



Programa de Pós-Graduação em Agroquímica
Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

Alto Universitário s/n – Caixa Postal 16 – CEP 29500-000 – Alegre – ES
Telefone: (28) 3552-8731 – E-mail: ppgaqm.ufes@gmail.com
<http://www.agroquimica.alegre.ufes.br/>



TIAGO GUIMARÃES

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE COBRE(II) E CROMO(III) UTILIZANDO
RESÍDUOS DE MÁRMORE BRANCO COMO MATERIAL ADSORVENTE
NÃO CONVENCIONAL E DE BAIXO CUSTO.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título "Magister Scientiae".

Orientador: Prof. Dr. Demetrius Profeti.

**ALEGRE
ESPÍRITO SANTO-BRASIL
2018**

TIAGO GUIMARÃES

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE COBRE(II) E CROMO(III) UTILIZANDO
RESÍDUOS DE MÁRMORE BRANCO COMO MATERIAL ADSORVENTE
NÃO CONVENCIONAL E DE BAIXO CUSTO.**

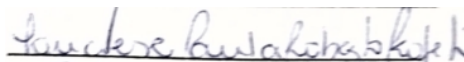
Dissertação apresentada à Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título "Magister Scientiae".

Orientador: Prof. Dr. Demetrius Profeti.

APROVADO: 27/02/2018



Prof. Dr. Gilberto Augusto de O. Brito



Prof. Dra. Luciene P. R. Profeti.



Prof. Dr. Demetrius Profeti.

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial Sul, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)
Bibliotecária: Lizzie de Almeida Chaves – CRB-6 ES-000871/O

G963a Guimarães, Tiago, 1992-
Avaliação da adsorção de Cobre(II) e Cromo(III) utilizando resíduos de mármore branco como material adsorvente não convencional e de baixo custo / Tiago Guimarães. – 2018.
60 f. : il.

Orientador: Demetrius Profeti.

Coorientador: Luciene Paula Roberto Profeti.

Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde.

1. Metais pesados. 2. Mármore. 3. Troca iônica. I. Profeti, Demetrius. II. Profeti, Luciene Paula Roberto. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde. IV. Título.

CDU: 631.41

A Deus.

Aos meus pais, Alair Guimarães e Célia Maria de Lima Guimarães, e a toda a
minha família, que sempre acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Escrever uma Dissertação não é, certamente, uma coisa fácil, gostaria de agradecer a todas as pessoas que, de uma forma ou de outra, colaboraram e me estimularam a seguir adiante. De uma forma especial:

A Deus, fonte de luz, inspiração e sabedoria. Presente sempre, principalmente quando o cansaço era grande e a força tornava-se cada vez menor.

À Dominique Alves de Oliveira, companheira de jornada de vida! Pelo seu incentivo constante, sua paciência e ombro amigo.

À minha família, que sempre esteve ao meu lado não me deixando desanimar nesta caminhada. Em especial aos meus pais, Alair Guimarães e Célia Maria de Lima Guimarães, que não mediram esforços e orações para que eu pudesse chegar aonde cheguei.

Ao meu Irmão, Sadrack Guimarães, por todo auxílio durante essa caminhada.

Aos meus amigos da vida, Taywan Alves, Yan Garcia, Yuri Garcia, Maria Alice Garcia, Francislei Guimarães, Pamela Lomar de Souza, Saulo Costa, Laís Sessa, por todas as horas de descontração.

Aos meus fieis amigos de faculdade, Aldino Neto Venâncio e Laís Rodrigues, sempre comigo, tornando mais suportáveis os dias ruins e estando presente sempre nos momentos em que precisei de ajuda.

À Mariane Santos Anholeti, por todos os conselhos e conversas, que me fizeram acreditar sempre ser possível ir além.

Aos meus queridos amigos de faculdade, Julia Alves Bodart, Milena Fazolo, Nayara Maria Praça, Nágila Scarpi Nespoli, Thais Nunes, Gustavo Garcia Junco, por todas as conversas e palavras de incentivo.

Aos meus grandes amigos, Bruno Régis Lyrio Ferraz e Andréia Bazzarella, sem vocês, nada em inglês poderia ser feito.

Aos meus parceiros do Grupo de Pesquisa, Yago Ricardo, Lucas Destefani Paquini, Ruan Alves, Ueslei Fávero, Polyana Massariol, por me ajudarem sempre, não me atrapalhando muito.

Em especial, aos meus Orientadores Demetrius Profeti e Luciene P. R. Profeti. Mestres, companheiros, orientadores, exemplos a serem seguidos. Obrigado pela torcida e por acreditarem em mim desde os primeiros momentos. Suas experiências, segurança, clareza, simplicidade, paciência e principalmente bom humor, tornou a caminhada mais tranquila. O que aprendi com vocês levarei comigo por toda a vida. Muito obrigado pela generosidade e gentileza com os prazos, e presteza no auxílio nas atividades com relação ao meu Mestrado.

Ao professor Gilberto Augusto de Oliveira Brito, que carinhosamente aceitou o convite para minha banca, muito obrigado por ter participado deste processo.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pelo auxílio financeiro.

À G.L.E. Granitos Ltda, pelo fornecimento do Resíduo de Mármore.

A todos que de uma forma ou outra que se fizeram importante e presente nesta minha caminhada.

A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê. (Arthur Schopenhauer)

RESUMO

O processo de adsorção de íons Cu(II) e Cr(III), em resíduo de mármore branco, foi investigado por meio de experimentos em batelada. Os estudos foram conduzidos para identificar o ponto de carga zero (PCZ) do material adsorvente, o tempo e as concentrações de equilíbrio de Cu(II) e Cr(III). Além disso, foram investigados os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, isotermas de Langmuir e Freundlich e os parâmetros termodinâmicos envolvidos nesse processo. O tempo de contato, assim como o pH inicial e a concentração inicial de Cu(II) e de Cr(III) apresentaram um papel importante, influenciando a velocidade de adsorção. A adsorção de Cu(II) e Cr(III) atingiu o equilíbrio após 480 minutos e o máximo de remoção de para esses íons metálicos foi de 85%. Os resultados obtidos revelaram que os processos de adsorção para ambos os íons seguem a cinética de pseudo-segunda ordem, apresentando coeficiente de correlação (R^2) de 0,9766 para o Cu(II) e de 0,9768 para o Cr(III). Adicionalmente, os íons Cu(II) e Cr(III) adsorvem sobre o resíduo de mármore, de acordo com o modelo isotérmico proposto por Langmuir, uma vez que foram encontrados os coeficientes de correlação (R^2) para Cu(II) e Cr(III) de 0,9938 e 0,9985, respectivamente. A capacidade máxima adsorvida de íons metálicos (mg) por grama de resíduo de mármore branco, $Q_{máx}$, foi de 168,91 para o Cu(II) e 136,79 para o Cr(III) e os valores obtidos por meio da termodinâmica indicam um processo de adsorção espontâneo. Sendo assim, o resíduo de mármore branco possui potencial para ser utilizado como material adsorvente de baixo custo para a remoção de Cu(II) e Cr(III) de solução aquosa.

Palavras Chaves: Íons Poluentes, Adsorção, Resíduo de Mármore Branco.

ABSTRACT

The adsorption process of Cu (II) and Cr (III) ions on white marble residue was investigated by batch experiments. The studies were carried out to identify the zero charge point (PCZ) of adsorbent material, time and equilibrium concentrations of Cu (II) and Cr (III) ions. In addition, the kinetic of pseudo-first order and pseudo-second order, Langmuir and Freundlich isotherms, and the thermodynamic parameters from this process were investigated. The contact time, as well as the initial pH and initial concentration of Cu (II) and Cr (III) have shown an important role, and influences significantly the adsorption rate. The adsorption of Cu (II) and Cr (III) achieved the equilibrium after 480 minutes and the maximum removal of these metal ions was 85%. The results obtained showed that the adsorption processes for both ions follow the pseudo-second order kinetics model, with a correlation coefficient (R^2) of 0.9766 for Cu (II) and 0.9768 for Cr (III). In addition, the Cu (II) and Cr (III) ions adsorb on the marble residue according to the isothermal model proposed by Langmuir, since the correlation coefficients (R^2) for Cu (II) and Cr of 0.9938 and 0.9985, respectively. The maximum of adsorption capacity of metallic ions (mg) per gram of white marble residue, $Q_{m\acute{a}x}$, was 168.91 for Cu (II) and 136.79 for Cr (III), and the values obtained by thermodynamics studies indicated a spontaneous adsorption process. Thus, the white marble residue has the potential to be used as a low cost adsorbent material for the removal of Cu (II) and Cr (III) from aqueous solution.

Key words: Pollutant Ions, Adsorption, White Marble Residue

LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Variação do pH final em função do pH inicial. (50 mL de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; 0,5 g de resíduo de mármore branco (RMB), 24 horas de repouso). Inserção: gráfico de ΔpH versus pH final.

Figura 02. Variação de Q_{eq} (mg g^{-1}) versus pH da solução. (50 mL de Cu(II) ou Cr(III) 2000 mg L^{-1} , 0,5 g de resíduo de mármore branco(RMB), 8h (480 min) de agitação).

Figura 03. Quantidade de Cu(II) (A) e Cr(III) (B) adsorvida, Q_{eq} (mg L^{-1}), em função da concentração inicial. (50 mL solução 2000 mg L^{-1} ; 0,5 g de resíduo de mármore branco (RMB); pH 5,0; 298 K). Inserção: Soluções de Cu(II) e Cr(III) (40, 80, 100 e 300 mg L^{-1}).

Figura 04. Comparação da quantidade de Cu(II) (A) e Cr(III) (B) adsorvida, Q_{eq} (mg L^{-1}), utilizando resíduo de mármore branco (RMB) e carvão ativado (CA) como material adsorvente. (50 mL de Cu(II) e Cr(III); 0,5 g do material adsorvente; pH 5,0; 298 K).

Figura 05. Quantidade de Cu(II) (A) e Cr(III) (B) adsorvida, Q_{eq} (mg L^{-1}), em função do tempo de contato, nas temperaturas de 298 K; 308 K; 318 K e 328 K. (50 mL solução de 2000 mg L^{-1} de Cu(II) e Cr(III); 0,5 g de resíduo de mármore branco (RMB); pH 5,0).

Figura 06. Cinética de adsorção, ajuste pelo modelo linear de Pseudo-primeira Ordem para Cu(II) (A) e Cr(III) (B).

Figura 07. Cinética de adsorção, ajuste pelo modelo linear de Pseudo-segunda Ordem para Cu(II) (A) e Cr(III) (B).

Figura 08. Quantidade de Cu(II) e Cr(III) adsorvida (Q_{eq}) em função da concentração inicial da solução. (50 mL de Cu(II) ou Cr(III); 0,5 g de resíduo de mármore branco (RMB); pH 5,0; 8h (480 min) de agitação).

Figura 09. Isoterma de adsorção, ajuste pelo modelo linear de Langmuir para (A) Cu(II) e (B) Cr(III).

Figura 10. Isotherma de adsorção, ajuste pelo modelo linear de Freundlich para (A) Cu(II) e (B) Cr(III).

Figura 11. Termodinâmica de adsorção, ajuste pela equação de Van't Hoff.

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cu(II) pelo resíduo de mármore branco (RMB).

Tabela 02. Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cr(III) pelo resíduo de mármore branco (RMB).

Tabela 03. Parâmetros dos modelos de isotermas para a adsorção de Cu(II) e Cr(III) em resíduo de mármore branco (RMB).

Tabela 04. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Cu(II) e Cr(III) em resíduo de mármore branco (RMB).

Tabela 05. Capacidade máxima de adsorção de Cu(II) em diferentes materiais adsorventes, registrados na literatura.

Tabela 06. Capacidade máxima de adsorção de Cr(III) em diferentes materiais adsorventes, registrados na literatura.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

PCZ- Ponto de Carga Zero.

VMP- Valores Máximos Permitidos.

RMB- Resíduo de Mármore Branco.

PPO- Pseudo-primeira Ordem.

PSO- Pseudo-segunda Ordem.

CA- Carvão Ativado.

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente.

h- Horas

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	5
RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	13
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivo geral.....	20
2.2. Objetivos específicos.....	20
3. ESTADO DA ARTE.....	21
4. PARTE EXPERIMENTAL	26
4.1. Coleta do Material Adsorvente	26
4.2. Preparação de solução de Cu(II) e Cr(III).....	26
4.3. Ponto de Carga Zero (PCZ)	26
4.4. Efeito do pH Inicial	27
4.5. Avaliação do tempo de contato	27
4.6. Determinação do modelo cinético de adsorção	28
4.6.1. Modelo cinético de Lagergren (1898)	28
4.6.2. Modelo cinético de Ho e McKay (2004)	29
4.7. Determinação das isothermas de adsorção.....	29
4.8. Estudo termodinâmico da adsorção	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. Ponto de Carga Zero (PCZ)	31
5.2. Efeito do pH inicial	32
5.3. Efeito da concentração inicial	33
5.4. Efeito do tempo de contato	35
5.5. Efeito da Temperatura	37
5.6. Isothermas de adsorção	42
5.6.1. Isotherma de Langmuir	43
5.6.2. Isotherma de Freundlich	44
5.7. Termodinâmica	46
5.8. Comparação	48
6. CONCLUSÃO	50

7. REFERÊNCIAS.....	51
8. ANEXOS	58

1. INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos brasileiros vêm sofrendo grande impacto devido à contaminação por íons metálicos, e o grande desafio tem sido garantir proteção e segurança a todos esses recursos. Por esse fato, desde a década de 1930, tem-se instituído Leis e Decretos relativos à conservação desses recursos, como o “Código de Águas” de 1930, que foi o primeiro decreto e abordar o assunto de tratamento de efluentes. A Lei 6.938/1981 criou o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a quem cabe, entre outras atribuições, “estabelecer normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente” (art. 8º, VII) (Brasil, 1990).

Dentre os íons metálicos, o Cu(II) pode ser encontrado com mais facilidade, uma vez que este tem larga utilização nas indústrias, agroindústrias e na agropecuária (Lajayer et. al., 2017). A intoxicação com esses íons de Cu(II) pode gerar danos ao fígado, perturbação gastrointestinal e problemas no sistema respiratório, como um eventual efeito cancerígeno e mutagênico (Nassef et al., 2015).

O Cr(III) é usado em larga escala nos laboratórios químicos, nas indústrias de tratamento de couro e de acabamento de metais. O uso de sais de cromo na eletrodeposição tem sido muito usado e pode ser feita com sais de Cr(III) ou Cr(VI). As peças geralmente são de aço, ou então ferro recoberto por zinco ou cobre, sobre as quais se deposita então uma camada de cromo metálico (Bhatt et. al., 2015).

Recentemente, o uso de Cromo pode ser observado em bafômetros portáteis, que consistem em pequenos tubos contendo uma mistura de solução aquosa de dicromato de potássio e sílica, umedecida com ácido sulfúrico. A detecção de etanol é visual, pois a reação que ocorre é a oxidação de álcool a aldeído e a redução do dicromato a Cr(III), ou mesmo a Cr(II). A coloração inicial é amarelo alaranjada, devido ao dicromato, e a final é verde azulada, visto o Cr(III) possuir coloração verde, e o Cr(II) azul (Bhatt et. al., 2015).

O Cr(III) pode produzir efeitos cutâneos, nasais, renais, gastrointestinais e carcinogênicos. A absorção de Cr(III) também pode acontecer por meio da pele humana. Uma vez absorvido, o cromo é levado pelo sangue aos vários órgãos e tecidos do corpo humano, concentrando-se especialmente no fígado, rins, baço e pulmão (Sharma, et al., 2012).

Sendo assim, a partir da resolução nº 430/2011 do CONAMA ficaram determinados que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no meio ambiente, desde que obedçam às condições e padrões previstos, não ultrapassando os valores máximos permitidos (VMP), e resguardados outras exigências cabíveis. Os valores máximos permitidos (VMP) para Cu(II) e Cr(III) são, em ambos os casos, de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (Brasil, 2011).

A partir da aplicação das regulamentações ambientais sobre os limites de efluentes industriais descartados, são necessários métodos eficazes de descontaminação desses efluentes. Os métodos convencionais para a remoção de metais pesados a partir de águas contaminadas incluem a precipitação química, troca iônica, separação por membrana, oxidação e redução (Elabbas et al., 2016), no entanto, esses processos têm significativas desvantagens, tais como remoção incompleta dos metais, equipamentos caros e geração de lamas tóxicas ou outros produtos que requerem processos de eliminação adequados.

Dentre as diferentes alternativas para o tratamento de águas residuais, o processo de adsorção torna-se um dos métodos mais eficazes e viáveis economicamente para remoção de metais pesados a partir de solução aquosa e por essas razões, vários estudos têm sido direcionados na busca de materiais de baixo custo que atuem como adsorventes para remover metais em águas residuais (Suksabye et al., 2008).

Os Carvões ativados são uns dos adsorventes mais antigos usados na indústria. Eles são largamente usados nos tratamentos de água residencial e de efluentes industriais (Rodrigues, 1995). Industrialmente, possuem um significativo interesse e são aplicados em diversos casos, como no tratamento de poluentes atmosféricos e adsorção de compostos orgânicos. Além disso, podem ser utilizados na remoção de pesticidas e compostos orgânicos dissolvidos e metais pesados (Legrouri, 2005).

O carvão é um material com uma elevada área superficial e alta porosidade (Tancredi, 2004). As propriedades dos carvões são, essencialmente, atribuídas à sua área superficial, a um bom desenvolvimento da estrutura dos poros, assim como o tamanho dos mesmos (Legrouri, 2005). A distribuição dos tamanhos dos poros depende do tipo do material e da maneira de ativação do carvão.

Os principais adsorventes usados para a remoção de poluentes nas águas residuais empregam carvão ativado, porém o uso desse carvão ativado é bastante restrito devido ao seu elevado custo. Uma solução seria o desenvolvimento de materiais adsorventes de menor custo e mais eficazes na remoção desses íons (Gupta et al., 2011).

Dentro desse contexto, muitos adsorventes de baixo custo e não-convencionais, tais como argilas, zeólitas, material silicoso, resíduos agrícolas e produtos de resíduos industriais têm sido sugeridos, como uma alternativa viável, para substituição do carvão ativado, como adsorventes para remoção de íons poluentes (Hamed et al., 2014).

Uma alternativa interessante e que tem crescido nos últimos anos, é a utilização do resíduo de mármore como material adsorvente, visto que o mármore é produzido em grandes quantidades em todo o mundo e estima-se que cerca de 20% do peso total de seus produtos são transformados em resíduos de beneficiamento. Sendo assim, uma quantidade substancial de resíduos é produzida mundialmente, algo em torno de 5-6 milhões de toneladas/ano (Hamed et al., 2014). Como esses resíduos são dispostos nas proximidades das indústrias, haveria apenas o custo do transporte dos mesmos para o lugar de tratamento das águas residuais.

Nas últimas décadas, as indústrias de produção, beneficiamento e comercialização de rochas ornamentais são um dos segmentos que vem demonstrando maior crescimento industrial mundial (Hamed et al., 2014). De acordo com Frascá (2003), as rochas ornamentais são materiais com alto potencial comercial, principalmente por sua aparência estética, podendo ser utilizadas como elemento decorativo, e também como material para construção, devido à sua resistência e durabilidade.

Seus principais campos de aplicação incluem tanto peças isoladas, como esculturas, tampos e pés de mesa, balcões, lápides e arte funerária em geral. Também são utilizados em edificações, destacando-se, nesse caso, os revestimentos internos e externos de paredes, pisos, pilares, colunas, soleiras, entre outros. Do ponto de vista comercial, as rochas ornamentais e de revestimento são basicamente subdivididas em granitos e mármore. Os granitos enquadram-se, genericamente, as rochas silicáticas, enquanto os mármore englobam as rochas carbonáticas (ABIROCHAS, 2017).

Os países que atualmente dominam a produção e a exportação de rochas ornamentais no mundo são Itália, Turquia, Espanha, China, Índia e Brasil. No Brasil, o potencial comercial das rochas ornamentais capixabas atrai grandes negócios nacionais e internacionais para o estado (ABIROCHAS, 2017).

O Estado do Espírito Santo, com suas principais jazidas de mármore localizadas na região sul, e de granitos na região norte, destaca-se no panorama nacional, como principal produtor de mármore e similares e segundo maior produtor de granitos e similares. Além disso, o estado destaca-se como maior processador e exportador de rochas ornamentais do Brasil, respondendo por praticamente metade da produção e das exportações do país, e concentrando também mais da metade do parque industrial brasileiro (ABIROCHAS, 2017).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar o processo de adsorção de metais pesados em resíduos de Mármore Branco (RMB) provenientes da Região Sul do Estado do Espírito Santo, e relacionar com os padrões de adsorção do Carvão Ativado.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar e preparar o RMB,
- ✓ Utilizar o Cu(II) e Cr(III) para o estudo do processo de adsorção,
- ✓ Determinar o Ponto de Carga Zero (PCZ),
- ✓ Avaliar a influência do pH inicial no processo de adsorção,
- ✓ Avaliar a influência da concentração inicial dos íons Cu(II) e Cr(III) no processo de adsorção,
- ✓ Correlacionar os resultados obtidos.
- ✓ Realizar os mesmos estudos de adsorção utilizando o Carvão Ativado (CA),
- ✓ Avaliar os modelos cinéticos de adsorção para o RMB,
- ✓ Avaliar os modelos de isotermas de adsorção para o RMB,
- ✓ Realizar o estudo da termodinâmica envolvida no processo de adsorção para o RMB,
- ✓ Comparar os valores obtidos para o RMB com outros materiais adsorventes da literatura.

3. ESTADO DA ARTE

O cobre e o Cromo são facilmente encontrados na natureza (solo e água). Esses microelementos, além dos alimentos, são considerados essenciais ao metabolismo dos organismos vivos (animais, vegetais e humanos), porém dependendo da dose, da duração, do tipo de exposição e do metabolismo individual, os efeitos da exposição contínua a essas substâncias podem ser catastróficos para a saúde humana (ICSG, 2016) e (Barnhart, 1997).

De acordo com Ahmed (2016), a remoção eficiente de contaminantes das águas residuais tornou-se um aspecto importante atualmente. Vários métodos têm sido empregados para a remoção de íons Cu(II) e Cr(III) de solução aquosa, tais como a precipitação química (Meunier et. al., 2006), a filtração por membrana (Religa et. al., 2011), eletrocoagulação (Golder et al. 2007) e a adsorção (Gupta et al., 2017; Tanzifi et al., 2018).

Meunier et. al. (2006) fornecem uma comparação quantitativa entre a eletrocoagulação e a precipitação química com base na remoção de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) em escala laboratorial. A precipitação química foi avaliada usando hidróxido de cálcio ou hidróxido de sódio, enquanto a eletrocoagulação foi avaliada por meio de uma célula eletrolítica usando eletrodos de aço leve. A precipitação química foi tão eficaz quanto à eletrocoagulação na remoção de metais com baixos níveis de contaminação. O Cd foi mais eficazmente removido por tratamento eletroquímico, enquanto o Ni foi facilmente removido por tratamento químico.

A filtração por membrana foi estudada por Religa et. al. (2011), em um estudo que trabalha com a possibilidade de um aumento dos íons cloreto na permeação, mantendo alta retenção de Cr(III), perante a nanofiltração de solução salina, caracterizada por pH muito baixo. A influência da concentração inicial de cloretos e da relação entre a concentração de cloretos e sulfatos na composição do permeado e o fator de concentração de Cr(III) também foi analisada. Os resultados obtidos permitiram oferecer uma nova abordagem à

nanofiltração de efluentes de curtume à base de cromo pela recirculação de parte do permeado para obtenção da composição de alimentos.

No estudo sobre eletrocoagulação de Golder et. al. (2007), é tratado da remoção de cromo trivalente (Cr(III)) de soluções aquosas em um eletrocoagulador em batelada agitado com um par de eletrodos de aço-carbono. Efeitos do tempo de contato, rotação do agitador, densidade de corrente, pH inicial, concentração inicial de Cr(III) e concentração de eletrólitos de suporte (NaCl) foram investigados. A eficiência de cerca de 100% em relação à dissolução de Fe a partir de eletrodos foi observada. O NaCl não só aumentou a condutividade da solução, mas também tem impacto na passivação do eletrodo e na remoção do Cr(III).

O processo de adsorção é estudado por Gupta et. al. (2017), os autores abordam que o uso excessivo de metais pesados nas indústrias representa uma ameaça significativa ao meio ambiente, tendo em vista que uma enorme quantidade de cobre nos cursos de água devido a atividades industriais e agrícolas causa efeitos tóxicos na flora e fauna. O objetivo deste estudo foi a remoção de Cu(II) de soluções aquosas utilizando casca de amendoim nativa (GNH); no entanto, devido à baixa capacidade de adsorção, ele é modificado pelo ácido cítrico e denominado como casca de amendoim modificada com ácido cítrico (CA-GNH). Os resultados mostraram que o CA-GNH apresentou alta porcentagem de adsorção em relação ao GNH. Os dados de equilíbrio foram avaliados com as isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich, e constatou-se que a isoterma de Langmuir se ajustou bem. Vários modelos cinéticos, como o de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram testados e observou-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem poderia caber. A capacidade máxima de adsorção calculada pela isoterma de Langmuir foi de 33,49 e 15,36 mg g⁻¹ para o CA-GNH e o GNH, respectivamente.

Em um dos estudos mais recentes sobre adsorção, Tanzifi et. al. (2018) enfocaram-se no desempenho do nanocompósito Polianilina / SiO₂ na remoção do corante Amido Black 10B a partir de solução aquosa. O efeito de diferentes variáveis, como o tempo de adsorção, a massa do adsorvente, o pH da solução e a concentração inicial do corante foi estudado e otimizado também pelo método

da Rede Neural Artificial (RNA). Os modelos Lagergren, pseudo-segunda ordem, Difusão Intra-partícula, Elovich e Boyd foram testados para acompanhar a cinética do processo de adsorção. Os dados experimentais foram ajustados a diferentes modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R, Hill, Sips e Redlich-Peterson, e sua validade foi examinada. Os resultados mostraram que o processo de adsorção do corante foi bem descrito pelo modelo isotérmico de Redlich-Peterson

A maioria desses métodos apresenta algumas desvantagens, como a produção de grande quantidade de lodo residual, remoção incompleta de metal, e/ou são técnicas caras que limitam seu uso (Febrianto et al., 2009). O processo de adsorção apresenta boas vantagens para remover metais pesados, como técnicas relativamente simples, menor custo operacional e nenhuma produção de lodo residual.

No processo de adsorção, os principais adsorventes utilizados para remover poluentes nas águas residuais usam carvão ativado (Bedia et al., 2018), mas o uso desse carvão ativado é restrito por seu elevado custo. Uma solução seria o desenvolvimento de materiais adsorventes de baixo custo para remoção de metais pesados.

Nesse contexto, muitos adsorventes de baixo custo e não convencionais, como argilas, zeólitas, materiais siliciosos, produtos de lixo agrícolas e industriais foram sugeridos como alternativas viáveis para a substituição de carvão ativado como adsorventes para remover íons poluentes (Crini et al., 2010).

Vários estudos têm sido realizados empregando diferentes materiais para remover íons Cu(II) e Cr(III), tais como hidrogel impresso com íons funcionalizados com polietileno amina (Wang et al., 2015), Serragem (Khan et al., 2013), Casca de Banana (Hossain et al., 2012), Sargassum angostifolium C.Agardh phaeophyceae (algas marrons) (Niad et al., 2014) e Flammulina velutipes spent (Qu et al., 2015) para íons Cu(II).

Casca de Ovo (Elabbas et al., 2016), Biochar derivado de lodo municipal (Chen et al., 2015), Quitosana/montmorillonite (Nghah et al., 2011) e Quitosana reticulada com DTPA (Bhatt et al., 2015) para Cr(III).

Esses estudos apresentaram valores, relativamente, bons para a capacidade de remoção de íons metálicos em solução aquosa, destacando o uso de algas marrons de *Sargassum angostifolium* C. Agardh para remoção de Cu (II) ($92,59 \text{ mg g}^{-1}$) (Niad et. al., 2014) e Casca de Ovo para a remoção de Cr(III) ($200,25 \text{ mg g}^{-1}$) (Elabbas et. al. 2016).

Para a biossorção de íons Cu(II) utilizando a *Sargassum angostifolium* C. Agardh (alga marrom), Niad et. al. (2014) avaliaram os efeitos de parâmetros operacionais, como a concentração inicial de íons metálicos, temperatura, pH e dose de biomassa na biossorção de Cu(II). Os modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos dados de equilíbrio e observou-se que os dados experimentais para os íons Cu(II) estavam em boa concordância com os calculados usando a cinética de pseudo-segunda ordem para os parâmetros estudados.

O experimento é projetado de forma a prever o papel dos parâmetros de cooperação na biossorção usando a metodologia da superfície de resposta. O modelo Box Behnken na metodologia da superfície de resposta é usado para condições ótimas. As condições máximas de captação foram determinadas em pH inicial 6,0, temperatura de 45°C , concentração de biossorvente de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ e concentração inicial de íons Cu(II) 150 mg L^{-1} .

Já o estudo que apresentou a maior eficiência para a remoção de Cr(III) foi realizado por Elabbas et. al. (2016), em que se utiliza casca de ovo e pó de mármore, dois materiais carbonosos, para remover os íons Cr(III) de um esgoto. Os efeitos do pH inicial do efluente, da dose de adsorvente, do tempo de contato e da temperatura no processo de adsorção também foram estudados. A captação máxima de íons Cr(III) foi obtida em pH 5,0 com a dose de 20 g L^{-1} e 12 g L^{-1} para casca de ovo e pó de mármore, respectivamente. O equilíbrio de adsorção foi atingido após 14 horas de tempo de contato para casca de ovo e após 30 minutos para o pó de mármore.

Os dados cinéticos foram satisfatoriamente descritos por um modelo de adsorção química de pseudo-segunda ordem. A isoterma de adsorção foi bem descrita por um modelo de Langmuir e mostrou que a interação do Cr(III) com a superfície dos dois adsorventes é uma adsorção monocamada.

Alguns estudos já utilizaram pó de mármore para remover Cr(III) (Elabbas et al., 2016), e Zn(II) (Li Xia et al., 2018) de solução aquosa, no entanto, o resíduo de mármore branco (RMB) nunca foi utilizado para remoção de Cr(III) e Cu(II).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Coleta do Material Adsorvente

As amostras de resíduos de mármore branco (RMB), utilizadas nesse trabalho, foram coletadas na G.L.E. Granitos Ltda., uma indústria de corte e beneficiamento de mármore e granitos, localizada no município de Cachoeiro de Itapemirim, Espírito Santo, Brasil.

4.2. Preparação de solução de Cu(II) e Cr(III)

Para a realização dos experimentos de adsorção, foram preparadas soluções contendo 2000 mg L^{-1} de íons Cu(II) a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de grau analítico e água ultrapura, com resistividade de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

As soluções contendo 2000 mg L^{-1} de íons Cr(III) foram preparadas a partir de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de grau analítico e água de mili-Q, com resistividade de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$.

4.3. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero é definido como o pH em que a superfície do material adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos”, e foi descrita por Uehara e Gillman (1981). O procedimento constitui-se em preparar um sistema com $0,5 \text{ g}$ do resíduo de mármore branco (RMB) em 50 mL de solução aquosa de NaCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), com o intuito de manter a força iônica da solução, sob 11 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustados com soluções de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e/ou NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e aferição do pH, após 24 horas de repouso.

4.4. Efeito do pH Inicial

O efeito do pH inicial das soluções contendo Cu(II) e Cr(III) foi testado usando 0,5g de resíduo de mármore branco (RMB) em 50mL de solução com 2000 mg L⁻¹ do íon metálico (Cu(II) ou Cr(III)), em cinco condições diferentes de pH inicial (2, 3, 4, 5 e 6).

4.5. Avaliação do tempo de contato

Para examinar o tempo de equilíbrio da adsorção de Cu(II) e Cr(III) em resíduo de mármore branco (RMB), 50 mL de solução de Cu(II) ou Cr(III) de 40, 80, 100 e 300 e 2000 mg L⁻¹ foram transferidos para Erlenmeyers contendo 0,5 g de resíduos de mármore branco (RMB) (peso seco) e agitado a 100 rpm em um agitador orbital.

As amostras foram retiradas do agitador em intervalos de tempo pré-fixados (1-600 min), filtradas e analisadas por espectrofotometria de absorção atômica (AAS), pelo método da curva de calibração e com o auxílio de um equipamento modelo AA2-400 da Perkim Elmer.

As quantidades de Cu(II) e Cr(III) adsorvidas pelo resíduo de mármore branco (RMB) foram determinadas pela seguinte expressão:

$$Q_{eq} = \frac{(C_i - C_e)}{M} V \quad (1)$$

Em que, Q_{eq} é a quantidade do metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g⁻¹), C_i e C_e representam, respectivamente, a concentração inicial e a de equilíbrio do íon metálico (mg L⁻¹), V representa o volume da solução (L) e M representa a massa do resíduo de mármore branco (RMB) (g).

As percentagens de remoção de íons metálicos (R_e) foram calculadas pela seguinte equação:

$$R_e(\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} 100 \quad (2)$$

4.6. Determinação do modelo cinético de adsorção

A cinética de adsorção pode ser examinada aplicando diferentes modelos, como os descritos por Lagergren (1898) e por Ho e McKay (2004). Neste experimento, a determinação do modelo cinético de adsorção foi realizada utilizando uma quantidade fixa de adsorvente (0,5 g de resíduo de mármore branco (RMB)), e 50 mL de solução do íon metálico (Cu(II) ou Cr(III)) na concentração fixa de 2000 mg L⁻¹. O tempo de agitação variou entre 1 e 600 minutos.

4.6.1. Modelo cinético de Lagergren (1898)

Para avaliar a cinética de adsorção do modelo proposto por Lagergren, verificou-se a seguinte expressão de pseudo-primeira ordem:

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{m\acute{a}x} - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (3)$$

Em que, $Q_{m\acute{a}x}$ representa a capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹), Q_t e Q_{eq} representam, respectivamente, as quantidades de íon metálico adsorvidos no tempo t e no equilíbrio (mg g⁻¹), k_1 representa a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min⁻¹) e t representa o tempo (minutos).

O gráfico de $\log(Q_{eq} - Q_t)$ versus t foi obtido, e por meio deste, os coeficientes $Q_{m\acute{a}x}$, k_1 , e R^2 , foram determinados.

4.6.2. Modelo cinético de Ho e McKay (2004)

A cinética de adsorção também foi testada utilizando a seguinte expressão para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{máx2}} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad (4)$$

Em que t representa o tempo (min), $Q_{máx2}$ está associado à capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), Q_t e Q_{eq} representam a quantidade de íon metálico adsorvido no tempo t e no equilíbrio (mg g^{-1}), respectivamente, e k_2 representa a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

O gráfico de t/Q_t ($\text{min g}^{-1} \text{mg}$) *versus* t (min), foi obtido e os valores de $Q_{máx2}$, k_2 e R^2 foram determinados.

4.7. Determinação das isotermas de adsorção

A análise das isotermas de adsorção foram realizadas a 298 K, em que se preparou um sistema adicionando 0,5 g do resíduo de mármore branco (RMB) em Erlenmeyers de 50 mL, contendo íons Cu(II) ou Cr(III) em diferentes concentrações iniciais ($100\text{-}4000 \text{ mg L}^{-1}$), sob agitação (100 rpm). Após o tempo de equilíbrio, as alíquotas desses frascos foram coletadas para a determinação da concentração restante de Cu(II) e Cr(III). Os modelos isotérmicos avaliados foram propostos por Langmuir (1918) e por Freundlich (1906).

4.8. Estudo termodinâmico da adsorção

Para avaliar o efeito da temperatura da solução no processo de adsorção, construíram-se curvas de adsorção com soluções de 2000 mg L^{-1} de Cu(II) ou

Cr(III), em pH fixo (5,0), com 0,5 g de resíduo de mármore branco (RMB), sob agitação (100 rpm) por 8 horas (480 min), em quatro diferentes condições de temperaturas (298 K, 308 K, 318 K, 328 K).

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção, como a mudança de energia livre de Gibbs ΔG^0 (kJ mol⁻¹), a mudança de entalpia padrão ΔH^0 (kJ mol⁻¹) e a mudança de entropia padrão ΔS^0 (J mol⁻¹ K⁻¹) podem ser obtidas pela equação de Van't Hoff:

$$\Delta G^0 = -TR \ln K_d \quad (5)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (6)$$

Em que K_d é o coeficiente de distribuição termodinâmico, R é a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), e T é a temperatura absoluta (K).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O valor do ponto de carga zero (PCZ) é calculado quando ocorre a estabilidade do pH final, independente do pH inicial da solução, como pode ser observado na Figura 01.

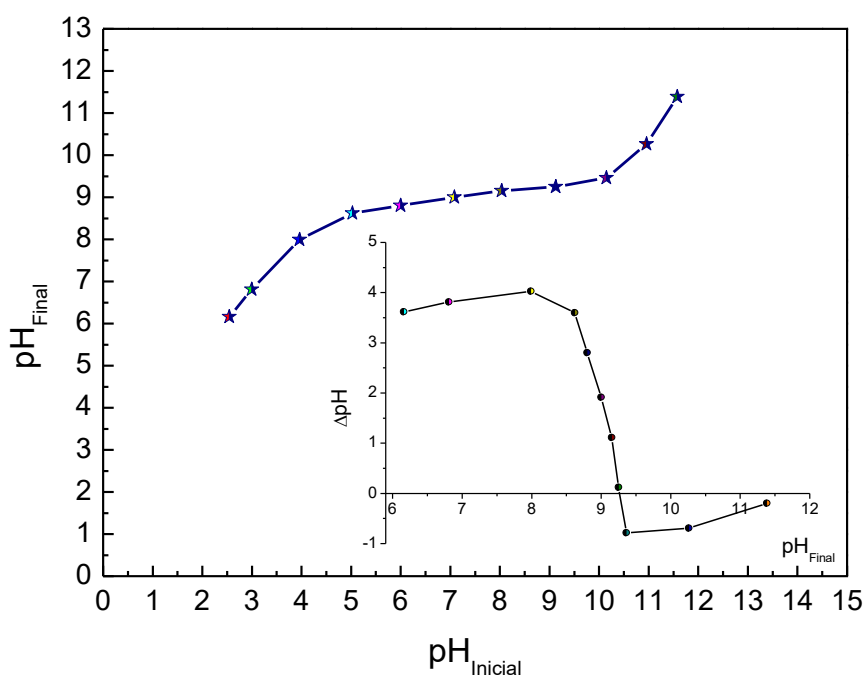


Figura 01. Variação do pH final em função do pH inicial. (50 mL de NaCl 0,1 mol L⁻¹; 0,5 g de resíduo de mármore branco (RMB), 24 horas de repouso). Inserção: gráfico de Δ pH versus pH final.

Observa-se, na Figura 01, que podemos determinar o PCZ fazendo o gráfico de Δ pH em função do pH final (Inserção Figura 01), o PCZ é o ponto que corta o eixo x do gráfico (pH Final). Verifica-se que o PCZ do RMB foi de 9,25.

Dessa forma, se a solução estiver com pH abaixo do PCZ, o resíduo de mármore branco (RMB) apresentará de carga superficial líquida positiva e com o pH acima do PCZ, a carga superficial líquida será negativa. Sendo que a carga

superficial líquida irá determinar se a adsorção é favorável para cátions (pH abaixo do PCZ) ou ânions (pH acima do PCZ) (Tagavifar, et al., 2017).

5.2. Efeito do pH inicial

Após a determinação do PCZ, foram realizadas análises de adsorção de Cu(II) e Cr(III) em função do pH inicial da solução, haja vista que estudos apontam que o pH inicial da solução pode alterar, significativamente, a carga da superfície do adsorvente e conseqüentemente a especiação dos íons metálicos (Tagavifar, et al., 2017). As quantidades adsorvidas de Cu(II) e Cr(III) por grama de RMB em função do pH inicial estão dispostos na Figura 02.

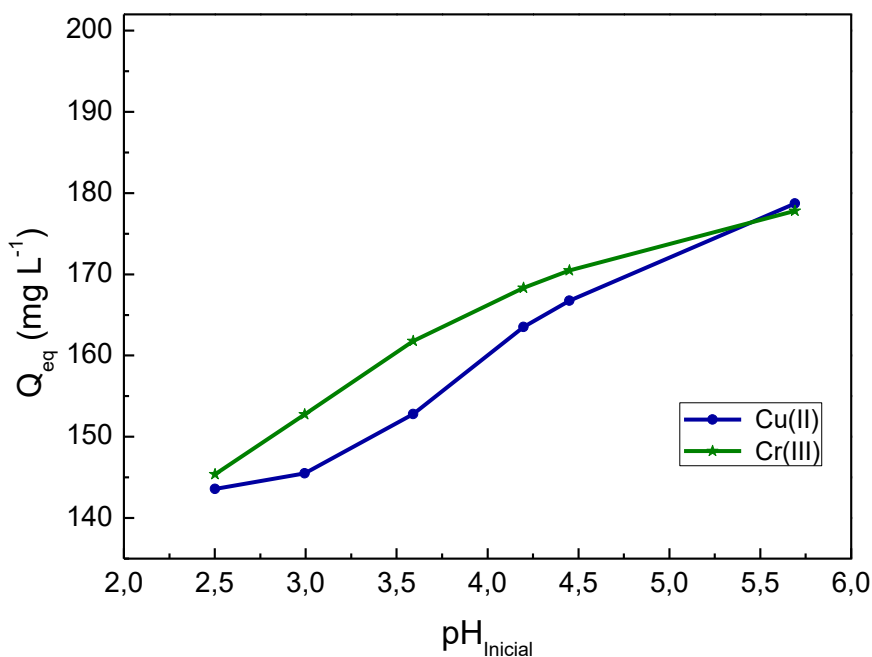


Figura 02. Variação de Q_{eq} (mg g^{-1}) versus pH da solução. (50 mL de Cu(II) ou Cr(III) 2000 mg L^{-1} , 0,5 g de resíduo de mármore branco (RMB), 8h (480 min) de agitação).

Pode-se observar que o comportamento da adsorção de Cu(II) e Cr(III) em função do pH inicial da solução são semelhantes, sendo que em pH mais baixo a quantidade adsorvida, Q_{eq} (mg g^{-1}), é menor, para ambos os metais, e isso pode ser explicado devido à protonação de grupos funcionais do resíduo de

mármore branco (RMB) (Zhao; Liu; Qin, 2017). No entanto, com o aumento do pH da solução inicial, promove-se a desprotonação dos grupos envolvidos na adsorção do metal, e com isso tem-se um maior valor de adsorção próximo ao pH 6,0 (Peng; Min; Liu, 2017).

Entretanto, é possível que a partir do pH 6,0 ocorra a precipitação dos íons Cu(II) e Cr(III), sendo assim, optou-se por utilizar os demais procedimentos experimentais em pH 5,0, visto que, de acordo com as legislações pertinentes, essa faixa de pH é a ideal para o descarte de efluentes no meio ambiente (Brasil, 2011).

5.3. Efeito da concentração inicial

Após definido o valor de pH ideal para a realização dos experimentos de adsorção para os íons metálicos Cu(II) e Cr(III), fez-se o estudo do efeito da concentração inicial dos íons metálicos, o qual está representado na Figura 03.

Pode-se observar que a quantidade adsorvida por grama de material adsorvente está inteiramente relacionada à concentração inicial da solução. Para ambos os íons metálicos, à medida que se aumenta a concentração da solução, aumenta a quantidade adsorvida, até se atingir um ponto em que não há mais a presença de sítios disponíveis para a adsorção dos íons metálicos. (Wang, T. et al., 2018). A fim de estimar o valor máximo de Q_{eq} (mg g^{-1}) para o resíduo de mármore branco (RMB), optou-se por realizar os demais experimentos com os íons Cu(II) e Cr(III) na concentração de 2000 mg L^{-1} .

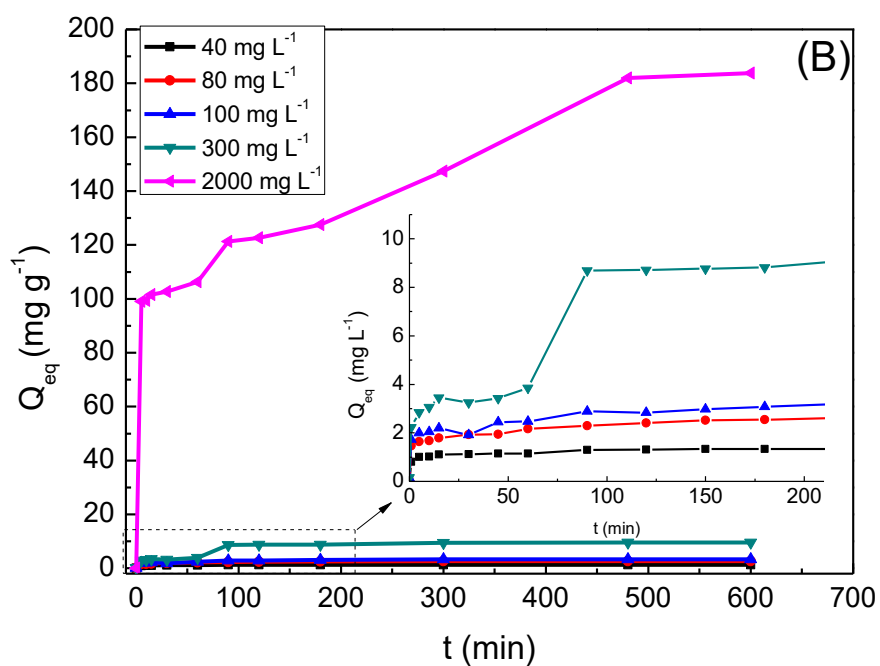
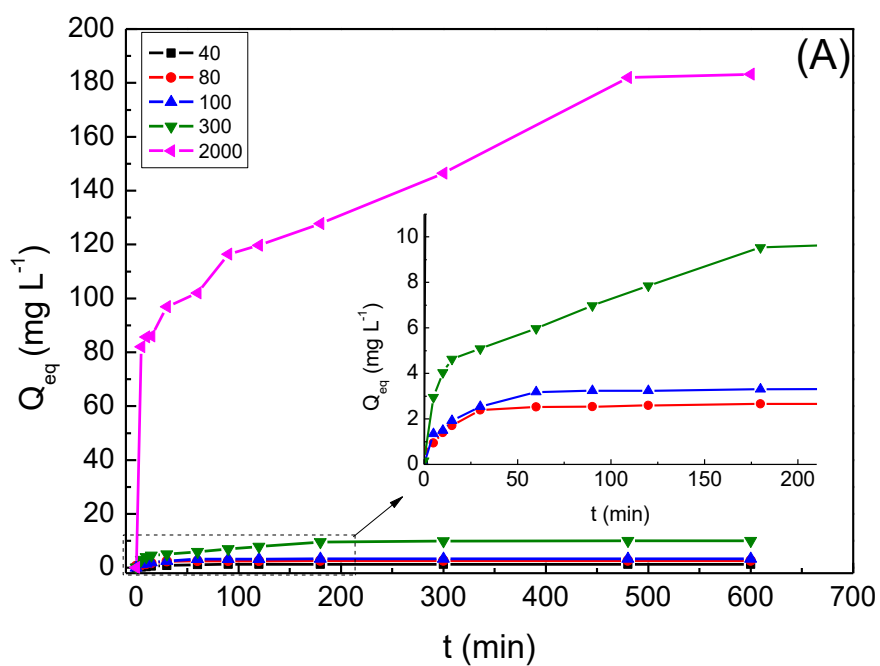


Figura 03. Quantidade de Cu(II) (A) e Cr(III) (B) adsorvida, Q_{eq} (mg g^{-1}), em função da concentração inicial. (50 mL solução 2000 mg L^{-1} ; 0,5 g de resíduo de mármore branco (RMB); pH 5,0; 298,15 K). Inserção: Soluções de Cr(II) e Cr(III) (40, 80, 100 e 300 mg L^{-1}).

5.4. Efeito do tempo de contato

Após definido o valor de pH ideal para a realização dos experimentos de adsorção para os íons metálicos Cu(II) e Cr(III), fez-se o estudo do tempo necessário para o sistema atingir em equilíbrio, utilizando o RMB como material adsorvente, e comparando os resultados com os obtidos por meio da utilização do CA comercial como material adsorvente, na temperatura de 298 K, o qual está representado na Figura 04. (Sontheimer; Crittenden; Summers, 1988).

Constata-se que, a partir de 480 minutos, as quantidades de Cu(II) e Cr(III) adsorvidas tornam-se praticamente constante para o resíduo de mármore branco (RMB) a 298 K, demonstrando que o sistema entra em equilíbrio para ambos os metais.

Para o carvão ativado (298 K), o sistema apresenta uma primeira etapa de adsorção com valores melhores que o resíduo de mármore branco (RMB) para ambos os metais, porém, no equilíbrio, a quantidade adsorvida pelo carvão ativado (CA) é inferior à do resíduo de mármore, isso pode estar relacionada à diferença de porosidade existente entre as partículas de carvão ativado (CA) e do resíduo de mármore branco (RMB), visto que para esse processo de adsorção, quanto menor a partícula do material adsorvente, melhor a remoção dos íons poluentes.

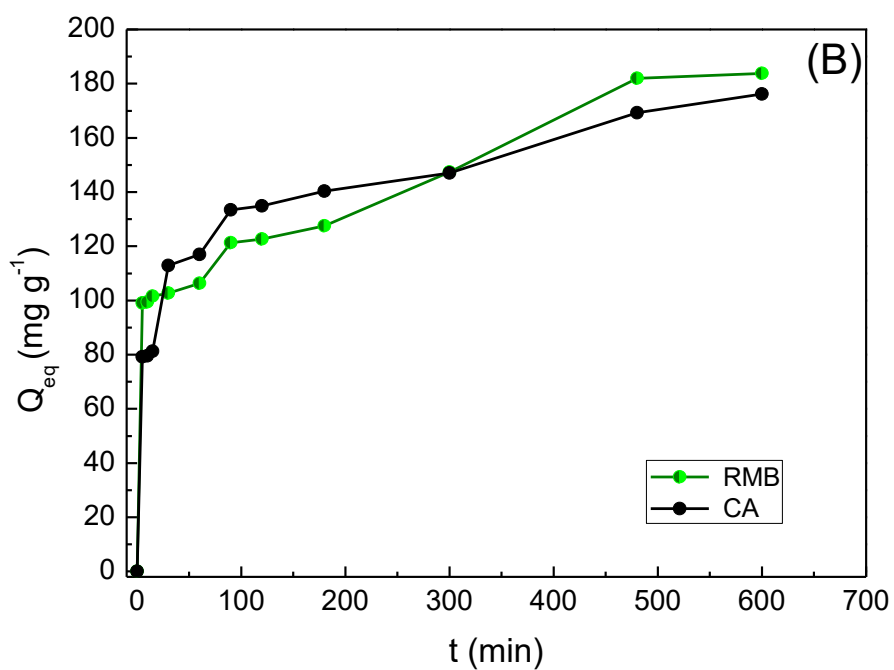
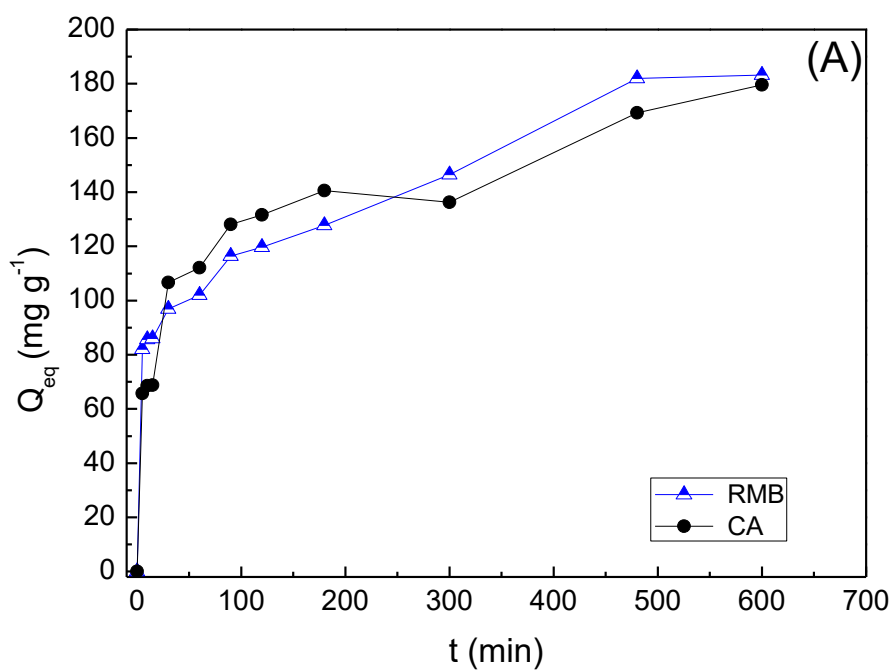


Figura 04. Comparação da quantidade de Cu(II) (A) e Cr(III) (B) adsorvida, Q_{eq} (mg g^{-1}), utilizando resíduo de mármore branco (RMB) e carvão ativado (CA) como material adsorvente. (50 mL de Cu(II) ou Cr(III) ; 0,5 g do material adsorvente; pH 5,0; 298 K).

Em geral, os processos de adsorção, para íons metálicos, seguem três etapas, rápida-lenta-equilíbrio (Li, et al. 2018). Pode-se observar, por meio das Figura 04, os três estágios no processo de adsorção, sendo que no primeiro estágio, a taxa de adsorção aumenta rapidamente, visto que há uma quantidade maior de sítios disponíveis para a adsorção. No segundo estágio, a taxa de adsorção torna-se menor, uma vez que os sítios remanescentes estão menos disponíveis, até que a fase de equilíbrio, terceiro estágio, é alcançada (480 min).

A remoção dos íons Cu(II) e Cr(III) é realizada, principalmente, por meio de reação de troca com o carbonato de cálcio, CaCO_3 , presentes na composição dos resíduos de mármore, como já observado por outros estudos. (Ghazy; Gad, 2014).

5.5. Efeito da Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros que mais influência nas relações de equilíbrio, uma vez que afeta a agitação das moléculas do sistema, interferindo também nas forças de atração e repulsão entre o adsorvato e o adsorvente, assim como a energia cinética dos adsorventes (Gupta; Balomajumder, 2015).

O aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato (Jimenez; Bosco; Carvalho, 2004). Segundo Khattri e Singh (1999), o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Dessa forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção. Pode-se observar por meio da Figura 05 que a remoção dos íons Cu(II) e Cr(III) é favorecida com o aumento da temperatura.

O aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato (Dogan; Alkan; Demirbas, 2006).

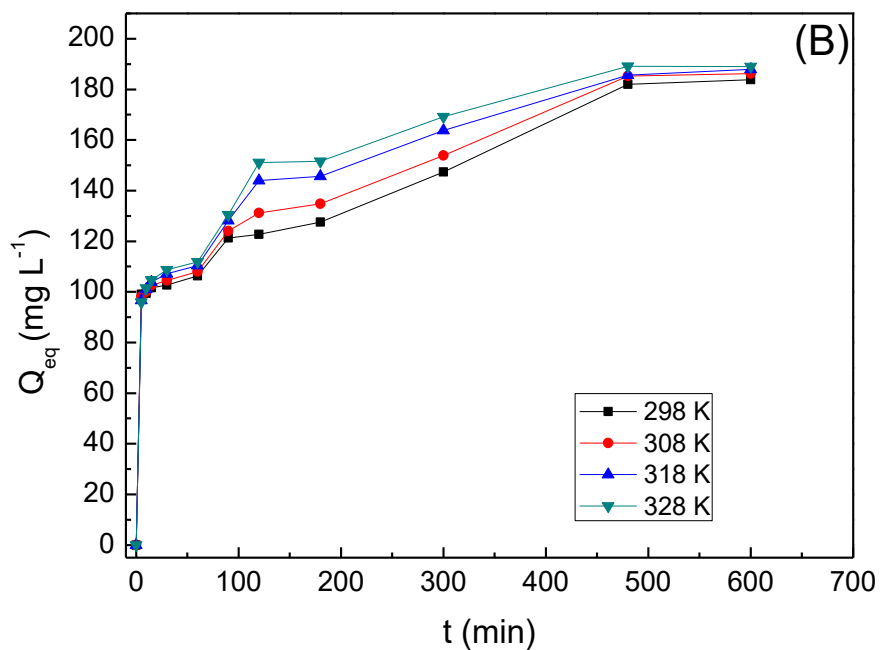
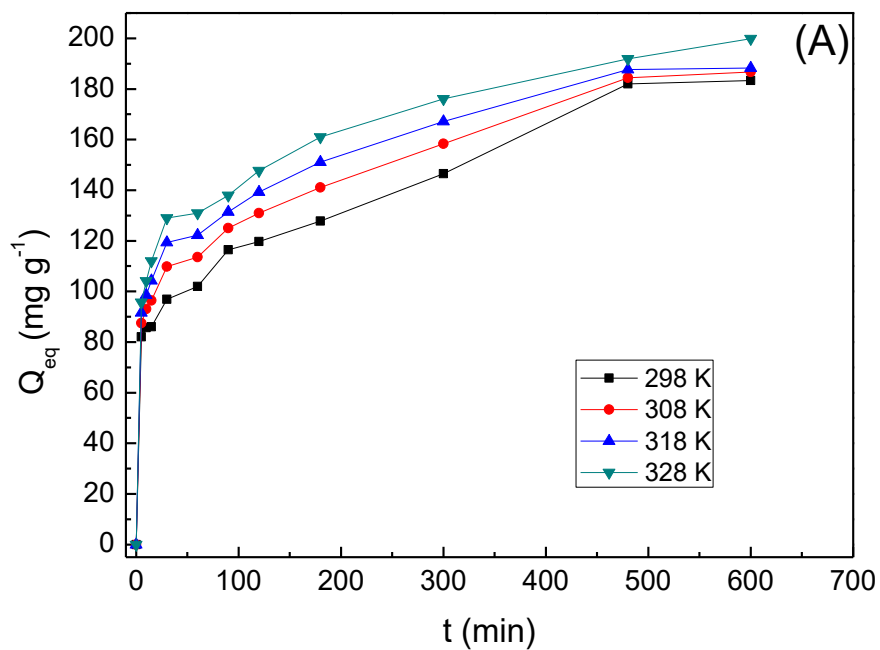


Figura 05. Quantidade de Cu(II) (A) e Cr(III) (B) adsorvida, Q_{eq} (mg g^{-1}), em função do tempo de contato, nas temperaturas de 298 K; 308 K; 318 K e 328 K. (50 mL solução de 2000 mg L^{-1} de Cr(III); 0,5 g de resíduo de mármore branco (RMB); pH 5,0).

A Figura 06 representa os dados relativos à cinética do processo de adsorção em resíduo de mármore branco (RMB) deste trabalho, os quais foram aplicados ao modelo de pseudo-primeira ordem (PPO).

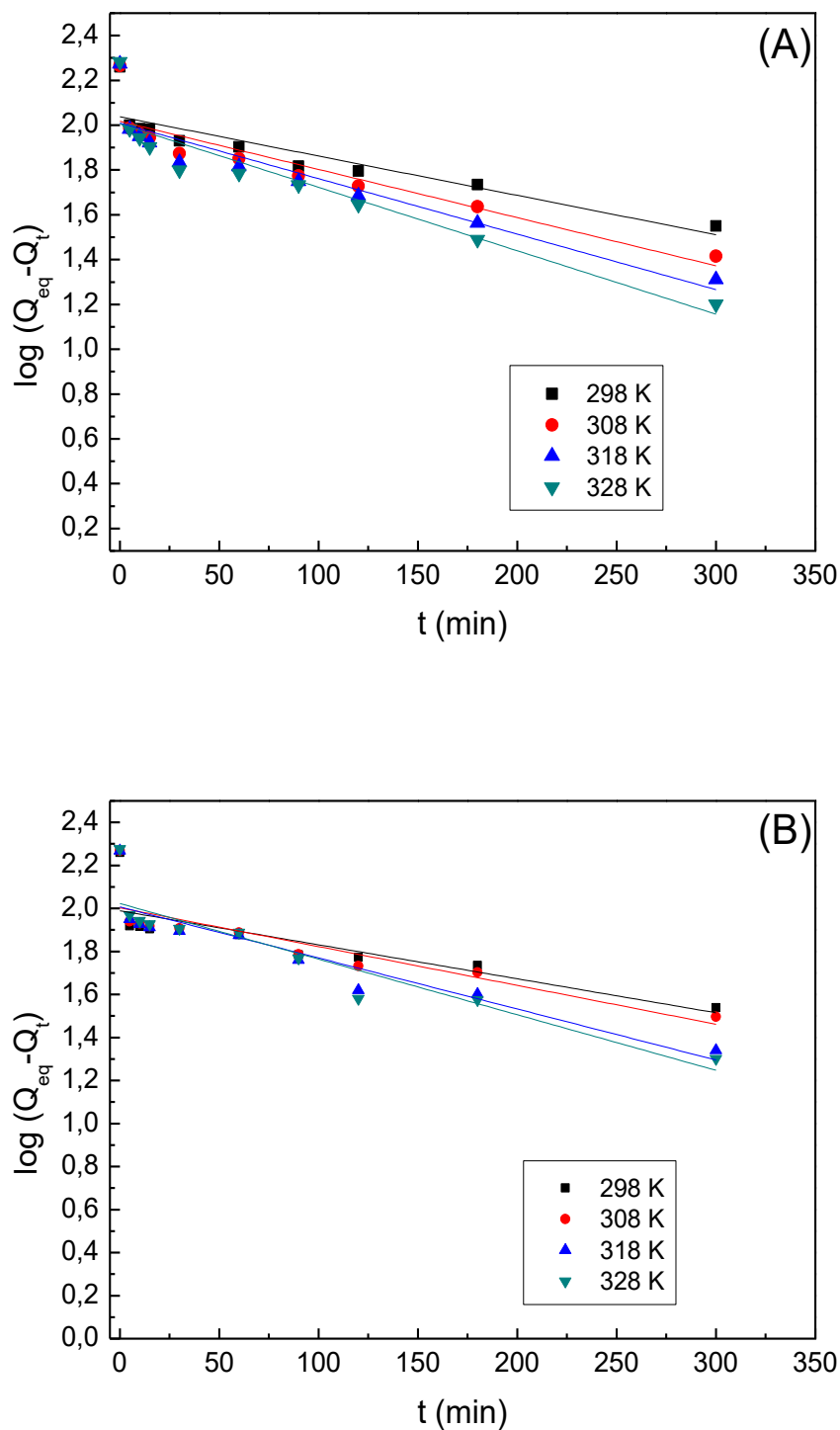


Figura 06. Cinética de adsorção, ajuste pelo modelo linear de Pseudo-primeira Ordem para Cu(II) (A) e Cr(III) (B).

A Figura 07 representa os dados relativos à cinética do processo de adsorção em resíduo de mármore branco (RMB) deste trabalho, os quais foram aplicados ao modelo de pseudo-segunda ordem (PSO).

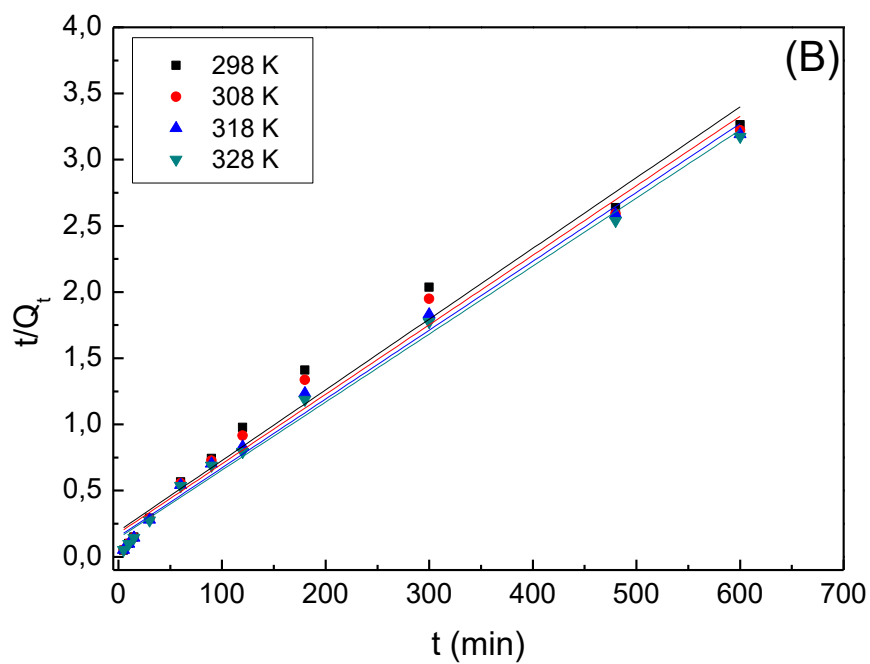
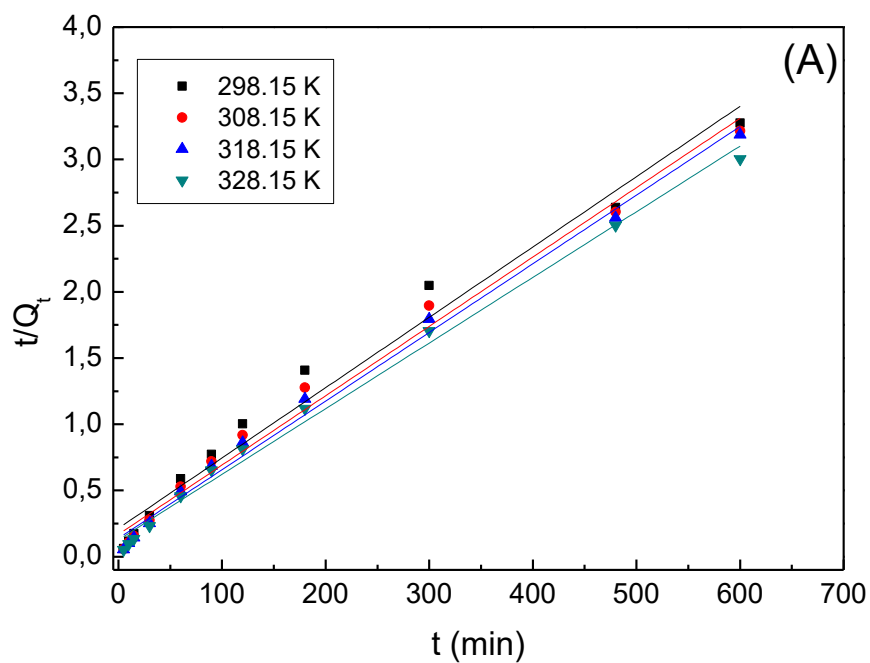


Figura 07. Cinética de adsorção, ajuste pelo modelo linear de Pseudo-segunda Ordem para Cu(II) (A) e Cr(III) (B).

Os parâmetros calculados, relativos aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e de pseudo-segunda ordem (PSO), estão dispostos na Tabela 01 e na Tabela 02.

Tabela 01. Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cu(II) pelo resíduo de mármore branco (RMB)

	Cu (II)			
	298 K	308 K	318 K	328 K
$Q_{\text{máx}} (\text{teo}) (\text{mg g}^{-1})$	200			
Pseudo-primeira Ordem				
$Q_{\text{máx}} (\text{exp}) (\text{mg g}^{-1})$	109,041	104,116	102,112	101,335
$k_1 (\text{min}^{-1})$	4,030	4,951	5,711	6,517
R^2	0,7796	0,8115	0,8328	0,8520
Pseudo-segunda Ordem				
$Q_{\text{máx}} (\text{exp}) (\text{mg g}^{-1})$	188,320	190,830	193,050	201,610
$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,025	0,031	0,037	0,039
R^2	0,9766	0,9872	0,9922	0,9928

Tabela 02. Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cr(III) pelo resíduo de mármore branco (RMB)

	Cr (III)			
	298 K	308 K	318 K	328 K
$Q_{\text{máx}} (\text{teo}) (\text{mg g}^{-1})$	200			
Pseudo-primeira Ordem				
$Q_{\text{máx}} (\text{exp}) (\text{mg g}^{-1})$	97,610	100,725	101,690	105,451
$k_1 (\text{min}^{-1})$	3,638	4,145	5,458	5,964
R^2	0,6564	0,7249	0,8151	0,8368
Pseudo-segunda Ordem				
$Q_{\text{máx}} (\text{exp}) (\text{mg g}^{-1})$	187,260	190,470	192,300	194,550
$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,027	0,029	0,034	0,036
R^2	0,9768	0,9826	0,9904	0,9925

Os resultados obtidos comprovam que o sistema segue um modelo cinético de pseudo-segunda (PSO) ordem para os dois íons metálicos estudados, uma vez que a linearização dos dados com esse modelo apresentou o coeficiente de correlação (R^2) mais próximo de 1 que a linearização dos outros modelos e os valores encontrados para a capacidade máxima de adsorção, $Q_{máx}$, foram mais próximos do valor teórico, que seria de 200 mg g^{-1} .

Ao seguir o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, a adsorção fornece fortes indícios de que ocorre uma forte interação adsorvato-adsorvente, corroborando com os estudos realizados com outros adsorventes (Gupta et al., 2016). Isso sugere que o processo de adsorção pode ser a base de quimissorção, envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato, como também relatado por Mehta et al. (2016) e Elabbas et al. (2016).

5.6. Isotermas de adsorção

A influência da concentração inicial dos íons Cu(II) e Cr(III) na adsorção foram estudadas, com as soluções dos íons variando nas concentrações iniciais de 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 2000, 3000 e 4000 mg L^{-1} , usando 0,5 g de resíduo de mármore branco (RMB) em faixa de pH 5,0 e agitação de 100 rpm por 480 minutos e os resultados podem ser observados por meio da Figura 08:

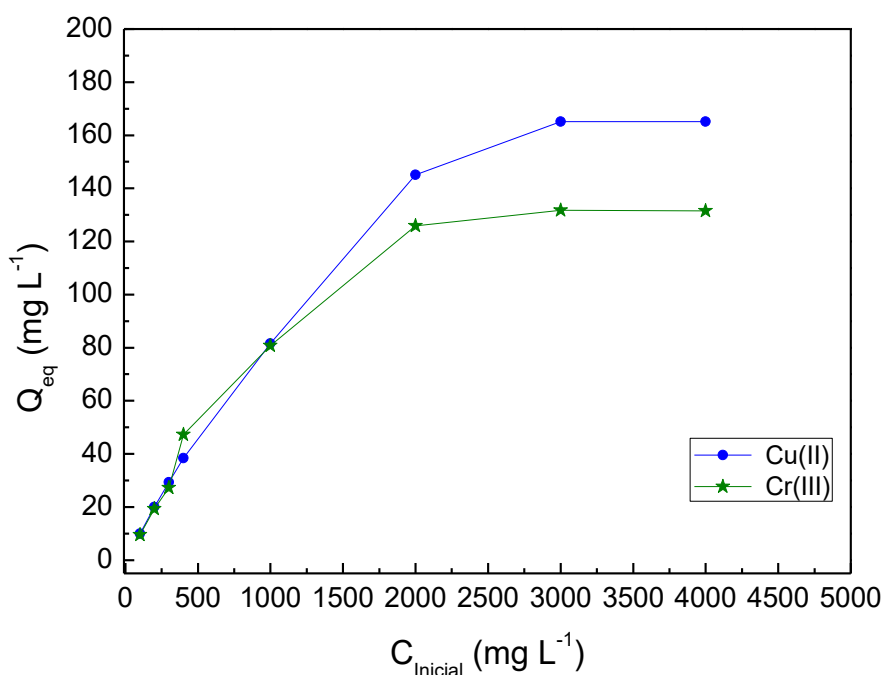


Figura 08. Quantidade de Cu(II) e Cr(III) adsorvida (Q_{eq}) em função da concentração inicial da solução. (50 mL de Cu(II) e Cr(III); 0,5 g de resíduo de mármore branco; pH 5,0; 8h (480 min) de agitação).

No estado de equilíbrio, existe uma relação entre a concentração de soluto na solução e a quantidade de soluto adsorvido (Febrianto et al., 2009) e a forma com que o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto é descrita por uma isoterma de adsorção, sendo os principais modelos de adsorção, os propostos por Langmuir (1918) e por Freundlich (1906).

5.6.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir descreve a adsorção em sítios homogêneos do adsorvente, em que todos os sítios de adsorção são idênticos e energeticamente equivalentes e não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (Langmuir 1918). A equação linear de Langmuir é dada pela expressão:

$$\frac{C_e}{Q_{eq}} = \frac{1}{bQ_{m\acute{a}x}} + \frac{C_e}{Q_{m\acute{a}x}} \quad (7)$$

Em que, Q_{eq} (mg g^{-1}) é a concentração de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente, C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio do íon metálico em solução e $Q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) e b (L mg^{-1}) são as constantes de Langmuir correspondentes a capacidade máxima de adsorção e a constante de energia de adsorção, respectivamente.

O parâmetro de equilíbrio R_l permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável, sendo que valores de R_l entre 0 e 1 indicam um processo de adsorção favorável. O cálculo deste parâmetro pode ser efetuado de acordo com a seguinte expressão:

$$R_l = \frac{1}{1+bQ_{m\acute{a}x}} \quad (8)$$

5.6.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de adsorção de proposto por Freundlich, que admite adsorção em multicamadas (Foo; Hameed, 2012), também foi analisado por meio de sua forma logarítmica, dada pela seguinte expressão:

$$\ln Q_{eq} = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (9)$$

Em que, Q_{eq} (mg g^{-1}) é a concentração de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente, C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio do íon metálico em solução, K_f é a constante de Freundlich (mg g^{-1}) relacionada com a capacidade de adsorção e n é um parâmetro empírico, referindo-se com a intensidade de adsorção. O valor de n reflete o grau de heterogeneidade da

superfície ($n > 1$ quando a isoterma é favorável e $n < 1$ no caso de isoterma desfavorável).

Neste trabalho, os dados de equilíbrio do Cu(II) e Cr(III) foram aplicados aos modelos matemáticos de isotermas de Langmuir (Anexo, Fig. 14 e Fig. 15) e Freundlich (Anexo, Figura 09 e Figura 10) e os parâmetros, com os respectivos coeficientes de correlação (R^2), obtidos estão dispostos na Tabela 03.

Tabela 03. Parâmetros dos modelos de isotermas para a adsorção de Cu(II) e Cr(III) pelo resíduo de mármore branco (RMB)

Íon Metálico	Langmuir				Freundlich		
	Q_m (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R_L	R^2	K_f (mg g^{-1})	n	R^2
Cu(II)	168,91	0,01709	0,2572	0,9938	21,88	3,75	0,9475
Cr(III)	136,79	0,01094	0,4005	0,9985	7,35	2,50	0,9352

Verificou-se que o ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma proposta por Langmuir, uma vez que este foi o que apresentou melhor coeficiente de correlação (R^2). Dessa forma, esse modelo foi o que mais se ajustou aos dados experimentais, prevendo que a adsorção não poderá ir além do recobrimento com uma monocamada e que todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e que a superfície do resíduo de mármore branco é homogênea, sendo assim a capacidade de uma molécula de ser adsorvida em um sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos. (Ghosal; Gupta, 2017).

Sendo assim, os parâmetros obtidos a partir desse modelo permitem realizar previsões a respeito da energética envolvida, de informações de superfície e equilíbrio de adsorção. Portanto, para o modelo de adsorção proposto por Langmuir, a capacidade máxima de cobertura de monocamada (Q_m) atingiu o máximo em 168,91 (mg g^{-1}) para Cu(II) e de 136,79 (mg g^{-1}) para o Cr(III).

Outro ponto relevante é que as características essenciais da isoterma de Langmuir também podem ser expressas em termos do parâmetro de equilíbrio,

R_l , que é uma constante adimensional e permite determinar se a natureza do processo adsorptivo é favorável, desfavorável ou irreversível (Ghosal et al., 2017).

Considera-se que, para valores de $R_l > 1$, o processo é desfavorável, para $0 < R_l < 1$, o processo é de natureza favorável e $R_l = 0$ o processo é irreversível. Como pode ser observado na Tabela 03, o valor de R_l está entre 0 e 1 para ambos os metais (0,2572 para Cu(II) e 0,40045 para Cr(III)), corroborando o fato de que a isoterma de Langmuir é favorável para o conjunto de dados experimentais obtidos.

5.7. Termodinâmica

A partir das determinações realizadas sobre a termodinâmica do processo de adsorção, torna-se, a priori, notória a dependência da constante de distribuição termodinâmica (K_d) em relação à temperatura, uma vez que o valor de K_d tende a ser maior quando aumenta-se a mesma, tal proposição é verificada em ambos experimentos com os íons Cu(II) e Cr(III). Tal fator é um indício de que a adsorção é favorecida com o aumento da temperatura no sistema.

O ajuste termodinâmico pela equação de Van't Hoff para os íons Cu(II) e Cr(III) estão dispostos em anexo (Fig. 18) e os parâmetros termodinâmicos calculados por meio deste estão dispostos na Tabela 04.

Tabela 04. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Cu(II) e Cr(III) em resíduo de mármore branco (RMB)

Íon Metálico	Temperatura (K)	ΔG^0 (J mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Cu(II)	298	-112,23	21,83	72,95
	308	-422,77		
	318	-1104,06		
	328	-2356,66		
Cr(III)	298	-251,96	11,25	38,35
	308	-581,79		
	318	-675,50		
	328	-1520,57		

Nesse sentido, em relação à função termodinâmica entalpia (ΔH°), os tratamentos de dados realizados a partir da equação de Van't Hoff demonstraram que o processo ocorre por via endotérmica em ambos os íons, ou seja, o valor da variação de entalpia é maior que zero ($\Delta H^\circ > 0$) para ambos os processos.

Tal característica comprova a ideia de que o processo adsorptivo na superfície inorgânica se torna mais eficiente quando grandes quantidades de calor forem fornecidos ao sistema, em outras palavras, quando se aquece o meio, o processo ocorrerá de forma mais favorável. Outro ponto a se considerar é que para a faixa de temperatura utilizada, a entalpia pode ser considerada constante e apresenta variações insignificantes, sendo, praticamente, a mesma nas quatro temperaturas verificadas.

Assim sendo, outra função de estado é a entropia, que permite prever o grau de desordem de um sistema. Também pode ser tomada como parâmetro de espontaneidade, quando se considera a variação total de entropia maior que zero, levando-se em conta a contribuição da entropia do sistema e de suas vizinhanças.

A partir disso, para os experimentos com os íons Cu(II) e Cr(III), constatou-se que em ambos os casos a entropia foi positiva, e assim como a entalpia, considera-se que para a faixa de temperatura trabalhada, sua variação é insignificante, assumindo valores praticamente constantes, o que valida a utilização da equação de Van't Hoff para a obtenção dessas funções termodinâmicas. (Joshi; Manocha; 2017).

Por fim, o último parâmetro termodinâmico obtido é a energia livre de Gibbs. A energia livre de Gibbs torna-se fator primordial em quaisquer determinações termoquímicas, uma vez que esta prediz a espontaneidade de um determinado processo. Nesse sentido, quando $\Delta G > 0$ o processo não ocorre espontaneamente, quando $\Delta G < 0$ o processo é espontâneo e quando $\Delta G = 0$ o sistema está em equilíbrio.

No experimento, verificou-se que a energia livre de Gibbs apresentou variações consideráveis com a temperatura. Isso ocorre porque a energia livre é muito sensível a T e, portanto, para pequenas variações de temperatura a

energia livre variará de forma ampla. Entretanto, entropia e entalpia se manterão constantes na faixa de temperatura trabalhada (assim como já visto).

À primeira vista, os valores de ΔG são levemente exergônicos ($\Delta G < 0$) nas temperaturas iniciais em cada íon, indicando a possibilidade de processos adsorptivos não serem espontâneos em temperaturas mais baixas (menores que 298 K). Uma explicação plausível para essa condição está na ideia da forte dependência de ΔG com T .

Como a energia livre de Gibbs é muito sensível a variações de temperatura, e considerando que a variação de entalpia e ΔS são positivas e ambas constantes para a faixa de T trabalhada, logo a variação líquida da energia livre, dada pela expressão $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, indica que a reação só pode ser espontânea em altas temperaturas. Isso implica que para tornar o fator entrópico ($-T\Delta S$) negativo o suficiente para superar o valor positivo de ΔH e tornar a energia livre consideravelmente menor que zero, deve-se trabalhar a temperaturas relativamente elevadas, deixando o processo espontâneo somente nessas condições.

Sendo assim, a ideia central a respeito da termodinâmica de adsorção dos íons verificados baseia-se em um processo que é endotérmico e, portanto, o processo necessita receber calor para ser termodinamicamente favorável. Dessa forma, a variação da energia livre de Gibbs se torna cada vez mais exergônica à medida que a temperatura do processo se eleva (Joshi; Manocha; 2017).

5.8. Comparação

Uma comparação entre a capacidade máxima de adsorção utilizando o resíduo de mármore branco e outros materiais adsorventes trabalhados na literatura pode ser observado na Tabela 05 e Tabela 06.

As variações da quantidade adsorvida por mg de adsorvente são devidas características estruturais dos adsorventes, de seus grupos funcionais e das concentrações dos íons metálicos utilizadas.

Tabela 05. Capacidade máxima de adsorção de Cu(II) em diferentes materiais adsorventes, registrados na literatura.

Cu(II)		
Adsorvente	Q _{máx} (mg g ⁻¹)	Ref.
Polyethylenimine-functionalized ionimprinted Hydrogel	40,0	Wang et al.
Saw dust	31,25	Khan et al.
Casca de Banana	20,37	Hossain et al.
Algas marrons (Sargassum angostifolium C.Agardh Phaeophyceae)	92,59	Niad et al.
Flammulina velutipes spent	15,56	Qu et al.
Resíduo de Mármore Branco	168,91	Neste Estudo

Tabela 06. Capacidade máxima de adsorção de Cr(III) em diferentes materiais adsorventes, registrados na literatura

Cr(III)		
Adsorvente	Q _{máx} (mg g ⁻¹)	Ref.
Casca de Ovo	200,25	Elabbas et al.
Biocarvão deviravdo de lodo Municipal	25,30	Chen et al.
Chitosan crosslinked with DTPA	192,3	Bhatt et al.
Chitosan/montmorillonite	41,67	Ngah et al.
Chitosan/zeolite film	17,28	Batista et al.
Resíduo de Mármore Branco	136,79	Neste Estudo

Como pode ser observado por meio das Tabela 05 e Tabela 06, a quantidade máxima adsorvida ($Q_{máx}$) pelo resíduo de mármore branco (RMB), é superior à maioria das matérias adsorventes já estudados na literatura, o que corrobora com a ideia de que o resíduo de mármore branco (RMB) apresenta um grande potencial para ser utilizado como material adsorvente não convencional e de baixo custo, para a remoção de íons Cu(II) e Cr(III).

6. CONCLUSÃO

O resíduo de mármore branco apresentou excelente capacidade de adsorção para os íons Cu(II) e Cr(III) de solução aquosa e ainda um tempo médio, relativamente, baixo (480 minutos) para atingir o equilíbrio de adsorção, para ambos os casos.

O resíduo de mármore branco segue, para a adsorção de Cu(II) e Cr(III), uma cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem. Esse estudo de adsorção, para ambos os íons, é melhor ajustado ao modelo de isoterma proposto por Langmuir, admitindo-se então que a adsorção ocorre de maneira uniforme e em monocamadas sobre os sítios específicos do adsorvente, sendo que se um sítio é ocupado pelo adsorvato, nenhuma outra adsorção pode ter lugar neste sítio. Por meio das análises termodinâmicas, podemos considerar esse processo de adsorção como sendo favorável e espontâneo para os íons Cu(II) e Cr(III).

Quanto à capacidade de adsorção, os resultados obtidos para o resíduo de mármore branco (RMB) foram satisfatórios, uma vez que esses resultados foram superiores aos valores encontrados, na literatura, de outros materiais adsorventes para a remoção de Cu(II) e Cr(III), indicando que o resíduo de mármore branco (RMB) pode ser utilizado como material adsorvente de baixo custo para a remoção de íons Cu(II) e Cr(III) de solução aquosa.

7. REFERÊNCIAS

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. http://www.abirochas.com.br/rochas_ornamentais.php acessado em 20 de novembro de 2017.

ACHARYA, Jyotikusum et al. Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, n. 1, p. 25-39, 2009.

AHMED, Md Juned K.; AHMARUZZAMAN, M. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, v. 10, p. 39-47, 2016.

BARNHART, Joel. Occurrences, uses, and properties of chromium. *Regulatory toxicology and pharmacology*, v. 26, n. 1, p. S3-S7, 1997.

BATISTA, Anabelle CL et al. Chromium (VI) ion adsorption features of chitosan film and its chitosan/zeolite conjugate 13X film. *Molecules*, v. 16, n. 5, p. 3569-3579, 2011.

BEDIA, J. et al. Adsorption of antipyrine by activated carbons from FeCl₃-activation of Tara gum. *Chemical Engineering Journal*, v. 333, p. 58-65, 2018.

BHATT, Ronak; SREEDHAR, B.; PADMAJA, P. Adsorption of chromium from aqueous solutions using crosslinked chitosan–diethylenetriaminepentaacetic acid. *International journal of biological macromolecules*, v. 74, p. 458-466, 2015.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 1469, Brasília, DF, 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 518, Brasília, DF, 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 430/11, Brasília, DF, 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 003/90, Brasília, DF, 1990.

CHEN, Tan et al. Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge. *Bioresource technology*, v. 190, p. 388-394, 2015.

CRINI, Grégorio; BADOT, Pierre-Marie (Ed.). Sorption processes and pollution: Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters. Presses Univ. Franche-Comté, 2010.

DOĞAN, Mehmet et al. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 124, n. 1-3, p. 89-101, 2006.

ELABBAS, Saliha et al. Removal of Cr (III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: Eggshell and powdered marble. *Journal of environmental management*, v. 166, n.1, p. 589-595, 2016.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, v. 162, n. 2, p. 616-645, 2009.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation. *Bioresource technology*, v. 104, p. 679-686, 2012.

FRASCÁ, Maria Heloisa Barros de Oliveira. Estudos experimentais de alteração acelerada em rochas graníticas para revestimento. 2003. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

FREUNDLICH, H. M. F. et al. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, v. 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906.

GHAZY, Shaban E.; GAD, Abdullah HM. Lead separation by sorption onto powdered marble waste. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 7, n. 3, p. 277-286, 2014.

GHOSAL, Partha S.; GUPTA, Ashok K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *Journal of Molecular Liquids*, v. 225, n. 1, p. 137-146, 2017.

GOLDER, A. K.; SAMANTA, A. N.; RAY, S. Removal of trivalent chromium by electrocoagulation. *Separation and purification technology*, v. 53, n. 1, p. 33-41, 2007.

GUPTA, Ankur; BALOMAJUMDER, Chandrajit. Simultaneous adsorption of Cr (VI) and phenol onto tea waste biomass from binary mixture: multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study. *Journal of environmental chemical engineering*, v. 3, n. 2, p. 785-796, 2015.

GUPTA, Nitish; SEN, Ravindra. Kinetic and equilibrium modelling of Cu (II) adsorption from aqueous solution by chemically modified Groundnut husk (*Arachis hypogaea*). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 5, p. 4274-4281, 2017.

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

HAMED, Mostafa M.; AHMED, I. M.; METWALLY, S. S. Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 4, p. 2370-2377, 2014.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 158, n. 1, p. 77-97, 2004.

HOSSAIN, M. A. et al. Biosorption of Cu (II) from water by banana peel based biosorbent: Experiments and models of adsorption and desorption. *Journal of Water sustainability*, v. 2, n. 1, p. 87-104, 2012.

International Copper Study Group (ICSG), 2016. The world copper factbook 2014. Available at: (<http://www.icsg.org>).

JIMENEZ, Ricardo Sarti; DAL BOSCO, Sandra Maria; CARVALHO, Wagner Alves. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita–influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

JOSHI, Parth; MANOCHA, S. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of copper ions on hydroxyapatite nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, v. 4, n. 9, p. 10455-10459, 2017.

KHAN, Saman et al. Biosorption of copper (II) from aqueous solution using citrus sinensis peel and wood sawdust: utilization in purification of drinking and waste water. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, v. 16, n. 2, p. 297-306, 2013.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorption science & technology*, v. 17, n. 4, p. 269-282, 1999.

LAGERGREN, Svenska. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. 1898.

LAJAYER, Behnam Asgari; GHORBANPOUR, Mansour; NIKABADI, Shahab. Heavy metals in contaminated environment: Destiny of secondary metabolite biosynthesis, oxidative status and phytoextraction in medicinal plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 145, p. 377-390, 2017.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LEGROURI, K. et al. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. *Journal of hazardous materials*, v. 118, n. 1, p. 259-263, 2005.

LI, Xia et al. Adsorption characteristics of Copper (II), Zinc (II) and Mercury (II) by four kinds of immobilized fungi residues. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 147, p. 357-366, 2018.

MEHTA, Dhiraj; MONDAL, Poonam; GEORGE, Suja. Utilization of marble waste powder as a novel adsorbent for removal of fluoride ions from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 932-942, 2016.

MENG, Chengqi et al. Performance and mechanism of As (III) removal from water using Fe-Al bimetallic material. *Separation and Purification Technology*, v. 191, p. 314-321, 2018.

MEUNIER, Nathalie et al. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *Journal of hazardous materials*, v. 137, n. 1, p. 581-590, 2006.

NASSEF, Ehssan; EL-TAWEEL, Yehia A. Removal of Copper From Wastewater By Cementation From Simulated Leach Liquors. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, v. 6, n. 1, p. 1, 2015.

NGAH, WS Wan; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate polymers*, v. 83, n. 4, p. 1446-1456, 2011.

NIAD, Mahmood; RASOOLZADEH, Ladan; ZAREI, Fereshteh. Biosorption of copper (II) on *Sargassum angostifolium* C. Agardh phaeophyceae biomass. *Chemical Speciation & Bioavailability*, v. 26, n. 3, p. 176-183, 2014.

PENG, Chenliang; MIN, Fanfei; LIU, Lingyun. Effect of pH on the adsorption of dodecylamine on montmorillonite: Insights from experiments and molecular dynamics simulations. *Applied Surface Science*, v. 425, p. 996-1005, 2017.

QU, Juanjuan et al. Biosorption of copper ions from aqueous solution by *Flammulina velutipes* spent substrate. *BioResources*, v. 10, n. 4, p. 8058-8075, 2015.

RELIGA, P.; KOWALIK, A.; GIERYCZ, P. A new approach to chromium concentration from salt mixture solution using nanofiltration. *Separation and purification technology*, v. 82, p. 114-120, 2011.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; DE PATRICK, J. W. Porosity in Carbons: Characterization and applications. Edward Arnold, London, p. 253, 1995.

SHARMA, Priti et al. Groundwater contaminated with hexavalent chromium [Cr (VI)]: a health survey and clinical examination of community inhabitants (Kanpur, India). *PloS one*, v. 7, n. 10, p. e47877, 2012.

SONTHEIMER, Heinrich; CRITTENDEN, John C.; SUMMERS, R. Scott. Activated carbon for water treatment. American Water Works Association, 1988.

SUKSABYE, Parinda; THIRAVETYAN, Paitip; NAKBANPOTE, Woranan. Column study of chromium (VI) adsorption from electroplating industry by coconut coir pith. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, n. 1, p. 56-62, 2008.

TAGAVIFAR, M. et al. Effect of pH on adsorption of anionic surfactants on limestone: experimental study and surface complexation modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017.

TANCREDI, Nestor et al. Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood. *Journal of colloid and interface science*, v. 279, n. 2, p. 357-363, 2004.

TANZIFI, Marjan et al. Adsorption of Amido Black 10B from aqueous solution using polyaniline/SiO₂ nanocomposite: Experimental investigation and artificial neural network modeling. *Journal of colloid and interface science*, v. 510, p. 246-261, 2018.

UEHARA, G.; GILLMAN, G. P. The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays. Boulder. 1981.

WANG, Jingjing; LI, Zhengkui. Enhanced selective removal of Cu (II) from aqueous solution by novel polyethylenimine-functionalized ion imprinted hydrogel: Behaviors and mechanisms. *Journal of hazardous materials*, v. 300, p. 18-28, 2015.

WANG, Ting et al. Adsorption of heavy metals from aqueous solution by UV-mutant *Bacillus subtilis* loaded on biochars derived from different stock materials. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 148, p. 285-292, 2018.

ZHAO, Yue; LIU, Fei; QIN, Xiaopeng. Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH. *Chemosphere*, v. 180, p. 373-378, 2017.

8. ANEXOS

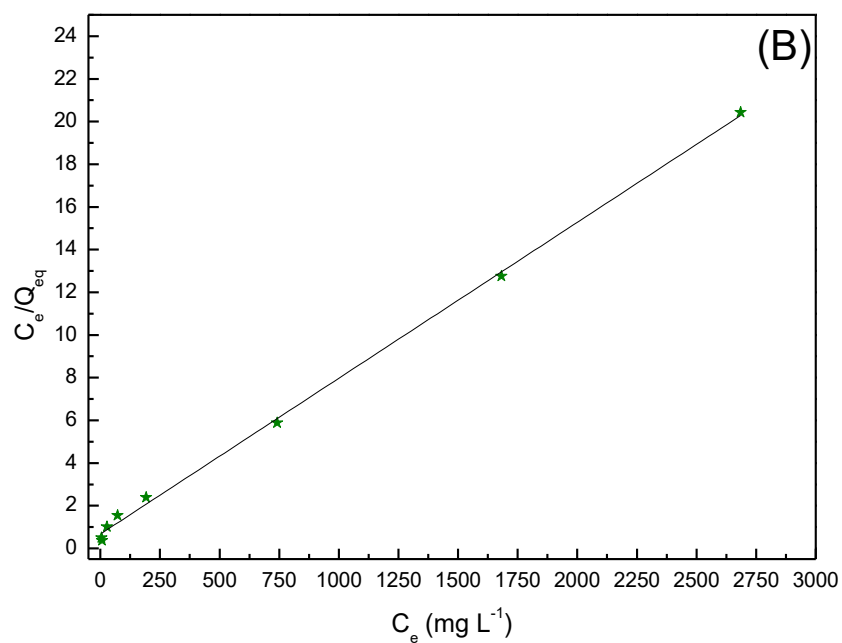
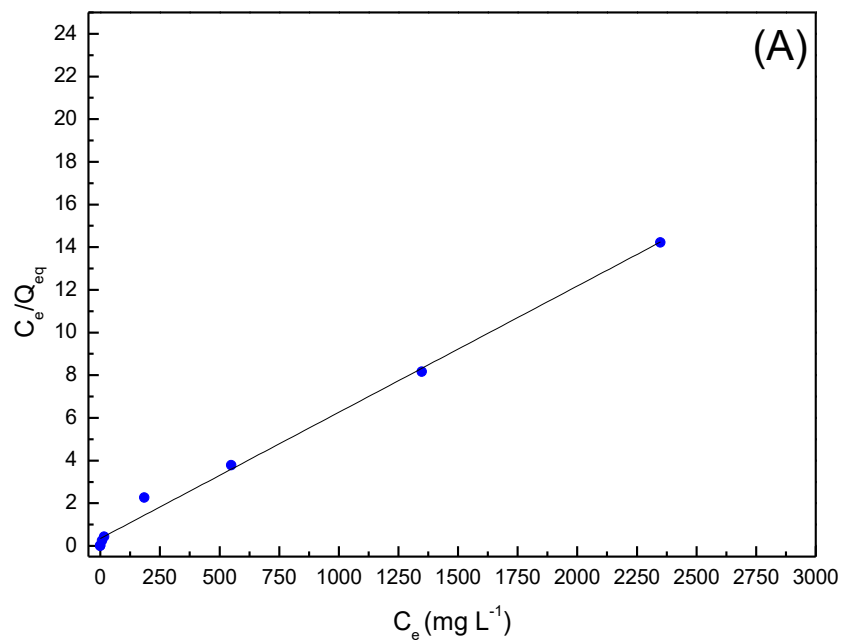


Figura 09. Isoterma de adsorção, ajuste pelo modelo linear de Langmuir para (A) Cu(II) e (B) Cr(III).

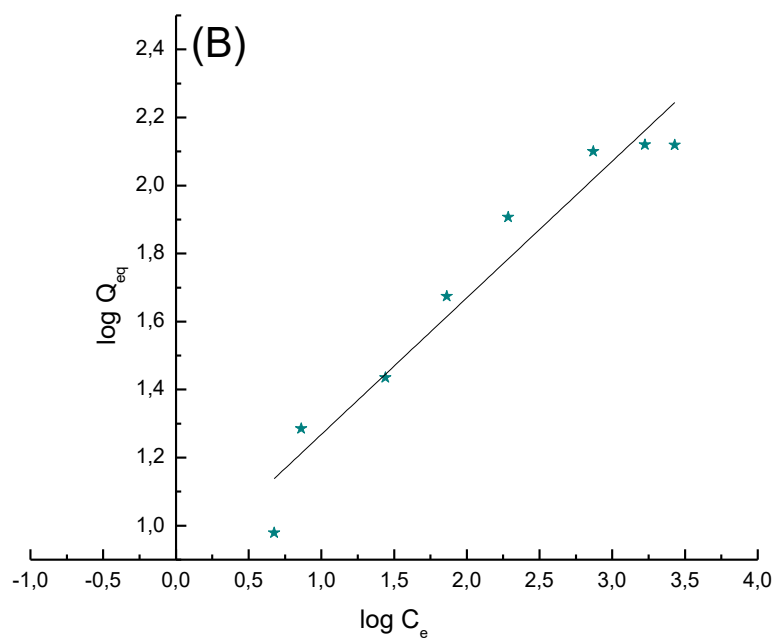
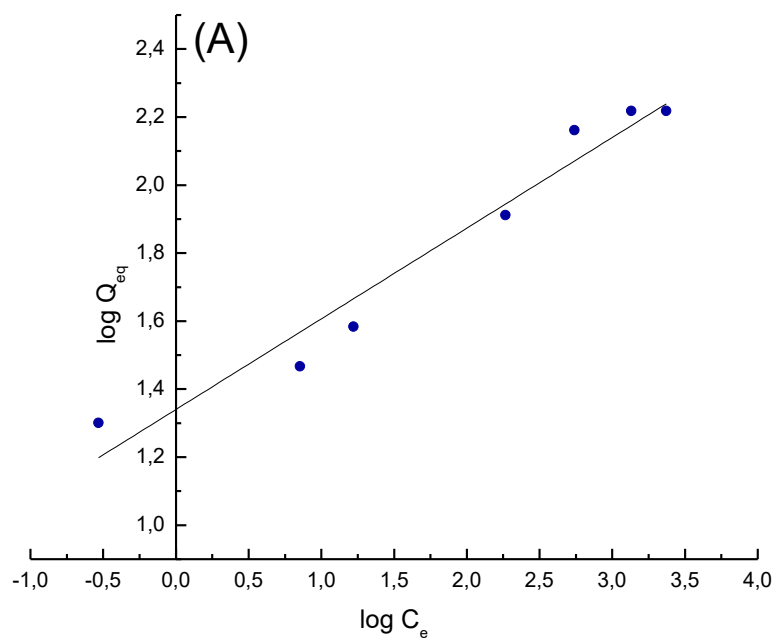


Figura 10. Isoterma de adsorção, ajuste pelo modelo linear de Freundlich para (A) Cu(II) e (B) Cr(III).

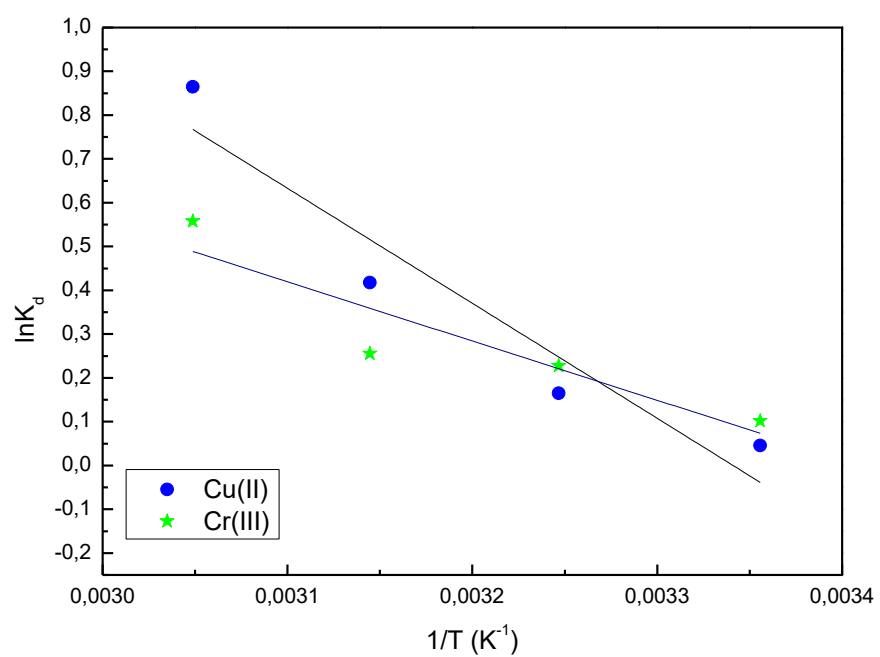


Figura 11. Termodinâmica de adsorção, ajuste pela equação de Van't Hoff.