

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

GUILHARDO FRANCIOSI SIMIONATO

ESTUDO DE ADSORÇÃO DO ÍON Pb^{2+} POR APATITAS SINTÉTICAS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2017

GUILHARDO FRANCIOSI SIMIONATO

ESTUDO DE ADSORÇÃO DO ÍON Pb^{2+} POR APATITAS SINTÉTICAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco, como requisito parcial para a conclusão do Curso de Bacharelado em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Liliam C. Angelo

Coorientadora: Prof. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

PATO BRANCO

2017

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado ESTUDO DE ADSORÇÃO DO ÍON Pb^{2+} POR APATITAS SINTÉTICAS foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N°8.2.2017-B de 2017.

Fizeram parte da banca os professores.



Liliam Cristina Angelo



Elídia Aparecida Vetter Ferri



Mariana de Souza Sikora

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os que me incentivaram, que de alguma forma contribuíram para me fazer seguir em frente e alcançar mais um objetivo.

Agradeço especialmente ao meu amor, que em cada dificuldade, a cada tropeço me levantava e me incentivava a seguir em frente, a encarar as dificuldades com toda força.

Aos meus pais e irmã por me darem todo o suporte e incentivo necessário para que isso fosse possível.

A minha orientadora Liliam e coorientadora Raquel, por todas as vezes que me auxiliaram, por todo o conhecimento compartilhado, pela paciência e pela oportunidade que me proporcionaram.

A todos meus amigos, professores, colegas de estudo, e a Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco.

“Algo só é impossível até que alguém duvide e resolva provar o contrário.”

Albert Einstein

RESUMO

SIMIONATO, Guilherme Franciosi. Estudo de Adsorção do Íon Pb^{2+} por Apatitas Sintéticas. 2017. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

A indústria emprega o chumbo em inúmeros processos, principalmente por seu fácil emprego em ligas metálicas, gerando grande quantidade de dejetos. Possui alta toxicidade e é nocivo a toda atividade biológica, possui grande capacidade acumulativa em organismos, é capaz de inibir a atividade de algumas enzimas, bloquear a ação do cálcio e interagir com proteínas fundamentais. Diversas técnicas são empregadas na descontaminação destes dejetos industriais, como troca iônica, osmose reversa, eletrodialise, e precipitação química, entretanto, estes processos são complexos, caros, e muitas vezes, de baixa eficiência. Desta forma, processos de adsorção vem sendo estudados como meios alternativos, possuindo alta eficiência e baixo custo para o tratamento destes resíduos. Este trabalho tem como objetivo estudar o emprego de apatitas como a hidroxiapatita (HAP), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, sintetizada a partir do emprego de cascas de ovos como precursor de cálcio, em pH 5-7 e em pH 10-12, em comparativo com HAP controle, sintetizada a partir do emprego de hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$ PA, em pH 5-7 e em pH 10-12, de forma a verificar a eficácia da utilização das cascas de ovos como fonte de cálcio. De modo a verificar sua eficiência para a remoção de chumbo (Pb^{2+}) presente em meio aquoso sintético, utilizou-se soluções com concentrações de 10 ppm e 20 ppm, simulando reais situações de contaminações ambientais. As apatitas utilizadas como adsorvente neste trabalho foram sintetizadas em trabalhos anteriores, os materiais já haviam sido caracterizados por difratometria de raios X, confirmando-se a formação de HAP como fase majoritária. A HAP adsorvente sintetizada em pH 5-7 apresentou $pH_{(PCZ)}$ de 7,12 e a sintetizada em pH 10-12 apresentou $pH_{(PCZ)}$ de 7,55. Na espectroscopia de infravermelho observou-se as interações provocadas pela presença de chumbo na estrutura da HAP. No estudo cinético, verificou-se que o tempo de equilíbrio para HAP sintetizadas em pH 5-7 foi de 5,0 minutos em soluções de 20 ppm em Pb^{2+} , e de 60,0 minutos para soluções de 10 ppm em Pb^{2+} . Para HAP sintetizadas em pH 10-12 foi de 5,0 minutos em soluções de 10 ppm em Pb^{2+} , e de 60,0 minutos para soluções de 20 ppm em Pb^{2+} . O ajuste matemático para todas as amostras resultou no modelo de

pseudo-segunda ordem, com coeficiente de determinação muito próximo a 1. As HAP sintetizadas a partir do emprego de cascas de ovos como fonte de cálcio como precursor de síntese, mostraram-se altamente eficientes na remoção do chumbo, chegando a valores muito similares aos obtidos nos ensaios de adsorção empregando a HAP controle.

Palavras-Chave:

Hidroxiapatita. Adsorção. Cascas de ovos.

ABSTRACT

SIMIONATO, Guilhardo Franciosi. Adsorption Study of the Pb^{2+} Ion by Synthetic Apatites. 2017. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

The industry employs lead in many processes, mainly due to its easy use in metal alloys, generating large amounts of waste. It has high toxicity and is harmful to all biological activity, has a large cumulative capacity in organisms, is capable of inhibiting the activity of some enzymes, blocking the action of calcium and interacting with fundamental proteins. Several techniques are employed in the decontamination of these industrial wastes, such as ion exchange, reverse osmosis, electrodialysis, and chemical precipitation, however, these processes are complex, expensive, and often of low efficiency. In this way, adsorption processes have been studied as alternative means, possessing high efficiency and low cost for the treatment of these residues. This work aims to study the use of apatites such as hydroxyapatite (HAP), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, synthesized from eggshells as a precursor of calcium at pH 5-7 and at pH 10-12, in comparison with HAP control, synthesized from the use of calcium hydroxide $Ca(OH)_2$ PA, at pH 5-7 and at pH 10-12, in order to verify the effectiveness of the use of eggshells as source of calcium. In order to verify its efficiency for the removal of lead (Pb^{2+}) present in synthetic aqueous medium, solutions with concentrations of 10 ppm and 20 ppm were used, simulating real situations of environmental contamination. The apatites used as adsorbent in this work were synthesized in previous works, the materials had already been characterized by X-ray diffractometry, confirming the formation of HAP as the majority phase. The adsorbent HAP synthesized at pH 5-7 presented $pH_{(PCZ)}$ of 7.12 and the one synthesized at pH 10-12 presented $pH_{(PCZ)}$ of 7.55. In the infrared spectroscopy the interactions caused by the presence of lead in the HAP structure were observed. In the kinetic study, it was found that the equilibrium time for HAP synthesized at pH 5-7 was 5,0 minutes in solutions of 20 ppm in Pb^{2+} and 60,0 minutes in 10 ppm solutions in Pb^{2+} . For HAP synthesized at pH 10-12 was 5,0 minutes in solutions of 10 ppm in Pb^{2+} , and 60,0 minutes in 20 ppm solutions in Pb^{2+} . The mathematical fit for all samples resulted in the pseudo-second order model, with determination coefficient very close to 1. The HAP synthesized from eggshells as a source of calcium as a precursor of synthesis

were shown to be highly efficient in the removal of lead, reaching values very similar to those obtained in the adsorption tests employing HAP control.

Key Words:

Hydroxyapatite. Adsorption. Eggshells.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Representação esquemática da estrutura da hidroxiapatita. Projeção no plano 001..... | 5 |
| Figura 2 – Determinação do ponto de carga zero para HAP sintetizada em pH 5-7 e HAP sintetizada em pH 10-12..... | 22 |
| Figura 3 – Espectro de infravermelho das HAP sintetizadas em pH 5-7. (HAP(5-7)(S)) antes do processo de adsorção, (HAP(5-7)(10)) após 180 minutos de adsorção em solução de 10ppm em Pb^{2+} , e (HAP(5-7)(20)) após 180 minutos de adsorção em solução de 20ppm em Pb^{2+} | 24 |
| Figura 4 – Espectro de infravermelho das HAP sintetizadas em pH 10-12. (HAP(10-12)(S)) antes do processo de adsorção, (HAP(10-12)(10)) após 180 minutos de adsorção em solução de 10ppm em Pb^{2+} , e (HAP(10-12)(20)) após 180 minutos de adsorção em solução de 20ppm em Pb^{2+} | 24 |
| Figura 5 – Cinética de adsorção do íon Pb^{2+} em hidroxiapatitas sintetizadas em pH 5-7 em concentrações de 10 ppm e 20 ppm. | 27 |
| Figura 6 – Cinética de adsorção do íon Pb^{2+} em hidroxiapatitas sintetizadas em pH 10-12 em concentrações de 10 ppm e 20 ppm. | 28 |
| Figura 7 – Modelagem cinética das HAP sintetizadas em pH 5-7. a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem. | 29 |
| Figura 8 – Modelagem cinética das HAP sintetizadas em pH 10-12. a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem. | 30 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção do íon Pb^{2+} em HAP sintetizadas em pH 5-7..... | 29 |
| Tabela 2 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção do íon Pb^{2+} em HAP sintetizadas em pH 10-12. | 30 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 2 |
| 2 OBJETIVOS | 4 |
| 2.1 GERAL | 4 |
| 2.2 ESPECÍFICOS | 4 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO | 5 |
| 3.1 HIDROXIAPATITA | 5 |
| 3.1.1 Métodos de Síntese e Propriedades Específicas | 6 |
| 3.1.2 Aplicações | 8 |
| 3.1.3 Propriedades de Adsorção e Troca Iônica | 9 |
| 3.2 CHUMBO | 10 |
| 3.2.1 Efeitos Nocivos Toxicológicos | 10 |
| 3.3 FENÔMENO DE ADSORÇÃO | 11 |
| 3.3.1 Adsorção Química | 12 |
| 3.3.2 Adsorção Física | 12 |
| 3.3.3 Fatores que Influenciam na Adsorção | 13 |
| 3.3.4 Estado de Equilíbrio | 14 |
| 3.3.5 Cinética de Adsorção | 14 |
| 3.3.5.1 Pseudo-primeira Ordem | 14 |
| 3.3.5.2 Pseudo-segunda Ordem | 16 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 18 |
| 4.1 OBTENÇÃO DA HIDROXIAPATITA | 18 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE | 18 |
| 4.3 ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO | 19 |
| 4.3.1 Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) | 19 |
| 4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho | 20 |
| 4.3.3 Modelagem Cinética | 20 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 22 |
| 5.1 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PH_{PCZ}) | 22 |
| 5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO | 23 |
| 5.3 MODELAGEM CINÉTICA DE ADSORÇÃO | 26 |
| 6 CONCLUSÃO | 32 |
| REFERÊNCIAS | 33 |

1 INTRODUÇÃO

A utilização desenfreada de chumbo (Pb) após o período de expansão industrial dos grandes centros urbanos acarretou em graves impactos ambientais, principalmente em relação a contaminação da água, com sua subsequente propagação para a cadeia alimentar, decorridos da ignorância sobre seu potencial de toxicidade ou por simples negligência das indústrias.

O chumbo possui alta toxicidade e é nocivo a qualquer atividade biológica, pode se acumular no organismo, é capaz de inibir a atividade de algumas enzimas, e ainda pode bloquear a ação do cálcio e interagir com proteínas fundamentais acarretando em efeitos neurológicos e alterações subcelulares (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

Dado os inúmeros problemas e desafios que se apresentam em relação a contaminação por íons de metais tóxicos como o Pb, é de suma importância contribuir para o desenvolvimento de alternativas seguras capazes de remover ou reter esse contaminante, diminuindo sua biodisponibilidade, principalmente presente em meio aquoso, que venham substituir ou modificar processos, matérias-primas, tratamentos de rejeitos, entre outros exemplos, afim de buscar ações que levem a real solução desse problema ambiental. Atualmente, diversas técnicas são utilizadas na descontaminação de solos e dejetos industriais, como troca iônica, eletrodiálise, osmose reversa e precipitação química (SIAHKAMARI et al., 2017). Entretanto, estes processos são caros, complexos, e muitas vezes, de baixa eficiência.

Em 1990, pesquisadores da Universidade Estadual de Ohio, juntamente com pesquisadores do EPA (*Environmental Protection Agency*) examinaram a possibilidade de imobilizar o chumbo de solos utilizando uma metodologia com baixo custo operacional, empregando-se rochas de fosfato. Os resultados do projeto demonstraram que as rochas de fosfato como a hidroxiapatita (HAP), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, foram eficientes em reduzir não só solubilidade dos complexos de Pb, como também sua biodisponibilidade (LAPERCHÉ et al., 1997).

Deste modo, a síntese de apatitas sintéticas a partir de matéria-prima alternativa como a casca de ovo, pode prover um material barato, simples, de fácil aplicação e com grande capacidade adsorvente capaz de reter este metal pesado de modo efetivo.

Além de sua aplicação como material adsorvente, vale ressaltar que a HAP está presente no corpo dos animais principalmente nos ossos e dentes, sendo o composto mineral majoritário dos mesmos, representando até 70% de sua massa. A HAP sintética é um componente muito promissor na área tecnológica, pois não possui características tóxicas, conseqüentemente, pode ser utilizada como substituto do osso humano, devido a sua alta biocompatibilidade.

De acordo com pesquisas, a HAP possui interessante capacidade de remoção de metais pesados bivalentes, podendo assim atuar como um regulador e removedor de chumbo em meio aquoso devido a sua grande capacidade de adsorver ou absorver átomos e moléculas (MAVROPOULOS, 1999).

Ademais, possui características cerâmicas, como a alta dureza pós tratamento térmico a altas temperaturas, estrutura cristalina complexa e principalmente devido a sua composição inorgânica, para este fim, pode ser sintetizada por diferentes metodologias, como pirólise por pulverização, combustão, processos hidrotermais, pectização e extração de alguns recursos naturais. Podem ser empregados métodos de dopagem de alguns íons, como o Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} e Ce^{2+} para melhorar suas propriedades de acordo com o interesse posterior (KAYGILI et al., 2015).

Por conseguinte, dada a variedade de aplicações da HAP, pode-se dizer que este é um dos sistemas mais promissores no desenvolvimento de novos materiais a base de fosfatos. Assim, a proposta deste projeto é estudar a capacidade adsorvente de hidroxiapatitas sintéticas obtidas a partir da utilização de cascas de ovos como fonte de cálcio, em relação a íons de chumbo bivalentes em meio aquoso.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Este projeto tem como objetivo estudar a capacidade de adsorção do íon Pb^{2+} sobre hidroxiapatita sintética sintetizada a partir da utilização de cascas de ovos como fonte de cálcio, as quais são descartados diariamente pelo Restaurante Universitário na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Pato Branco.

2.2 ESPECÍFICOS

- Analisar as possíveis modificações químicas e estruturais do material adsorvente sob os parâmetros estudados.
- Verificar em processo batelada os efeitos dos parâmetros de síntese na capacidade de adsorção do íon Pb^{2+} pelos adsorventes.
- Obter as cinéticas de adsorção e os parâmetros de equilíbrio de adsorção em sistema batelada, ajustando-os em modelos cinéticos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita (HAP) de fórmula molecular $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ se arranja na forma cristalina de acordo com o grupo espacial $P6_3/m$, com estrutura hexagonal, com parâmetros de rede a de 9,418 Å e c de 6,884 Å. Os átomos de cálcio e os oxigênios do grupo PO_4^{3-} formam um arranjo hexagonal no plano perpendicular ao eixo cristalino c , de maior simetria. O grupo fosfato é dado por um arranjo tetraédrico, constituído por diferentes sítios: 1 O(I), 1 O(II) e 2 O(III). Os dez íons Ca^{2+} apresentam diferentes arranjos: quatro cálcios constituem o sítio Ca(I) e estão rodeados por nove oxigênios (3 O(I), 3 O(II) e 3 O(III)). Os outros seis, constituem o sítio Ca(II) e estão rodeados por seis oxigênios (1 O(I), 1 O(II) e 4 O(III)) e uma hidroxila. Os átomos de Ca(II) formam triângulos ao longo do eixo c , apresentando rotação de 60° de cada um (IVANOVA et al., 2001), como pode ser observado na Figura 1.

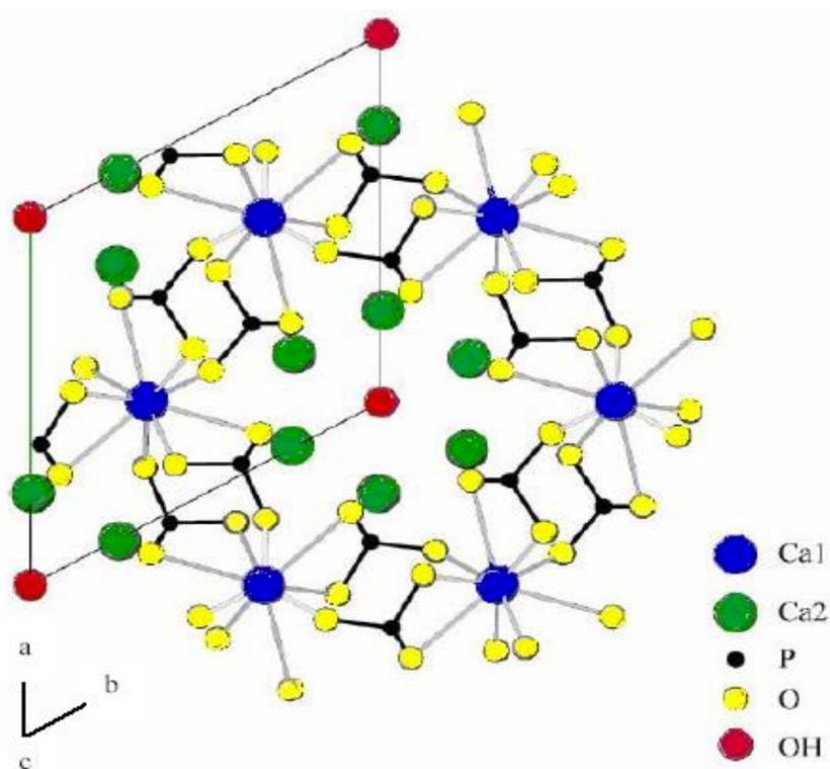


Figura 1 – Representação esquemática da estrutura da hidroxiapatita. Projeção no plano 001.

Fonte: Adaptada de IVANOVA, 2001.

Nos vertebrados a hidroxiapatita representa 30% da composição dos ossos, excluindo os dentes, onde para estes representa 70%, este sendo o principal componente inorgânico presente na massa óssea (GUASTALDI; APARECIDA, 2010). Nos peixes, a HAP além de estar presente nos ossos, está também presente nas escamas, sendo o principal componente inorgânico com cerca de 30% (SANTOS et al., 2009). Este material estando presente nestes organismos em grande quantidade, e possuindo excelentes características de adsorção e de substituição iônica, atuam como uma reserva de cálcio e fósforo, e também, devido a suas características adsorventes pode reter ou liberar estes íons retidos para o meio, funcionando como um regulador destes no sistema (GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

3.1.1 Métodos de Síntese e Propriedades Específicas

As propriedades da HAP estão diretamente ligadas a metodologia de preparação, valores da razão de cálcio em função do fósforo como também para algumas outras substituições influenciam diretamente sua estabilidade. HAP com razão Ca/P igual a 1,6667 são estáveis a 1200 °C e são ditas estequiométricas. Se submetidas a temperaturas acima de 900 °C sofrem um processo de densificação e tornam-se um material cerâmico (GOMES et al., 2012).

Os métodos mais simples e mais utilizados empregam íons de cálcio e fosfato. As espécies precursoras de maior utilização são o nitrato de cálcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ácido fosfórico H_3PO_4 , hidróxido de amônio NH_4OH , hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e hidrogenofosfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Para que estas diferentes morfologias e estequiometrias se diferenciem, deve-se variar os parâmetros de síntese, como o pH do meio, temperatura de precipitação, velocidade em que os reagentes são adicionados, temperatura em que a reação ocorre, tempo reacional e também a temperatura de sinterização (GOMES et al., 2012).

Uma das mais simples e promissoras formas de síntese é a reação de ácido fosfórico H_3PO_4 concentrado com hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em solução, essa reação é considerada simples, de baixo custo e com subproduto somente água, não havendo problemas de tratamento de resíduos. Após o processo de síntese, o material é calcinado a temperaturas de aproximadamente 1000 °C por diferentes períodos de tempo (ANGELO, 2008). O processo de calcinação é de fundamental importância,

nele ocorre a perda de água de hidratação e cristalização, reduzindo a porosidade e a área específica do material, resultando em aspecto cerâmico (MAVROPOULOS, 1999).

Outra forma de sintetização por via úmida é a reação de hidrogenofosfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ em solução reagindo com nitrato de cálcio tetra hidratado $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ também em solução, ambas as soluções são mantidas em pH básico, entre 10 a 11, reguladas com a adição de amônia NH_3 , nesta reação ocorre a geração de dois subprodutos, a água e o nitrato de amônio NH_4NO_3 . Esta rota também é submetida ao processo de calcinação a uma temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ (MAVROPOULOS, 1999).

Tendo em vista métodos sustentáveis, têm-se estudado a utilização de cascas de ovos de galinha como fonte de cálcio. A casca do ovo representa 10% de seu peso total, e são geradas quase 6 milhões de toneladas por ano no mundo. Um resíduo sólido gerado em grandes quantidades, de fácil obtenção, de baixo custo e que não exige gastos com processos de purificação. Seu uso ocorre pela transformação do carbonato de cálcio CaCO_3 em óxido de cálcio CaO via processo de calcinação. O CaO obtido, ao ser solubilizado torna-se hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que então é atacado com ácido fosfórico H_3PO_4 dando origem a HAP (GOMES et al., 2012).

A capacidade de solubilização das apatitas é fundamental para o bom comportamento *in vivo*, fatores que afetam a solubilidade do material são a morfologia, cristalinidade, composição, tamanho do cristal e razão Ca/P. Dentre os diferentes tipos de fosfatos de cálcio, a HAP é o menos solúvel (MUNTING; MIRTCHI; LEMAITRE, 1993).

O processo de carbonatação de hidroxiapatitas auxilia na alteração dos parâmetros de rede da estrutura, sua solubilidade, variação no tamanho dos cristais, textura superficial e também na estabilidade da estrutura. Este processo ocorre com a substituição dos íons fosfato PO_4^{3-} e hidróxido OH^- pelo íon carbonato CO_3^{2-} . A substituição de íons carbonato pelos íons hidróxido resulta na expansão do parâmetro *a* e uma contração no parâmetro *c*, isto devido ao maior tamanho do íon carbonato. Quando a substituição é feita pelos íons fosfato, o efeito é exatamente o oposto, resultando na contração do parâmetro *a* e expansão em *c*. A presença do carbonato na estrutura, acarreta em um acréscimo na solubilidade e dissolução dos cristais, como também na cristalinidade, afetando o tamanho dos cristais (FLEET; LIU, 2003).

3.1.2 Aplicações

No desenvolvimento de biomateriais, projetados para a substituição de partes do corpo com a função de auxiliar na recuperação de funções biológicas importantes, é essencial possuir alta biocompatibilidade e biofuncionabilidade, estas representam a aceitação pelo corpo do biomaterial e a capacidade de desempenhar as funções desejadas, respectivamente. Nesse segmento, atendendo os requisitos, está o uso de hidroxiapatitas sintéticas como biomaterial (MAVROPOULOS, 1999).

Alguns fosfatos de cálcio sintéticos como as HAP, possuem excelentes propriedades de biocompatibilidade, de osteocondução, formação de osso no leito receptor ao longo da superfície do enxerto, e osteointegração, tendo grande aceitabilidade quando utilizados para implantes em mamíferos como substituto de massa óssea (SIMONI, 2004). Esta grande aceitabilidade transcorre pela sua similaridade química e estrutural com a fase inorgânica presente na estrutura óssea. Outra característica é a ausência de toxicidade em organismos, não causando respostas inflamatórias no tecido do hospedeiro (GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

Sua aplicação com finalidade de regeneração tanto de tecidos duros quanto moles, na área da bioengenharia, é dada pela adesão de proteínas a sua superfície, este recobrimento proteico auxilia na interação entre sua estrutura inorgânica com o ambiente biológico, melhorando ainda mais sua biocompatibilidade e melhor recuperação das funções biológicas destes implantes. A adsorção destas proteínas ocorre primeiramente pela adsorção de uma monocamada fortemente ligada pela interação com diversos sítios, perdendo suas atividades biológicas, a segunda camada proteica forma-se lentamente, esta mantendo as atividades biológicas (MAVROPOULOS et al., 2011).

Outras formas de aplicação da HAP na área médico farmacêutica é a utilização desta para o revestimento de próteses metálicas auxiliando na interação com o tecido vivo. Ainda, é usada como regulador de liberação de medicamento no tratamento de tumores, assim prolongando o efeito, sendo o resultado da dopagem de drogas em hidroxiapatitas porosas. Em procedimentos odontológicos, é utilizada para evitar a perda óssea bem como, no recobrimento de pinos de titânio na substituição das raízes dos dentes (MAVROPOULOS, 1999).

Além das aplicações tecnológicas na área de saúde voltada ao uso clínico, a HAP pode também ser utilizada de modo eficiente na aplicação de tratamento de

efluentes contendo os íons de metais traço, visto que sua estrutura cristalina permite substituições iônicas com facilidade. Neste sentido, a HAP vem sendo utilizada como adsorvente em cromatografia líquida, como catalisador na decomposição de compostos orgânicos clorados, e na desidratação e desidrogenação de álcoois primários para aldeídos e cetonas (MAVROPOULOS, 1999).

Sua aplicação na área ambiental decorre pela eficácia de interação e seletividade dos fosfatos de cálcio com íons de metais pesados, sendo uma eficiente forma de remediação de áreas contaminadas por estes íons, sendo este um método econômico, que auxilia na estabilização *in situ* destes contaminantes (SIMONI, 2004).

3.1.3 Propriedades de Adsorção e Troca Iônica

A estrutura cristalina hexagonal da HAP atribui importantes propriedades que facilitam substituições catiônicas e aniônicas, a qual pode substituir os íons Ca^{2+} por vários outros cátions metálicos, monovalentes como K^+ e Na^+ e divalentes como Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} e Pb^{2+} , e alguns trivalentes, possuindo raio iônico semelhante ao Ca^{2+} . Essas substituições podem alterar a cristalinidade, estabilidade e o tamanho dos cristais, podendo também alterar sua solubilidade. Dada esta característica a HAP pode ser utilizada no tratamento de solos e águas contaminados com dejetos industriais (GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

As interações de íons metálicos com os fosfatos de cálcio como a HAP ocorrem principalmente pela interação de adsorção destes íons na estrutura cristalina da HAP. Estas interações podem ocorrer por três mecanismos: i) pela adsorção do íons na superfície da HAP e/ou; ii) a troca iônica deste íons pelo Ca^{2+} da estrutura da HAP; iii) pela dissolução da HAP seguida da precipitação de uma nova fase (SIMONI, 2004).

A adsorção de íons à superfície da HAP decorre por duas formas, a adsorção física e a química. A adsorção física se dá pela interação de íons que possuem carga oposta a superfície adsorvente, e então são atraídos, esta sendo uma adsorção considerada mais fraca. A adsorção química, por definição é quando ocorre o compartilhamento e/ou a transferência de elétrons entre a espécie adsorvida e a superfície adsorvente. Para ocorrer estes processos de adsorção, o material adsorvente deve possuir cargas superficiais, assim atraindo as espécies de carga oposta. A HAP em contato com a água adquire cargas superficiais, e este processo

pode ocorrer pela ionização de grupamentos superficiais, pela adsorção de H^+ ou OH^- e pela dissolução de íons presentes no retículo cristalino para o meio (SIMONI, 2004).

O processo de troca iônica que pode ocorrer nas hidroxiapatitas sintéticas se processa principalmente na forma da substituição do Ca^{2+} da estrutura cristalina pelos íons presentes em solução. Para que a troca possa ocorrer, é necessário que os íons substituintes possuam raio iônico semelhante ao do Ca^{2+} na estrutura da HAP, podendo até possuir diferença de 15% no raio iônico (SIMONI, 2004).

Em sistemas biológicos, a HAP possui cristalinidade reduzida, sofrem trocas isomórficas em sua estrutura, entrando em equilíbrio em espécies iônicas presentes no fluido corporal. Os íons Ca^{2+} podendo ser substituído por principalmente Mg^{2+} , os íons F^- e Cl^- entram na estrutura liberando hidroxilas, OH^- , e os ânions fosfato, PO_4^{3-} , podem ser substituídos por CO_3^{2-} e HPO_4^{2-} , essas múltiplas substituições podem resultar em alterações estruturais, como distorção da estrutura hexagonal (SIMONI, 2004).

3.2 CHUMBO

O chumbo é um metal com coloração cinza azulado, sua massa atômica é de 207,2 u, ponto de fusão de 327,5 °C e ponto de ebulição de cerca de 1740 °C, é considerado um metal mole, pela sua fácil maleabilidade. Pode ser dissolvido em ácido nítrico, porém, é altamente resistente a ácido clorídrico e sulfúrico. Este metal é altamente utilizado na indústria, principalmente pela sua fácil incorporação em ligas metálicas, é amplamente utilizado na indústria bélica, com produção de veículos e projéteis, na indústria de acumuladores, com diversas formas de baterias, na produção de soldas leves e também na construção civil. Há tempos vinha sendo empregado em tintas e encanamentos, porém, decorrente seu potencial toxicológico ocorrem restrições com relação a sua utilização (MAVROPOULOS, 1999).

3.2.1 Efeitos Nocivos Toxicológicos

O chumbo é um metal pesado altamente tóxico e com grande potencial acumulativo no corpo humano, ocorrendo depósitos no tecido ósseo. Os efeitos do

chumbo no corpo ocorrem independentemente da forma de contaminação, se for por inalação ou por ingestão. Uma vez presente pode resultar em modificações no funcionamento normal de células em diferentes processos biológicos, assim afetando todos os órgãos e processos do organismo (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

Os principais efeitos do chumbo no corpo sucede por diversos problemas, dentre eles os neurológicos, hematológicos, endocrinológicos, renais, efeitos sobre o crescimento, cardiovasculares, carcinogênicos, gastrointestinais e também sobre o sistema reprodutor (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

O sistema nervoso é o sistema mais sensível pelo envenenamento, podendo ocorrer encefalopatia, déficit de cognição e redução do coeficiente de inteligência destes indivíduos. Os efeitos hematológicos ocorrem pela sua ação tóxica sobre as células vermelhas e eritropoiéticas presentes na medula óssea, causando um grave decréscimo na produção da hemoglobina, resultando, mesmo sem a deficiência de ferro no organismo em anemia. No sistema reprodutor masculino a um decréscimo na contagem de esperma, e no feminino pode resultar em abortos espontâneos e parto de fetos sem vida (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

3.3 FENÔMENO DE ADSORÇÃO

O fenômeno de adsorção é um processo baseado na transferência de massa desta espécie, o adsorvato, por um fluido que o contém, em relação a superfície de um sólido, denominado adsorvente. Esta operação relaciona a habilidade de certos sólidos em atrair em sua superfície espécies presentes neste fluido. Quanto maior for a área superficial efetiva deste adsorvente, maior a interação com o meio, e por consequência, maior será sua capacidade de concentrar estas espécies em sua superfície. Deste modo, os materiais adsorventes geralmente são materiais porosos (NASCIMENTO et al., 2014).

Os três mecanismos distintos responsáveis pelo processo de separação por adsorção são: i) o mecanismo estérico, onde os poros do material possuem determinadas dimensões características, permitindo a entrada de somente uma classe específica de moléculas; ii) o mecanismo cinético, onde releva-se as propriedades de difusão do adsorvato com relação aos poros adsorventes do sólido e; iii) mecanismo de equilíbrio, acompanha a propriedades desses sólidos em interagir

e acomodar os diversos adsorvatos presentes no fluido. Dependendo das características dos elementos e da intensidade das forças envolvidas, podemos classificar a adsorção em duas classes, adsorção química e física (NASCIMENTO et al., 2014).

3.3.1 Adsorção Química

No processo de adsorção química, também conhecido como quimissorção, ocorre um compartilhamento, ou troca de elétrons entre o adsorvato com relação a superfície do sólido adsorvente, neste âmbito, resulta na formação de uma ligação química (NASCIMENTO et al., 2014).

Com o rearranjo das moléculas ou átomos do adsorvato, ocorre sua acomodação em sítios, estes sempre tendendo a propiciar um número máximo de coordenação com as partículas do substrato. As principais características desta forma de adsorção são dadas pela ocorrência de forma lenta, porém pode ser irreversível, isto, pela forte ligação com a superfície do adsorvente, ocorre somente a formação de uma monocamada sobre o sólido, é um fenômeno específico e seletivo, possível em ampla faixa de temperatura. Esta forma de adsorção possui valores de entalpia que ficam em torno de 83,7 a 837,3 KJ mol⁻¹ (MARIN, 2015).

3.3.2 Adsorção Física

O fenômeno de adsorção física, ou fisissorção, ocorre por uma interação considerada fraca, entre o adsorvato e o sólido adsorvente, esta interação é proveniente pelas forças de Van der Waals, interações de dispersão-repulsão e também por forças provenientes da polarização molecular (MARIN, 2015).

Diferentemente da adsorção química, não ocorre troca e/ou compartilhamento de elétrons, portanto mais fraca, no entanto se dá por uma interação de longo alcance, considerada rápida, reversível, não seletiva, e tende a ocorrer a formação de multicamadas, possui entalpia de adsorção que se encontra em uma região próxima a 41,8 KJ mol⁻¹ (MARIN, 2015).

3.3.3 Fatores que Influenciam na Adsorção

Os processos de adsorção são dados pela combinação entre as forças provenientes tanto da adsorção química quanto física, desta maneira diversos fatores influenciam este fenômeno, como a temperatura, o pH do meio, as propriedades físico-químicas do solvente, para o adsorvente, influenciam principalmente sua área superficial, tamanho dos poros e grupos funcionais superficiais, para o adsorvato, as principais características que influenciam, são a sua polaridade, solubilidade em meio ácido ou básico, tamanho da molécula e estabilidade térmica (NASCIMENTO et al., 2014)

A temperatura tem efeito direto no sistema, afetando principalmente a velocidade de adsorção. Uma elevação na temperatura do sistema ocasiona uma elevação da energia cinética das espécies do adsorvato, e conseqüentemente elevando a taxa de difusão destas partículas no fluido em que se encontram, aumentando consideravelmente o tempo necessário para o processo de adsorção. Esta mudança de temperatura pode afetar a solubilidade como também o potencial químico do adsorvato, resultando em uma mudança na velocidade, capacidade e o estado de equilíbrio de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

O pH é também um dos fatores que mais afeta em processos de adsorção, altera o grau da distribuição das espécies presentes no fluido em contato com o adsorvente. Pode ser de maior ou menor impacto no fenômeno de adsorção devido a natureza do adsorvente, sua composição química e características superficiais. Esta característica relaciona a tendência em que a superfície adsorvente tem, com a variação do pH do meio, de se tornar negativa ou positivamente carregada (NASCIMENTO et al., 2014).

O ponto de carga zero (pH_{PZC}) é o ponto em que a carga do adsorvente é nula, este, é característico para cada classe de materiais, assim para pH inferior ao do pH_{PZC} , a carga superficial tenderá a ser positiva, e quando o pH for maior que o do pH_{PZC} , a carga superficial do adsorvente tenderá a ser negativa, assim favorecendo da adsorção para ânions quando a carga superficial é positiva e para cátions quando a carga superficial é negativa (NASCIMENTO et al., 2014).

3.3.4 Estado de Equilíbrio

No estado de equilíbrio a distribuição do adsorvato entre a fase ainda presente no fluido e a presente na fase adsorvida encontram-se em equilíbrio, estas concentrações de equilíbrio estão diretamente relacionadas em função da temperatura do meio, portanto, esta relação de equilíbrio a uma dada temperatura com relação a adsorção é chamada de isoterma de adsorção. Uma isoterma relaciona a uma dada temperatura a quantidade de substância adsorvida com a concentração (MARIN, 2015)

3.3.5 Cinética de Adsorção

Estudos cinéticos são de fundamental importância para o estudo de um processo de adsorção, fornecem dados relacionados com a velocidade das reações, implicando no controle da eficiência do processo (PETRONI, 2004).

Para o desenvolvimento da cinética de adsorção é necessário um conhecimento sobre a lei de taxa que melhor descreve o sistema. A lei de taxa é determinada experimentalmente e possui três requisitos principais: I) conhecimento dos detalhes moleculares da reação, da energia envolvida e da estequiometria; II) distâncias a ângulos interatômicos durante o decorrer da reação; III) os passos moleculares individuais envolvidos no mecanismo (HO; MCKAY, 1999).

A relação dos modelos cinéticos utilizados para descrever processos de adsorção, normalmente, é incorreto empregar modelos cinéticos simples, como equações de primeira ou segunda ordem para representar a adsorção em superfícies com baixa homogeneidade, devido aos fenômenos de transporte e as reações químicas envolvidas. Assim, para estes casos utilizam-se equações de velocidade com melhor correlação com os dados experimentais, como as equações de pseudo-primeira ordem ou pseudo-segunda ordem (PETRONI, 2004).

3.3.5.1 Pseudo-primeira Ordem

A primeira equação empregada para a adsorção de líquidos em sólidos

baseada na capacidade de adsorção do sólido adsorvente foi a equação de Lagergren. Consiste em uma das equações de velocidade mais empregadas para a adsorção de uma soluto presente em um líquido, pode ser representada por (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k (q_e - q_t) \quad (1)$$

Em que:

k : constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem em min^{-1} ;

q_e : representa a concentração de metal no adsorvente no estado de equilíbrio em mg g^{-1} ;

q_t : representa a concentração de metal no adsorvente no tempo t em mg g^{-1} .

Separando as variáveis da equação (1) obtém-se:

$$\frac{dq_t}{q_e - q_t} = k dt \quad (1.1)$$

Integrando a equação (1.1) para os limites de contorno $t = 0$ a $t = t$, e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = kt \quad (1.2)$$

A forma linearizada da equação (1.2):

$$\ln(q_e) = \ln(q_e - q_t) + kt \quad (2)$$

Com a equação (2) pode-se obter a constante de velocidade k pelo coeficiente angular da representação gráfica obtida pela plotagem de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t (HO; MCKAY, 1999). O parâmetro $\ln(q_e)$ é ajustável, o qual não representa o valor do coeficiente linear obtido entre a relação de $\ln(q_e - q_t)$ versus t (PETRONI, 2004).

3.3.5.2 Pseudo-segunda Ordem

A quantidade de íons adsorvidos ao entrar no estado de equilíbrio é função da temperatura, da concentração inicial do adsorvato presente na solução, a quantidade de adsorvente presente e também a natureza da interação entre adsorvato e adsorvente (PETRONI, 2004).

Petroni (2004) e Ho e Mckay (1999), afirmam que a equação que melhor define o modelo de pseudo-segunda ordem é:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Em que:

k : representa a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem em $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$;

q_e : representa a concentração de metal adsorvido no estado de equilíbrio em mg g^{-1} ;

q_t : representa a concentração de metal adsorvido no tempo t em mg g^{-1} .

Separando as variáveis da equação (3), obtém-se:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k dt \quad (3.1)$$

Integrando a equação (3.1) para os limites de contorno $t = 0$ a $t = t$, e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se:

$$\frac{t}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e^2} + kt \quad (3.2)$$

A equação (3.2) pode ser expressa em função de q_t , ficando na forma:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (3.3)$$

Linearizando a equação (3.3) obtemos:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.4)$$

Da equação (3.4) define-se a velocidade inicial de adsorção h , expressa por:

$$h = kq_e^2 \quad (3.5)$$

Substituindo (3.5) em (3.4), obtém-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Pode-se obter as constantes k , h e q_e por meio da plotagem de t/q_t em função de t (PETRONI, 2004).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO DA HIDROXIAPATITA

As HAP utilizadas como adsorvente neste trabalho foram cedidas pelo aluno do curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco, André Vinicius Desconsi, o qual utilizou o processo de síntese a partir de cascas de ovos como fonte de cálcio no seu trabalho de iniciação científica, seguindo a metodologia de síntese proposta por Gomes et al. (2012). As cascas de ovos utilizadas eram oriundas do descarte diário do Restaurante Universitário (RU) do Campus. Vale ressaltar, que o material obtido por este aluno, já foi caracterizado por difratometria de raios X, confirmando-se a formação de HAP como fase majoritária. Uma amostra controle (AC), ou seja, sintetizada a partir de Ca(OH)_2 PA, também foi avaliada quanto a sua capacidade de adsorção, como forma de comparação quanto a eficácia da utilização das cascas de ovos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O procedimento utilizado para determinação do ponto de carga zero foi descrito por Mimura (2010), o qual determina o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. Os autores propuseram uma metodologia que consiste em colocar água em diferentes valores de pH, em contato com o adsorvente, e comparar o pH inicial de cada ponto com o pH após um determinado tempo em contato.

Para tanto, utilizaram-se 50 mg de adsorvente, com granulometria mista, em 50 mililitros de soluções sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 1 mol L^{-1} , à temperatura de aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$, com agitação de 180 rpm em incubadora com agitação mecânica orbital, por 24 h (GUILARDUCI et al., 2006; MIMURA et al., 2010). O pH final foi determinado para cada ponto, sendo todos em duplicata.

O PCZ corresponde à média dos pontos nos quais o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, portanto, local onde a superfície se comporta como um tampão.

4.3 ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

Os experimentos de sorção empregados tiveram como base a metodologia de Mavropoulos (1999). Com o seguinte procedimento: 0,100 gramas de HAP foram colocadas em contato com 40,0 ml de solução de nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) com concentração preestabelecida (10 e 20 ppm), estes valores simulam concentrações reais de contaminação (OLIVEIRA; SILVA, 2013). Os frascos de Erlenmeyer contendo as soluções permaneceram sob agitação controlada, em torno de 150 rpm em incubadora de bancada. A temperatura (25 °C) da solução foi parâmetro constante do experimento. Alíquotas, correspondendo a um frasco Erlenmeyer cada, foram retiradas em tempos preestabelecidos entre um período de 180 minutos, filtradas e armazenadas.

4.3.1 Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)

As soluções foram analisadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) com sistema de atomização por chama, para determinação das concentrações pré e pós adsorção, ocorreram no laboratório Central de Análises situado no prédio da POLITEC da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco, empregando as amostras no equipamento Perkin Elmer Pinaacle 900T.

A técnica de Espectroscopia de Absorção atômica é um método qualitativo e quantitativo para determinar a presença de metal na solução, baseada na capacidade que os átomos têm de absorver radiação por parte de seus elétrons. A intensidade de luz emitida num dado comprimento de onda, que é específico para cada elemento, é medida e usada para determinar a concentração deste elemento na amostra. Empregaram-se curvas de calibração para o íon Pb^{2+} , para o intervalo de concentração de 1 a 20 ppm. Para que as curvas de calibração do chumbo obtivessem um bom coeficiente de determinação, foram empregadas medidas em triplicata, tentando reduzir ao máximo os possíveis erros experimentais (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004).

Com o emprego da EAA, verificou-se a concentração residual de chumbo ainda presente nas amostras após permanecerem em contato com a HAP, como as soluções iniciais empregadas para os processos de adsorção eram conhecidas (10 ppm e 20

ppm), conseguiu-se calcular a quantidade adsorvida em cada tempo de adsorção pela diferença entre a concentração inicial e final da amostra.

Como as amostras continham concentrações máximas inferiores a 20 ppm, esta foi a escolha para o limite máximo de concentração para a curva de calibração para o equipamento.

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho

As análises de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em pastilhas de brometo de potássio (KBr), para as HAP pré e pós adsorção, também ocorreram no laboratório Central de Análises situado no prédio da POLITEC da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco, empregando as amostras no equipamento Perkin Elmer Frontier.

A técnica de FTIR emprega a radiação infravermelha, referindo-se ao espectro eletromagnético encontra-se entre a região do micro-ondas e do visível. Dentre a região do espectro eletromagnético denominado infravermelho, a região de emprego encontra-se entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , ou em termos de comprimento de onda entre 2,5 micrômetros e 25 metros. Esta faixa é responsável por mudanças de energias vibracionais e rotacionais. A partir destas mudanças de energia pode-se identificar grupamentos funcionais que podem atuar como sítios de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Esta técnica permite identificar modificações ou alterações importantes nas ligações químicas nos adsorventes utilizados, obtendo essas informações por meio da excitação dos modos de energia vibracionais.

4.3.3 Modelagem Cinética

Os dados obtidos pela técnica de EAA, utilizada para quantificar os teores adsorvido em ensaios para as HAP sintetizadas em pH 5-7 como também para sintetizadas em pH 10-12, foram modelados utilizando equações de pseudo-primeira ordem em comparativo com pseudo-segunda ordem, representados graficamente, obtendo a equação da reta e o coeficiente de determinação.

A modelagem cinética definida para o processo de adsorção, modelo a ser aplicado para ambas HAP, sintetizadas em pH 5-7 e pH 10-12, corresponde ao que obter maior determinação com os experimentos, ou seja, o qual em plotagem gráfica atingir o coeficiente mais próximo de 1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PH_{PCZ})

O ponto de carga zero (PCZ) correspondente à média dos pontos nos quais o pH final das amostras de HAP se mantiveram constantes, independentemente do pH inicial, portanto, comportando-se como um tampão, (Figura 2).

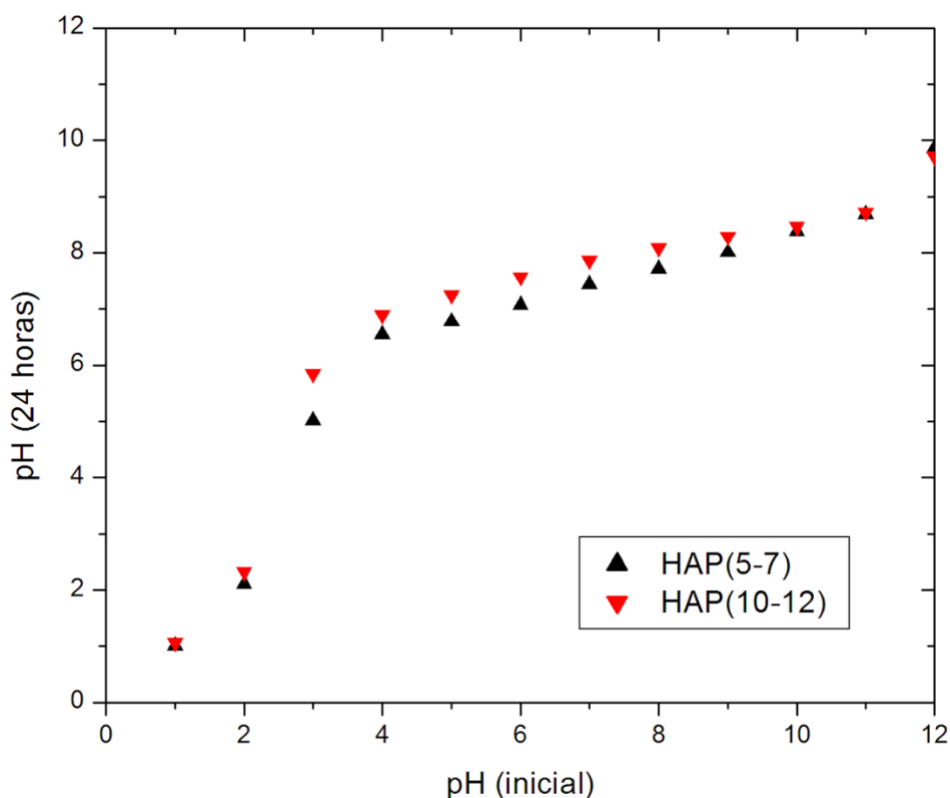


Figura 2 – Determinação do ponto de carga zero para HAP sintetizada em pH 5-7 e HAP sintetizada em pH 10-12.

O PCZ foi obtido a partir da média dos pontos em que a taxa de variação de pH tendem a uniformidade, especificamente entre os pontos de pH inicial de 4,0 a 11,0, obteve-se para HAP sintetizada a pH 10-12 igual a 7,55 e para a HAP sintetizada a pH 5-7 igual a 7,12, nos indicando os pontos isoelétricos de ambas, onde as superfícies encontram-se em neutralidade de cargas.

Pode-se caracterizar a superfície do sólido adsorvente pela variação do PCZ, levando em consideração o valor de seu pH, podendo encontrar-se parcialmente eletropositiva ou parcialmente eletronegativa (GUASTALDI; APARECIDA, 2010). Os valores de PCZ encontrados para as HAP sintetizada utilizando como precursor de síntese cascas de ovos nos mostram que para valores de pH muito inferiores aos obtidos acarretará em um favorecimento para a adsorção de espécies aniônicas, e para valores de pH muito superiores ao do PCZ obtido, resultará em um favorecimento para adsorção de espécies catiônicas, resultados quais, apresentam similaridade com estudos de Guastaldi e Aparecida (2010) e Dong et al. (2010).

Estudos de Bailliez et al. (2004) e Mavropoulos (2011) revelam a ocorrência da troca iônica entre Pb^{2+} e Ca^{2+} , onde ambos possuem raio iônico semelhante, ao decorrer do processo de adsorção do Pb^{2+} pela HAP, o meio enriquece em íons Ca^{2+} em proporções igualitárias, portanto, conhecendo o $pH_{(PCZ)}$, estima-se a ocorrência de adsorção química, com a troca iônica do Ca^{2+} pelo Pb^{2+} .

5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Com o emprego da técnica de FTIR verificou-se os grupamentos e ligações presentes nas amostras HAP sintetizadas a partir do emprego de cascas de ovos como precursor de síntese anteriormente ao processo de adsorção, em comparativo com as amostras de HAP após o processo, com a presença do chumbo na estrutura das mesmas, como mostra as Figuras 3 e 4.

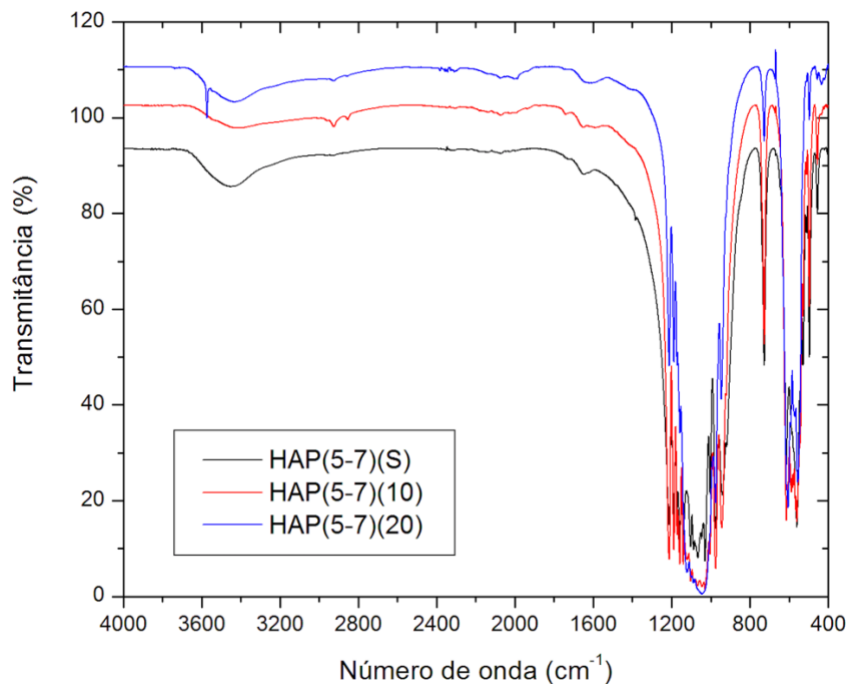


Figura 3 – Espectro de infravermelho das HAP sintetizadas em pH 5-7. (HAP(5-7)(S)) antes do processo de adsorção, (HAP(5-7)(10)) após 180 minutos de adsorção em solução de 10ppm em Pb²⁺, e (HAP(5-7)(20)) após 180 minutos de adsorção em solução de 20ppm em Pb²⁺.

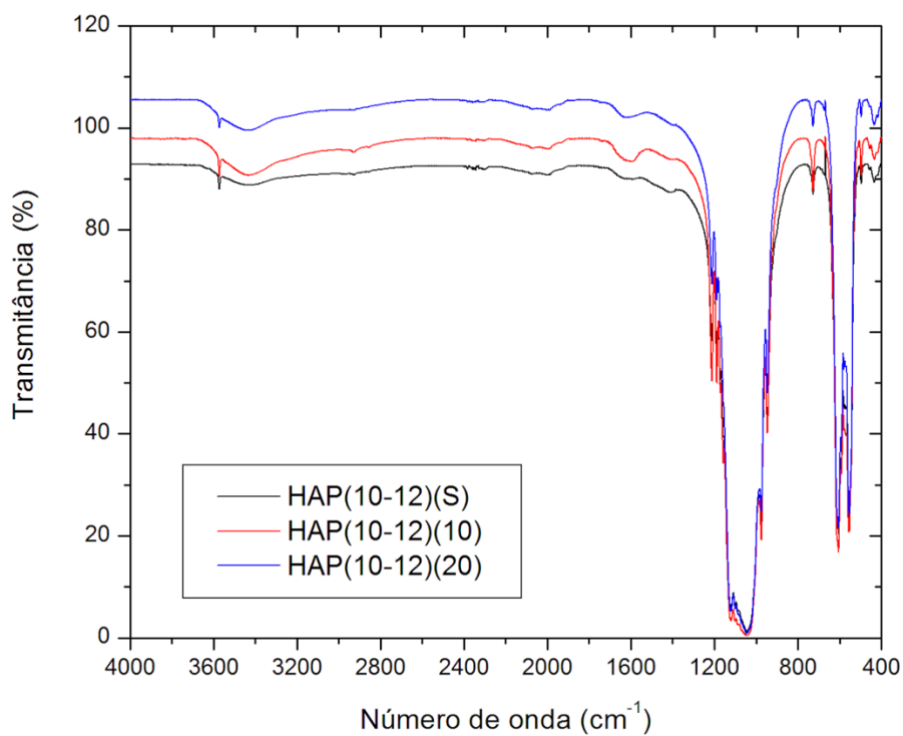


Figura 4 – Espectro de infravermelho das HAP sintetizadas em pH 10-12. (HAP(10-12)(S)) antes do processo de adsorção, (HAP(10-12)(10)) após 180 minutos de adsorção em solução de 10ppm em Pb²⁺, e (HAP(10-12)(20)) após 180 minutos de adsorção em solução de 20ppm em Pb²⁺.

Com relação a todas as amostras sintetizadas em pH 10-12, e para a amostra HAP(5-7)(20), sintetizada em pH 5-7, observa-se deformação axial do íon OH⁻ em 3572 cm⁻¹.

Encontra-se deformação axial de O-H, em 3431 cm⁻¹ para todas as HAP sintetizadas em pH 10-12, e em 3452 cm⁻¹, 3435 cm⁻¹ e 3419 cm⁻¹ para as amostras HAP(5-7)(S), HAP(5-7)(10) e HAP(5-7)(20), respectivamente.

Estudos realizados por Kaygili et al. (2015) mostram faixas semelhantes para deformação axial do íon OH⁻, em 3565 cm⁻¹ e deformação angular 631 cm⁻¹, da mesma forma ocorre para deformação axial de O-H, em 3420 cm⁻¹. Pesquisas realizadas por Siahkamari et al. (2017) revelam-se semelhantes, com faixa de deformação axial do íon OH⁻ em 3446 cm⁻¹.

Para as HAP sintetizadas em pH 10-12, podemos observar deformação axial de C=O do íon CO₃⁻² em 1606 cm⁻¹, 1603 cm⁻¹ e 1595 cm⁻¹, para as HAP(10-12)(20), HAP(10-12)(S) e HAP(10-12)(10), respectivamente, e para as amostras sintetizadas em pH 5-7, observa-se essa deformação em 1647 cm⁻¹, 1621 cm⁻¹ e 1591 cm⁻¹, para HAP(5-7)(S), HAP(5-7)(20) e HAP(5-7)(10), respectivamente.

Pode-se observar deformação angular no plano de C-O em 667 cm⁻¹ para HAP sintetizadas em pH 5-7, e em 670 cm⁻¹ para HAP sintetizadas em pH 10-12.

Com relação as bandas características de grupamentos íon fosfato, PO₄⁻³, observou-se em todas HAP múltiplas bandas de deformação axial de P-O entre 900 e 1250 cm⁻¹, e também deformação angular de O-P-O em 496 cm⁻¹. Dobramento angular de O-P-O, observa-se em 613 cm⁻¹ e 560 cm⁻¹ para HAP sintetizadas em pH 5-7, e em 605 cm⁻¹ e 553 cm⁻¹ para HAP sintetizadas em pH 10-12

Estudos realizados por Simoni (2004) na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), se mostram similares aos obtidos para HAP sintetizadas em ambos pH, com bandas de deformação axial de P-O entre 1000 e 1250 cm⁻¹, dobramento angular de O-P-O entre 550 e 650 cm⁻¹, deformação axial de C=O do íon CO₃⁻² entre 1400 e 1500 cm⁻¹.

Pesquisas realizadas por Angelo (2008) mostram-se análogas, com deformação axial de O-H em 3410 cm⁻¹, e do íon OH⁻ em 3625 cm⁻¹ e deformação angular para o íon OH⁻ em 630 cm⁻¹. Obteve deformação axial de C=O do íon CO₃⁻² em 1650 cm⁻¹, deformação angular no plano, de C-O, em 655 cm⁻¹. Para deformação axial de P-O obteve bandas entre 900 e 1200 cm⁻¹, e deformação angular de O-P-O em 498 cm⁻¹.

Kamalanathan et al. (2014) obteve resultados similares, com deformação axial de O-H em 3425 cm^{-1} , e do íon OH^- em 3566 cm^{-1} . Para deformação axial de P-O obteve bandas entre 900 e 1100 cm^{-1} , deformação angular O-P-O em 442 cm^{-1} e dobramento angular em 604 cm^{-1} e 568 cm^{-1} .

Tanto para as HAP sintetizadas em pH 5-7, quanto para as sintetizadas em pH 10-12, observou-se as mesmas bandas em todos os espectros, antes e depois do processo de adsorção, contudo, para HAP sintetizadas em pH 5-7, houve um aumento na intensidade nas bandas características de grupamentos fosfato PO_4^{3-} , como pode ser visto nas absorções das bandas de deformação axial entre 900 e 1250 cm^{-1} , fato que não ocorre para HAP sintetizadas em pH 10-12.

Nas HAP sintetizadas em pH 10-12 houve um aumento na intensidade da banda de deformação axial de O-H, em 3431 cm^{-1} , após o processo de adsorção, entretanto para HAP sintetizadas em pH 5-7 houve um decréscimo na intensidade de deformação axial após o processo de adsorção.

Da mesma forma que Siahkamari et al. (2017), a interação das HAP com os íons de Pb^{2+} causaram mudanças na densidade eletrônica próxima às ligações O-H, como podem ser vistas entre 3400 e 3450 cm^{-1} , com mudanças nas intensidades das bandas, pois a cristalinidade da HAP depende do pH de síntese, em diferentes ambientes de pH ocasionará em diferenças em sua cristalinidade, modificando os parâmetros de rede, desta forma acarretando em interações de formas diferenciadas com os íons Pb^{2+} .

5.3 MODELAGEM CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os tempos de equilíbrio encontrados para os processos de adsorção para as hidroxiapatitas controle (HAP (AC)), sintetizadas em pH 5-7 e pH 10-12 em comparativo com as sintetizadas a partir do emprego de cascas de ovos (HAP (OV)) como precursor de cálcio, foram de grande similaridade e efetividade.

Para as amostras de HAP sintetizadas em pH 5-7, tanto para a OV quanto para a AC o tempo de equilíbrio, onde ocorre um equilíbrio entre a quantidade adsorvida e a ainda presente em solução, variou para adsorções em concentrações de 10 ppm e de 20 ppm, como mostra a Figura 5.

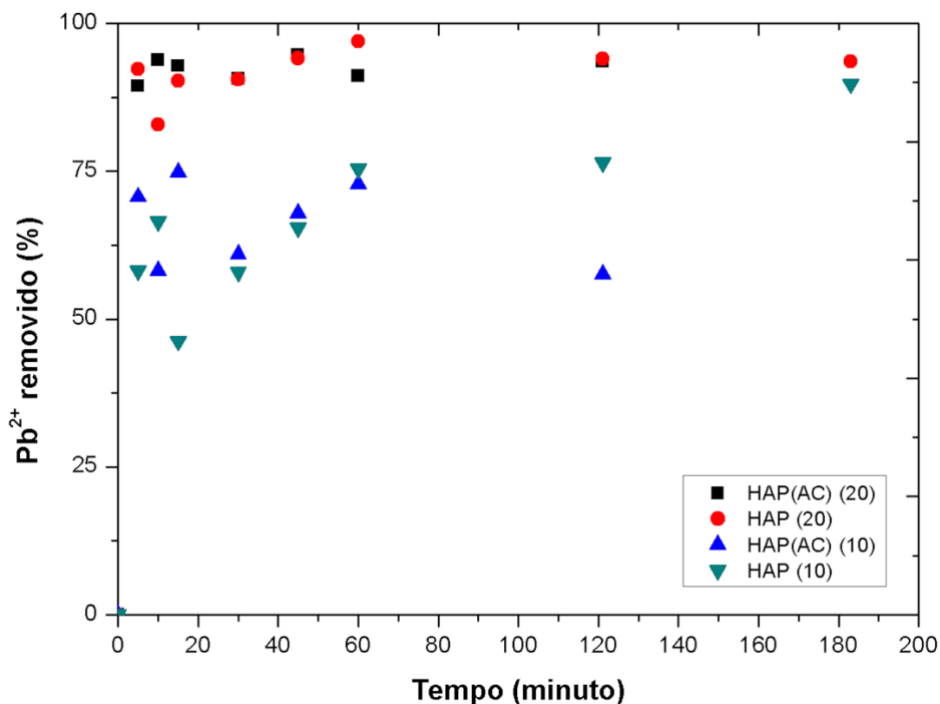


Figura 5 – Cinética de adsorção do íon Pb^{2+} em hidroxiapatitas sintetizadas em pH 5-7 em concentrações de 10 ppm e 20 ppm.

O equilíbrio de adsorção para as amostras de HAP sintetizadas a pH 5-7, tanto a HAP (AC) quanto a HAP (OV), ocorreram de forma rápida em ambas as concentrações, porém, em tempos diferentes, de 5 minutos para soluções de 20 ppm em Pb^{2+} e de 60 minutos para soluções de 10 ppm em Pb^{2+} .

Para as soluções de 10 ppm, todas as amostras de HAP sintetizadas em pH 5-7, obtiveram resultados semelhantes, com remoção de 74% do íon Pb^{2+} presente em solução. Para soluções de 20 ppm em Pb^{2+} , ambos materiais obtiveram capacidade de remoção do íon Pb^{2+} muito similar, superior a 90%.

Para as amostras de HAP sintetizadas em pH 10-12, os tempos de equilíbrio de adsorção em concentrações de 10 ppm e de 20 ppm em Pb^{2+} ocorreram de forma rápida, com remoção semelhante, porém em tempos diferentes (Figura 6).

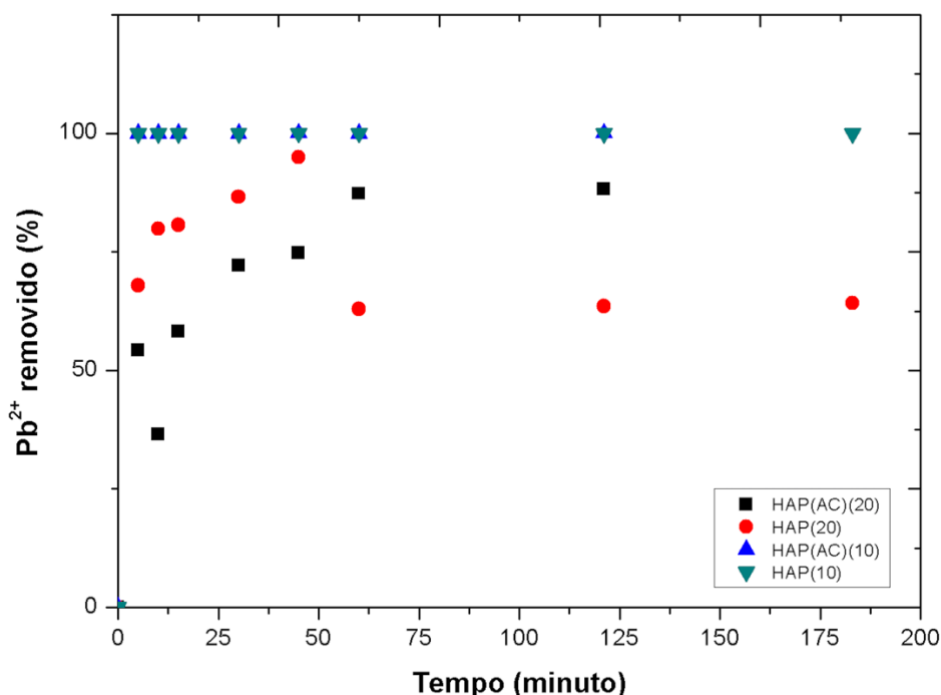


Figura 6 – Cinética de adsorção do íon Pb^{2+} em hidroxiapatitas sintetizadas em pH 10-12 em concentrações de 10 ppm e 20 ppm.

Para soluções de 10 ppm em Pb^{2+} , ambas as HAP sintetizadas em pH 10-12, obtiveram alta capacidade de remoção de íons Pb^{2+} , com remoção da quase totalidade do Pb^{2+} presente, com tempo de equilíbrio de adsorção de 5 minutos.

Diferentemente, para as soluções de 20 ppm em Pb^{2+} , o estado de equilíbrio ocorreu somente após 60 minutos de adsorção, com remoções diferentes, sendo de 63% para HAP (OV) e de 87% para HAP (AC), porém antes do estado de equilíbrio em os tempos até os 45 minutos decorridos do processo de adsorção, a HAP (OV) obteve maior remoção do Pb^{2+} , chegando a um nível máximo de 95% de remoção de Pb^{2+} aos exatos 45 minutos decorridos.

Semelhante aos estudos realizados por Aklil et al. (2004) e Tekeuchi (1990), a reação de adsorção ocorreu de forma rápida, as amostras de HAP estudadas obtiveram alta afinidade com relação ao Pb^{2+} , e conseqüentemente, alta capacidade de remoção.

A modelagem cinética ajustada para modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem tem como objetivo verificar o comportamento com o tempo das amostras de HAP sintetizadas em diferentes condições e precursores de síntese, em contato com as soluções de 10 ppm e 20 ppm em Pb^{2+} .

Para HAP sintetizadas em pH 5-7, os coeficientes de determinação entre a modelagem para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem divergiram, como pode ser observado na Figura 7, e os parâmetros obtidos (Tabela 1).

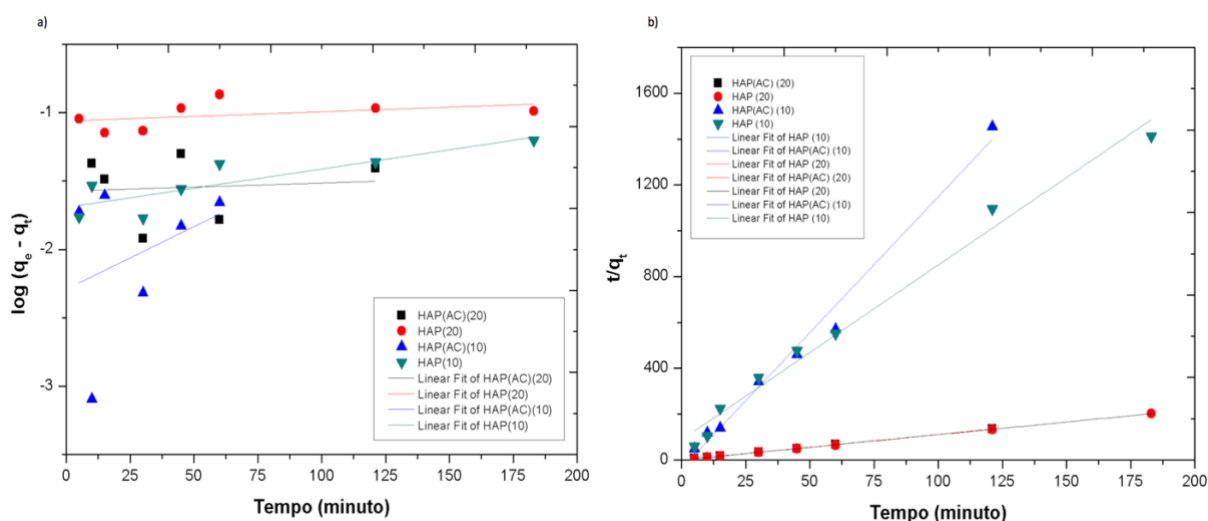


Figura 7 – Modelagem cinética das HAP sintetizadas em pH 5-7. a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção do íon Pb^{2+} em HAP sintetizadas em pH 5-7.

| | HAP | HAP (AC) | HAP | HAP (AC) | | HAP | HAP (AC) | HAP | HAP (AC) |
|-----------|-----------------------|----------|--------|----------|-----------|----------------------|----------|--------|----------|
| | 10 ppm | 10 ppm | 20 ppm | 20 ppm | | 10 ppm | 10 ppm | 20 ppm | 20 ppm |
| | Pseudo-primeira ordem | | | | | Pseudo-segunda ordem | | | |
| q_{exp} | 0,0967 | 0,0954 | 0,8841 | 0,8882 | q_{exp} | 0,0967 | 0,0954 | 0,8841 | 0,8882 |
| q_m | 0,0051 | 0,0203 | 0,0869 | 0,0267 | q_m | 0,1310 | 0,0842 | 0,9060 | 0,8992 |
| K | 0,0211 | 0,0064 | 0,0087 | 0,0013 | K | 0,6613 | 3,7635 | 3,3706 | 3,8000 |
| R^2 | 0,1172 | 0,7276 | 0,4163 | 0,0091 | R^2 | 0,9848 | 0,9871 | 0,9997 | 0,9997 |

Para os resultados obtidos para cada modelagem cinética (Tabela 1), e a representação gráfica (Figura 7), observam-se significativas diferenças entre os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, onde o segundo mostra-se com coeficientes de determinação próximos a 1. Os valores de R^2 para a HAP (OV) foram de 0,9848 e 0,9997 para soluções de 10 ppm e 20 ppm,

respectivamente, para a HAP (AC) foram de 0,9871 e 0,9997, sendo, portanto, o modelo que melhor descreve o processo de adsorção envolvendo as HAP sintetizadas a pH 5-7 o modelo de pseudo-segunda ordem.

Pode-se destacar juntamente com os valores de coeficiente de determinação (R^2), a proximidade entre os valores obtidos da quantidade adsorvida experimentalmente (q_{exp}) e a quantidade (q_m) obtida a partir do modelo de pseudo-segunda ordem.

Para HAP sintetizadas em pH 10-12, os valores de R^2 para a modelagem cinética de pseudo-primeira ordem em comparativo com a de pseudo-segunda ordem foram diferentes (Figura 8). Os parâmetros obtidos são mostrados na Tabela 2.

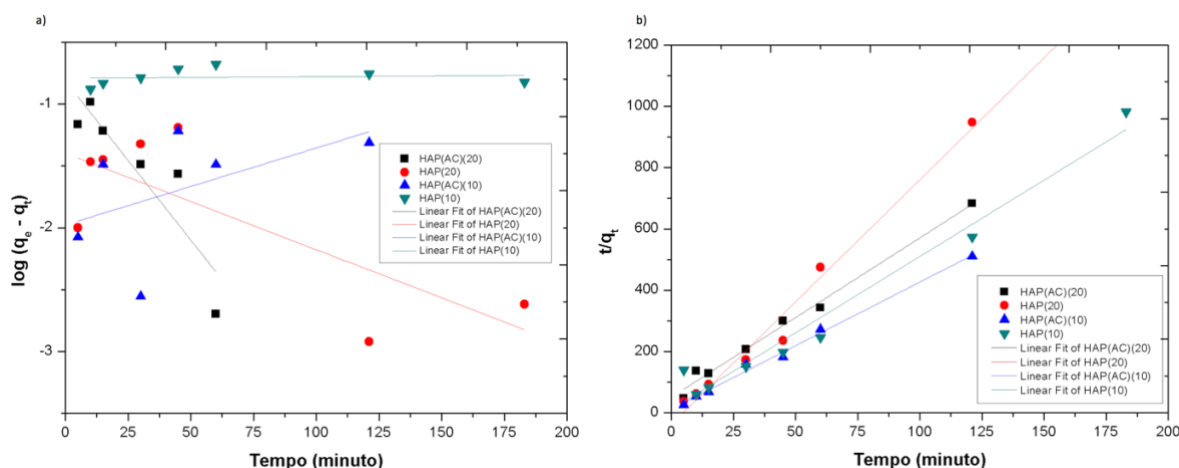


Figura 8 – Modelagem cinética das HAP sintetizadas em pH 10-12. a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção do íon Pb^{2+} em HAP sintetizadas em pH 10-12.

| | HAP | HAP (AC) | HAP | HAP (AC) | HAP | HAP (AC) | HAP | HAP (AC) |
|-----------|-----------------------|----------|--------|----------|----------------------|----------|--------|----------|
| | 10 ppm | 10 ppm | 20 ppm | 20 ppm | 10 ppm | 10 ppm | 20 ppm | 20 ppm |
| | Pseudo-primeira ordem | | | | Pseudo-segunda ordem | | | |
| q_{exp} | 0,1819 | 0,2148 | 0,1508 | 0,1351 | q_{exp} | 0,1819 | 0,2148 | 0,1508 |
| q_m | 0,1670 | 0,0400 | 0,0105 | 0,1541 | q_m | 0,2004 | 0,2408 | 0,1254 |
| K | 0,0002 | 0,0179 | 0,0087 | 0,0591 | K | 2,2295 | 1,5401 | 1,7203 |
| R^2 | 0,0130 | 0,6023 | 0,2506 | 0,8164 | R^2 | 0,9696 | 0,9944 | 0,9935 |

Observou-se significativa diferença entre dados obtidos para as modelagens de pseudo-primeira ordem e para pseudo-segunda ordem (Tabela 2), e também com relação às representações gráficas (Figura 8), o coeficiente de determinação se aproximou de 1 em modelagem de pseudo-segunda ordem. Os valores obtidos para a HAP (OV) foram de 0,9696 e 0,9935 para soluções de 10 ppm e 20 ppm, respectivamente, de forma semelhante, para a HAP (AC) os valores de R^2 foram de 0,9944 e 0,9898 para as soluções de 10 ppm e 20 ppm respectivamente, desta forma o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve o processo de adsorção envolvendo as HAP sintetizadas a pH 10-12.

Estudos realizados por Dong et al. (2010) e Googerdchian et al. (2012), onde empregam HAP comerciais, estas sintetizadas com o emprego de Ca(OH)_2 como precursor de cálcio, mostram eficiência superior a 90% de remoção de Pb^{2+} nos primeiros minutos decorridos, tempo necessário para o estado de equilíbrio de 60 minutos, e modelo cinético de pseudo-segunda ordem com R^2 muito próximo a 1. Portanto, alta eficiência, rápida adsorção nos primeiros minutos, e o tempo necessário para a o estabelecimento do equilíbrio de sorção e os valores de R^2 obtidos demonstram grande similaridade com os estudos realizados por ambos autores.

As diferenças na capacidade de adsorção e eficiência encontradas entre as HAP sintetizadas em pH 5-7 e as sintetizadas em pH 10-12, decorrem das mudanças da cristalinidade do material, geralmente, quando sintetizadas em pH com caráter básico favorece a um aumento da cristalinidade da HAP. Da mesma forma que Legeros (1991), onde observa diferenças na cristalinidade após sua síntese em diferentes valores de pH.

6 CONCLUSÃO

Os ensaios de adsorção realizados com o emprego de HAP sintetizadas a pH 10-12 e pH 5-7, com o emprego de cascas de ovos como precursor de cálcio, aplicadas como espécies adsorventes para a remoção do chumbo mostraram-se eficientes em comparativo com as HAP (AC), sintetizadas em mesmo pH, porém, com o emprego de Ca(OH)_2 PA como precursor de cálcio.

A determinação do $\text{pH}_{(\text{PCZ})}$ é de suma importância, deste modo consegue-se controlar o meio a modo de favorecer a adsorção catiônica ou aniônica. Com o conhecimento sobre o $\text{pH}_{(\text{PCZ})}$ combinado com os estudos de Bailliez et al. (2004) e Mavropoulos (2011), estima-se a ocorrência de adsorção química, com substituição de Ca^{2+} por Pb^{2+} .

Pela modelagem cinética observou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o modelo que melhor descreve os processos de adsorção realizados.

A caracterização do adsorvente por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), expõem as modificações e interações com as ligações químicas sucedidas pelo seu contato com o chumbo, anteriormente, e posteriormente aos ensaios de adsorção.

As modificações encontradas nos espectros de FTIR são atribuídas às ligações entre o chumbo e a HAP após o processo de adsorção, ocorrendo diferenças, estas, da mesma forma que Lageros (1991) e Siahkamari et al. (2017), atribuídas as variações na cristalinidade para HAP sintetizadas em diferentes valores de pH.

A utilização de um resíduo de longo tempo de deterioração no meio ambiente como a casca do ovo, juntamente com a grande quantidade em que é gerado, faz-se um substituto em potencial e de baixo custo para a síntese de hidroxiapatita, reduzindo o custo de produção da HAP e agregando valor de mercado a este resíduo.

REFERÊNCIAS

- AKLIL, A; MOUFLIHB, M; SEBTI, S. Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 183-190, 2004.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 55, n. 3, p. 379–387, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90161998000300005>>. Acesso em: 07 abr. 2017.
- ANGELO, L. C. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Hidroxiapatita-Gelatina Obtidos pelo Método de Precipitação Utilizando o Método de Rietveld e IVTF**. 102 f. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008. Disponível em: <<http://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/2054>>. Acesso em: 05 abr. 2017.
- BAILLIEZ, S.; NZIHOU, A.; BECHE, E.; FLAMANT, G. Removal of lead (Pb) by hydroxyapatite sorbent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 82, n. 2, p. 175-180, 2004.
- BARROS, Y. J.; MELO, V. F.; SAUTTER, K. D.; BUSCHLE, B.; OLIVEIRA, E. B.; AZEVEDO, J. C. R.; SOUZA, L. C. P.; KUMMER, L. Indicadores de Qualidade de Solos de Área de Mineração e Metalurgia de Chumbo. II - Mesofauna e Plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 4, p. 1413-1423, 2010. Disponível em: <<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/863756>>. Acesso em: 25 ago. 2017.
- BRASIL H. F. F.; PEREIRA P. M.; CORREA J. A. M.; RODRIGUES E. M. S. Síntese e Caracterização de Material Híbrido tipo Hidrotalcita-Hidroxiapatita. **Research Gate**, v. 1, p. 471-478, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/300657057_SINTESE_E_CHARACTERIZACAO_DE_MATERIAL_HIBRIDO_TIPO_HIDROTALCITA-HIDROXIAPATITA>. Acesso em: 23 abr. 2017.
- DONG, L; ZHU, Z; QIU, Y; ZHAO, J. Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 3, p. 827–834, 2010.
- El Khal, H.; Batis, N. H. Effects of temperature on the preparation and characteristics of hydroxyapatite and its adsorptive properties toward lead. **Royal Society of Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 3597-3607, 2015.
- FLEET, M. E.; LIU, X. Carbonate Apatite Type A Synthesized at High Pressure; New Space Group (P3) and Orientation of Channel Carbonate Ion. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 174, p. 412-417, 2003.

GOMES, L. C.; LELLO, B. C. DI; CAMPOS, J. B.; SAMPAIO, M. Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. **Cerâmica**, v. 58, p. 448–452, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132012000400005>>. Acesso em: 29 mai. 2017.

GOOGERDCHIAN, F; MOHEB, A; EMADI, R. Lead sorption properties of nanohydroxyapatite-alginate composite adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 202, p. 471-479, 2012.

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de Cálcio de Interesse Biológico: Importância como Biomateriais, Propriedades e Métodos de Obtenção de Recobrimentos. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1352–1358, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000600025>>. Acesso em: 17 abr. 2017.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000600015>>. Acesso em: 28 abr. 2017.

HO, Y.; MCKAY, G. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 34, n. 5, p. 1179–1204, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10934529909376889>>. Acesso em: 13 jun. 2017.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999. Disponível em: <<http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000%20CE/PDF/Pro%20Bio34,%20451.pdf>>. Acesso em: 19 out. 2017.

KAMALANATHAN, P.; RAMESH, S.; BANG, L. T.; NIAKAN, A.; TAN, C. Y.; PURBOLAKSONO, J.; CHANDRAN, H.; TENG, W. D. Synthesis and sintering of hydroxyapatite derived from eggshells as a calcium precursor. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 16349-16359, 2014.

KAYGILI, O.; KESER, S.; KOM, M.; EROKSUZ, Y.; DOROZHKIN, S. V.; ATES, T.; OZERCAN, I. H.; TATAR, C.; YAKUPHANOGLU, F. Strontium substituted hydroxyapatites: Synthesis and determination of their structural properties, in vitro and in vivo performance. **Materials Science and Engineering C**, v. 55, p. 538–546, 2015. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/278363071>>. Acesso em: 25 mai. 2017.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria de Absorção Atômica**. 39 f. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2004. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>>. Acesso em: 21 mai. 2017.

LAPERCHÉ, V.; LOGAN, T. J.; GADDAM, P.; TRAINA, S. J. Effect of Apatite

Amendments on Plant Uptake of Lead from Contaminated Soil. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 10, p. 2745–2753, 1997.

LEGEROS, R. Z. **Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine**. 201 f. Monographs in oral science. New York University College of Dentistry, New York, 1991. Disponível em: <<https://www.karger.com/Article/PDF/419234>>. Acesso em: 12 out. 2017.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000400025>>. Acesso em: 27 set. 2017.

MARÍN, S. L. A. **Remoção dos Corantes Têxteis C.I. Reactive Blue 203 e C.I. Reactive Red 195 Mediante o Uso de Bagaço de Maçã como Adsorvente**. 152 f. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/1498>>. Acesso em: 25 ago. 2017.

MAVROPOULOS, E. **A Hidroxiapatita como Removedora de Chumbo**. 126 f. Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 1999. Disponível em: <https://www.arca.fiocruz.br/bitstream/iciict/5315/2/ENSP_Dissertação_Mavropoulos_Elena.pdf>. Acesso em: 17.abr.2017.

MAVROPOULOS, E.; COSTA, A. M.; COSTA, L. T.; ACHETE, C. A.; MELLO, A.; GRANJEIRO, J. M.; ROSSI, A. M. Adsorption and bioactivity studies of albumin onto hydroxyapatite surface. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 83, n. 1, p. 1–9, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.10.025>>. Acesso em: 15 mar. 2017.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da Casca de Arroz na Adsorção dos Íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000600012>>. Acesso em: 17 jul. 2017.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Publica**. v. 181, p. 119-129, 2004. Disponível em: <<https://www.scielosp.org/article/rpsp/2004.v15n2/119-129/pt/>>. Acesso em: 23 mar. 2017.

MUNTING, E.; MIRTCHI, A.; LEMAITRE, J. Bone repair of defects filled with a phosphocalcic hydraulic cement: an in vivo study. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 4, p. 337-344, 1993.

NASCIMENTO, R. F. DO; LIMA, A. C. A. DE; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 256 f. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014. Disponível em:

<<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>>. Acesso em: 19 mar. 2017.

OLIVEIRA, A.; SILVA, N. Determinação da Concentração de Metais em Águas do Córrego Barbado, Cuiabá - MT. **Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 2, n. 1, p. 47-63, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.19177/rgsa.v2e1201347-63>>. Acesso em: 05 dez. 2017.

PETRONI, S. L. G. **Avaliação Cinética e de Equilíbrio do Processo de Adsorção dos Íons dos Metais Cadmio, Cobre e Níquel em Turfa**. 134 f. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. Disponível em: <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Sergio%20Luis%20Graciano%20Petroni_D.pdf>. Acesso em: 29 jul. 2017.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation – For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM)**. University of Illinois, Chicago. p. 4-7, 2004. Disponível em: <http://amrel.bioe.uic.edu/NSFREU2004/Reports2004/Jaime%20Robles_Final%20Report.pdf>. Acesso em: 27 ago. 2017.

SANTOS, E. DE B.; VIEIRA, E. DA S. V.; CESTARI, A. R.; BARRETO, L. S. Caracterização de Escamas do Peixe Piau (*Leporinus elongatus*) e sua Aplicação na Remoção de Cu(II) de Meio Aquoso. **Química Nova**, v. 32, p. 134-138, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000100026>>. Acesso em: 27 set. 2017.

SIAHKAMARI, M.; JAMALI, A.; SABZEVARI, A.; SHAKERI, A. Removal of lead(ii) ions from aqueous solutions using biocompatible polymeric nano-adsorbents: A comparative study. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1180–1189, 2017.

SIMONI, D. DE A. **Adsorção de Zn²⁺, Sr²⁺ e Pb²⁺ em Fosfatos de Cálcio e Fase Óssea Inorgânica**. 86 f. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/250002>>. Acesso em: 27 jun. 2017.

TEKEUCHI, Y.; ARAI, H. Removal of Coexisting Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ Ions From Water by Hydroxyapatite Powder. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 23, n. 1, p. 75-80, 1990.