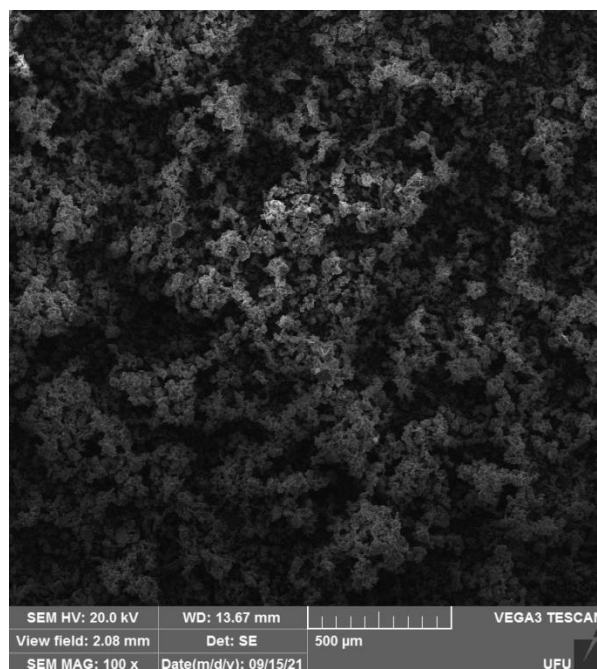
Fonte: Autor, 2021.

Figura 10: Micrografia (MEV) da superfície do Resíduo da Construção Civil Cerâmico bruto na escala de 100 μm .



Fonte: Autor, 2021.

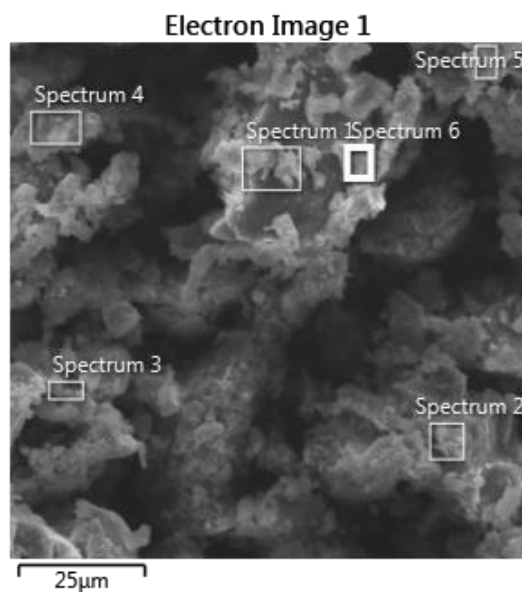
Figura 11: Micrografia (MEV) da superfície do Resíduo da Construção Civil Cerâmico bruto na escala de 500 μm .



Fonte: Autor, 2021.

Para a identificação dos elementos químicos presentes na composição do RCC, selecionou-se alguns espectros na escala de 25 μm da análise de MEV. Assim, uma análise elementar dos constituintes da superfície do RCCC foi verificada pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio mede a energia associada a esse elétron, e no ponto de incidência do feixe é possível determinar quais elementos químicos estão presentes nas seis áreas selecionadas. A Figura 12 representa os seis espectros selecionados para a análise.

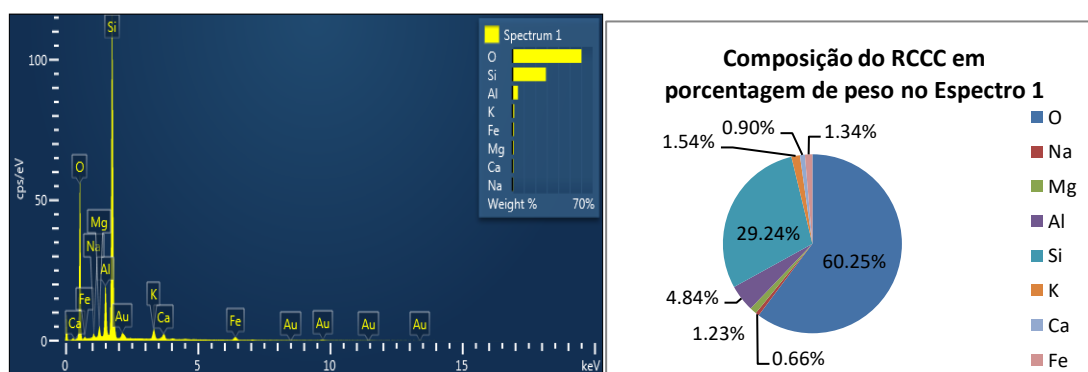
Figura 12: Imagem dos seis espectros na escala de 25 μm selecionados pelo equipamento MEV.



Fonte: Autor, 2021.

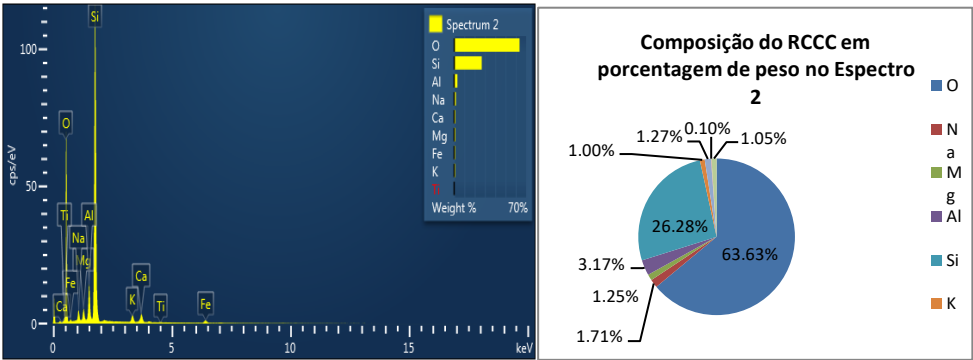
As Figuras 13, 14, 15, 16, 17 e 18 apresentam o espectro EDS da composição do adsorvente RCC em cada um dos espectros selecionados.

Figura 13: Espectro EDS da composição do RCCC no espectro 1.



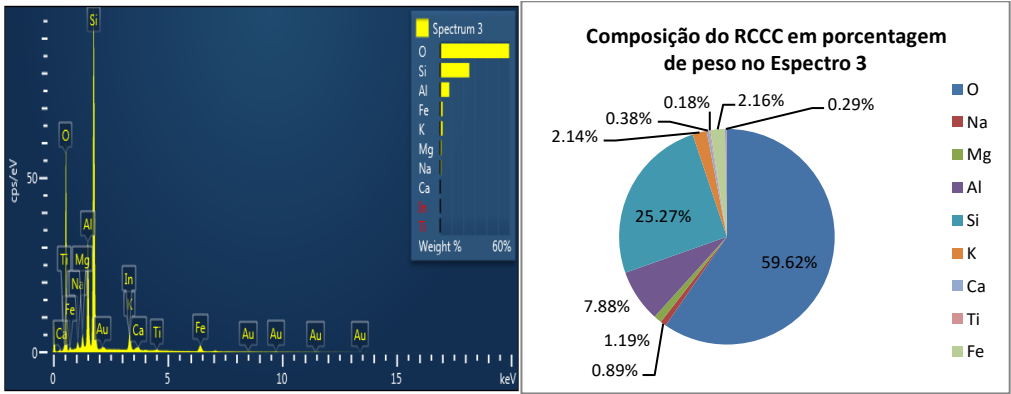
Fonte: Autor, 2022.

Figura 14: Espectro EDS da composição do RCCC no espectro 2.



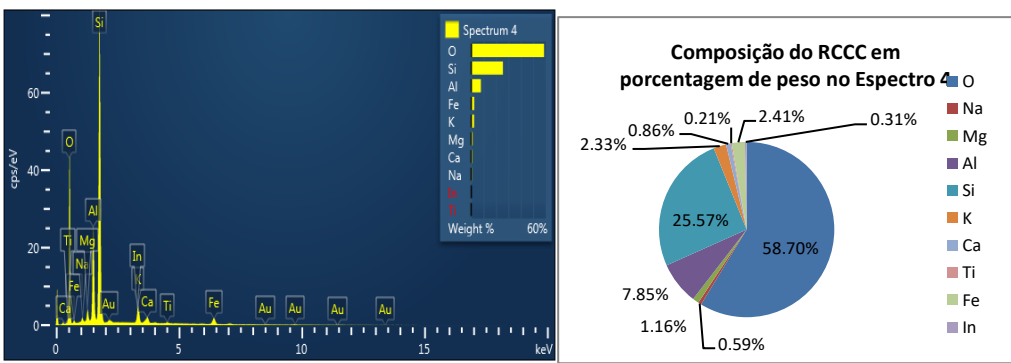
Fonte: Autor, 2022.

Figura 15: Espectro EDS da composição do RCCC no espectro 3.



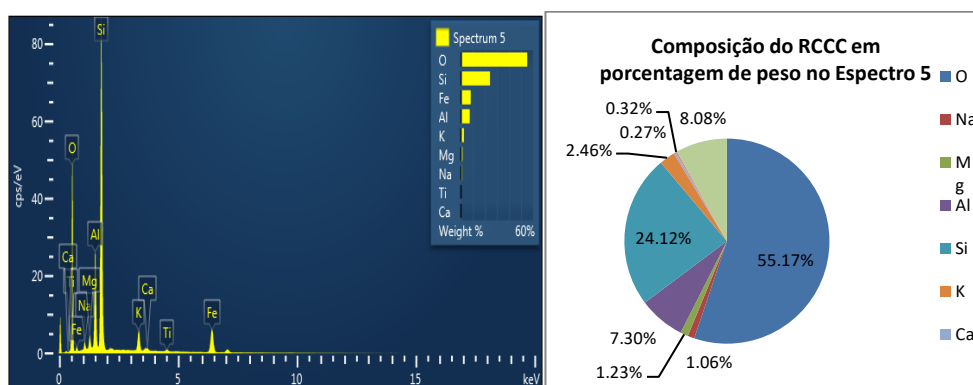
Fonte: Autor, 2022.

Figura 16: Espectro EDS da composição do RCCC no espectro 4.



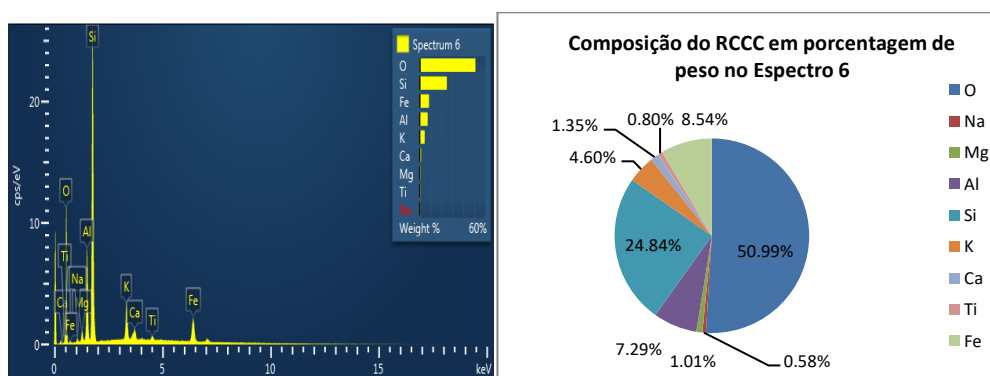
Fonte: Autor, 2022.

Figura 17: Espectro EDS da composição do RCCC no espectro 5.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 18: Espectro EDS da composição do RCCC no espectro 6.



Fonte: Autor, 2022.

Observa-se em todos os gráficos (Figuras 12, 13, 14, 15, 16 e 17), que o oxigênio é o elemento mais presente em porcentagem, apresentando entre 50% a 65%. Nos espectros 1, 2, 3 e 4, os elementos silício e alumínio foram o segundo (25 a 30%) e terceiro (3 a 8%) elementos mais presentes na composição, respectivamente. Já os elementos ferro, sódio, magnésio, potássio e cálcio estão presentes em menor porcentagem (0,1 a 2,5%). Já nos espectros 5 e 6 o ferro está mais presente do que o alumínio, porém os outros elementos apresentaram um comportamento semelhante aos outros espectros em relação à composição.

A maior presença de oxigênio, silício, alumínio em todos os espectros e ferro nos espectros 5 e 6 indicam a presença de radicais como os silicatos, aluminicatos, aluminossilicatos, ferrosilicatos, entre outros, na superfície do resíduo da construção civil, visto que é um material cerâmico e esses minerais já eram esperados em sua composição. Esses radicais são formados por estruturas poliméricas constituídas por

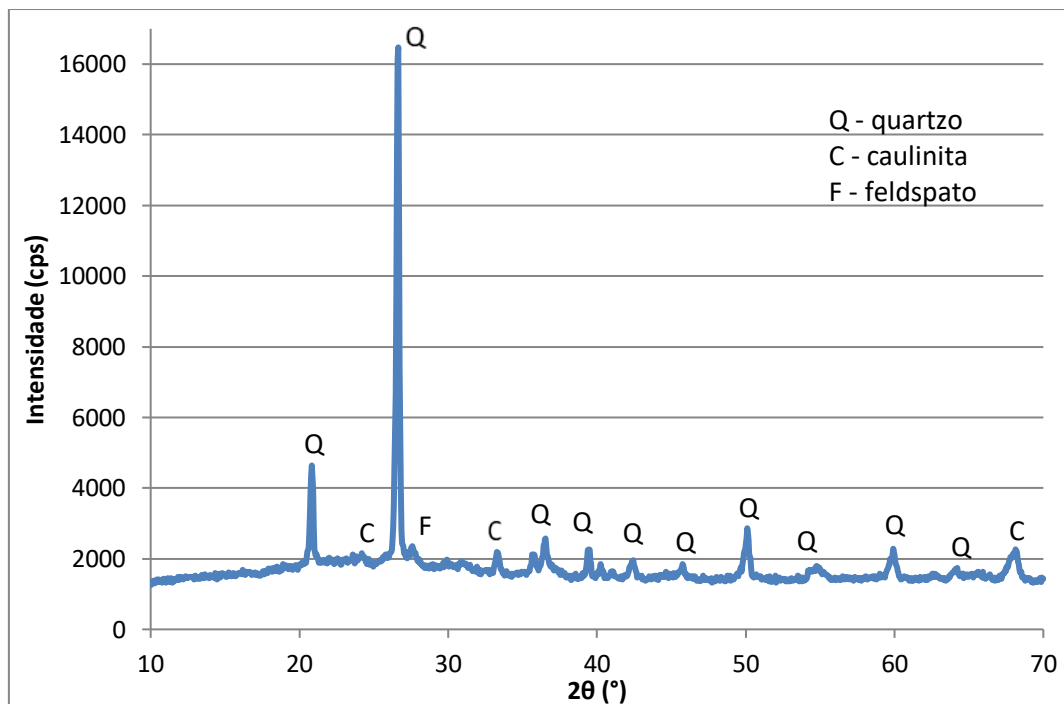
átomos de oxigênio que estão ligados por átomos de silício e assim por diante, sendo a estrutura resultante um retículo estendido (SILVA, et. al., 2006).

Existem muitas variações estruturais nos minerais silicatos, pois, dependendo da composição, os retículos variam na quantidade de oxigênio (O_{2-}) e de silícios (Si_{4+}), podendo possuir vazios tetraédricos ou esses espaços podem ser ocupados por íons como o alumínio (Al_{3+}), sódio (Na^{+}), ferro (Fe_{3+}), entre outros. As superfícies desses materiais possuem alta capacidade de troca catiônica devido a sua área superficial específica, que está diretamente relacionado com a porosidade e, consequentemente, com os sítios de adsorção na superfície do adsorvente, e as cargas dos argilomineráls, facilitando a adsorção de íons metálicos na superfície do resíduo da construção civil cerâmico, pois a presença desses radicais é um indicativo que o material possui uma capacidade de adsorção elevada (SILVA *et al.*, 2006), justificando os estudos deste trabalho na remoção de efluentes contendo metais.

5.2. Caracterização por Difração de Raio X (DRX)

As características cristalinas do RCCC foram verificadas por meio da difração de raio X (DRX). O resultado está apresentado na Figura 19.

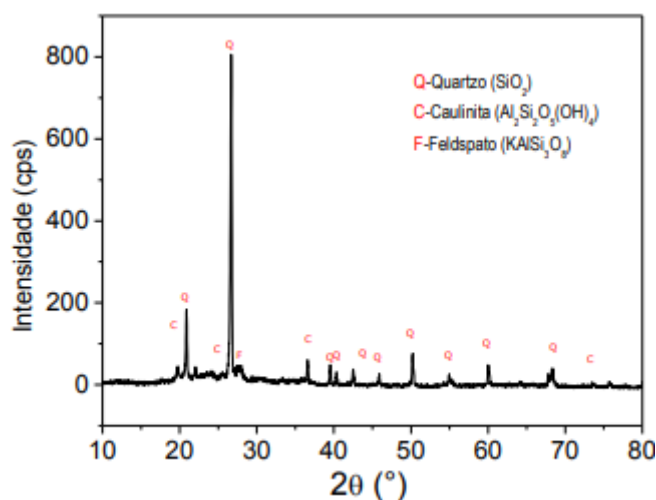
Figura 19: Gráfico 2θ (°) x Intensidade (cps) da amostra do resíduo da construção civil por DRX.



Fonte: Autor, 2021.

Em um estudo realizado por Sales *et al.* (2014), foi realizado a leitura de difração de raio X com resíduo da construção civil cerâmico, similar ao material usado neste trabalho, obtendo um resultado semelhante, apresentado na Figura 20, confirmando a presença dos minerais silicatos (quartzo), aluminossilicatos (calinita e feudzpato), no RCCC avaliado neste estudo.

Figura 20: Gráfico 2θ (°) x Intensidade (cps) do pó do resíduo cerâmico por DRX (Sales et al, 2014) .



Fonte: Sales et al, 2014.

Após a comparação dos resultados do MEV e com o estudo de Sales *et al.* (2014), conclui-se que há a presença de quartzo (SiO_2) em maior escala, havendo também presença de caulinita e feldspato na composição e os picos de difração são bem definidos e estreitos, com exceção de um pico que é maior que os demais, justificando a alta cristalinidade dos silicatos e aluminossilicatos.

5.3.Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

Os valores de pH inicial e pH final dos 12 pontos para cálculo do PCZ do material RCCC após o período de 24 horas de agitação são apresentados na Tabela 1.

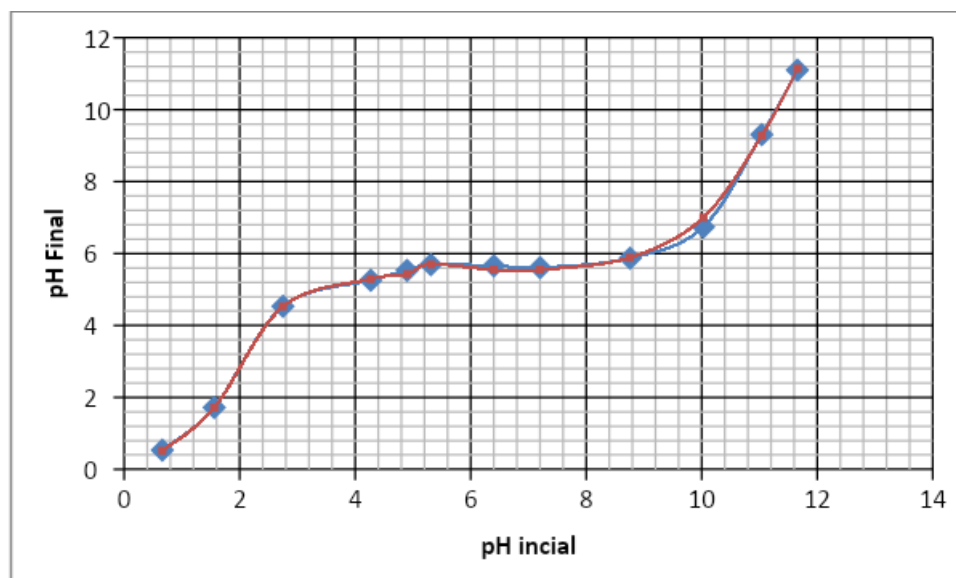
Tabela 1: Valores de pH inicial e final dos 12 pontos de ensaio de determinação do PCZ do material RCCC.

Pontos	pH inicial	pH final 1	pH final 2	pH final médio	ΔpH
1	0,66	0,53	0,52	0,53	0,14
2	1,56	1,72	1,71	1,72	-0,16
3	2,75	4,53	4,53	4,43	-1,68
4	4,27	5,26	5,29	5,28	-1,01
5	4,90	5,53	5,43	5,48	-0,58
6	5,31	5,69	5,70	5,70	-0,39
7	6,40	5,66	5,55	5,61	0,80
8	7,20	5,61	5,55	5,58	1,62
9	8,76	5,87	5,89	5,88	2,88
10	10,03	6,74	7,00	6,87	3,16
11	11,04	9,31	9,28	9,30	1,75
12	11,66	11,1	11,14	11,12	0,54

Fonte: Autor, 2021.

Para determinar o PCZ do adsorvente RCCC, gerou-se o gráfico pH inicial x pH final. O PCZ corresponde ao ponto em que o pH se mantém constante, depois do sistema ter atingindo o equilíbrio. A Figura 21 apresenta a curva pH inicial versus pH final para a determinação do Ponto de Carga Zero para o material RCCC.

Figura 21: Curva pH inicial x pH inicial dos 12 pontos para determinação do PCZ do material adsorvente RCCC.



Fonte: Autor, 2021.

A partir do gráfico (Figura 21) da relação entre o pH inicial e final das 12 soluções, foi possível calcular o ponto de carga zero tirando a média aritmética dos

pontos em que o pH final se manteve constante. O PCZ encontrado para o RCCC foi de 5,7. Neste valor de pH, o material possui carga líquida zero, enquanto que, abaixo de 5,7 o material estará carregado positivamente e acima do PCZ com cargas negativas. Portanto, quando uma solução líquida com pH abaixo do PCZ (5,7) entrar em contato com o RCCC a superfície estará carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Porém, se uma solução líquida com pH acima do PCZ entrar em contato com o RCCC, a superfície é carregada negativamente e, adsorve, preferencialmente, cátions. Sendo assim, como o objetivo deste estudo é a remoção de cátions metálicos, os ensaios de equilíbrio da adsorção no RCCC deverão ser realizados com pH acima de 5,7.

5.4.Avaliação da Granulometria do RCCC e pH afluyente na adsorção de zinco

Os valores de pH, concentração de equilíbrio e capacidade máxima de adsorção dos ensaios para avaliação do melhor pH de remoção após o período de 24 horas de agitação, nas três faixas de granulometria estudadas estão apresentados nas Tabelas 2.

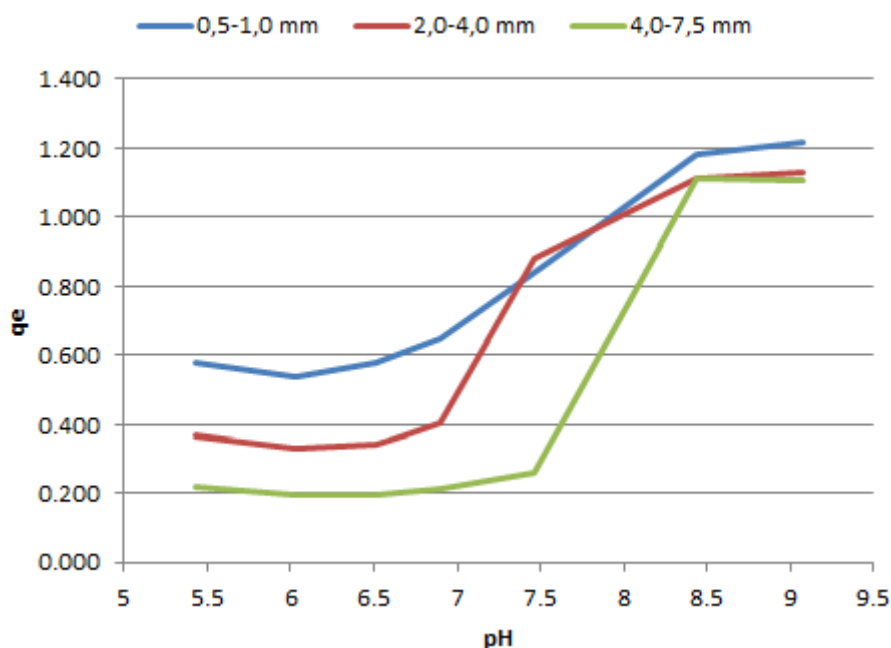
Tabela 2: Valores de pH, concentração no equilíbrio e capacidade máxima de adsorção (q_e) para diferentes granulometrias de RCCC, $t_e=24$ horas; 100 rpm e $[Zn]=25\text{mg.L}^{-1}$.

0,5-1,0 mm			2,0-4,0 mm			4,0-7,5 mm		
pH _{inicial}	C _{final}	q _e	pH _{inicial}	C _{final}	q _e	pH _{inicial}	C _{final}	q _e
5,5	13,47	0,58	5,43	17,62	0,37	5,48	20,56	0,22
6,0	14,28	0,54	6,03	18,45	0,33	6,05	21,08	0,20
6,5	13,38	0,58	6,51	18,20	0,34	6,58	21,08	0,20
7,0	11,98	0,65	6,90	16,93	0,40	6,98	20,75	0,21
7,5	8,16	0,84	7,46	7,42	0,88	7,55	19,78	0,26
8,5	13,96	1,18	8,44	2,89	1,11	8,72	2,79	1,11
9,0	0,61	1,22	9,07	2,43	1,13	9,48	2,90	1,10

Fonte: Autor, 2022.

A Figura 22 representa o gráfico do coeficiente q_e versus o pH de cada uma das três granulometrias.

Figura 22: Gráfico q_e x pH das granulometrias 0,5-1,0 mm, 2,0-4,0 mm e 4,0 – 7,5 mm.



Fonte: Autor, 2022.

Nota-se que as granulometrias apresentaram comportamentos semelhantes, em que se mantiveram constantes, depois houve um crescimento e, por fim, voltaram a se estabilizar.

A granulometria de 0,5 a 1,0 mm começou a aumentar o q_e a partir do pH 6 e por volta do pH 8,5 começou a se estabilizar. Já na granulometria de 2,0 a 4,0 mm houve um salto do q_e na faixa de pH 7,0 até 7,5 e próximo ao pH 8 a curva se estabilizou. A granulometria de 4,0 a 7,5 mm teve um crescimento da capacidade de adsorção do pH 7,5 até o 8,4.

A Tabela 3 registra os maiores valores de q_e obtidos em cada ensaio e seu respectivo pH.

Tabela 3: Valores de q_e máximo e seus respectivos pH para cada ensaio de otimização de pH.

Granulometria RCCC	q_e	pH final
0,5-1,0 mm	1,219	8,20
2,0-4,0 mm	1,129	7,15
4,0-7,5 mm	1,111	7,73

Fonte: Autor, 2022.

Dessa maneira, para as próximas etapas, foi adotado o valor de pH 7,15 da Tabela 3 para a solução de metal, visto que foi um dos maiores desempenho de adsorção no ensaio de otimização de pH, além de ser um valor mais fácil de ser ajustado, visto que pH elevado pode precipitar o íon metálico na solução.

5.5. Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção de zinco

Para o ensaio de tempo de equilíbrio de remoção de zinco, foi selecionado a granulometria de 2,0-4,0 mm para uniformizar, visto que as três granulometrias apresentaram valores do coeficiente q_e semelhantes no ensaio de pH de 7,15 no primeiro ensaio e 7,5 no segundo. Esses valores foram escolhidos porque o pH de 7,15 é o valor do pH final do maior q_e da granulometria de 2,0-4,0 mm e o pH de 7,5 é o valor em que o coeficiente q_e começa a se estabilizar novamente após o elevado aumento na Figura 23.

Na Tabela 4, são apresentados os valores da capacidade máxima de adsorção nos ensaios de pH 7,15 e pH 7,5, variando o tempo.

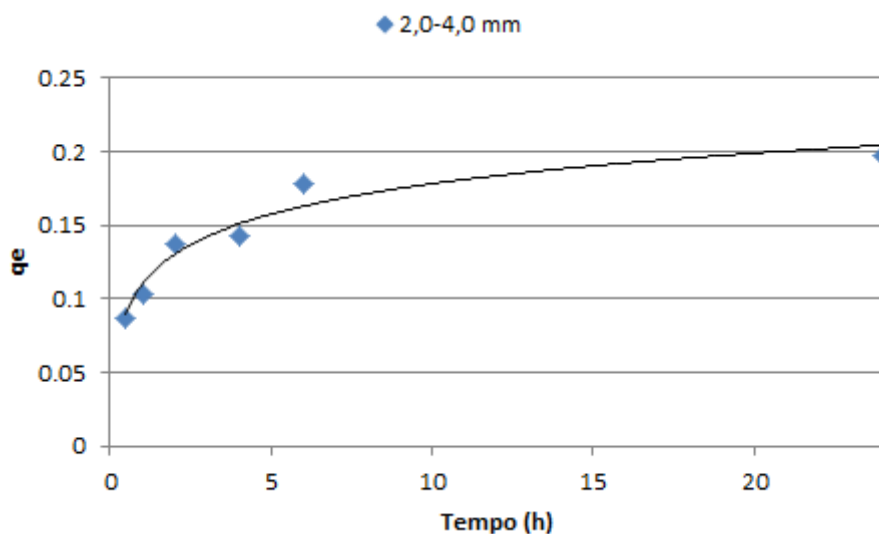
Tabela 4: Valores de concentração de Zn e da capacidade máxima adsortiva q_e dos ensaios em pH 7,15 e pH 7,5 em diferentes intervalos de tempo.

	pH 7,15		Ph 7,5	
Tempo (h)	Cfinal	q_e	Cfinal	q_e
0 min	26.696	-	23.267	-
30 min	24.948	0.087	23.051	0.011
1	24.855	0.104	22.997	0.014
2	23.95	0.137	22.714	0.028
4	23.833	0.143	22.444	0.041
6	23.126	0.179	22.109	0.058
24	22.751	0.197	22.085	0.059

Fonte: Autor, 2022.

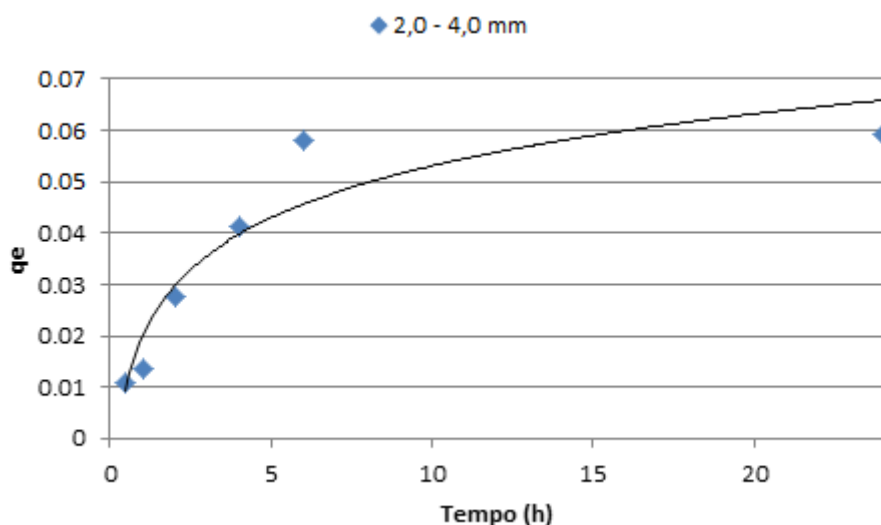
Com os resultados da capacidade de adsorção (q_e) para a granulometria de 2 a 4 mm do resíduo da construção civil, em cada intervalo de tempo, geraram-se os gráficos das Figura 23 e 24.

Figura 23: Gráfico do q_e versus tempo (h) para RCCC de granulometria 2,0-4,0 mm em solução de zinco para pH de 7,15; 100 rpm e $[Zn] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 24: Gráfico do q_e versus tempo (h) de RCCC de granulometria 2,0-4,0 mm em solução de zinco para pH de 7,5; 100 rpm e $[Zn] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$.



Fonte: Autor, 2022.

Nota-se que nos gráficos da Figura 24 e 25, a partir do intervalo de 6 horas a curva do coeficiente q_e começa a se estabilizar. Como nas faixas de tempo acima de 6 horas o q_e não varia tanto, adotou-se o intervalo de 8 horas para o ensaio de concentração. Além disso, no ensaio com pH 7,15 obteve-se maior capacidade de adsorção.

5.6. Isotermas de Adsorção

Para obter informações sobre o processo de adsorção do metal zinco pelo material RCCC, realizou-se o ensaio de adsorção variando a concentração inicial do metal (Tabela 5), a fim de plotar o gráfico da concentração de equilíbrio (C_e) *versus* a capacidade de adsorção máxima (q_e) em uma temperatura fixa, denominada Isoterma. Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

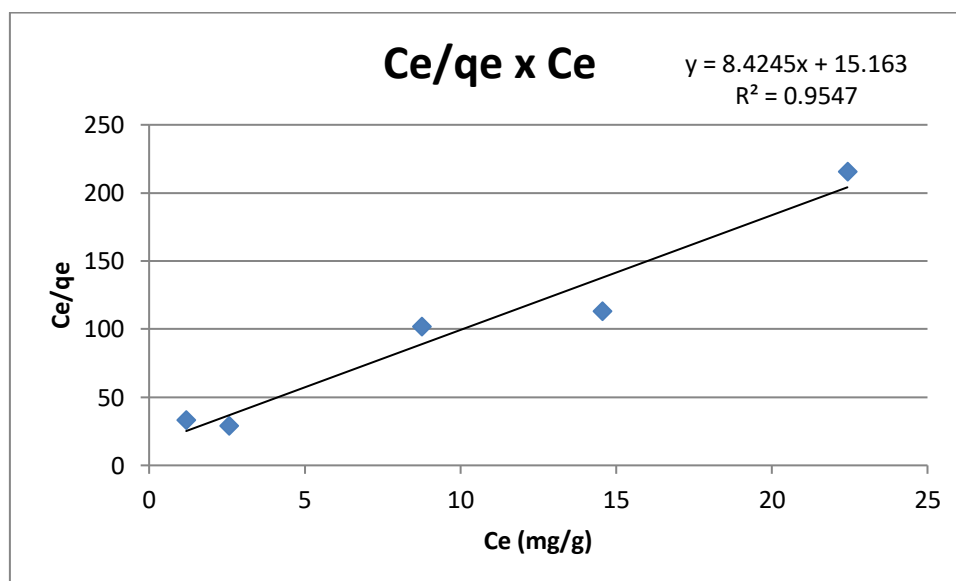
Tabela 5: Tabela dos valores de concentração de Zn mg/L e do coeficiente q_e das amostras para o ensaio de concentração.

Concentração inicial real de Zn (mg/L)	Ce Zn (mg/L)	q_e (mg/g)	Ce/ q_e
1,906	1,191	0,036	33,338
4,336	2,561	0,089	28,864
10,484	8,766	0,086	102,069
17,134	14,559	0,129	113,061
24,509	22,428	0,104	215,535

Fonte: Autor, 2023.

Para verificar o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir foi plotado o gráfico C_e/q_e versus C_e (Figura 25), conforme linearização apresentada na Eq. 2.

Figura 25: Ensaio Cinético linearizado pelo método de Langmuir.



Fonte: Autor, 2023.

A regressão linear (Figura 25) fornece a equação do gráfico e, substituindo a equação linearizada de Langmuir (equação 2) nesta equação, em que o eixo y é a razão C_e/q_e e o eixo x é a C_e para calcular $q_{\max}$ e K_L , obtêm-se os valores de $q_{\max}$ e K_L .

$$8,425 = \frac{1}{q_{\max}} \quad \text{Eq. 7}$$

$$15,163 = \frac{1}{K_L * q_{max}} \quad Eq. 8$$

Isolando q_{max} na Equação 7, obtém-se o valor de 0,116 mg/g, isto é, o resultado obtido na equação 7 é o número de sítios disponíveis no sólido. Substituindo o valor da capacidade de adsorção máxima na Equação 8, temos que a constante K_L é igual a 0,892 L/mg.

Calculando o parâmetro de equilíbrio R_L (Equação 3) utilizando o maior valor de C_e e substituindo o valor calculado de K_L , obtém-se o valor 0,048. A partir do resultado obtido, conclui-se que a adsorção da isoterma de Langmuir é favorável, visto que o fator de separação está entre 0 e 1 (ITODO *et al.*, 2010).

Como a isoterma de Langmuir adequou-se e a adsorção foi favorável, confere-se os pressupostos que o processo adsorptivo ocorre em monocamada, os sítios possuem energia equivalente para apenas uma molécula a ser adsorvida e as moléculas adsorvidas não interagem entre si (LANGMUIR, 1918).

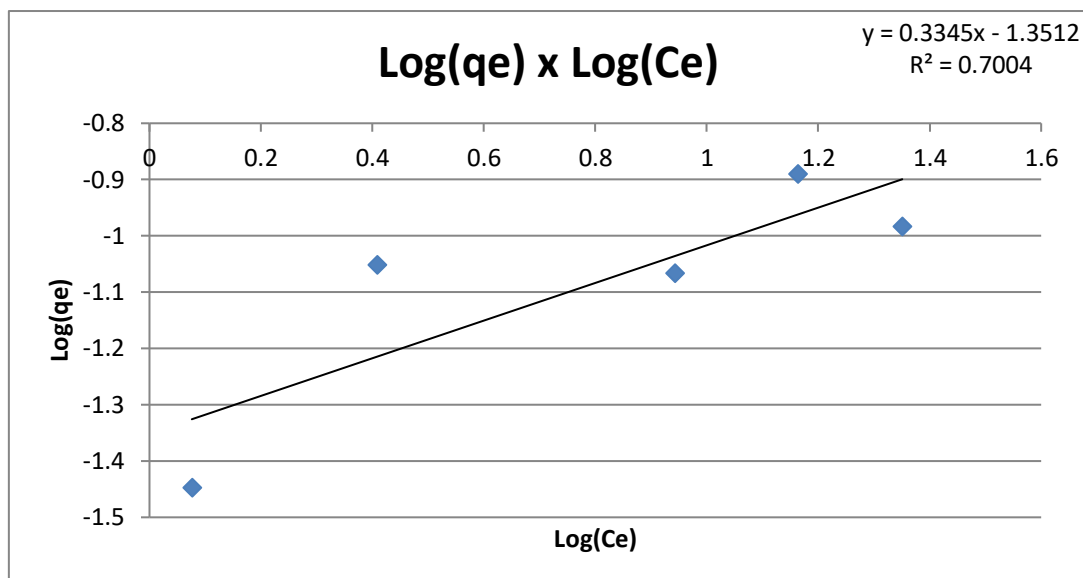
Para verificar o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich foi plotado o gráfico $\text{Log}(C_e)$ versus $\text{Log}(q)$, dados apresentados na Tabela 6. A regressão linear para o modelo Freundlich pode ser observada na Figura 26.

Tabela 6: Tabela dos valores de concentração de Zn (mgL^{-1}) e do coeficiente q_e das amostras do ensaio de concentração.

Ce Zn (mg/L)	q_e (mg/g)	Log(Ce)	Log(q_e)
1,191	0,036	0,076	-1,447
2,561	0,089	0,408	-1,052
8,766	0,859	0,943	-1,066
14,559	0,129	1,163	-0,890
22,428	0,104	1,351	-0,983

Fonte: Autor, 2023.

Figura 26: Gráfico $\text{Log}(q_e)$ versus $\text{Log}(C_e)$ linearizado pelo método de Freundlich.



Fonte: Autor, 2023.

A regressão linear do modelo Freundlich (Figura 26) e a equação do gráfico e, substituindo a equação (equação 4), em que o eixo y $\text{Log}(q_e)$ e o eixo x é o $\text{Log}(C_e)$ para calcular K_F e n.

$$\log(K_f) = -1,351 \quad \text{Eq. 9}$$

$$0,335 = \frac{1}{n} \quad \text{Eq. 10}$$

Isolando K_F e n nas Equações 8 e 9 respectivamente, calculou-se que K_f é igual a 0,045 e n é igual a 2,99. Como o valor de n está entre 1 e 10, significa que a adsorção é favorável, confirmando o que foi concluído com o método de Langmuir (DELLE-SITE, 2001).

Os parâmetros de Langmuir e Freundlich estão apresentados na Tabela 7. Quando comparado os dois modelos, observa-se que os dados experimentais ajustaram-se melhor ao longo de Langmuir (R^2 : 0,9547).

Tabela 7: Dados experimentais ajustados pelos parâmetros de Langmuir e Freundlich.

Modelos	Parâmetros	
Langmuir	q _{max} (mg.g ⁻¹)	0,116
	K _l (Lmg ⁻¹)	0,892
	R ²	0,955
Freundlich	K _F (mg ^{1-(1/n)} L ^{-1/n} g ⁻¹)	0,045
	n	2,990
	R ²	0,700

Fonte: Autor, 2023.

Utilizando os parâmetros de cada modelo testado (Tabela 7), pode-se comparar as isotermas ajustadas e experimental. A adsorção é favorável e analisando o gráfico da Figura 26, conclui-se que também ocorre a adsorção em condições heterogêneas na superfície do adsorvente e em multicamadas pelo modelo de Freundlich. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

A Tabela 8 dispõe dos valores de capacidade de adsorção experimentais e aplicados nas equações de Langmuir e Freundlich.

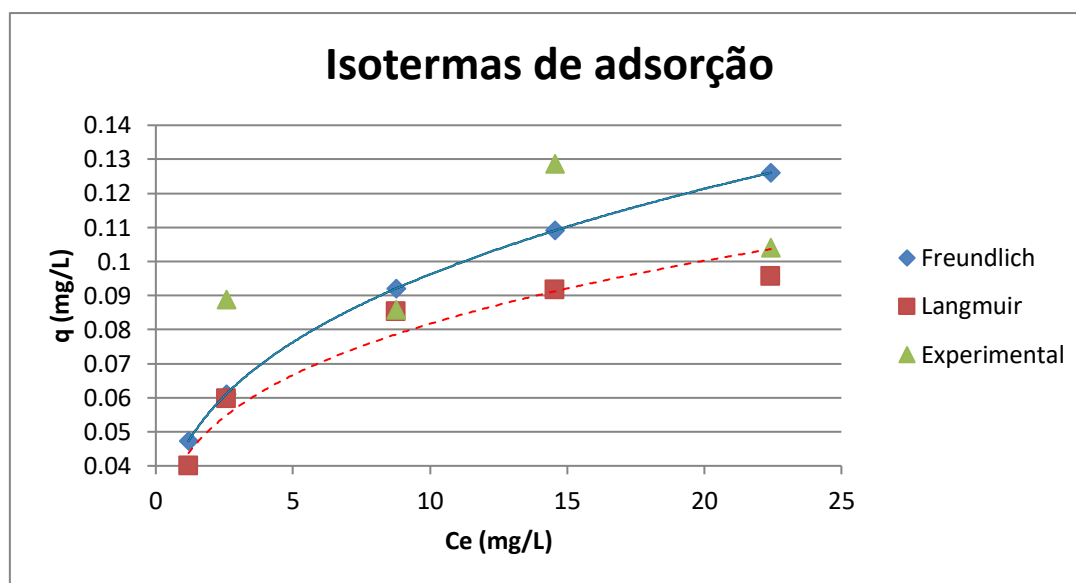
Tabela 8: Tabela dos valores de capacidade de adsorção aplicados na equação de Langmuir e Freundlich.

Ce (mg/L)	q experimental (mg/g)	q Langmuir (mg/g)	q Freundlich (mg/g)
1,191	0,036	0,040	0,047
2,561	0,089	0,060	0,061
8,766	0,0859	0,085	0,092
14,559	0,129	0,092	0,109
22,428	0,104	0,096	0,126

Fonte: Autor, 2023.

Comparando-se o gráfico das isotermas de Langmuir e Freundlich, temos:

Figura 27: Comparação das isotermas de adsorção de zinco pelos métodos de Langmuir e de Freundlich com os dados experimentais.



Fonte: Autor, 2023.

Comparando-se os gráficos na Figura 27, nota-se que o método de Freundlich obteve valores mais elevados de adsorvato retido na superfície de equilíbrio. Nota-se que as curvas com os valores experimentais e de Freundlich estão sobrepostas, ou seja, o método de Freundlich se aproximou mais dos dados obtidos no laboratório. As três curvas demonstraram um crescimento acelerado nas primeiras concentrações e posteriormente as curvas começaram a se tornar constantes, significando que a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção reduziu, pois a quantidade de zinco adsorvido na superfície do RCCC aumentou consequentemente. Como ambos os métodos são favoráveis à adsorção, o processo adsorptivo ocorre tanto em monocamada como em condições heterogêneas na superfície. Constata-se que ambas condições podem coexistir sob as condições experimentais testadas.

6. CONCLUSÃO

Pela concentração estrutural e química do RCCC, foram identificados majoritariamente os elementos químicos oxigênio, silício, alumínio e ferro, confirmando a presença de aluminossilicatos, que são minerais de superfície com alta capacidade de troca catiônica, alta área superficial e alta cristalinidade, sendo excelentes adsorventes de cátions (metais bivalentes) presentes em efluentes de pH neutro, confirmado pelo valor do Ponto de Carga Zero de RCCC de 5,7.

A melhor capacidade de adsorção do zinco pelo RCCC foi obtida nos valores de pH 7,15 e de pH 7,5, e tempo de ensaio de 8 horas, na granulometria de 2,0 a 4,0 mm.

A isoterma de adsorção que melhor se ajustou os dados experimentais foi o modelo de Langmuir, com um coeficiente de correlação de 0,9547, enquanto para o modelo de Freundlich o valor foi de 0,7004. Em ambos os modelos, a adsorção de zinco é favorável, sendo que pela isoterma de adsorção de Freundlich a capacidade de adsorção obteve valores maiores. Conclui-se que a adsorção ocorre tanto em monocamadas como em condições heterogêneas na superfície do resíduo da construção civil cerâmico nos parâmetros testados nos ensaios de batelada.

Como sugestão para futuros trabalhos, propõe-se o ensaio em coluna de leito fixo utilizando esses parâmetros para a análise da capacidade de adsorção do resíduo da construção civil em escala real.

7. REFERÊNCIAS

- ABREU, L. S. de. **Remoção de nitrogênio de efluentes industriais e novas alternativas de tratamento.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2013. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/108477/000946178.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 12 de setembro 2020.
- AGUIAR, M, R, M, P; NOVAES, A, C. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** Química Nova. Volume 25, nº6b. São Paulo. 2002. Disponível no link: <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000700015>. Acesso em 07 de janeiro de 2021.
- ALVES, A, C, M. **Avaliação do Tratamento de Efluentes Líquidos contendo Cobre e Chumbo por Adsorção em Carvão Ativado.** Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas. 2007. Disponível no link: <<http://200.17.114.109/bitstream/riufal/415/1/Avalia%20do%20tramento%20de%20efluentes%20adquidos%20contendo%20cobre%20e%20chumbo%20por%20adsor%20em%20carv%20ativado.pdf>>. Acesso em: 04 de janeiro de 2021.
- ANDRADE, M. F.; MORAES, L. R. S. **Contaminação por chumbo em Santo Amaro desafia décadas de pesquisas e a morosidade do poder público.** 2013. Ambiente & Sociedade, [S.L.], v. 16, n. 2, p. 63-80. Disponível no link: <<https://www.scielo.br/j/asoc/a/9hjFWHWNVQB8PzyrfzDnBfF/abstract/?lang=pt>>. Acesso em 18 de janeiro de 2023.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological Profile for Zinc. 2005. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.pdf>>. Acesso em 05 de janeiro de 2021.
- BARROS, M. A. D.; **Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes.** Revista Tecnológica, Ed especial, p.65-72, 2000.
- BARROSO, J, A, D; LOPES, L, R; CUNHA, R, N. Estudo de Adsorção Azul de Metileno Utilizando Cascas de Pequi. **Brazilian Journal of Development** v. 5 n. 2. pags. 29349-29356. ISSN 2525-8761. 2019. Disponível no link: <<https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/5223>>. Acesso em: 18 de setembro de 2020.
- BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G.; **Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science**, v.1, 2006.
- BORBA, C, E. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo.** Tese de Mestrado. FEQ, UNICAMP, PPGQ, USP, 2006. Disponível no link: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/267400>>. Acesso em 06 de janeiro de 2021.
- BRASIL. **Lei no 6.938, de 31 de agosto de 1981.** Diário Oficial da União. Brasília, DF, 2 set. 1981. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L6938.htm>. Acesso em: 16 de setembro de 2020.

BRASIL. **Lei nº 9433, de 8 de janeiro de 1997**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm>. Acesso em: 16 de setembro de 2020.

BRASIL. **LEI Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Política Nacional dos Resíduos Sólidos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em 16 de setembro de 2020.

BUARQUE, P, M C; SILVA, E, M, F; LUCENA, K, O, C; OLIVEIRA, M, S; DOMINGOS, G, L; ALEXANDRE, J, BB; FERREIRA, C, C, M. **Estudo da remoção de nitrato em fase aquosa utilizando argila montmorilonita e sílica gel modificada**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE). 2020. Disponível no link: <<http://conexoes.ifce.edu.br/index.php/conexoes/article/view/1818>>. Acesso em: 18 de setembro de 2020.

CANEVAROLO JR, S, V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. Artliber Editora. 2ª Edição. 2007. Acesso em: 02 de fevereiro de 2021.

CEROVIC, L. S. et al. **Ponto de carga zero de diferentes carbonetos**. Colloids and Surfaces, [s.l.], v 27, p. 1-6, 5 abr. 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775706007515>> Acesso em: 18 de setembro de 2020.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 307**, DE 05/07/2002, Disponível no link: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=307>>. Acessado em 16 de setembro de 2020.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 357**, DE 17/03/2005 – Diário Oficial da União de 18/03/2005, Disponível no link: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acessado em 15 de setembro de 2020.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 430**, DE 13/05/2011 – Diário Oficial da União de 16/05/2011, Disponível no link: <http://www.adasa.df.gov.br/images/stories/anexos/8Legislacao/Res_CONAMA/Resolucao_CONAMA_430_2011.pdf>. Acessado em 15 de setembro de 2020.

CONCEICAO, V, M; FREIRE, F, B; CARVALHO, K, Q. **Treatment of textile effluent containing indigo blue dye by a UASB reactor coupled with pottery clay adsorption**. Acta Scientiarum. Technology, Maringá, v. 35, p. 45-52, 2013. Acesso em: 16 de setembro de 2020.

COONEY, D, O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Editora CRC Press, Boca Raton. Florida, 1999.

COSTA, V, S, L. **Tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados**. Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia – DCMM. 2006. Disponível no link: <http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio_resumo2006/relatorio/CTC/DCMM/Victor%20Surerus%20Leal%20Costa.pdf> Acesso em 07 de janeiro de 2021.

CUBA, R, M, F; PAULA, B, M; VALE, G, B; BRAGA, T, C; TERÁN, F, J, C. **Biocarvão ativado produzido a partir de lodo anaeróbio de estação de tratamento de efluentes para remoção do corante tartrazina**. Matéria Rio de Janeiro 2021, Volume 26, nº4. 2021. Disponível no link: <<https://www.scielo.br/j/rmat/a/7kvkcLkSJ9TRk4N44btWwDg/?lang=pt>>. Acesso em: 02 de novembro de 2022.

DELLE-SITE, A. **Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants**. A review. Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 30, p. 187-439, 2001. Disponível em: <<http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd598.pdf>>. Acesso em 05 de janeiro de 2023.

DROGUETT, S.E., **Elementos de Catalisis Heterogenea**. Secretaria General de la Organization de los Estados Americanos, Washington, 1983.

ECKENFELDER, J, W, W. **Industrial Water Pollution Control**. McGraw-Hill Book Company. New York, 1989.

FEBRIANTO, J. et al. **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent**: A summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940800928X>>. Acesso em: 05 de janeiro de 2023.

FÉRIS, L, A. **Aproveitamento de um subproduto do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD**. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola de Engenharia, UFRGS_PPGEM. Porto Alegre. 2001. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/119134>>. Acesso em: 16 de setembro de 2020.

FERREIRA, G, D. **Sílicas porosas: método de síntese e caracterização**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2012. Disponível no link: <<http://sites.poli.usp.br/p/augusto.neiva/TCC/arquivos/1349295477.pdf>>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2021.

FIGUEIREDO, N, M. **Tratamento de efluente sintético contendo níquel e zinco por bioadsorção utilizando Sargassum filipendula**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2013. Disponível no link: <<http://epqb.eq.ufirj.br/download/tratamento-de-efluente-sintetico-contendo-niquel-e-zinco-por-bioadsorcao.pdf>>. Acesso em: 05 de janeiro de 2021.

FREUNDLICH, H. **About the adsorption in solutions**. Journal of Physical Chemistry, v. 57, p. 385-470, 1907. Acesso em 04 de janeiro de 2023.

GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003. 125 f. Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/266468/1/Gaspar_AnaTeresaFerreiradaSilva_M.pdf>. Acesso em: 01 de novembro de 2022.

GREGNANIN, B. P. **Estudo da utilização da folha de amora (Morus nigra L.) em amostras aquosas para adsorção de zinco e cobalto**. Universidade Estadual Paulista

(UNESP), 2022. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/236745>>. Acesso em: 18 de dezembro de 2022.

GUIMARAES, T. **Avaliação da adsorção de Cobre(II) e Cromo(III) utilizando resíduos de mármore branco como material adsorvente não convencional e de baixo custo**. Tese de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal do Espírito Santo. Espírito Santo. 2018. Disponível no link: <http://repositorio.ufes.br/bitstream/10/10201/1/tese_11834_Disserta%c3%a7%c3%a3o%20-%20Tiago%20Guimar%c3%a3es.pdf>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2021.

GUTIERREZ, K. G.; MATOS, A. T.; REIS, E. L.; ROSSMANM, M.; COSTA, L. M. **Adsorção de cobre, chumbo, cádmio e zinco em resíduos sólidos urbanos estabilizados**. Revista de Ciências Ambientais, Canoas, v. 16, n. 2, 2022. Disponível no link: <<https://revistas.unilasalle.edu.br/index.php/Rbca/article/view/7321/pdf>>. Acesso em 18 de janeiro de 2023.

HUANG, H. et al. **Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent**. Journal of Hazardous materials, [s.l.], v. 175, n. 1-3, p. 247- 252, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030438940901632X>>. Acesso em: 14 de setembro de 2020.

ITODO, A. U.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K. Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method. Journal of Applied Sciences and Environmental Management, v. 14, n. 4, p. 141-145, 2010. Disponível em: <<http://www.ajol.info/index.php/jasem/article/view/63287/51169>>. Acesso em: 04 de janeiro de 2023.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**. Journal of American Chemical Society, v. 40, n. 9, pp. 1361-1403, 1918. Disponível no link: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja02242a004>>. Acesso em: 04 de janeiro de 2023.

LANGMUIR, I. **The dissociation of hydrogen into atoms**. III. The mechanism of the reaction. Journal of the American Chemical Society, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, jun. 1916. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02263a001>>. Acesso em: 04 de janeiro de 2023 .

LAVARDA, F. L. **Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn(II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010. Disponível no link: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp136602.pdf>>. Acesso em 05 de janeiro de 2021.

LEITE, M, B. **Avaliação de propriedades mecânicas de concretos produzidos com agregados reciclados de resíduos de construção e demolição**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2001. Disponível no link: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/21839>>. Acesso em: 16 de setembro de 2020.

LENNTECH. **Água residual e purificação do ar**. Holding B.V. Site institucional. 2016. disponível em: <<http://www.lenntech.com/espanol/tablapeiodica.html>>. Acesso em: 04 de janeiro de 2021.

LESSA, R. S. F. **Remoção de corantes azos aniônicos por adsorção em sílica gel funcionalizada com 3- aminopropiltrietoxisilano**. Fortaleza, 2018. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Ceará. Disponível no link: <http://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/34464/5/2018_tese_rsfllessa.pdf>. Acesso em: 18 de setembro de 2020.

LINS, F. A. **Remoção de níquel e zinco utilizando zeólita natural Estilbita através do processo de troca iônica**. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química na Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2003. Disponível no link: <<https://attena.ufpe.br/handle/123456789/6834>>. Acesso em 18 de dezembro de 2022.

LIU, H; PROBST, A; LIAO, B. **Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill**. Hunan, China. 2005. Science of The Total Environment, vol. 339, n° 1-3, Pag: 153-166. Disponível no link: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.07.030>>. Acesso em: 04 de janeiro de 2021.

LOPES, R, P, F. **Remoção de Cobre em Efluente Sintético por Adsorção**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Departamento de Engenharia Química. 2016. Disponível no link: <https://monografias.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/2277/1/Remocaodecobre_Monografia%20>. Acesso em: 04 de janeiro de 2021.

MALVESTIO, A. C. **Estudo da adsorção de ácidos graxos voláteis através de troca iônica em ensaios em batelada e coluna de leito fixo**. Escola de Engenharia de São Carlos - Engenharia Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível no link: <<http://www.tcc.sc.usp.br/tce/disponiveis/18/180300/tce-10022011-171841/?&lang=br>>. Acesso em: 02 de novembro de 2022.

MÓDENES, A. N.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; QUIÑONES, F. R. E.; SUZAKI, P. Y. R.; ALFLEN, V. L. **Potencial de biossorção do zinco pela macrófita Egeria densa**. Eng. Sanit. Ambient. Vol. 14. n° 4. p.465-470. 2009. Disponível no link: <<https://www.scielo.br/pdf/esa/v14n4/06.pdf>>. Acesso em 05 de janeiro de 2021.

MOURA, M, C, P, A. **Utilização de Microemulsões como agentes modificadores de superfícies de remoção de íons metálicos**. Tese de Doutorado. PPGEQ, UFRN, Natal/RN, 2001. Disponível no link: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/15922>>. Acesso em: 04 de janeiro de 2021.

MOREIRA, D. A.; MARTINEZ, M. A.; SOUZA, J. A. R.; REIS, C.; REIS, E. L.; BARROS, F. M. **Capacidade máxima de adsorção de Cd, Cu, Pb e Zn em resíduos da construção civil**. Ambi-Agua, Taubaté, v. 5, n. 2, p. 112-118, 2010. Disponível no link: <<https://www.redalyc.org/pdf/928/92815026012.pdf>>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2021.

MOREIRA, S, A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: Estudo de batelada e coluna de leito fixo**. Universidade Federal do Ceará. Dissertação de mestrado. Fortaleza, 2008. Disponível no link: <https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/17229/1/2008_dis_samara%c3%bajo.pdf>. Acesso em: 01 de novembro de 2022.

MOUSSAVI, G. et al. **A investigação do mecanismo cinético e isotérmico da co-adsorção de amônia e ácido húmico em zeólita natural**. Chemical Engineering Journal, [s.l.], v. 171, n. 3, p. 1159-1169, 2011. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894711005638>> Acesso em: 16 de setembro de 2020.

NASCIMENTO, R. F; LIMA, A, C, A; VIDAL, C, B; MELO, D, Q; RAULINO, G, S, C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Universidade Federal do Ceará. Edições UFC, p 116. Fortaleza: Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.

NASCIMENTO, V, A; SANTANA, M, V; FREITAS, W, A; SILVA, H, J, B; SILVA, H, D, A; DOURADO, J, B, O, L; OLIVEIRA, B, L, M. **Estudo sobre a remoção de metais pesados em efluentes**. Universidade Federal do Piauí. Centro de Tecnologia Teresina. Semana Acadêmica. 2020. Disponível em: <https://semanaacademica.org.br/system/files/artigos/estudo_sobre_a_remocao_de_metal_pesados_em_efluentes_0.pdf>. Acesso em: 04 de janeiro de 2021.

NETO, A. P; BRETZ, J. S; MAGALHAES, F. S; MANSUR, M. B; ROCHA, S. D. F. **Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica**. Engenharia Ambiental e Sanitária, vol. 13, n. 3. Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. Disponível no link: <<https://doi.org/10.1590/S1413-41522008000300004>>. Acesso em 12 de dezembro de 2022.

OLIVEIRA, V, L, F. **Análise e influência da presença de metais pesados no desenvolvimento do esmalte dentário em crianças na região do Estuário de Santos e São Vicente**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Paulo. 2017. Disponível no link: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/5/5144/tde-14032018-104105/publico/VeraLuciaFerreiradeOliveiraVersaoCorrigida.pdf>>. Acesso em: 07 de janeiro de 2021.

OLIVEIRA, F, S, D; AZEVEDO, I, C, A, D; NASCENTES, R; CABRAL, L, M. **Avaliação da viabilidade de utilização de resíduos da construção civil na sorção de Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺ e As⁵⁺**. Revista Engenharia Sanitária Ambiental vol 23. n°2. Rio de Janeiro. 2018. Disponível no link: <https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-41522018000200363&script=sci_arttext>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2021.

OLIVEIRA, Y, R. **Estudo de adsorção de Cu(II) utilizando Biocarvões de Palha de Café Conilon**. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas, Naturais e de Saúde. Espírito Santo. 2018. Disponível no link: <http://www.sbicafe.ufv.br/bitstream/handle/123456789/11309/Dissertacao_Yago%20Ricardo%20de%20Oliveira.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 07 de janeiro de 2021.

ORTIZ, N. **Estudo de utilização de Magnetita como adsorvedor dos metais Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺ em Solução**. Tese Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nuclear, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 176p., 2000. Disponível no link: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-15022002-115714/pt-br.php>>. Acesso em: 04 de janeiro de 2021.

PEREZ, G. P. **Avaliação da capacidade de remoção da ureia em água por oxidação com hipobromito**. 2016. 68 f. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/6675/2/DIS_GIULIA_PIETA_PEREZ_COMPLET_O.pdf>. Acesso em: 16 de setembro de 2020.

PETRONI, S. L. G; PIRES, M. A. F; MUNITA, C. S. **Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Química Nova, vol. 23 n. 4. Pags 477-481. São Paulo, 1999. Disponível no link: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/3kxXFGL7mmhzWLBjhXCCnQH/?lang=pt>>. Acesso em: 07 de dezembro de 2022.

PETRUS, J. C. C.; TESSARO, I. C. **Petrus & Tessaro - Operações Unitárias da Indústria de Alimentos - Processos de Separação com Membranas.pdf**. In: Operações Unitárias na Indústria de Alimentos. [s.l: s.n.]. p. 251-299. Acesso em 18 de janeiro de 2023.

PERGHER, S. B. C. et al. **Remoção de Cu de soluções aquosas em zeólita Nax. efeito da granulometria**. Química Nova, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 397-401, 2005. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/N_FernandesMachado/publication/262741396_Removal_of_copper_II_from_aqueous_solution_on_NaX_zeolite_effect_of_particle_size/links/546e09e70cf29806ec2e6fda/Removal-of-copper-IIfrom-aqueous-solution-on-NaX-zeolite-effect-of-particle-size.pdf>. Acesso em: 14 setembro. 2020.

PINO, G.A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera)**. Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2005. Disponível no link: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=7596@1>>. Acesso em 07 de janeiro de 2021.

PORTES, A, C. **Pré-Tratamento De Efluente De Microcervejaria Por Adsorção Empregando Adsorventes Alternativos**. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná. 2016. Disponível no link: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/2735/1/CT_PPGEC_M_Portes%2c%20Amanda%20Costa_2016.pdf>. Acesso em: 16 de setembro de 2020.

QIN, L; LI, S; ZHAI, C; LIN, H; ZHAO, P; SHI, Y; BAI, Y;. **Mudanças na estrutura dos poros da lignita após ciclos repetidos de congelamento de nitrogênio líquido, conforme determinado pela adsorção de nitrogênio e intrusão de mercúrio**. College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology. Key Laboratory of Western Mine Exploitation and Hazard Prevention. 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001623612030209X>>. Acesso em: 16 de setembro de 2020.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois: Chicago, 2004. Disponível no link: <https://amrel.bioe.uic.edu/NSFREU2004/Reports2004/Jaime%20Robles_Final%20Report.pdf>. Acesso em: 17 de novembro de 2020.

RHEINHEIMER, M. O. W. **Remoção de Paracetamol por Adsorção em Carvão Ativado: Processo em Batelada e Coluna de Leito Fixo**. TCC, Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível no link: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/143902>>. Acesso em: 02 de novembro de 2022.

SALES, A ,T, C; FILHO, R, S, A. **Efeito do pó de resíduo cerâmico como adição ativa para o concreto**. Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 14, n. 1, p. 113-125,

jan./mar. 2014. Disponível no link:

<<https://www.scielo.br/j/ac/a/QgB6PjrvjtrY9D9WYv9FZdq/?lang=pt>>. Acesso em: 03 de novembro de 2022.

SALES, F, R, P; SERRA, R, B, G; FIGUEIREDO, G, J, A; HORA, P, H, A; SOUSA, C, A. **Tratamento de águas residuárias utilizando processo de adsorção em coluna para fins agrícolas**. Departamento de Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba (IFPB). 2018. Disponível em:

<<https://www.scielo.br/pdf/ambiagua/v14n1/1980-993X-ambiagua-14-01-e2178.pdf>>. Acesso em: 16 de setembro de 2020.

SILVA, A, J, F. **Adsorção de íons de cobre usando o pó de palha de carnaúba e bentonita: estudo cinético, termodinâmico e de equilíbrio**. Tese Doutorado.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química. 2019. Disponível no link:

<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/28093/1/Adsor%C3%A7%C3%A3o%C3%ADonscobre_Silva_2019.pdf>. Acesso em: 04 de janeiro de 2021.

SILVA, F, R, A.; AMARAL, S, P. **Avaliação de Processos de Adsorção de Metais Pesados: Um Estudo Experimental com Proposta de Utilização de Subprodutos**. III CNEG, Niterói, RJ. 2006. Disponível no link:

https://simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/293.pdf. Acesso em: 07 de fevereiro de 2022.

SILVA, R, P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2010. Disponível no link:

<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12767/1/RemocaoMetaisPesados_Silva_2010.pdf>. Acesso em 06 de janeiro de 2021.

SILVA, V, Q. **Avaliação crítica de modelos matemáticos de adsorção em batelada de corantes em solução aquosa**. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2020. Disponível no link:

<<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/212516>>. Acesso em: 17 de setembro de 2020.

SOPER, A. K.; CASTNER, E. W.; LUZAR, A., **Impacto da uréia na estrutura da água: uma pista para suas propriedades como desnaturante?** Biophysical Chemistry, [s.l.], v. 105, n. 2-3, p. 649-666, Sept. 2003. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301462203000954>>. Acesso em: 15 de setembro de 2020.

TEODORO, F, S. **Adsorção de metais e corantes em celulose modificada com anidrido trimelítico**. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2015. Disponível no link:

<<https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/6687>>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2021.

TOLEDO, B. I. et al. **Remoção de bisfenol da água por carvão ativado, efeitos das características do carbono e química da solução**. Environmental Science Technology, Washington, v. 39, p. 6246–6250, 9 jul. 2005. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0481169>>. Acesso em: 15 de setembro de 2020.

ULSEN, C. **Caracterização Tecnológica de Resíduos da Construção e Demolição**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006. Disponível no link: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-08122006-164321/publico/Carina_Ulsen_mestrado_ago06_rev.pdf. Acesso em: 16 de setembro de 2020.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**. BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 326 p, 2004.

WASEM, A; BÔER, S, C; SABEDOT, S; CUNHA, A, C, B. **Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais pela zeólita Na-P1 sintetizada a partir da cinza pesada de carvão mineral**. Centro Universitário La Salle. 2015. Disponível no link: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-0762015000100018. Acesso em: 16 de setembro de 2020.

ZANELLA, O. **Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl₂: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração**. Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2012. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/56640#:~:text=e%20dist%C3%BArbios%20ecol%C3%B3gicos,-,Neste%20contexto%2C%20o%20objetivo%20deste%20estudo%20consiste%20em%20investigar%20a,do%20sorvente%20em%20diferentes%20condi%C3%A7%C3%B5es>. Acesso em: 16 de setembro de 2020.

ZHENG, Y; ZHANG, J; WANG, A. **Remoção rápida de nitrogênio de amônio da solução aquosa usando quitosana-g-poli (ácido acrílico) / composto atapulgita**. Chemical Engineering Journal, 155 (1-2), 215-222, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138589470900535X> >. Acesso em: 16 de setembro de 2020.

ZOBOULIS, A, I.; LOUKIDOU, M, X.; MATIS, K, A. **Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils**. Process Biochemistry, v. 39, p. 909-916, 2004. Disponível no link: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032959203002000>. Acesso em: 01 de novembro de 2022.