

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE ÍONS Cu(II)
EM CALCÁRIO DA MICRORREGIÃO DE MOSSORÓ**

**CHARACTERIZATION AND KINETIC STUDY OF Cu(II) ION ADSORPTION
ON LIMESTONE FROM THE MOSSORÓ MICROREGION**

Makson Bruno Damacena Costa¹
Patrícia Mendonça Pimentel²
Fernanda Maria de Oliveira³

RESUMO

A poluição da água por metais pesados representa um dos principais desafios ambientais contemporâneos, levando à procura por métodos que sejam eficazes e financeiramente acessíveis para o tratamento de resíduos. Dentre esses métodos, a adsorção se destaca pela sua operação simples e seu bom desempenho na remoção de metais em solução. Neste estudo, foi analisada a capacidade do calcário em remover íons de Cobre (II) de solução aquosa sintética em um sistema de batelada (método banho finito). O material foi caracterizado por difração de raios X (XRD), análise química (XRF) e análise BET para determinação da área superficial. A DRX revelou a presença dos picos agudos de calcita, classificando o calcário como calcítico. XRF mostrou que o calcário estudado contém uma alta quantidade de carbonatos de cálcio e não apresentou óxido de magnésio, confirmando os resultados da análise de DRX. Os experimentos cinéticos mostraram que a adsorção de íons Cu(II) se ajustou melhor ao modelo cinético de primeira ordem com um tempo de equilíbrio de 30 minutos. Esses resultados sugeriram que o calcário da microrregião de Mossoró, apesar da baixa área superficial, pode ser utilizado para a remoção de íons metálicos das águas residuais.

Palavras-chave: Calcário; Adsorção; Cobre; Banho finito.

ABSTRACT

Water pollution by heavy metals represents one of the major contemporary environmental challenges, driving the search for treatment methods that are both effective and economically feasible. Among these methods, adsorption stands out due to its simple operation and high performance in removing dissolved metals. In this study, the ability of limestone to remove Copper(II) ions from synthetic aqueous solution was evaluated in a batch system (finite bath method). The material was characterized by X-ray diffraction

¹ makson.costa@alunos.ufersa.edu.br – Graduando em Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia/CMA – UFRSA – Angicos.

² pimentelmp@ufersa.edu.br – Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais (UFRN)

³ fernanda.oliveira@ufersa.edu.br – Doutora em Química (UFRN)

(XRD), chemical analysis (XRF), and BET surface area analysis. XRD revealed the presence of sharp calcite peaks, classifying the material as calcitic limestone. XRF showed that the studied limestone contains a high amount of calcium carbonates and no magnesium oxide, confirming the results of the XRD analysis. Kinetic experiments demonstrated that Cu(II) ion adsorption fitted better to the first-order kinetic model, with an equilibrium time of 30 minutes. These findings suggest that limestone from the Mossoró micro-region, despite its low surface area, can be used for the removal of metallic ions from wastewater.

Keywords: Limestone; Adsorption; Copper; Batch.

1 INTRODUÇÃO

A crescente industrialização, somada à expansão urbana desordenada, tem intensificado a contaminação de águas superficiais e subterrâneas por metais pesados como cobre, cromo, chumbo e zinco. Esses elementos apresentam elevada persistência ambiental, são bioacumulativos e podem causar toxicidade mesmo em concentrações reduzidas, comprometendo a saúde humana e o equilíbrio ecológico (Lima *et al.*, 2015; Silva e Simoni, 2018; Nascimento e Barbosa, 2005). Vale ressaltar que a presença contínua de metais em ambientes aquáticos, promove alterações bioquímicas e morfológicas em peixes e invertebrados, enfatizando a necessidade de estratégias eficazes de remoção (Santos, 2020). Entre esses contaminantes, o íon Cobre (II) embora essencial em concentrações traço, torna-se tóxico quando seus níveis excedem os limites recomendáveis, sendo associado a disfunções neurológicas, estresse oxidativo e danos celulares (Fu e Wang, 2011).

Diversas técnicas de tratamento de efluentes têm sido exploradas, analisadas e empregadas para remover contaminantes de águas residuais, como precipitação química, troca iônica, eletrocoagulação e processos de separação por membranas. No entanto, processos físico-químicos tradicionais apresentam limitações, como altos custos operacionais, geração de lodos ou baixa eficiência em concentrações reduzidas. Nessa condição, a adsorção consolidou-se como um dos métodos mais eficientes e economicamente viáveis, especialmente quando se utilizam adsorventes alternativos de baixo custo (Ali, 2012; Demirbas, 2008). Materiais naturais ou derivados de resíduos, como bentonita, carvão ativado, quitosana e substratos industriais ou agroindustriais, tem sido estudado e vêm apresentando desempenho significativo na remoção de íons metálicos (Pimentel, 2006; Castro, 2020; Oliveira, 2019).

No cenário brasileiro, a problemática ganha contornos ainda mais dramáticos. Especialmente em regiões semiáridas do Nordeste, a gestão de efluentes industriais e a contaminação por metais pesados representam desafios significativos devido à escassez hídrica, à limitada infraestrutura de tratamento e ao crescimento de polos industriais regionais. Estudos nacionais mostram que pequenas indústrias e atividades mineral-metalúrgicas frequentemente carecem de tecnologias de baixo custo e fácil implementação para atender aos padrões ambientais vigentes (Gonçalves e Silva, 2020; Duarte, 2018). Em bacias hidrográficas do Sudeste e Nordeste foram identificadas concentrações preocupantes de metais pesados decorrentes de atividades agrícolas, industriais e mineração (Rocha, 2019; Santos e Barra, 2019). Na bacia do rio São Francisco, por exemplo, foram discernidas variações sazonais significativas nos níveis de metais dissolvidos, evidenciando vulnerabilidade hídrica em regiões semiáridas e a necessidade urgente de soluções de tratamento acessíveis (Silva, 2021). Fortalecendo o

interesse por tecnologias simples e economicamente viáveis, capazes de serem implementadas mesmo em locais com infraestrutura limitada.

Entre os adsorventes naturais, o calcário se destaca por sua ampla disponibilidade no Brasil, baixo custo e composição predominantemente à base de CaCO_3 . Mecanismos como complexação superficial, troca iônica e precipitação de compostos como CuCO_3 e posnjakita estão entre os principais responsáveis pela remoção de Cu(II) por calcita, conforme descrito em estudos clássicos e recentes (Kobayashi, 2004; Merrikhpour e Jalali, 2012). Pesquisas indicam que materiais naturais à base de calcita podem apresentar desempenhos comparáveis a adsorventes de maior custo em determinadas condições experimentais (Sdiri *et al.*, 2013).

Além disso, pesquisas envolvendo materiais mesoporosos baseados em calcita têm demonstrado elevadas capacidades adsorptivas, alcançando valores acima de 100 mg/g para Cu^{2+} , corroborando com o potencial dos carbonatos como matrizes eficientes para remoção metálica (Gibert, 2021). Essa viabilidade é ainda mais relevante em circunstâncias onde se busca praticidade, baixo custo e disponibilidade local de matérias-primas.

Sob tal perspectiva, este estudo tem como objetivo avaliar o desempenho do calcário da microrregião de Mossoró (RN) na remoção de íons Cu^{2+} em solução aquosa. Adicionalmente, discute-se a pertinência de investigações futuras que explorem o potencial do calcário como adsorvente de baixo custo e ampla acessibilidade, especialmente para o tratamento de efluentes contaminados por cobre.

2 METODOLOGIA

2.1 Materiais e Métodos

O calcário usado nesse trabalho foi proveniente da microrregião de Mossoró/RN. O reagente empregado para a preparação da solução sintética foi o sulfato de cobre (II) penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), grau analítico, da fabricante CRQ. Para o preparo das amostras e condução dos ensaios, foram utilizados materiais laboratoriais convencionais, como erlenmeyers de 125 mL, funis de vidro, papel de filtro Qualy, provetas, pipetas graduadas, bureta de 50 mL e suporte universal.

A agitação das amostras foi realizada em agitador orbital tipo shaker (modelo SK-0180-Pro), Figura 1. A concentração da solução de cobre na amostra mãe (Figura 2) e no sobrenadante (Figura 3) foram determinadas usando um espectrômetro de absorção atômica sequencial rápida Varian AA240FS.

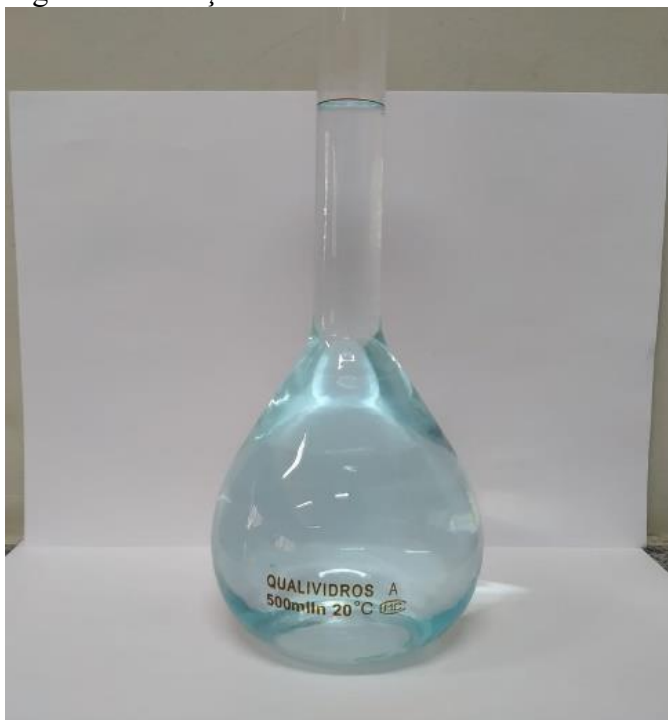
A solução sintética de cobre (II) foi preparada dissolvendo-se $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em água destilada, obtendo concentração inicial de 500 mg/L. Os ensaios de adsorção foram realizados através do método banho finito (*batch*). Para esses ensaios, foram preparadas 12 amostras em erlenmeyers de 125 mL, contendo 1,00 g de calcário e 50 mL da solução sintética. As amostras foram submetidas à agitação orbital a 250 rpm em um shaker sob temperatura ambiente aproximada de 25 °C. As amostras foram agitadas, em duplicatas, em seis tempos de contato: 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos. Ao final de cada tempo de contato, as suspensões foram filtradas utilizando papel de filtro Qualy, e os filtrados (sobrenadante) foram recolhidos para determinação da concentração de íons cobre II inicial (solução mãe) e final por espectrometria de absorção atômica utilizando um espectrofotômetro Varian AA240FS).

Figura 1 – Shaker SK 0180-Pro



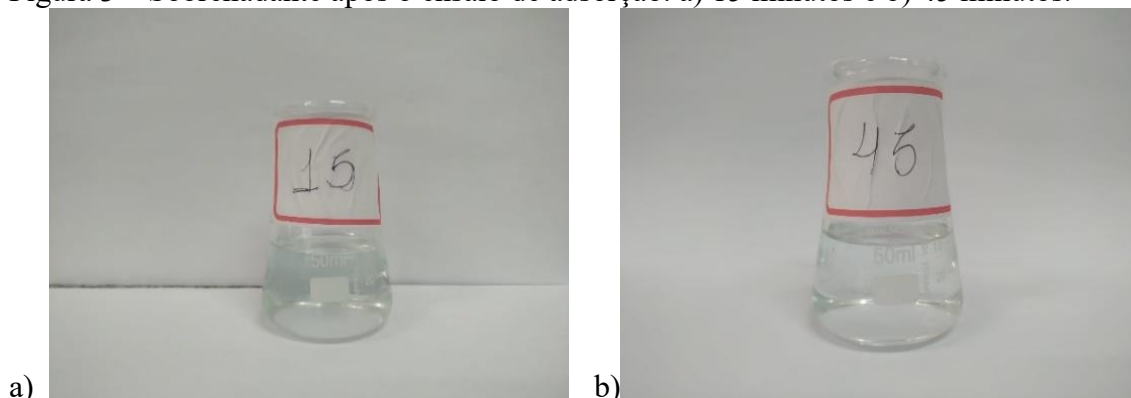
Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 2 – Solução Mãe



Fonte: Autoria própria (2025).

Figura 3 – Sobrenadante após o ensaio de adsorção. a) 15 minutos e b) 45 minutos.



Fonte: Autoria própria (2025).

A quantidade de cobre adsorvida por grama de calcário foi estimada conforme a Equação 1, e a eficiência percentual de remoção segundo a Equação 2:

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{Eq.1})$$

Nos quais:

q: capacidade adsorviva (mg/g);
 C_0 : concentração inicial da solução (mg/L);
 C_e : concentração final após o ensaio (mg/L);
V: volume da solução (L);
m: massa do adsorvente (g).

$$\% \text{ adsorção} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq.2})$$

Nos quais:

R: eficiência percentual (%);
 C_0 : concentração inicial (mg/L);
 C_e : concentração final (mg/L).

Para investigar o mecanismo de adsorção, foi realizado um estudo cinético ajustando os dados experimentais aos modelos de adsorção de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. O modelo de pseudo-primeira ordem, o qual é associado à difusão e a fisissorção (adsorção física), é dado pela equação de Lagergren, conforme abaixo:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq.3})$$

Onde q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g); q_t é a capacidade de adsorção no tempo t e k_1 é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

O modelo de pseudo-segunda ordem, desenvolvido por Ho e McKay (1999), admite que a adsorção segue uma cinética de segunda ordem, envolvendo interações químicas como etapa limitante (quimissorção). A equação diferencial é:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq.4})$$

Onde q_t : quantidade adsorvida no tempo t (mg/g), q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g) e k_2 : constante de velocidade da pseudo-segunda ordem (g/mg·min)

2.2 Caracterização do calcário

O calcário utilizado no estudo foi caracterizado por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e Análise BET para determinação da área superficial. A análise de FRX foi realizada no equipamento Shimadzu EDX-720, permitindo a determinação dos óxidos majoritários presentes no material. O difratograma de raios-X foi obtido utilizando o difratômetro Bruker D2 Phaser, equipado com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), com as seguintes condições operacionais, Faixa de varredura: 2θ entre 3° e 70° e Passo: $0,02^\circ$. Área superficial foi determinada usando um sistema da NOVA2000 BET.

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

A caracterização química e mineralógica do calcário utilizado foi realizada inicialmente por fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX), com o objetivo de identificar a composição dos óxidos majoritários e a fase cristalina predominante. Esses resultados são fundamentais para a interpretação subsequente dos ensaios de adsorção, uma vez que, as propriedades como pureza mineral, cristalinidade e composição influenciam diretamente o desempenho adsorptivo de materiais carbonáticos.

3.1 Análise química por FRX

A Tabela 1 apresenta a composição química do calcário obtida por FRX. Observa-se que o material apresenta elevada concentração de CaO , com valores superiores a 94%, característica típica de calcários calcíticos de alta pureza. A presença de óxidos minoritários, como SiO_2 e Al_2O_3 , ocorre em concentrações reduzidas, compatíveis com matérias-primas carbonáticas naturais. Não foram identificados óxido de magnésio, o que é comum nas amostras de calcários devido a presença da dolomita (carbonato de cálcio e magnésio), o que é um indicativo que o calcário em estudo é calcítico.

Tabela 1 – Composição do calcário por FRX.

Composição	Percentual (%)
CaO	94,803
Al_2O_3	1,877
SiO_2	1,593
Fe_2O_3	1,366
K_2O	0,255
SrO	0,107

Fonte: Autoria própria (2025).

Esses resultados reforçam a classificação do material segundo Pettijohn (1957 apud Silva, 2010), em que no seu livro sobre rochas sedimentares, classifica os tipos de

calcários de acordo com o teor de óxido de magnésio (MgO) em sua composição, conforme apresentado na Tabela 2. A elevada proporção de CaO é bastante relevante para o estudo em questão, visto que materiais ricos em calcita (CaCO_3) tendem a apresentar comportamento adsorptivo baseado em interações superficiais, dissolução-precipitação e troca iônica, conforme relatado por diversos autores em sistemas envolvendo metais divalentes (Benavente *et al.*, 2019; Kumar *et al.*, 2021).

Tabela 2 – Classificação dos calcários.

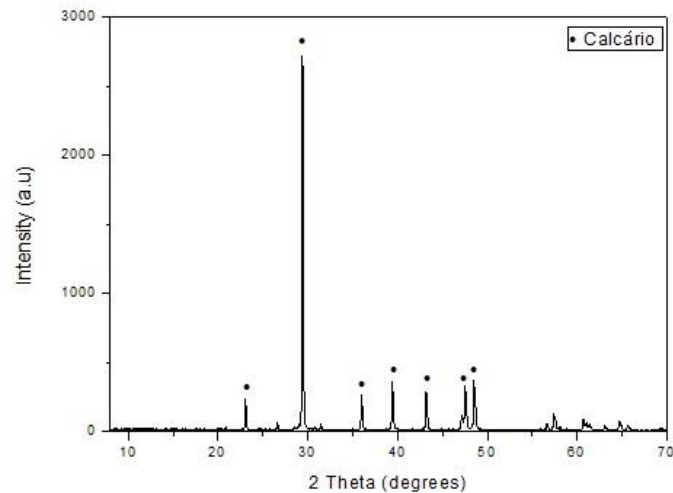
Classificação	Teor de MgO (%)
Calcítico	0 a 1,1
Magnesiano	1,1 a 2,1
Dolomítico	2,1 a 10,8

Fonte: Adaptado de Pettijohn (2010).

3.2 Caracterização estrutural por DRX

O difratograma de raios-X da amostra de calcário, utilizada nesse trabalho, está apresentado na Figura 4. O padrão de difração revela múltiplos picos bem definidos e estreitos indicando que a amostra apresenta uma boa cristalinidade. De acordo com a carta JCPDS 05-0586, todo os picos são atribuídos a estrutura da calcita (CaCO_3), que é o principal mineral presente no calcário. A Tabela 3 apresenta as regiões de 2θ aproximadas dos picos e os respectivos planos cristalinos associados a eles. A alta intensidade do pico em $\sim 29,4^\circ$ indica alta cristalinidade e predominância da fase de calcite, esse pico é o característico do plano cristalino (104) da calcita. A ausência de picos adicionais, fora do padrão da calcita, sugere que a amostra não apresenta contaminantes minerais significativos como sílica (SiO_2), óxidos de ferro (Fe_2O_3), ou dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), comumente encontrados em calcários impuros. Isso pode indicar que se trata de um calcário de alta pureza, o que é desejável em aplicações industriais como fabricação de cimento. A ausência de dolomita também é evidenciada com a flluorescência de raios-X, visto que não foi idenficado MgO na amostra, o que confirma a classificação do calcário como calcítico.

Figura 4 – Difratograma do calcário (DRX).



Fonte: Autoria própria (2025).

Tabela 3 – Planos cristalinos associados aos picos de difração da amostra de calcário

2θ (aproximado)	Plano (hkl)
23,0°	(012)
29,4°	(104)*
31,4°	(006)
35,9°	(110)
39,4°	(113)
43,1°	(202)
47,5°	(018)
48,5°	(116)
57,3°	(122)
60,7°	(214)

*mais intenso

Fonte: Autoria própria (2025).

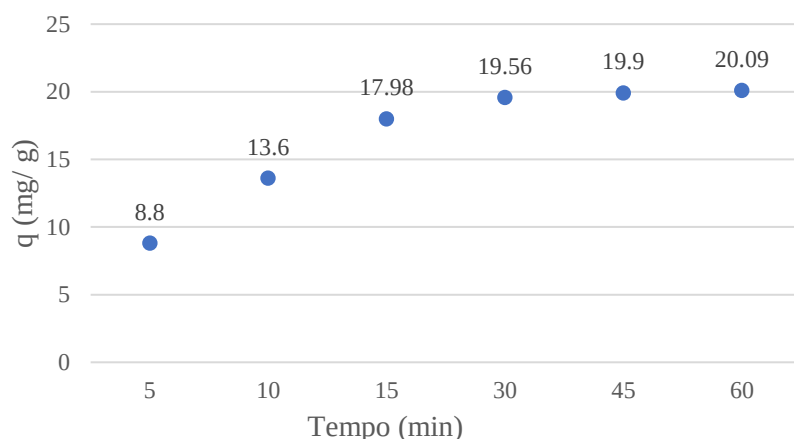
3.3 Determinação da área superficial

O valor da área superficial encontrado, 3,45 m²/g, está dentro do esperado para calcário natural moído, pois é um valor compatível com muitos calcários moídos usados industrialmente (valores típicos de pós finos de calcário, costumam variar de 1 a 5 m²/g). É um valor baixo comparados com calcário modificado, como 24,5 m²/g (Li *et al.*, 2024) e com adsorventes de alta área (carvão ativado, alumina ativada), os quais podem alcançar centenas de m²/g. Caulins e kaolinita bruta pode ter área superficial igual ou comparativamente menor ao calcário estudado nesse trabalho.

3.3 Ensaios de adsorção: quantidade adsorvida (q) e eficiência de remoção (R)

A capacidade adsortiva do calcário foi avaliada com base na variação do tempo de contato entre o adsorvente e a solução de Cu(II) em ensaios de bateladas. A Figura 5 apresenta o gráfico da quantidade de adsorbato (íons Cobre) adsorvido no calcário em função do tempo de contato. Observa-se que, até aproximadamente 10 minutos, a curva apresenta crescimento acentuado, refletindo um processo inicial dominado pela adsorção rápida em sítios superficiais disponíveis. Em seguida, a taxa diminuiu com o tempo, e o estado de equilíbrio foi alcançado em 30 minutos, neste ponto, aproximadamente 20 mg g⁻¹ de Cu(II) foram removidos pelo calcário. Esse comportamento está alinhado com modelos clássicos de cinética adsortiva, como pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, em que a etapa inicial é governada por interação direta entre adsorbato e superfície.

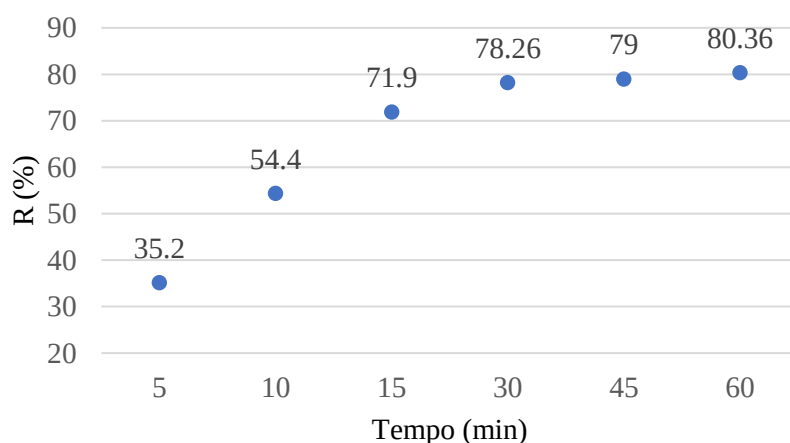
Figura 5 – Influência do tempo de contato sobre a adsorção do Cu(II) em Calcário.



Fonte: Autoria Própria (2025)

A Figura 6 apresenta o percentual de remoção ao longo do tempo. A eficiência segue tendência semelhante à de q , atingindo valores mais elevados, 80,36%, nos tempos de 45 e 60 minutos. Os resultados sugerem que o sistema se aproxima do equilíbrio nesse intervalo, uma vez que a remoção adicional após 60 minutos é mínima. Embora a eficiência obtida seja inferior à de adsorventes modificados ou com maior área superficial (como quitosana sulfonada ou carvão ativado), o desempenho observado é compatível com materiais naturais de baixa complexidade estrutural, conforme relatado em estudos similares envolvendo calcários, dolomitos e rochas carbonáticas (Abdel *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2020). Fathy *et al.* (2025), estudaram a adsorção de cobre em calcário bruto (não modificado) proveniente do Egito e encontraram um percentual de 75,7 de remoção de Cobre, também no tempo de 30 minutos.

Figura 6 – Percentual de remoção (R) em função do tempo.



Fonte: Autoria Própria (2025)

3.4 - Cinética de adsorção

A cinética de adsorção refere-se ao estudo das taxas de adsorção através do ajuste dos pontos experimentais a modelos matemáticos. No estudo cinético da adsorção, dizer

que um mecanismo é de primeira ou de segunda ordem, significa identificar a taxa de adsorção de um adsorbato (espécie adsorvida) em um material adsorvente.

As curvas cinéticas dos pontos experimentais obtidos aplicados nos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são apresentados na Figura 7. Conforme é observado, o processo de adsorção apresenta rápida elevação da capacidade de adsorção (q_t) nos minutos iniciais, mais precisamente até aproximadamente 15 minutos, indicando que a superfície do calcário possui alta disponibilidade de sítios ativos acessíveis nesse primeiro estágio. Esse comportamento é característico de adsorventes naturais carbonáticos, nos quais a porosidade e a afinidade eletrostática inicial favorecem a captura de cátions metálicos (Fathy *et al.*, 2025). Com o avanço do tempo, observa-se redução progressiva da inclinação da curva, sugerindo que os sítios mais energéticos são ocupados primeiro, o gradiente de concentração soluto/adsorvente diminui e o sistema se aproxima do equilíbrio adsorativo.

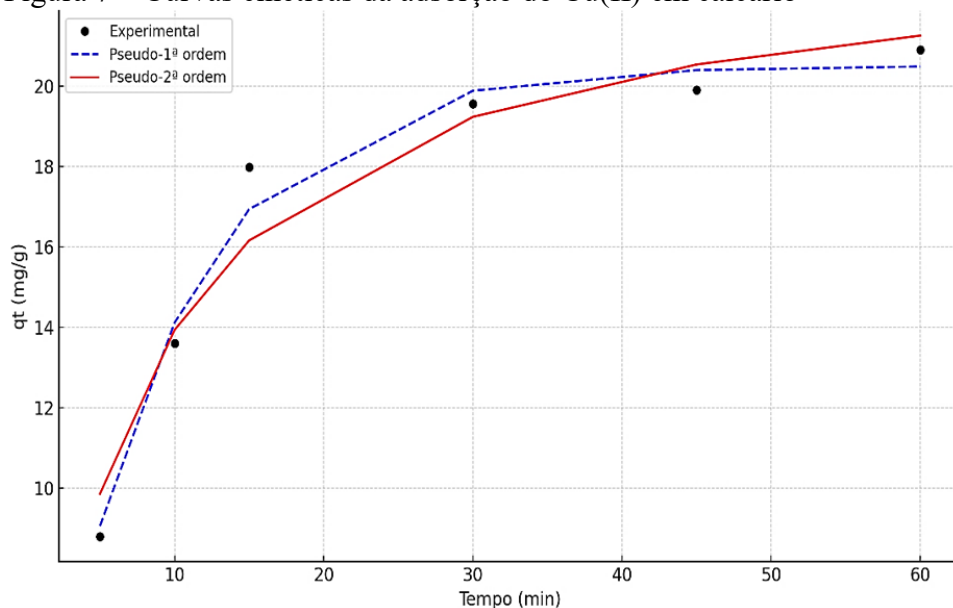
De acordo com os parâmetros cinéticos, Tabela 4, o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou um coeficiente de correlação (R^2) de 0,982, superior ao do modelo de pseudo-segunda ordem (0.953). Portanto, conclui-se que a cinética do processo é melhor descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem, cuja taxa é limitada pela velocidade com que o adsorbato chega à superfície e se movem para dentro dos poros. Os dados indicam que a adsorção do íon Cu^{2+} pelo calcário é um processo cineticamente rápido nas etapas iniciais, com estabilização progressiva ao longo do tempo. O modelo de pseudo-primeira ordem sugere que o mecanismo de adsorção é controlado predominantemente por fenômenos físicos e difusão superficial, típicos de sistemas adsorventes de origem carbonática. A aplicação do modelo de pseudo-segunda ordem resultou em leve superestimativa da capacidade de adsorção no equilíbrio, indicando que o processo não é controlado significativamente por quimissorção.

Tabela 4 – Parâmetro cinético para adsorção do Cu(II) em calcário

Modelos cinéticos	Parâmetros
Pseudo-primeira ordem	$q_e = 20,50 \text{ mg g}^{-1}$ $k_1 = 0,117 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,982$
Pseudo-segunda ordem	$q_e = 23,75 \text{ mg g}^{-1}$ $k_2 = 0,00598 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,953$

Fonte: Autoria Própria (2025)

Figura 7 – Curvas cinéticas da adsorção do Cu(II) em calcário



Fonte: Autoria Própria (2025)

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial adsorvente do calcário da microrregião de Mossoró na remoção de íons Cu(II) em solução aquosa. De acordo com as técnicas de caracterização utilizadas, o calcário nesse estudo foi classificado como calcítico. Os dados experimentais foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem, cujo processo é governado pela difusão e pela disponibilidade dos sítios vazios na superfície, com a taxa diminuindo à medida que o equilíbrio é atingido.

Diante dos resultados, conclui-se que o calcário calcítico, mesmo sem tratamento superficial ou modificação estrutural, apresenta potencial para atuar como adsorvente alternativo na remoção de íons metálicos, com destaque para o Cu(II). Seu baixo custo, ampla disponibilidade e fácil manuseio reforçam sua aplicabilidade que pode ser estendida para águas residuais, especialmente em regiões onde soluções tecnicamente simples e economicamente acessíveis são necessárias. Entretanto, reconhece-se que sua capacidade de adsorção é inferior à de materiais modificados ou de elevada área superficial, como carvões ativados ou biopolímeros funcionalizados. Dessa forma, trabalhos futuros podem contemplar alguns aspectos como modificação físico-química do calcário; avaliação da influência do pH, massa do adsorvente e do tamanho de partícula, além da obtenção das isotermas de adsorção. A obtenção desses parâmetros poderá ampliar significativamente o entendimento do processo e a eficiência do material em aplicações reais de tratamento de efluentes.

A pesquisa conclui que o calcário calcítico, mesmo sem alterações físico-químicas, possui um desempenho promissor como um adsorvente econômico para o tratamento de efluentes que contêm cobre, ressaltando seu potencial para uso em soluções ambientais que são simples e de fácil aplicação, além de abrir caminho para futuras investigações sobre melhorias na superfície e consequentemente, da capacidade de adsorção.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-SALAM, M.; ABDEL-KHALEK, A.; OBAID, M. **Removal of heavy metals from aqueous solutions using natural carbonate rocks.** Journal of African Earth Sciences, v. 137, p. 174–183, 2018.
- ALI, I. **New generation adsorbents for water treatment.** Chemical Reviews, v. 112, p. 5073–5091, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr300133d>. Acesso em: 15 nov. 2025.
- BENAVENTE, D.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, J.; GARCÍA-DEL-CURA, M. A. **Interaction of heavy metals with carbonate rocks: sorption mechanisms and surface reactivity.** Applied Geochemistry, v. 104, p. 1–12, 2019.
- CASTRO, J. R. **Estudo da adsorção de metais pesados utilizando bentonita modificada.** Revista Matéria, v. 25, n. 3, p. 1–9, 2020.
- DEMIRBAS, A. **Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review.** Journal of Hazardous Materials, v. 157, p. 220–229, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>. Acesso em: 15 nov. 2025.
- DUARTE, A. L. C. **Caracterização e aplicação de materiais carbonáticos na remoção de metais pesados em solução aquosa.** Revista Ciência & Tecnologia, v. 9, n. 2, p. 45–59, 2018.
- FATHY, A. T.; MONEIM, M. A.; AHMED, E. A.; EL-AYAAT, A. M.; DARDIR, F. M. **Effective removal of heavy metal ions (Pb, Cu, and Cd) from contaminated water by limestone mine wastes.** Scientific Reports, v. 15, p. 1680, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-82861-2>. Acesso em 15 nov. 2025.
- FU, F.; WANG, Q. **Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review.** Journal of Environmental Management, v. 92, p. 407–418, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>. Acesso em: 15 nov. 2025.
- GIBERT, O. **Calcite-based mesoporous hydrochar for metal removal: synthesis and adsorption behavior.** ACS Omega, v. 6, n. 20, p. 13280–13290, 2021.
- GONÇALVES, J. P.; SILVA, F. R. **Remediação de efluentes contaminados por metais pesados utilizando materiais naturais.** Revista Tecnologia Ambiental, v. 15, n. 1, p. 22–34, 2020.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes.** Process Biochemistry, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5). Acesso em: 15 nov. 2025.
- KOBAYASHI, M. **Mechanisms of Cu(II) sorption on calcite.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 68, n. 15, p. 3133–3143, 2004.

KUMAR, R.; BISHNOI, N. R.; GARIMA. **Adsorption of heavy metals from aqueous solution using natural adsorbents: a review.** Environmental Technology & Innovation, v. 21, 101343, 2021.

LI, Deyun; LI, Yongtao; HE, Shuran; HU, Tian; LI, Hanhao; WANG, Jinjin; ZHANG, Zhen; ZHANG, Yulong. **Resourcization of argillaceous limestone with Mn_3O_4 modification for efficient adsorption of lead, copper, and nickel.** Toxics, v. 12, n. 1, p. 72, 2024. <https://doi.org/10.3390/toxics12010072>. Acesso em: 15 nov. 2025.

LI, Z.; LIU, Y.; ZHANG, H. **Adsorption of Cu(II) onto natural carbonate minerals: kinetics and equilibrium studies.** Applied Water Science, v. 10, n. 6, 2020.

LIMA, F. A.; SANTOS, A. P.; BEZERRA, C. A.; YOSHIOKA, M. L. **Toxicologia de metais pesados.** Revista Brasileira de Toxicologia, v. 28, n. 2, p. 143–153, 2015.

MERRIKHPOUR, H.; JALALI, M. **Comparative study of adsorption of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) ions onto white, yellow and red bentonites.** Applied Clay Science, v. 53, p. 356–361, 2012.

NASCIMENTO, A. P.; BARBOSA, F. **Toxicidade de metais pesados em humanos.** Revista de Saúde Pública, v. 39, p. 573–580, 2005.

OLIVEIRA, A. M. **Adsorção de Cu(II) em resíduo agroindustrial.** Revista Engenharia na Agricultura, v. 27, n. 4, p. 330–338, 2019.

PIMENTEL, P. **Adsorção de metais pesados com uso de xisto retortado.** Química Nova, v. 29, n. 1, p. 111–116, 2006.

ROCHA, O. P. **Heavy metals in the São Mateus Stream Basin.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 24, n. 5, 2019. Disponível em: <https://www.redalyc.org/journal/928/92860487013/html/>. Acesso em: 15 nov. 2025.

SANTOS, A. F. **Cinética e isoterma de adsorção de Cu(II) em biochar.** Revista Ambiente & Água, v. 15, n. 6, p. 1–11, 2020.

SANTOS, J. S.; BARRA ROCHA, C. H. **Avaliação da presença de metais pesados em sedimentos e águas superficiais de bacias hidrográficas brasileiras.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 24, n. 5, p. 965–977, 2019.

SILVA, J. P. **Avaliação da qualidade da água e da presença de metais dissolvidos na bacia do rio São Francisco.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 26, n. 4, p. 789–801, 2021.

SILVA, M. R.; SIMONI, J. A. **Adsorção e toxicidade de metais pesados em sistemas aquáticos.** Ciência e Natura, v. 40, p. 1–13, 2018.

SILVA, R. M. **Caracterização de calcários por fluorescência e difração de raios X para uso agrícola.** Revista Brasileira de Geociências, v. 40, n. 4, p. 601–608, 2010.

SDIRI, A.; HIGASHITANI, K.; JAMOUSSE, F.; BEN NASRALLAH, S.
Simultaneous removal of heavy metals from aqueous solutions by natural limestones. Applied Water Science, v. 3, p. 129–139, 2013.