

ESTUDO DA SORÇÃO DE MERCÚRIO EM HIDROXIAPATITA

Loyane Mendes de Souza

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Jurandir Rodrigues de Souza

Rio de Janeiro

Abril de 2015

ESTUDO DA SORÇÃO DE MERCÚRIO EM HIDROXIAPATITA

Loyane Mendes de Souza

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Vera Maria Martins Salim, Ph.D.

Prof. Jurandir Rodrigues de Souza, D.Sc.

Dra. Neuman Solange de Resende, D.Sc.

Dra. Zuleica Carmen Castilhos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2015

Souza, Loyane Mendes de

Estudo da sorção de mercúrio em hidroxiapatita/
Loyane Mendes de Souza. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE,
2015.

XIII, 101 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Jurandir Rodrigues de Souza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 81-93.

1. Mercúrio. 2. Mecanismos de sorção. 3.
Termodinâmica da sorção. I. Salim, Vera Maria Martins *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,
Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Devemos ser a mudança que desejamos ver no mundo.”

Mahatma Gandhi

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado coragem e força para seguir em frente depois de todas as dificuldades enfrentadas para que esse trabalho fosse concluído. Se não fosse Ele, eu não teria perseverado e concluído com rigor o que fora proposto.

Agradeço a minha mãe, Nilma, pelo exemplo de dedicação, pelas palavras de conforto e de carinho ao longo de toda minha caminhada. A meu pai, Adalberto, por seu amor incondicional.

Agradeço a minha irmã gêmea, Lorena, pelo companheirismo mesmo à distância, por ser sempre a melhor amiga que eu pudesse ter, por acreditar e confiar tanto em mim.

Agradeço a meu irmão Diego, por ser meu exemplo de perseverança e espelho para minha caminhada profissional. Ao meu irmão Thiago, por ser exemplo de humildade e de sabedoria.

Agradeço a pequena Yasmin pelo simples fato de existir e ser a doçura da vida da titia.

Agradeço aos meus amigos da dança por me ajudarem a encontrar na dança uma válvula de escape.

Agradeço a minha orientadora Vera por ter confiado e acreditado em mim, por se preocupar constantemente com o andamento da pesquisa sem se esquecer das minhas limitações de horário, cidades e outras das minhas prioridades que surgiram ao longo dessa caminhada.

Agradeço ao meu orientador Jurandir, por ter abraçado essa pesquisa de forma tão sincera mesmo com ela já em andamento e por ter se empenhado para dar todo o suporte que eu precisava para concluir esse trabalho.

Agradeço a UFRJ e a UnB pela estrutura sensacional. Ao laboratório GRIFIT e ao NUCAT da COPPE/UFRJ e ao laboratório LQAA do IQ/UnB. Aos demais professores e funcionários do PEQ, que me ajudaram de diferentes formas.

Apreendi que ninguém consegue vencer sozinho. Obrigada a todos que venceram comigo.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DA SORÇÃO DE MERCÚRIO EM HIDROXIAPATITA

Loyane Mendes de Souza

Abril/2015

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Jurandir Rodrigues de Souza

Programa: Engenharia Química

Este trabalho estuda a sorção de mercúrio catiônico (Hg^{+2}) em hidroxiapatita, objetivando a elucidação dos fenômenos de interface, a determinação da capacidade de fixação, a investigação da cinética e termodinâmica do processo. A influência dos parâmetros tempo de contato, pH, concentração inicial e temperatura de adsorção foi analisada visando a identificação dos sítios de sorção e melhores condições de desempenho. Os resultados mostraram uma sorção inicial rápida com 94% do Hg removido nos primeiros 10 minutos de contato, além de uma diversidade de fenômenos envolvidos. A adsorção ocorre predominante até o 3º minuto, a dissolução-precipitação até o 40º minuto, a troca iônica durante a sorção e difusão lenta do metal após a 9ª hora de contato. Foram estimados valores de 21,6 mg g⁻¹ e 25,0 6 mg g⁻¹ para $q_{\text{máx}}$ e de ΔG igual a -1084 KJ mol⁻¹ e -4018,7 KJ mol⁻¹ para 298K e 318K, respectivamente, assim como uma energia de ativação de 32,6 KJ mol⁻¹. A maior capacidade de remoção para pH superiores ao ponto isoelétrico, indicou uma remoção preferencial nos sítios negativos da hidroxiapatita. Finalmente foi determinado que 29,5% do mercúrio adsorvido em 60h de contato retorna a solução após ressuspensão em água com pH=6,5, enquanto 48,3% foi volatilizado após tratamento térmico a 150°C.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF MERCURY SORPTION PHENOMENA INTO
HYDROXYAPATITE

Loyane Mendes de Souza

April/2015

Advisors: Vera Maria Martins Salim

Jurandir Rodrigues de Souza

Department: Chemical Engineering

This work studies the sorption of cationic mercury (Hg^{2+}) on hydroxyapatite, aiming at the elucidation of the interface phenomena, the determination of the binding capacity, the investigation of the kinetics and thermodynamics of the process. The influence of parameters with contact time, pH, concentration, and initial adsorption temperature was assessed to identify the sites and the better adsorption performance conditions. The results showed an initial rapid sorption of Hg with 94% removed during the first 10 minutes of contact, in addition to a variety of phenomena involved. Adsorption occurs predominantly by the 3rd minute, the dissolution-precipitation until 40 minutes, the ion exchange throughout the sorption and a slow diffusion of metal after 9 hours of contact. Values were estimated 21.6 mg g^{-1} and 25.0 mg g^{-1} to q_{max} and ΔG equals $-1084 \text{ KJ mol}^{-1}$ and $-4018.7 \text{ KJ mol}^{-1}$ for 298K and 318K, respectively, as well as an activation energy 32.6 KJ mol^{-1} . The highest removal capacity at pH greater than the isoelectric point, indicated a preferential removal in the negative sites of hydroxyapatite. Finally it was determined that 29.5% of the mercury adsorbed on contact 60h returns the solution after resuspension in water with $\text{pH} = 6.5$, while 48.3% was volatilized after heat treatment at 150°C .

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 O MERCÚRIO	5
2.2 TOXICOLOGIA DO MERCÚRIO	7
2.3 CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE POR MERCÚRIO.....	9
2.4 REMOÇÃO DE MERCÚRIO EM EFLUENTES	11
2.4.1 ADSORÇÃO.....	12
2.5 FOSFATOS DE CÁLCIO.....	17
2.5.1 COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA HIDROXIAPATITA 18	
2.5.2 ESTRUTURA DA HIDROXIAPATITA.....	19
2.6 SORÇÃO DE METAIS EM HIDROXIAPATITA	22
2.6.1 ADSORÇÃO.....	22
2.6.2 TROCA IÔNICA	24
2.6.3 DISSOLUÇÃO-PRECIPITAÇÃO.....	25
2.6.4 DIFUSÃO ATRAVÉS DO SÓLIDO.....	26
2.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	26
2.7.1 A ISOTERMA DE LANGMUIR.....	28
2.7.2 A ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	29
2.7.3 FORMATOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	30
2.8 MODELOS CINÉTICOS DA SORÇÃO.....	32
2.9 ESTUDO TERMODINÂMICO DA SORÇÃO.....	33
3. METODOLOGIA	36
3.1 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE.....	36
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	37
3.2.1 PROPRIEDADES TEXTURAIS	37
3.2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	37
3.2.3 IDENTIFICAÇÃO ESTRUTURAL	37
3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS.....	38
3.4 AVALIAÇÃO DA HIDROXIAPATITA EM ÁGUA.....	39
3.5 HIDRÓLISE DO MERCÚRIO	40

3.6 DESEMPENHO DA SORÇÃO	40
3.7 CINÉTICA DE REMOÇÃO	41
3.8 FIXAÇÃO DO MERCÚRIO	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	43
4.1.1 PROPRIEDADES TEXTURAIIS	43
4.1.2 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ADSORVENTE	44
4.1.3 DETERMINAÇÃO DA PUREZA E ESTRUTURA DO ADSORVENTE	44
4.2 DISSOLUÇÃO DA HIDROXIAPATITA EM ÁGUA	45
4.3 HIDRÓLISE DO SAL DE MERCÚRIO	48
4.4 ESTUDO MECANÍSTICO DA SORÇÃO.....	50
4.4.1 INFLUÊNCIA DO pH	50
4.4.2 COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE Ca^{2+} , Hg^{2+} E P NA SORÇÃO	52
4.5 TESTES DE DESEMPENHO	57
4.5.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA SORÇÃO.....	57
4.5.2 EFEITO DO pH NO DESEMPENHO DA SORÇÃO.....	63
4.6 CINÉTICA DE SORÇÃO.....	67
4.6.1 EFEITO DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DE SORÇÃO.....	67
4.6.2 MODELOS CINÉTICOS DE SORÇÃO	69
4.6.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL E TEMPERATURA NA SORÇÃO	71
4.7 CÁLCULO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA SORÇÃO	71
4.8 TESTES DE FIXAÇÃO DO MERCÚRIO NO ADSORVENTE	75
4.8.1 TRATAMENTO TÉRMICO	75
4.8.2 RESSUSPENSÃO EM ÁGUA	77
5. CONCLUSÕES.....	78
6. SUGESTÕES	80
7. REFERÊNCIAS	81
8. ANEXOS.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo global do mercúrio. Fonte: SOUZA (2000)	6
Figura 2 – Toxicologia do mercúrio. Fonte: http://www.ingexgrupo.minero.com/Noticias/Que%20perigo.html (ADAPTADA)	9
Figura 3 - Visão da estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo c. Linhas pretas conectam Ca(I) em redes hexagonais. (BOANINIA et. al, 2010)	20
Figura 4 - Célula unitária da hidroxiapatita (KAY, 1964 apud MAVROPOULOS, 1999).....	21
Figura 5 - Estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo c (ELIOTT, 1994 apud MAVROPOULOS, 1999)	21
Figura 6 - Cinética de Sorção de Hg^{2+} em Hap não estequiométrica (REIS, 2003).	26
Figura 7 - Os cinco tipos de isotermas segundo a classificação de Brunauer, Emmett and Teller (BRUNAUER et.al, 1940).	27
Figura 8 - Principais formatos das isotermas de adsorção. MCCABE, SMITH e HARRIOTT (1998).	30
Figura 9 - Espectrômetro de Absorção Atômica, modelo AA240, marca Varian.	38
Figura 10 – (1) Espectrômetro de Absorção Atômica de Vapor Frio (CV-AAS) modelo MM 3200 da Termo Separation Products. (2) Espectrômetro de AA portátil LUMEX modelo “Mercury Analyzer RA-915+.....	39
Figura 11 - Pré-tratamento das amostras dos testes de fixação com tratamento térmico.	42
Figura 12 - Pré-tratamento das amostras dos testes de fixação com ressuspensão em água.....	43
Figura 13 - Difratoograma da HapN. Em vermelho os planos típicos da Hap.	45
Figura 14 - Dissolução da hidroxiapatita. Variação da concentração molar de Ca^{2+} e P em solução com o tempo (branco), para 0,05 g de Hap em 15 ml de água destilada.	46
Figura 15 - Dissolução da HapN. Variação do pH da solução com o tempo (branco), para 0,05 g de Hap em 15 ml de água destilada.....	47
Figura 16 - Hidrólise do sal $Hg(NO_3)_2$ em concentrações de 10, 100 e 200 $mg L^{-1}$	49
Figura 17 - Influência do pH na sorção de solução de mercúrio ($60 mg L^{-1}$) em HapN.....	50
Figura 18 - Variação da concentração de Ca^{2+} e Hg^{2+} durante a sorção em solução de concentração inicial de $60 mg L^{-1}$ de Hg^{2+} durante 4 horas. (T=298K).	52
Figura 19 - Variação da concentração de fósforo durante a dissolução da Hap e durante a sorção em solução de mercúrio de concentração inicial de $60 mg L^{-1}$	55
Figura 20 - Variação da concentração de Hg^{2+} durante a sorção com solução de concentração inicial de $60 mg L^{-1}$ de Hg^{2+} durante 60 horas. (T=298K).....	56

Figura 21 - Ajustes às isotermas de Langmuir e Freundlich para 298K.	59
Figura 22 - Ajustes às isotermas de Langmuir e Freundlich para 303K.	59
Figura 23 - Ajustes às isotermas de Langmuir e Freundlich para 308K.	60
Figura 24 - Ajustes às isotermas de Langmuir e Freundlich para 313K.	60
Figura 25 - Ajustes às isotermas de Langmuir e Freundlich para 318K.	60
Figura 26 - Isotermas de adsorção para diferentes temperaturas. (a) T=298K, (b) T=303K, (c) T=308K, (d) T=313K e (e) T=318K.	61
Figura 27 - Efeito da temperatura na capacidade máxima de sorção (T = 298, 303, 308, 313 e 318K) segundo ajuste de Langmuir.	62
Figura 28 - Efeito da temperatura no desempenho da adsorção de Hg ²⁺ em HapN. Pontos experimentais e ajustes ao modelo de Langmuir.	63
Figura 29 - Efeito do pH no teste de desempenho da sorção de Hg ²⁺ em HapN. Pontos experimentais e ajustes ao modelo de Langmuir.	66
Figura 30 - Efeito do pH na quantidade máxima de mercúrio sorvida em HapN.	66
Figura 31 - Efeito da temperatura na sorção de soluções de Ci = 50, 100 e 200 mg L ⁻¹	68
Figura 32 - Efeito da temperatura na capacidade de sorção após 4 horas de contato.	69
Figura 33 - Efeito da concentração inicial na capacidade de sorção após 4 horas de contato.	71
Figura 34 - Ajuste linear das constantes cinéticas de velocidade do modelo de pseudo segunda-ordem obtida pela Equação de Arrhenius.	72
Figura 35 - Linearização da equação de Van't Hoff para cálculo da entalpia e entropia do processo sortivo.	74
Figura 36 - Comportamento do mercúrio na fixação em HapN após tratamento térmico.	76
Figura 37 - Comportamento do mercúrio na fixação em HapN após ressuspensão em água.	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Máxima capacidade de adsorção de Hg^{2+} para diferentes materiais..	13
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens das técnicas de modificação para carvão ativado.	15
Tabela 3 - Classificação dos fosfatos de cálcio segundo a razão Ca/P (SILVA, 2006; PEREIRA, 2014)	18
Tabela 4 - Diferenças entre a quimissorção e a fisissorção.....	23
Tabela 5 - Características dos tipos de isotermas de adsorção.....	31
Tabela 6- Propriedades texturais da HapN.....	44
Tabela 7 - Dissolução da Hap. Medidas das concentrações de Ca^{2+} e P com o tempo.	46
Tabela 8 - Variação do pH nos primeiros 3 minutos de sorção.	51
Tabela 9 - Medidas das concentrações de Ca^{2+} durante a sorção com solução de concentração inicial de $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg^{2+} em 0,05g de HapN durante 60 horas. 53	53
Tabela 10 - Medidas das concentrações de P com o tempo durante a sorção com solução de concentração inicial de $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg^{2+} em 0,05g de HapN.	54
Tabela 11 - Variações das concentrações de Hg^{2+} na solução e na HapN com o tempo durante a sorção em concentração inicial de 60 mg L^{-1} de Hg^{2+} em HapN durante 60h.	55
Tabela 12 - Dados das isotermas de sorção de íons mercúrio em HapN com controle de temperatura.	57
Tabela 13 - Parâmetros dos ajustes aos modelos de Langmuir e de Freundlich para diferentes temperaturas.....	58
Tabela 14 - Dados das isotermas de sorção de íons mercúrio em HapN com controle de pH.	64
Tabela 15 - Parâmetros dos ajustes das sorções com controle de pH ao modelo de Langmuir.	65
Tabela 16 - Constantes de velocidade obtidas nos ajustes cinéticos para T=298, 303, 308, 313 e 318K.	70
Tabela 17 - Cálculo da E_a aparente usando a equação de Arrhenius e as constantes de velocidade do ajuste ao modelo de pseudo segunda-ordem para T=298, 303, 308, 313 e 318K.	72
Tabela 18 - Parâmetros de equilíbrio para cálculo da energia livre de Gibbs do processo sortivo.	73
Tabela 19 - Análise dos parâmetros termodinâmicos da equação de Gibbs.	75
Tabela 20 - Resultados para o teste de fixação após tratamento térmico.....	76
Tabela 21 - Resultados para o teste de fixação após ressuspensão em água.	77

LISTA DE ABREVIATURAS

- ΔG** – Variação da energia livre de Gibbs (KJ mol^{-1})
- ΔH** – Variação de entalpia (KJ mol^{-1})
- ΔS** – Variação de entropia ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
- c** – Constante de Freundlich
- C_e** – Concentração de equilíbrio da solução (mg g^{-1})
- C_i** – Concentração inicial do adsorvato (mg g^{-1})
- E_a** – Energia de ativação (KJ mol^{-1})
- Hap** – Hidroxiapatita
- K_{dif}** – Coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$)
- K_f** – Constante de Freundlich relacionada ao equilíbrio adsorvato/adsorvente (L g^{-1})
- K_l** – Constante de Langmuir relacionada ao equilíbrio adsorvato/adsorvente (L g^{-1})
- K_{v1}** – Constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
- K_{v2}** – Constante de velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
- q** – Quantidade de material adsorvido no adsorvente (mg g^{-1})
- $q_{\text{máx}}$** – Quantidade máxima de material adsorvido no adsorvente (mg g^{-1})
- q_t** - Quantidade de material adsorvido no adsorvente em um tempo qualquer (mg g^{-1})
- R_l** – Parâmetro de equilíbrio
- t** – Tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (min)
- T** – Temperatura da adsorção (K)

1. INTRODUÇÃO

O mercúrio é um elemento natural de distribuição ubíqua em todos os compartimentos do planeta (geosfera, hidrosfera e biosfera), ocorrendo em concentrações variadas. Os seus principais depósitos são encontrados em regiões mineralizadas, geralmente associadas a zonas de atividade tectônica e, devido à sua natureza e associações, é encontrado em maior abundância em rochas magmáticas intrusivas, em locais de vulcanismo (FITZGERALD & LAMBORG, 2003). Como resultado dessas associações, a distribuição de rochas, com as maiores concentrações de mercúrio, ocorre em regiões de atividade tectônica atual ou pretérita, que tem sido descrita como “cinturão global de mercúrio” (Perfil do Gerenciamento de Mercúrio no Brasil MMA, 2013).

Este metal é considerado como um poluente global devido sua exposição contínua e sua forma de propagação na atmosfera (UNEP, 2009). O relatório da UNEP (2013) afirma que as fontes de emissão antropogênicas de mercúrio contribuem em cerca de 30% para o total de lançamentos de mercúrio no ar, enquanto o restante é atribuído às fontes naturais e re-emissões.

DONATTELLI (2012) registra que esta preocupação com mercúrio é devido tanto a sua toxicidade e persistência no meio ambiente quanto pelo potencial de bioacumulação na cadeia alimentar. RAFAJ *et al.* (2013) discute os impactos das emissões globais de mercúrio e as políticas de qualidade do ar, projetando um horizonte até 2050 dos problemas e impactos das emissões antropogênicas. A avaliação leva em conta a legislação atual e a qualidade do ar em cada país.

Atualmente as emissões de mercúrio antropogênicas e o mercúrio re-emitido de solos e ecossistemas aquáticos, contribuem com, aproximadamente, 2/3 das emissões globais para a atmosfera (CORBITT *et al.*, 2011). Segundo PIRRONE *et al.* (2010) a liberação do mercúrio para superfície terrestre é de aproximadamente 2780 mg ano⁻¹, sendo de 2430 mg ano⁻¹ nas superfícies aquáticas (oceanos e lagos).

Os efeitos adversos do mercúrio (Hg) na saúde humana e nos ecossistemas tem sido bem estudados e regulados por diferentes instrumentos de política internacional (SLOSS, 2012). Os efeitos tóxicos causados pelo mercúrio metálico são produzidos depois de sua oxidação no organismo e devido a sua grande afinidade pelos grupos sulfidrila das proteínas e, em menor grau, por grupos fosforila, carboxílicos, amidas e aminas. Nas células, o mercúrio é um potente desnaturador de proteínas e inibidor de

aminoácidos, interferindo nas funções metabólicas celulares. Ele causa também sérios danos à membrana celular ao interferir em suas funções e no transporte através da membrana, especialmente nos neurotransmissores cerebrais (SOUZA *et al.*, 2000).

A existência de inúmeros insumos, equipamentos e materiais que ainda contém quantidades significativas de Hg em sua composição, associado ao longo tempo de residência deste contaminante no meio ambiente e os estoques acumulados em diferentes compartimentos ambientais, particularmente em solos e sedimentos aquáticos, resíduos industriais, urbanos e da mineração, representam uma preocupante ameaça ao funcionamento dos ecossistemas naturais, e à própria saúde humana (ABBASI, 2014).

A região amazônica brasileira merece destaque quando se considera a contaminação por mercúrio. Devido à produção de ouro na região, o Hg metálico era utilizado no garimpo para formar amálgamas com ouro, facilitando sua separação (MALM, 1998). Calcula-se que 200 mil toneladas de mercúrio foram emitidas para o ecossistema Amazônico entre 1540 e 1900. Só nos últimos 20 anos, das 3 mil toneladas de mercúrio utilizadas nos garimpos de ouro da Amazônia, pelo menos 2 mil toneladas foram lançadas ao ambiente e vêm sofrendo oxidação e metilação nas condições propícias das águas e sedimentos dos rios, contaminando as populações ribeirinhas, pela ingestão de peixes (SOUZA *et al.*, 2014).

Muitos processos têm sido desenvolvidos para a remoção de mercúrio em efluentes hídricos como precipitação, troca iônica e adsorção (REIS, 2008).

Os processos de precipitação englobam as tecnologias de precipitação por sulfeto e de coagulação/co-precipitação com sais inorgânicos. Na precipitação por sulfetos, íons de mercúrio em solução podem ser precipitados usando H₂S ou sulfetos metálicos para converter o mercúrio solúvel em sulfeto de mercúrio (insolúvel). A literatura registra que para concentrações iniciais de mercúrio da ordem de 10 mg L⁻¹, a precipitação por sulfeto pode atingir 99,9% de remoção (PATTERSON, 1985). No entanto, este processo é incapaz de reduzir a concentração de mercúrio abaixo de 100 µg L⁻¹, além disso, o sulfeto de mercúrio existente no lodo pode solubilizar, dependendo das condições locais de estocagem e com isto contaminar os lençóis freáticos (HANSEN & STEVENS, 1992).

As técnicas de troca iônica também foram relatadas para a remoção de mercúrio de soluções aquosas e em outros processos de purificação de água para retirada de cátions e ânions (NALCO, 1988), sendo esperadas concentrações extremamente baixas no efluente. Entretanto, esta técnica não pode normalmente ser usada para soluções aquosas com elevados teores de sólidos totais dissolvidos (EBADIAN, 2000).

A adsorção é uma alternativa amplamente usada no tratamento de efluentes. Além de ser uma técnica barata, tem a vantagem da produção de menor parcela de lodos e resíduos (GHASEMLOU, 2014). Materiais a base de carbono, como carvão ativado, cortiça natural e modificada, materiais vegetais ou minerais processados, casca de frutos como tangerina, amendoim tratada com bicarbonato, casca de árvores como eucalipto se mostraram bastante eficientes principalmente devido à alta porosidade e capacidade de adsorção específica desses materiais. Sabe-se, no entanto, que esses materiais são ineficientes em relação à imobilização do mercúrio, permitindo a re-emissão do metal e sendo considerado um problema de gerenciamento de resíduos.

No caso do mercúrio, duas concepções são utilizadas: adsorventes regeneráveis e adsorventes que imobilizam o metal. Quando se trabalha com a concepção de adsorventes regeneráveis, é desejável que o adsorvato possa ser recuperado ao final do processo, o que é normalmente feito pela elevação da temperatura e, conseqüentemente, pela dessorção do adsorvato (YANG *et al.*, 2007). No caso do mercúrio, a preocupação com a reemissão desse contaminante torna desejável o desenvolvimento de adsorvente capaz de imobilizar o mercúrio mesmo após a disposição do resíduo final (SALIM E RESENDE, 2011). Minerais compostos por fosfatos, arsenatos e outros sais associados, vem sendo estudados devido sua elevada capacidade de imobilização do mercúrio (REIS, 2008).

Com a possibilidade de controle da estequiometria e da substituição de íons, esses sólidos tornam-se muito interessantes devido suas propriedades específicas e sua alta capacidade para a remoção e estabilização do mercúrio de efluentes líquidos e do petróleo (REIS, 2008). Dependendo de sua estequiometria esses materiais permitem substituição aniônica e catiônica de seus íons.

O Laboratório do Grupo Interdisciplinar de Fenômenos de Interface – GRIFIT, do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ tem trabalhado no desenvolvimento de adsorventes com base em fosfatos de cálcio objetivando uma alta capacidade para remoção e estabilização do mercúrio de efluentes líquidos, do petróleo e gás natural. Os trabalhos de REIS (2003) e REIS (2008) mostraram a remoção e estabilização do mercúrio em efluentes hídricos a partir dos adsorventes com base em fosfato preparados no Laboratório do GRIFIT. Mais recentemente a remoção desse contaminante em correntes gasosas foi estudada por CAMARGO (2013).

REIS (2008) concluiu que esses materiais são adsorventes promissores, com grande capacidade de adsorção e estabilização do mercúrio e que o mecanismo de

estabilização consiste na incorporação do mercúrio na estrutura do adsorvente. Estudos da cinética de remoção do mercúrio feito por REIS (2008) mostram que há pelo menos dois mecanismos de remoção: primeiro uma complexação rápida na superfície do adsorvente, seguida pela difusão em sua estrutura.

A discriminação dos fenômenos presentes, identificação dos sítios de adsorção, da natureza da espécie de mercúrio adsorvido, a determinação da influência de parâmetros como concentração inicial do adsorvato, temperatura e pH da sorção, assim como a investigação da termodinâmica deste processo possibilitam um avanço na compreensão do fenômeno de sorção do mercúrio catiônico em hidroxiapatita (Hap).

Além disso, determinações analíticas em faixa de concentração inicial inferior a 40 mg L^{-1} , não explorada por REIS (2008) devido a dificuldades analíticas, possibilitam uma maior precisão na determinação da constante de adsorção.

Portanto, como continuidade aos trabalhos anteriores desenvolvidos no Laboratório do GRIFIT/PEQ/COPPE/UFRJ, em especial na linha de estudos de REIS (2008) este trabalho tem como objetivo geral: estudar a sorção de mercúrio em hidroxiapatita não estequiométrica procurando aprofundar a compreensão dos fenômenos envolvidos no processo. Como objetivos específicos podemos enumerar:

- Estudo e discriminação dos fenômenos envolvidos na sorção;
- Avaliar as modificações e interação do adsorvente com o meio reacional;
- Discriminar os mecanismos de sorção;
- Realizar um estudo cinético e termodinâmico da sorção;
- Avaliar o efeito do pH e temperatura na sorção de mercúrio em Hap não estequiométrica;
- Estudar a capacidade de fixação do mercúrio na Hap não estequiométrica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O MERCÚRIO

A denominação mercúrio decorre de uma homenagem ao planeta Mercúrio que conforme a mitologia romana é o mensageiro dos deuses, também o deus dos mercadores, filho de Júpiter e Maia, correspondente ao deus grego Hermes. Os romanos o chamaram de *hidrargiro* (AZEVEDO, 2003), derivado do termo Hydrargyrum em latim, que significa prata líquida (hidro = elemento de composição que indica água e árgyros = prata) e originou a sigla Hg⁰ na tabela periódica dos elementos químicos (FARIA, 2003).

O mercúrio (Hg) é o único metal presente no estado líquido à temperatura ambiente. Além disso, segundo (REIS, 2008), o mercúrio ocorre no meio ambiente associado a outros elementos químicos, formando compostos inorgânicos ou sais. Dentre estes elementos, o mais comum é o enxofre, com o qual forma o sulfeto de mercúrio insolúvel, que não é considerado tóxico (ocorrendo na forma de cinabre - HgS), composto de cor vermelha ou preta, cujas maiores reservas encontram-se na Espanha (Almaden) e na Itália. Nas minas de Almaden, há registros que o início da exploração de mercúrio ocorreu há pelo menos dois mil anos. Na China há registros de que o uso de cinabre como pigmento em tinta vermelha remonta há três mil anos. O mercúrio metálico é obtido por aquecimento do cinabre seguido de condensação (BOENING, 2000).

As emissões atmosféricas são a principal fonte de contaminação ambiental, seguida da contaminação da água, e da contaminação do solo, quando ocorre a disposição inadequada de efluentes e resíduos (CARVALHO, 2013). Na natureza o mercúrio é encontrado em três formas: mercúrio metálico, sais inorgânicos de mercúrio e mercúrio orgânico, que se diferem pelos aspectos toxicológicos de absorção, transporte e excreção (do metal) e pelo quadro clínico do paciente (SOUZA *et al.*, 2014).

Em compostos inorgânicos, o mercúrio pode se apresentar na forma monovalente do íon mercurioso (Hg⁺) ou divalente do íon mercúrico (Hg²⁺). Os compostos inorgânicos de mercúrio apresentam-se ligados a outros elementos, como enxofre, cloro e oxigênio. São comuns os sais de cloreto de mercúrio, HgCl, utilizado como catalisador, cloreto mercurioso ou calomelano, HgCl₂, fulminato de mercúrio, Hg(CNO)₂, utilizado como detonador em explosivos, e o sulfeto de mercúrio, HgS, usado como corante e como pigmento em tintas (AZEVEDO, 2003).

Quando o mercúrio forma compostos com o carbono, estes compostos são chamados orgânicos ou organomercuriais. Os compostos que apresentam radicais alquila de cadeia curta são os mais perigosos. Muitas vezes, não se conhece completamente o radical orgânico; neste caso, a expressão metilmercúrio é utilizada para designar os compostos que apresentam o cátion metilmercúrio, CH_3Hg^+ , associado a qualquer outro íon, independentemente deste íon ser um simples ânion ou uma proteína de alta massa molar (AZEVEDO, 2003).

No ciclo do mercúrio, o vapor de mercúrio emitido para atmosfera é convertido na forma solúvel de Hg^{2+} com consequente deposição pela chuva no solo e água. O vapor de mercúrio tem um tempo de residência na atmosfera entre 0,4 e 3 anos, ao passo que as formas solúveis possuem tempo de residência de apenas algumas semanas (FRIBERG, 1991). Quando em contato com o solo ou sedimento, pode ocorrer sorção do mercúrio na forma insolúvel seguida de metilação/desmetilação. O ciclo é completado pelas rotas de precipitação, bioconversão em formas voláteis ou solúveis, reinteração deste na atmosfera ou bioacumulação na cadeia alimentar aquática ou terrestre (STEFFAN *et al.*, 2003).

O conhecimento do ciclo biogeoquímico do mercúrio no ambiente é de extrema importância para se entender o grau de toxicidade do mercúrio e seus compostos. Mais do que 85% do estoque total de mercúrio na biota de águas doces está na forma de metilHg (UNEP, 2013), indicando que a formação deste é o processo chave que regula o conteúdo de mercúrio neste compartimento. No entanto, nas águas este valor raramente ultrapassa 10% e, em sedimentos, este valor varia de 0,1 a 1,5% do estoque de Hg total (VILLASBÔAS *et al.*, 2001). Ainda que a fonte de contaminação do mercúrio seja eliminada, os sedimentos contendo este contaminante podem permanecer por anos nos locais poluídos devido à alta estabilidade deste metal.

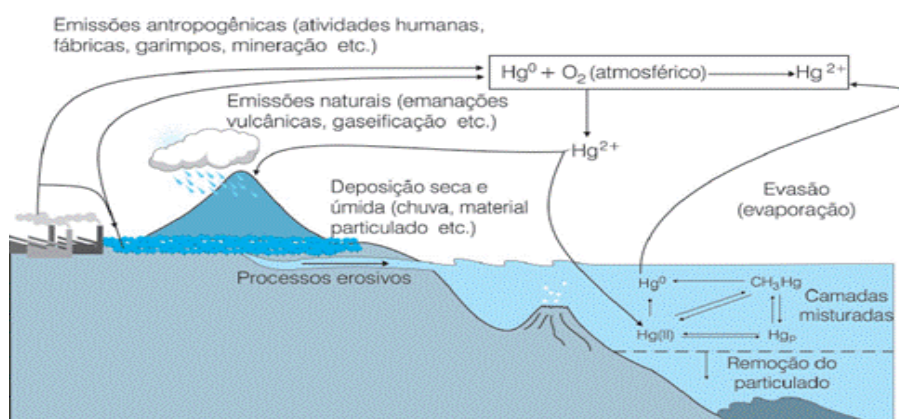


Figura 1 – Ciclo global do mercúrio. Fonte: SOUZA (2000)

O lançamento total de mercúrio para a atmosfera devido às atividades humanas tem sido estimada como sendo da ordem de 2000 a 3000 toneladas/ano (FRIBERG, 1991). No cenário global, a maior contribuição para emissões de mercúrio vem da Ásia, a partir das usinas de carvão que contribuem com 50% do total. A segunda fonte mais importante é a mineração artesanal de ouro oriunda dos garimpos na América do Sul e na África Subsaariana (VEIGA, 2014). Novos dados sobre as liberações dessa fonte apontam para o aumento da proporção das emissões globais atribuídas à América do Sul e à África Sub-Saariana, que contribuem atualmente com 12,5% e 16,1%, respectivamente. Esse aumento é em grande parte atribuído ao refinamento das estimativas para mineração artesanal de ouro. (UNEP, 2013).

2.2 TOXICOLOGIA DO MERCÚRIO

Os compostos químicos contendo mercúrio são classificados, do ponto de vista toxicológico, em dois grupos principais: compostos orgânicos e compostos inorgânicos, onde se inclui também o mercúrio atômico ou elementar (FRIBERG, 1991). O mercúrio inorgânico pode apresentar-se sob três formas diferentes e com características toxicológicas bastante diversas entre si, conforme seu estado de oxidação: forma metálica ou elementar (Hg^0), forma mercuriosa ou catiônica monovalente (Hg^+) e forma mercúrica ou catiônica bivalente (Hg^{2+}). Já os compostos orgânicos provêm da ligação covalente entre o íon mercúrio (Hg^{2+}) e pelo menos um átomo de carbono, formando sais como o monometil mercúrio (CH_3Hg^+) e o cloreto de etilmercúrio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ClHg}$) (ALESSIO et al., 1993).

Os efeitos tóxicos causados pelo mercúrio metálico são produzidos depois de sua oxidação no organismo e por causa de sua grande afinidade pelos grupos sulfidrilas das proteínas e, em menor grau, por grupos fosforilas, carboxílicos, amidas e aminas. Nas células, o mercúrio é um potente desnaturador de proteínas e inibidor de aminoácidos, interferindo nas funções metabólicas celulares. Ele causa também sérios danos à membrana celular ao interferir em suas funções e no transporte através da membrana, especialmente nos neurotransmissores cerebrais (SOUZA, 2000).

Sintomas e sinais clássicos, relacionados à ação tóxica no sistema nervoso central, estão normalmente associados à exposição a mercúrio elementar e compostos orgânicos

de mercúrio, enquanto para as formas inorgânicas monovalente e bivalente o rim é o órgão crítico (FRIBERG, 1991). Os mecanismos de ação tóxica no sistema nervoso central e periférico têm sido estudados de maneira diferenciada, dependendo da forma de mercúrio em questão. Nesse sentido, existem mais trabalhos informando sobre a toxicodinâmica no sistema nervoso central e sistema nervoso periférico dos compostos de mercúrio orgânico do que das formas de mercúrio inorgânico. Isto se deve aos desastres ambientais ocorridos em Minamata e Niiagata, no Japão (nas décadas de 50 e 60), e à contaminação de sementes no Iraque (no início dos anos setenta), episódios nos quais centenas de pessoas foram contaminadas por metilmercúrio, no Japão, e etilmercúrio, metilmercúrio e fenilmercúrio no Iraque, apresentando quadros de intoxicação bastante graves e produzindo uma geração de crianças com deficiências ao nível de sistema nervoso central e sistema nervoso periférico (GOYER, 1991).

A pessoa que lida diretamente com o mercúrio elementar expõe-se a vapores invisíveis desprendidos pelo metal, os quais são aspirados e entram no organismo através do sangue. A exposição a vapores de mercúrio representa grandes riscos à saúde humana, visto que 80 % dos vapores inalados são retidos pelo organismo (UNEP, 2013). A exposição aguda por inalação de vapor de mercúrio pode ser seguida por dores no peito, dispnéia, tosse, hemoptise, e, por vezes, pneumonite intersticial, levando à morte (FRIBERG, 1991).

A ingestão de peixes e crustáceos contaminados é uma das fontes de contaminação do metal na forma orgânica. Os compostos solúveis do mercúrio são absorvidos pelas mucosas, os vapores por via da inalação e os insolúveis pela pele e pelas glândulas sebáceas. Uma vez no sangue, ele se fixa às proteínas (albumina) e aos glóbulos vermelhos, sendo daí distribuído para vários sistemas orgânicos (ABC.MED.BR, 2013). Nas gestantes, o mercúrio pode transpor a barreira placentária e atingir o feto em formação, o que pode afetar o desenvolvimento do sistema nervoso central (AZEVEDO, 2003).

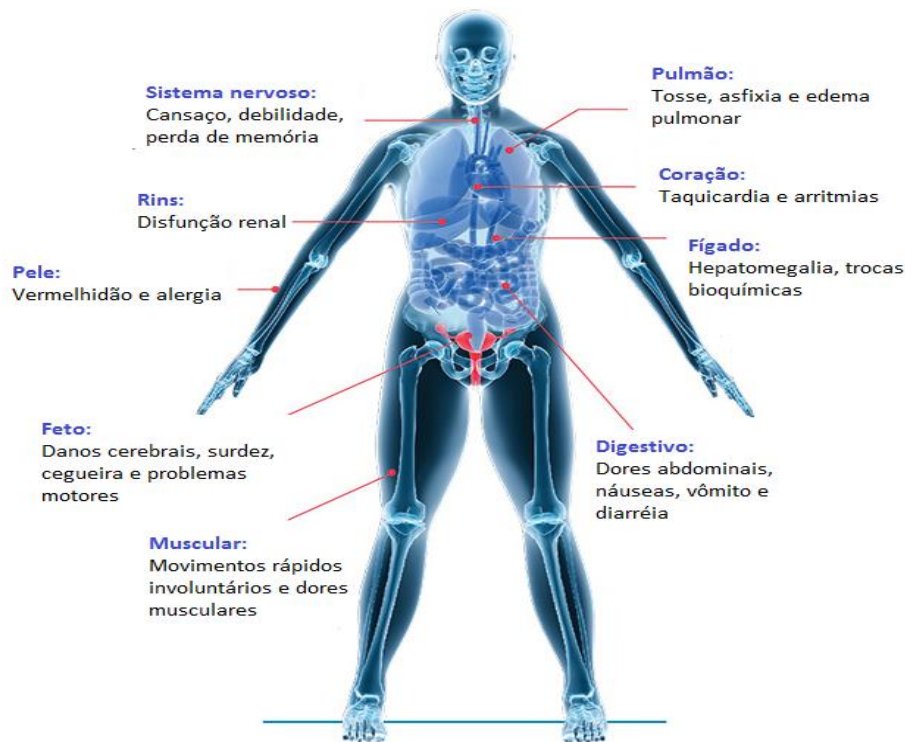


Figura 2 – Toxicologia do mercúrio. Fonte: <http://www.ingexgrupo.minero.com/Noticias/Que%20perigo.html> (ADAPTADA).

2.3 CONTAMINAÇÃO DO AMBIENTE POR MERCÚRIO

Dentre as indústrias químicas potencialmente geradoras de Hg em seus efluentes, a grande maioria emite Hg diretamente para a atmosfera, ou como componente de efluentes líquidos. O setor de cloro álcali, por utilizar em algumas empresas tecnologia baseada em células de Hg, pode gerar lodos muito enriquecidos com o metal. Estes resíduos devem ser dispostos em centrais de tratamento de resíduos perigosos Classe I. Por outro lado, a quantidade de Hg envolvida no processo é muito elevada, o que aumenta a importância da estimativa da quantidade anual de Hg disponibilizado por este setor (Perfil do Gerenciamento de Mercúrio no Brasil MMA, 2013).

A produção de cloro-soda pode ser feita através de 3 processos principais: célula de mercúrio, célula com diafragma de amianto e célula com membrana de troca iônica. Após o acidente ocorrido em Minamata, foram implantadas no Brasil várias medidas legais visando diminuir as emissões de Hg do setor. Houve também uma concordância da maior parte das empresas do setor de substituir as células de mercúrio. A Lei nº 9976/2000 veda a instalação de novas fábricas para produção de cloro pelo processo de eletrólise

com tecnologia à mercúrio e diafragma de amianto. Houve mobilização no sentido de substituir essa tecnologia, com tendência para utilização de células com membrana de troca iônica como método padrão (Perfil do Gerenciamento de Mercúrio no Brasil MMA, 2013). Dados globais sugerem que de 3 a 14% da emissão de Hg nas plantas de cloro álcali, ocorre sob forma de vapor de Hg para a atmosfera e de 16 a 90% como resíduos sólidos. Destes, entre 10 e 70% são resíduos internos, geralmente reciclados na própria planta ou levados a centrais de tratamento (EPA, 2002).

O setor de pilhas e baterias também é responsável pela contaminação do meio ambiente por mercúrio. Na fabricação de pilhas e baterias contendo óxido de Hg, aproximadamente 27% do Hg utilizado é perdido para o meio ambiente, sendo que em torno de 24% sob a forma de resíduos sólidos (LASSEN et al., 2004). As concentrações de Hg em baterias variam de acordo com o tipo de produto. As baterias de óxido de Hg também chamadas de baterias Zn-Hg apresentam as maiores concentrações (até 320g de Hg por kg de bateria). Mais recentemente, entretanto, o Brasil parou de comercializar este tipo de pilha (Perfil do Gerenciamento de Mercúrio no Brasil MMA, 2013).

Atualmente, os fabricantes têm desenvolvido novos tipos de baterias contendo menores quantidades de substâncias tóxicas. Nos países desenvolvidos, todo o mercúrio foi retirado das baterias domésticas convencionais, das pilhas de zinco-carvão e das pilhas alcalinas. No entanto, ainda existem pilhas e baterias que contêm mercúrio, como por exemplo, baterias do tipo botão utilizadas em relógios de pulso, em aparelhos de surdez e em algumas câmaras fotográficas.

Quase todas as baterias do tipo botão e as do tipo fixo, montadas em equipamentos elétricos, são consideradas perigosas para a saúde e para o ambiente. Em alguns países, esses tipos de baterias, quando exauridas, são devolvidas às lojas onde foram compradas. As baterias usadas de automóveis são deixadas nos postos de gasolina ou em outros postos de coleta apropriados (FRIBERG, 1991).

As lâmpadas de vapor de mercúrio em baixa pressão e de vapor de sódio substituem cada vez mais as lâmpadas incandescentes. Tal lâmpada consiste num tubo selado de vidro, preenchido com gás argônio à baixa pressão. O Hg é introduzido no tubo durante sua fabricação à baixa pressão. O Hg atua como uma fonte de fótons produzindo luz ultravioleta quando uma corrente elétrica passa através do tubo. O Hg presente em lâmpadas fluorescentes ocorre em duas formas químicas: Hg elementar na forma de vapor e Hg divalente adsorvido em poeira fosforosa presente no tubo, nas extremidades da lâmpada ou outros componentes presentes. A quantidade mínima de Hg vapor para

energizar a lâmpada é de 50 microgramas, aproximadamente 0,5 a 2,5% do total de Hg colocado no tubo (IBAMA, 2013). Ao longo do tempo, o Hg reage com a poeira fosforosa e seus componentes e perde eficiência. O tempo médio de vida destas lâmpadas, tanto de uso comercial, quanto residencial, é de cerca de 2 a 5 anos e ao final de sua vida média, a quase totalidade do Hg presente está sob forma divalente, o que resulta em uma emissão principalmente para os solos, pois geralmente são descartadas em lixões (Perfil do Gerenciamento de Mercúrio no Brasil MMA, 2013).

Diante da problemática do mercúrio, em que esse elemento passou de elemento traço para poluente global, muitos trabalhos recentes procuram mostrar o efeito desastroso e persistente desse contaminante nos ar, solos e águas, como é o caso dos trabalhos de TOVAR e colaboradores (2015) que faz um panorama da evolução de metais pesados em águas da Colômbia, VASQUEZ e colaboradores (2015) que traz estudos das concentrações de metais como mercúrio em solos mexicanos, GARCIA e colaboradores (2014) que traz uma evolução do teor de mercúrio no ar e solo da zona minerada de Miraflores na Colômbia e VEIGA e colaboradores (2014) que traz um estudo aprofundado da redução de mercúrio na Colômbia e no mundo.

2.4 REMOÇÃO DE MERCÚRIO EM EFLUENTES

No processo de precipitação e coagulação, o mercúrio metálico solúvel passa pelo processo de precipitação, convertendo-se a mercúrio insolúvel após a adição de sulfetos metálicos ou ácidos sulfídricos. Esses processos devem levar em conta a faixa de pH ideal para que a precipitação ocorra. Segundo REIS (2008) a precipitação mais efetiva, utilizando dosagem mínima de sulfeto, ocorre em uma faixa de pH acima do neutro, no entanto declina significativamente em pH superior a 9. PATTERSON (1985) afirma que a precipitação por sulfeto pode atingir 99,9% de remoção para concentrações iniciais de mercúrio da ordem de 10 mg L^{-1} .

Atualmente as indústrias de cloro-soda são as que mais aplicam a precipitação de sulfeto para controle de mercúrio catiônico no efluente industrial. O custo é relativamente baixo, porém esta técnica possui diversas desvantagens, sendo a principal o gerenciamento do lodo produzido. O sulfeto de mercúrio existente no lodo pode solubilizar, dependendo das condições locais de estocagem e com isto contaminar os

lençóis freáticos (HANSEN & STEVENS, 1992). Além do mais, REIS (2008) afirma que este processo não pode reduzir a concentração de mercúrio abaixo de $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

A coagulação por sais de ferro e sulfato de alumínio é alternativa viável na remoção de mercúrio. Tal método é dependente da dosagem de coagulante, da concentração inicial de mercúrio e dos interferentes presentes no efluente, como sólidos suspensos e outros cátions metálicos. Para alumínio e ferro, o mecanismo de remoção do mercúrio dominante é provavelmente a adsorção por co-precipitação (PATTERSON, 1985). O uso de sais de alumínio, com dosagem superior a 100mg L^{-1} , propiciou uma remoção de mais de 90% de mercúrio para soluções com concentrações iniciais superiores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Uma menor eficiência foi obtida para compostos de mercúrio orgânico do que para inorgânicos (USEPA, 1997).

As técnicas de troca iônica têm sido empregadas em processos de purificação de água para retirada de cátions e ânions (NALCO, 1988). Foram relatadas aplicações desta técnica para a remoção de mercúrio de soluções aquosas, sendo esperadas concentrações extremamente baixas no efluente. O mercúrio, na forma de complexos aniônicos também pode ser tratado pelas resinas trocadoras de ânions (REIS, 2008). CHIARLE et al (2000) relataram a seletividade da resina Duolite GT-73, que contém o grupamento tiol, para o mercúrio em seus três estados de oxidação, sendo obtida uma eficiência superior a 99% para resinas que possuem enxofre em sua composição.

2.4.1 ADSORÇÃO

A separação de metais de águas contaminadas por adsorção vem apresentando crescimento significativo nos últimos anos, influenciando a pesquisa para o desenvolvimento e otimização de adsorventes cada vez mais seletivos. O desempenho da adsorção de um metal por um determinado adsorvente é função de alguns fatores, tais como o pH, a temperatura, a concentração da solução metálica, a presença de outros íons, a superfície específica, a seletividade e a massa de adsorvente (CECHINEL, 2013).

Além de ser uma técnica barata, tem a vantagem da produção de menor parcela de lodos e resíduos (GHASEMLOU, 2014). A Tabela 1 compara a capacidade de remoção de diferentes materiais adsorventes de Hg^{2+} .

Tabela 1 - Máxima capacidade de adsorção de Hg²⁺ para diferentes materiais.

Adsorvente	Q _{máx} (mg g ⁻¹)	Referência
Óxidos		
Nanopartículas de magnetita (Fe ₃ O ₄)	5,40	SILVA <i>et. al.</i> , 2007
Óxido de cromo gel (Cr ₂ O ₃)	6,00	BAKER e SING, 1971
Sílica/Óxido de Alumínio (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	7,23	ARSHADI, 2015
Óxido de manganês IV (MnO ₂)	3,00	THANABALASINGAM e PICKERING, 1985
Materiais à base de carbono		
Cortiça natural	18,9	OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2011
Rolhas de cortiça	18,4	OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2011
Carvão ativado	190,0	WANG <i>et al.</i> , 2009
Materiais à base de fosfato de cálcio		
Nano-hidroxiapatita modificada com carboximetilcelulose	5,8	ABBASI, 2014
Monetita	16,2	REIS, 2008
Hidroxiapatita estequiométrica	18,4	REIS, 2008
Hidroxiapatita não estequiométrica	16,2	REIS, 2008

2.4.1.1 ADSORÇÃO POR ADSORVENTES À BASE DE CARBONO

Materiais a base de carbono, como carvão ativado, cortiça natural e modificada, materiais vegetais ou minerais processados, casca de frutos como tangerina, amendoim tratada com bicarbonato, casca de árvores como eucalipto se mostraram bastante eficientes principalmente devido à alta porosidade e capacidade de adsorção específica desses materiais.

Técnicas desenvolvidas por LOPES *et al.* (2014) mostraram que apenas 25 mg/L de pó de cortiça foi capaz de atingir 94% de remoção de mercúrio de uma concentração

inicial de mercúrio de $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Verificaram-se também que nas condições testadas, a eficiência de remoção de mercúrio expressa como porcentagem de remoção de equilíbrio não depende da quantidade de cortiça ou à sua dimensão de partícula, mas sim à concentração inicial do metal, com eficiência de remoção superiores a concentrações iniciais mais elevados. A troca iônica foi identificada como um dos mecanismos envolvidos na absorção de Hg na cortiça, na ausência de competição iônica. Para LOPES *et al.* (2014) as rolhas de cortiça se mostraram bastantes seletivas e eficazes na remoção de mercúrio em misturas binárias, enquanto em matrizes complexas como a água do mar, foi observada inibição moderada do processo de sorção, atribuída a uma alteração na formação de espécies de mercúrio.

No trabalho de OLIVEIRA *et al.* (2011) foram estudados três tipos de cortiça e avaliada a capacidade de biossorção que cada um deles possuía para remover mercúrio de soluções. Os tipos de cortiça estudados foram: cortiça natural, cortiça funcionalizada com grupos carboximetilo e cortiça proveniente de rolhas. Todos os tipos de cortiça evidenciaram potencialidade para serem utilizados, conseguindo-se obter remoções de mercúrio acima de 90% com a aplicação de apenas 50 mg de cortiça, para uma concentração inicial de mercúrio de $500 \mu\text{g L}^{-1}$. As capacidades de biossorção variaram entre 1,7 e 18,9 mg g^{-1} para a cortiça natural, 1,1 e 15,7 mg g^{-1} para a cortiça funcionalizada e 1,3 e 18,4 mg g^{-1} para a cortiça obtida a partir das rolhas.

Ainda segundo OLIVEIRA *et al.* (2011) a porcentagem de remoção de mercúrio pela cortiça é independente da massa e aumenta com o aumento da concentração inicial de metal além de não ser afetada pela presença de cádmio na solução. Segundo os autores, foi concluído ainda que a cortiça proveniente das rolhas é igualmente eficiente quer em soluções sintéticas em que a matriz da solução é água ultra pura, quer em águas naturais como água do mar e água do rio, onde a matriz é mais complexa.

Devido a sua versatilidade e aplicação em grande escala, o carvão ativado é extensamente usado como meio de remoção de contaminantes. Pesquisas recentes estão focadas em realçar a ativação do carvão ativado por modificação de suas propriedades a fim de permitir que o carvão desenvolva afinidade para determinados contaminantes (VASQUES, 2008).

Sabe-se que geralmente a capacidade de adsorção aumenta com a área específica devido à disponibilidade dos sítios de adsorção relacionados ao tamanho dos poros, aos microporos distribuídos, do tipo de matéria-prima usada, do grau de ativação durante os estágios de produção e da frequência de regeneração (VASQUES, 2008), por esse motivo

pesquisas têm dado ênfase na modificação de atributos físicos e químicos do carvão ativado tendo em vista a melhoria da capacidade de adsorção desses materiais.

É essencial entender os vários fatores que influenciam a capacidade de adsorção do carvão ativado bem como suas modificações, as quais estão relacionadas com os atributos físicos e químicos específicos que podem realçar suas afinidades aos metais, espécies orgânicas e/ou inorgânicas em soluções aquosas. Estes fatores incluem superfície específica, distribuição tamanho-poro, volume do poro e presença de grupos funcionais de superfície (YIN *et al.*, 2006).

A Tabela 2 lista e compara as vantagens e desvantagens das técnicas de modificação existentes para o carvão ativado (YIN *et al.*, 2006).

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens das técnicas de modificação para carvão ativado.

Modificações	Tratamento	Vantagens	Desvantagens
Características Químicas	Ácido	Aumenta o grupo funcional ácido na superfície do carvão ativado e aumenta a habilidade de ligação com espécies metálicas.	Podem diminuir a área de superfície BET e volume do poro. Pode ter efeito adverso na captura de orgânicos. Pode emitir SO ₂ não desejável (tratamento com H ₂ SO ₄ ou NO ₂ , tratamento com gás HNO ₃)
	Básico	Aumenta a captura de orgânicos	Pode, em alguns casos, diminuir a captura de íons metálicos.
	Impregnação de material extra	Aumenta a capacidade de oxidação catalítica.	Pode diminuir a área de superfície BET e o volume do poro.
Características Físicas	Calor	Aumenta a área de superfície BET e volume do poro	Diminui o oxigênio dos grupos funcionais de superfície
Características Biológicas	Bioadsorção	Prolonga a vida do Carvão Ativado pela rápida oxidação de orgânicos por bactérias, antes que o material possa ocupar os sítios de adsorção	A espessura de encapsulamento do biofilme do Carvão ativado pode impedir a difusão de espécies adsorptivas.

(Fonte: YIN *et al.*, 2006)

Em geral, as reações ácidas no carvão ativado têm sido associadas com as estruturas oxidadas, nas quais fazem parte da quimiosorção do oxigênio encontrado em

toda superfície do carvão o qual tenha sido exposto ao ar ou outro meio oxidante. Além do uso de ácidos oxidantes fortes, tais como, ácido nítrico, outros reagentes de oxidação, tais como, peróxido de hidrogênio, oxigênio e ácido acético são usados para aumentar os grupos funcionais ácidos (YIN *et al.*, 2006). Em muitos casos, o tratamento com agentes oxidantes produz modificações nas características texturais do carvão ativado original e, pode ocorrer a redução da superfície BET e do volume total do poro. A redução pode ser atribuída à destruição da estrutura dos poros causada pela oxidação severa do ácido utilizado no tratamento (VASQUES, 2008).

No trabalho de SERRANO *et al.* (1998) utilizou-se carvão ativado comercial com tratamento térmico e químico com N₂, H₂S ou SO₂ em diferentes temperaturas (1173K, 573K ou 303K), tendo em vista a remoção de Mercúrio, Cádmio e Chumbo de soluções aquosas. A adsorção do Mercúrio pelas amostras quimicamente e termicamente tratadas foi muito mais alta do que para o Cádmio e para o Chumbo. A amostra preparada com N₂ teve a capacidade de adsorção do Mercúrio reduzida em relação aos outros tratamentos.

É importante ressaltar que, mesmo com tratamentos diferenciados, adsorventes com base em carvão ativados ou a base de carbono têm capacidade de remoção aceitáveis somente em baixas temperaturas e elevadas razões C/Hg (SASMAZ *et al.*, 2012, SCALA *et al.*, 2011). Essa confirmação está ligada aos fenômenos de fisissorção e quimissorção. De acordo com BUTT (2003), adsorção é o acúmulo de uma substância em uma interface. Quando as moléculas se aproximam da superfície pela atração de van der Waals, o processo é chamado de fisissorção. Se a energia de adsorção tem a mesma magnitude da energia de ligações químicas, o processo é chamado de quimissorção (CAMARGO, 2013).

2.4.1.2 ADSORÇÃO EM ÓXIDOS

A adsorção por diferentes estruturas óxidas como magnetita, óxido de cromo gel, óxido de nióbio, sílica, óxido de alumínio e óxido de manganês vem sendo empregada para remoção de mercúrio e outros metais pesados de efluentes (ARSHADI, 2015).

Os óxidos frequentemente têm alta superfície específica e boa capacidade de adsorção. Nestes casos, a adsorção é dependente do pH. Em geral, ânions são adsorvidos em pH baixo e dessorvidos em pH alto, enquanto que os cátions têm comportamento oposto (FLORES, 2012).

2.4.1.3 ADSORÇÃO EM SÓLIDOS A BASE DE FOSFATO

A capacidade de fixação e imobilização do mercúrio é outra característica importante na escolha de um adsorvente. Quando se trabalha com a concepção de adsorventes regeneráveis, é desejável que o adsorvato possa ser recuperado ao final do processo, o que é normalmente feito pela elevação da temperatura e, conseqüentemente, pela dessorção do adsorvato (YANG *et al.*, 2007). Sabe-se, no entanto, que o mercúrio possui características perigosas e, portanto a preocupação com a reemissão desse contaminante torna desejáveis os sólidos capazes de imobilizar o mercúrio mesmo após a disposição do resíduo final (SALIM & RESENDE, 2011).

Diante do exposto, minerais compostos por fosfatos, arsenatos e outros sais associados geralmente a hidroxila e conhecidos como apatitas vem sendo estudados devido sua elevada capacidade de imobilização do mercúrio. Dependendo de sua estequiometria esses materiais permitem substituição aniônica e catiônica de seus íons.

2.5 FOSFATOS DE CÁLCIO

Os fosfatos de cálcio evidenciam-se como excelentes biomateriais por apresentarem biocompatibilidade, bioatividade e biodegradabilidade (GUO *et al.*, 2013). Neste grupo destaca-se a hidroxiapatita como sendo um dos biomateriais mais investigados na pesquisa acadêmica dentre os fosfatos de cálcio, devido à sua semelhança com à fase inorgânica dos ossos e dentes e por apresentar propriedades osteocondutivas, bem como ausência de toxicidade local e sistêmica (ARCOS e VALLET-REGÍ, 2013). Tais materiais apresentam aplicações em áreas distintas como, por exemplo, na catálise, como materiais com fluorescência, sensores químicos, na adsorção de metais, tratamento de água e em cromatografia como suportes (AGHAYAN e RODRÍGUEZ, 2012).

A classificação dos fosfatos de cálcio está baseada na razão molar entre cálcio e fósforo (Ca/P) conforme apresentada na Tabela 3, onde também são listados, além das fórmulas químicas, os dados referentes à estrutura cristalina, o grupo espacial e suas abreviações internacionais (PEREIRA, 2014).

Tabela 3 - Classificação dos fosfatos de cálcio segundo a razão Ca/P (SILVA, 2006; PEREIRA, 2014)

Nome	Fórmula	Ca/P	Símbolo	Estrutura Cristalina	Grupo Espacial
Hidroxiapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67	HA	Hexagonal	P63/m
Cloroapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6(Cl)_2$	1,67	Clap	Hexagonal	P63/m
Fluoroapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6(F)_2$	1,67	Fap	Hexagonal	P63/m
Fosfato Octacálcio	$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_n \cdot 5 H_2O$	1,33	OCP	Triclínica	P1
Fosfato Tetracálcio	$Ca_4(PO_4)_2$	2,00	terCP	Monoclínica	P21
Fosfato de Cálcio Amorfo	$Ca_3(PO_4)_2 nH_2O$	1,50	ACP		
Fosfato Dicálcio Dihidratado	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1,00	DCPD	Monoclínica	Ia
Fosfato Dicálcio Anidro	$CaHPO_4$	1,00	DGPA	Triclínica	P1
Fosfato α Tricálcio	$\alpha-Ca_3(PO_4)_2$	1,50	α -TCP	Monoclínica	P21/a
Fosfato β Tricálcio	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$	1,50	β -TCP	Romboedra	R3c

2.5.1 COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA HIDROXIAPATITA

A série de minerais conhecida como apatitas é constituída por fosfatos, arsenatos ou vanadatos de cálcio, bário, cádmio, magnésio, chumbo ou estrôncio, acrescidos de um radical monovalente de cloro, flúor ou hidroxila (REIS, 2008). Originalmente, todas as apatitas terrestres se encontravam presentes em rochas ígneas, porém com o tempo geológico, a extensa e contínua lixiviação dessas rochas primárias pelas águas tem sido uma fonte para a formação de fosfato de cálcio biológico, na forma de apatita (MAVROPOULOS, 1999).

A fórmula da hidroxiapatita estequiométrica é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com razão Ca/P igual à 1,67, porém, outras composições estáveis podem ter diferentes razões Ca/P (RIGO *et. al.*, 1996). A hidroxiapatita não estequiométrica é representada pela fórmula geral $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ [$0 \leq x \leq 1$], o que possibilita uma variação da razão molar Ca/P na faixa de 1,5 a 1,67 (MEYER & FOWLER, 1982)

As técnicas para a síntese de hidroxiapatitas são, geralmente, divididas em altas e baixas temperaturas. As sínteses a altas temperaturas envolvem, normalmente, reações no estado sólido e conduzem a apatitas com alto grau de pureza e cristalinidade, porém com áreas específicas baixas. As sínteses a temperaturas inferiores usam técnicas tradicionais de co-precipitação, em solução aquosa, hidrólise e envelhecimento de precursores. Essa metodologia, geralmente, produz materiais não-estequeométricos, também conhecidos como hidroxiapatita deficiente em cálcio (ELLIOTT, 1994)

As características críticas da hidroxiapatita e as propriedades como morfologia, superfície específica, volume e diâmetro de poros, propriedades mecânicas, estabilidade térmica e permeabilidade da superfície estão relacionadas diretamente com o método de síntese (AMER *et al.*, 2013; SADAT-SHOJAI *et al.*, 2013). A literatura relata uma variedade de procedimentos de sínteses para a obtenção da hidroxiapatita densa e porosa que, embora diferentes em termos das condições específicas, são desenvolvidos almejando o aprimoramento das propriedades dos biomateriais (AHMED *et al.*, 2014).

O Laboratório do GRIFIT do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ tem procurado desenvolver hidroxiapatitas como adsorventes capacitados a ter uma elevada fixação de mercúrio. Os estudos baseiam-se na remoção do mercúrio em efluente líquidos, como no trabalho de REIS (2008), e em correntes gasosas, como no trabalho de CAMARGO (2013).

2.5.2 ESTRUTURA DA HIDROXIAPATITA

A célula unitária hexagonal da hidroxiapatita contém 10 íons cálcio localizados em 2 sítios não equivalentes, quatro no sítio I (Ca I) e seis no sítio II (Ca II). Os íons cálcio no sítio I estão alinhados em colunas, enquanto os íons cálcio do sítio II estão em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura (Figura 3). Os cátions do sítio I estão coordenados a 6 átomos de oxigênio pertencentes a diferentes tetraedros de PO_4 e também a 3 outros átomos de oxigênio relativamente distantes (ARAÚJO, 2004).

Os íons de cálcio do sítio (I) estão coordenados por seis átomos de oxigênio dos tetraedros do grupo fosfato e com outros três oxigênios a uma distância média de 0,225 nm, e são posicionados em colunas paralelas aos canais de hidroxilas. Enquanto que os íons de Ca (II) são cercados por sete oxigênios relativamente afastados (PEREIRA, 2014), conforme ilustrado na Figura 3.

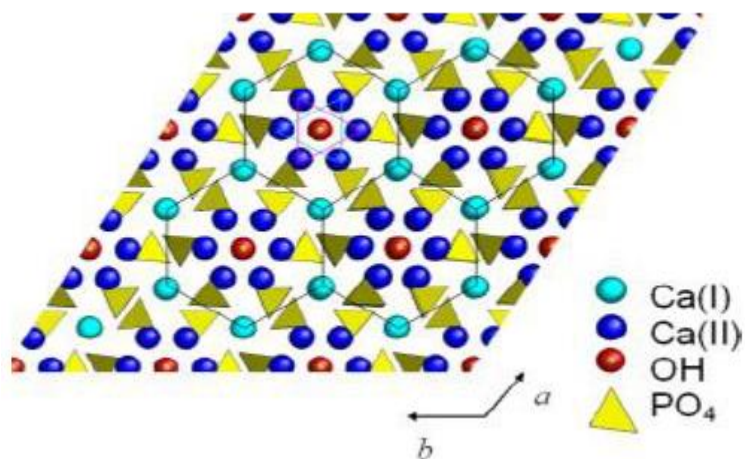


Figura 3 - Visão da estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo c. Linhas pretas conectam Ca(I) em redes hexagonais. (BOANINIA *et. al*, 2010).

A hidroxiapatita geralmente exibe conformação hexagonal, com parâmetros de rede $a = b = 0,9432$ nm, $c = 0,6881$ nm e $Z = 1$ (Figura 4), pertencente ao grupo espacial P63/m, onde P indica o sistema hexagonal primitivo. A estrutura pode ser descrita como um conjunto de fosfatos atravessado por canais paralelos preenchidos por íons OH^- , paralelo ao eixo c (HEIMANN, 2013; MAVROPOULOS, 2004). Sua projeção no plano ab, forma um hexágono (HEIMANN, 2013; MAVROPOULOS, 2004). Estes dois sítios presentes na estrutura ocasionam implicações importantes para as hidroxiapatitas, que contêm impurezas catiônicas, uma vez que suas propriedades estruturais podem ser comprometidas dependendo do sítio ocupado pelo cátion da impureza (HEIMANN, 2013).

Os tetraedros dos grupos PO_4^{3-} estão arranjados, de tal forma que, possibilitam a formação de dois tipos de canais perpendiculares ao plano basal. O primeiro canal, com diâmetro de 2 Å, é paralelo aos eixos ternários e são ocupados por átomos de Ca(I). Em cada célula unitária, encontram-se dois canais ocupados por íons Ca(I) que estão localizados em $z=0$ e $z=1/2$ do parâmetro cristalino. O segundo canal que tem diâmetro de 3,0 a 3,5 Å, é constituído por íons Ca(II) e estão localizados em $z=1/4$ e $z=3/4$. No interior

desses canais dá-se a distinção entre a forma hexagonal e a monoclínica. Na estrutura hexagonal, o grupo hidroxila ocupa apenas 50% das posições estatisticamente possíveis (SILVA, 2006).

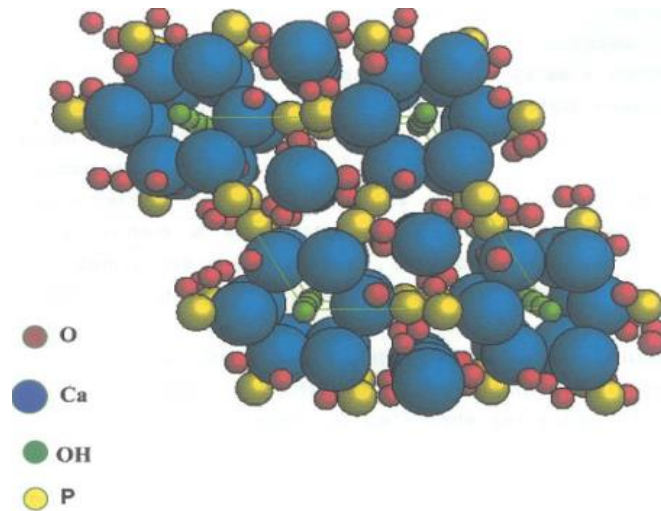


Figura 4 - Célula unitária da hidroxiapatita (KAY, 1964 apud MAVROPOULOS, 1999)

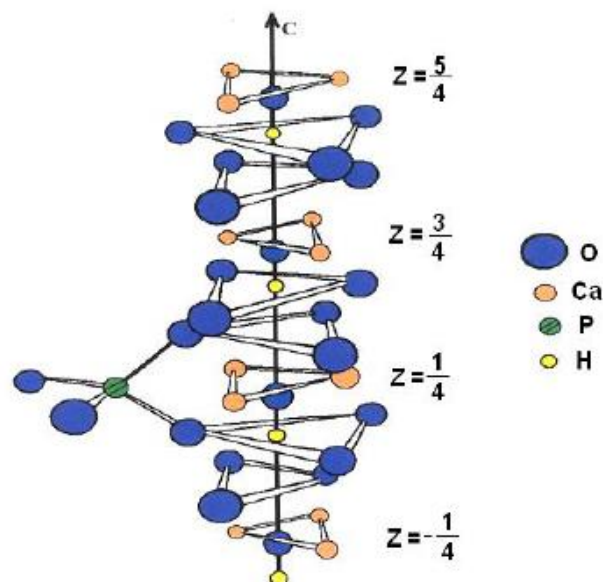


Figura 5 - Estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo c (ELIOTT, 1994 apud MAVROPOULOS, 1999)

Uma das características estruturais interessantes da Hap, é que ela permite que os grupos hidroxila (OH^-) sejam retirados com relativa facilidade, gerando canais vazios entre os hexágonos, formados pelos íons de cálcio, por onde podem ser conduzidos, para dentro da estrutura do material cerâmico, outros íons e moléculas (ARAÚJO, 2004). Os íons de cálcio podem ser substituídos por uma grande variedade de metais, como chumbo (Pb^{2+}), cádmio (Cd^{2+}), cobre (Cu^{2+}), zinco (Zn^{2+}), estrôncio (Sr^{2+}), cobalto (Co^{2+}), ferro (Fe^{2+}). Essas substituições podem alterar a cristalinidade, os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais, a textura superficial, a estabilidade e a solubilidade da estrutura da hidroxiapatita (MA, 1994).

O efeito da substituição de cátions e ânions na hidroxiapatita depende do tamanho iônico e da fração a ser substituída. Cada substituição ocorrida tem um efeito sobre os parâmetros de rede, perturbando o arranjo cristalino perfeito dos íons, de acordo com essas substituições e, por conseguinte, nas posições que ocupam na estrutura. Se o íon incorporado à rede for maior do que o substituído ocorrerá uma expansão do parâmetro de rede, podendo ser tanto o eixo “a” como o “c” a variar. Quando o substituto for de menor tamanho, ambos os parâmetros tendem a diminuir (PAN *et al.*, 2009).

2.6 SORÇÃO DE METAIS EM HIDROXIAPATITA

Não se deve confundir sorção e adsorção. A adsorção é um fenômeno estritamente de superfície, onde o adsorvato adere a superfície do sólido formando uma espécie de capa molecular. Na Hap, a adsorção de íons em solução pode se realizar via formação de complexos entre o metal a ser removido, íons fosfato e OH^- na superfície da Hap ou diretamente nos defeitos da estrutura que, segundo REIS (2008), funcionam como sítios ativos. Entende-se como sorção o conjunto de fenômenos envolvidos na remoção do metal, tais como complexação na superfície do adsorvente (adsorção), troca iônica, dissolução-precipitação e difusão do adsorvato através do sólido.

2.6.1 ADSORÇÃO

Segundo o proposto por SHAW *et al.* (1992) ocorrem dois tipos de adsorção de íons: a adsorção física (fisissorção) e a química (quimissorção). Na adsorção física, íons

de carga oposta as da superfície de adsorção são atraídos por esta superfície num processo regido por forças intermoleculares, isto é, as interações ocorrem de forma mais fraca, envolvendo menores valores de energia de ligação. Já na adsorção química ocorrem transferência e compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, com interações cujos valores de energia de ligação são superiores às da adsorção física, semelhantes aos que ocorrem nas ligações covalentes. As principais diferenças entre a quimissorção e a fisissorção estão resumidas na Tabela 4.

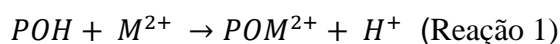
Tabela 4 - Diferenças entre a quimissorção e a fisissorção.

	Quimissorção	Fisissorção
Tipo de Forças	Forças Comparáveis a ligações químicas	Forças de Van der Waals
Calor de adsorção	~ 40 – 1000 KJ mol ⁻¹	~ 10 – 40 KJ mol ⁻¹
Cinética de ativação	Pode ser ativado, lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente.	Não ativado. Não há transferência de elétrons embora possa haver polarização do adsorvato.
Número de Camadas	Monocamada	Multicamadas
Reatividade química	Pode causar mudanças na reatividade no adsorvato.	Pequenas mudanças

Fonte: (MC CASH, 2001)

Para SHYMABAYASHI *et al.* (1981) a adsorção é melhorada quanto mais semelhante forem os raios dos íons iônicos ao raio do íon cálcio na estrutura da hidroxiapatita. A explicação para essa melhora está no fato de que os íons adsorventes supostamente se encaixam nos sítios de adsorção formados por defeitos dos íons cálcio na superfície da hidroxiapatita.

Segundo REICHERT *et al.* (1996), pode haver a adsorção de íons na hidroxiapatita devido a complexação dos íons metálicos em solução com os íons fosfatos e hidroxilas da superfície do adsorvente. A Reação 1 foi proposta por XU *et al.* (1994) para demonstrar a complexação de íons metálicos (M²⁺) na superfície da Hap:

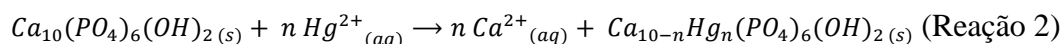


2.6.2 TROCA IÔNICA

Segundo HELFFERICH (1962), a sorção e a troca iônica são fenômenos semelhantes, já que o metal a ser removido integra-se ao sólido em ambos os fenômenos. A troca iônica, no entanto, é um processo estequiométrico onde todo íon removido da solução é substituído por uma quantidade equivalente de outras espécies iônicas de mesma carga.

Na hidroxiapatita a troca iônica ocorre pela substituição de íons Ca^{2+} da estrutura da hidroxiapatita pelo(s) íon(s) presente(s) em solução. A contribuição da troca iônica em um processo de adsorção pode ser estimada pelo monitoramento de Ca^{2+} presente na solução em equilíbrio com a HAP (SIMONI, 2004).

Considerando-se a reação de troca iônica descrita abaixo (Reação 2), envolvendo íons Hg^{2+} , observa-se que para cada íon Ca^{2+} trocado, um íon Hg^{2+} é incorporado à estrutura da Hap. Portanto, se a razão entre a quantidade de íons Ca^{2+} em equilíbrio e a quantidade de íons Hg^{2+} (Ca/Hg) incorporado à Hap for igual a 1, tem-se um forte indício de que o processo de troca iônica é predominante na adsorção. O cálculo da razão Ca/Hg deve ser baseado na concentração de Ca^{2+} determinada na solução em equilíbrio com a Hap, contudo, deve-se contabilizar a quantidade de íons Ca^{2+} em equilíbrio na solução devido ao processo de dissolução da Hap, sem a presença da solução de mercúrio.



A razão referente ao processo de troca iônica entre íons cálcio e mercúrio pode ser calculada de acordo com a Equação 1.

$$\frac{\text{Ca}}{\text{Hg}} = \frac{\text{Ct}_{\text{Ca}^{2+}} - \text{C}^*_{\text{Ca}^{2+}}}{\text{C}_{\text{Hg}^{2+}}} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde:

$\text{Ct}_{\text{Ca}^{2+}}$ = Concentração total de cálcio em equilíbrio após adsorção;

$\text{C}^*_{\text{Ca}^{2+}}$ = Concentração de cálcio em equilíbrio após dissolução da Hap em água;

$\text{C}_{\text{Hg}^{2+}}$ = Concentração de íons mercúrio adsorvidos na Hap.

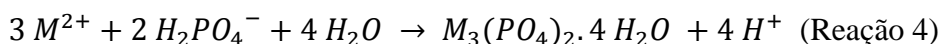
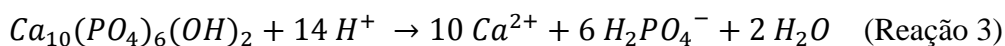
Para que o mecanismo de troca iônica ocorra é necessário que o raio iônico do substituinte seja semelhante ao do íon cálcio na hidroxiapatita, de forma a não deformar significativamente seus parâmetros reticulares (SIMONI, 2004).

De acordo com SALEEB (1972) o íon substituinte deve apresentar um tamanho de raio iônico que difira de até 15% em relação ao valor do raio iônico do íon cálcio na hidroxiapatita. Desta forma, poderão substituir os íons cálcio da hidroxiapatita, os íons cujos raios iônicos estiverem compreendidos entre 0,085 e 0,115 nm.

O íon mercúrio, cujo o mecanismo de adsorção em hidroxiapatita foi estudado nessa dissertação, encontra-se compreendido na faixa citada acima. Com 0,11 nm de raio iônico, o mercúrio supera em 10% o tamanho do raio iônico do cálcio, de 0,10 nm. Conforme LEGEROS (1984), cátions com raio iônico maior que o do cálcio, poderiam ser incorporados na estrutura da apatita mais facilmente dos que os de menor raio iônico. Isto resulta em uma expansão dos parâmetros de rede a e c e num maior volume da célula unitária. A substituição do cálcio por um cátion menor, por exemplo, o cobre (raio iônico igual a 0.68 Å), resulta na contração dos parâmetros a e c e redução no volume da célula unitária.

2.6.3 DISSOLUÇÃO-PRECIPITAÇÃO

De acordo com MA, TRAINA, LOGAN E RYAN (1993), a dissolução da hidroxiapatita estequiométrica (Reação 3) fornece fosfato dissolvido à solução aquosa de íons metálicos (M^{2+}), promovendo a formação de uma nova fase: $M_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, segundo a Reação 4, o que faz com que o fósforo disponível devido a dissolução da Hap precipite com parte do mercúrio em solução.



O aumento do pH da água em contato com a Hap é uma referência à solubilidade da mesma. A dissolução da Hap atinge rapidamente o equilíbrio, liberando íons Ca^{2+} e $H_2PO_4^-$ para a solução.

2.6.4 DIFUSÃO ATRAVÉS DO SÓLIDO

O transporte através dos poros, envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e a difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna).

REIS (2003) estudou o fenômeno de sorção de mercúrio em hidroxiapatita (Hap), focalizando a influência das propriedades físico-químicas do adsorvente e do meio (água e petróleo). A Hap foi sintetizada pelo método da precipitação visando a obtenção de Hap não-estequiométricas. A avaliação da cinética de remoção permitiu observar que ocorre uma remoção rápida seguida de uma migração lenta para o interior do sólido, como mostra a Figura 6, concluindo-se que ocorreu uma complexação na superfície seguida da ocupação das vacâncias pelo Hg^{2+} , preferencialmente no sítio Ca(II).

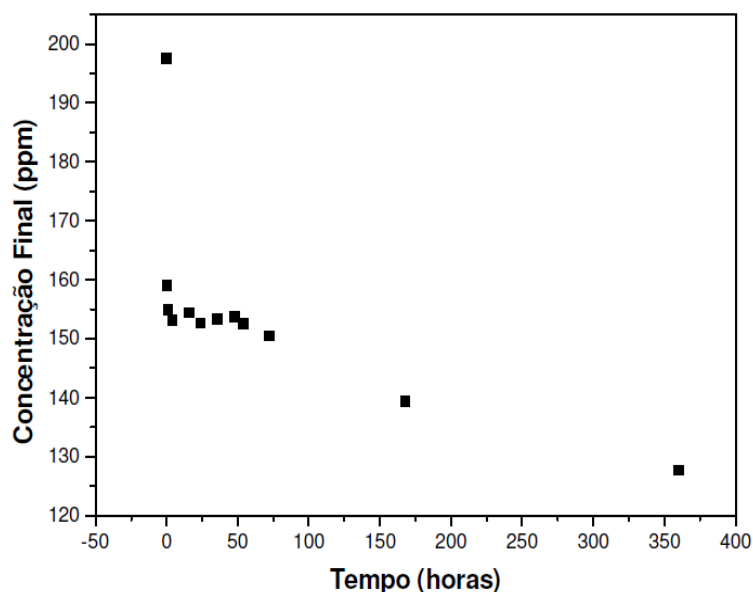


Figura 6 - Cinética de Sorção de Hg^{2+} em Hap não estequiométrica (REIS, 2003).

2.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

No decorrer do processo de adsorção, a concentração do adsorvato diminui até chegar a um valor constante. A partir desse ponto não se observa variação da concentração

com o tempo, ou seja, a quantidade adsorvida está em equilíbrio com a quantidade desorvida (CECHINEL, 2013). Esse estado é denominado equilíbrio de adsorção e, de acordo com SEADER, HENLEY E ROPER (2011), é estabelecido por causa da distribuição do soluto entre o líquido e a superfície do sólido, sendo expressa em termos de concentração para líquidos.

As isotermas de adsorção, que baseiam-se na adsorção física, descrevem as relações de equilíbrio entre a quantidade de um elemento adsorvido e a quantidade remanescente na solução final, sendo úteis para quantificar a adsorção de íons em estruturas porosas (OLSEN e WATANABE, 1957), além disso são utilizadas para se comparar a capacidade de adsorção de diferentes adsorventes após determinado tempo de equilíbrio. Três fenômenos podem estar envolvidos na adsorção física: a adsorção monomolecular, a multimolecular e a condensação nos poros capilares (COSTA, 2013).

A partir desses distintos fenômenos, Brunauer *et al.* (1940) classificou as isotermas de adsorção física em 5 tipos, conforme ilustrado na Figura 7.

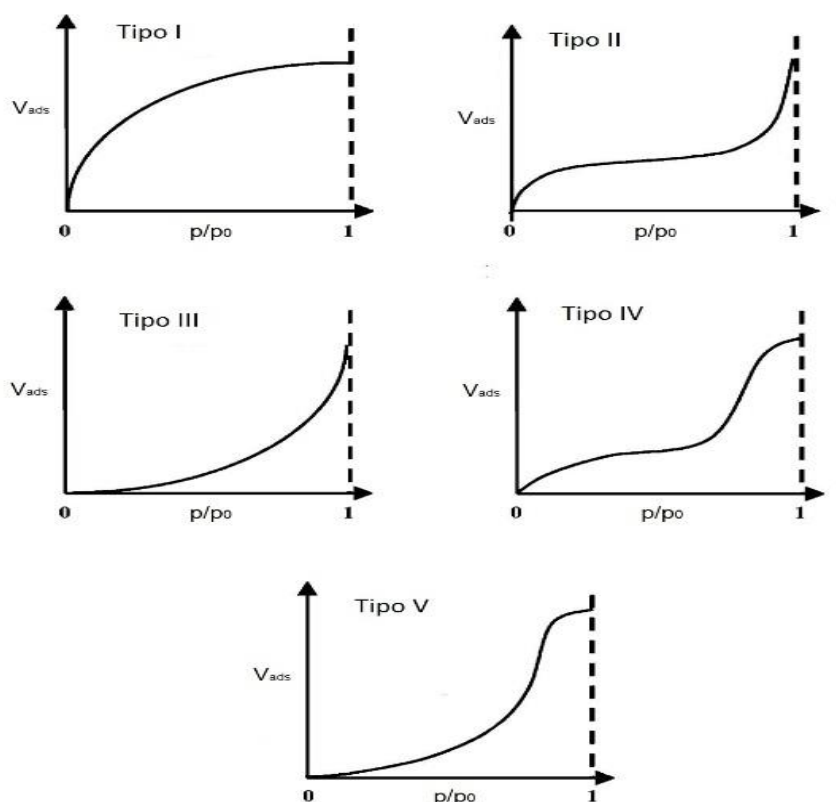


Figura 7 - Os cinco tipos de isotermas segundo a classificação de Brunauer, Emmett and Teller (BRUNAUER *et.al*, 1940).

Muitas equações foram desenvolvidas para descrever as isotermas de adsorção, dentre elas destacam-se os modelos de Langmuir, Freundlich, BET, Redlich-Peterson, entre outros. Para representar o equilíbrio nos processos de sorção em tratamento de efluentes, os modelos mais usados são as isotermas de Langmuir e Freundlich (CECHINEL, 2013), apresentados a seguir.

O procedimento experimental para avaliar quantitativamente a adsorção através das isotermas consiste em colocar o adsorvente em contato com a solução contendo o componente a ser adsorvido até atingir o equilíbrio. Após a filtração, pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido (q em mg g^{-1}). Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informação importante sobre o processo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (PERRY, 1998).

A quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de material adsorvente (q) obtida em reatores é calculada de acordo com a Equação 2.

$$q = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

C_i : concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1})

C_e : concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (mg L^{-1})

V : volume da batelada (L)

m : massa do material adsorvente (g)

2.7.1 A ISOTERMA DE LANGMUIR

Em 1918, Langmuir propôs um modelo, cuja equação para uma isoterma de adsorção foi derivada a partir de um modelo simples para superfície sólida. Esse modelo assumiu as seguintes considerações: o sólido apresenta uma superfície homogênea; não há interação entre duas espécies adsorvidas; as espécies adsorvidas estão localizadas em sítios específicos; e apenas uma monocamada pode ser adsorvida (LEVINE, 1979).

O modelo de Langmuir para adsorções em solução é descrito pela Equação 3.

$$q = \frac{K_l \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_e}{1 + K_l \cdot C_e} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

q : Quantidade adsorvida em 1g de adsorvente;

C_e : Concentração de equilíbrio da solução de adsorbato;

$q_{m\acute{a}x}$: Quantidade máxima de adsorbato por 1g de adsorvente, correspondente à saturação do adsorvente;

K_l : Constante relacionada ao equilíbrio adsorbato/adsorvente, indicativa da afinidade entre as espécies.

A linearização do modelo de Langmuir se dá pela Equação 4, em que o coeficiente angular da reta linearizada é representado por $(q_{m\acute{a}x})^{-1}$ e o linear pelo termo $(K_l \cdot q_{m\acute{a}x})^{-1}$.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K_l \cdot q_{m\acute{a}x}} \quad (\text{Equação 4})$$

2.7.2 A ISOTERMA DE FREUNDLICH

Um segundo modelo utilizado em estudos de adsorção é o modelo de isotermas de Freundlich, o qual pode ser expresso pela Equação 5 (COSTA, 2013). Esse modelo foi provido de derivações da isoterma de Langmuir e requer menos considerações que o modelo original, já que o modelo prevê a adsorção em multicamadas e em superfícies heterogêneas (LEVINE, 1979).

$$q = K_f \cdot C_e^c \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

q : Quantidade adsorvida em 1g de adsorvente;

C_e : Concentração de equilíbrio da solução de adsorbato;

K_f : Constante relacionada ao equilíbrio adsorbato/adsorvente, indicativa da afinidade entre as espécies;

c : Constante do modelo de Freundlich.

A linearização do modelo de Freundlich está indicada pela Equação 6, em que o coeficiente angular da reta linearizada é representado por c e o linear por $\log K_f$.

$$\log q = \log K_f + c \cdot \log C_e \text{ (Equação 6)}$$

2.7.3 FORMATOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são curvas de equilíbrio de fase onde é possível identificar além da quantidade de soluto adsorvido ou dessorvido por um sólido, a viabilidade econômica da aplicação do adsorvente para aquele processo de adsorção específico (CECHINEL, 2013). A Figura 8 ilustra os principais formatos de isotermas de adsorção.

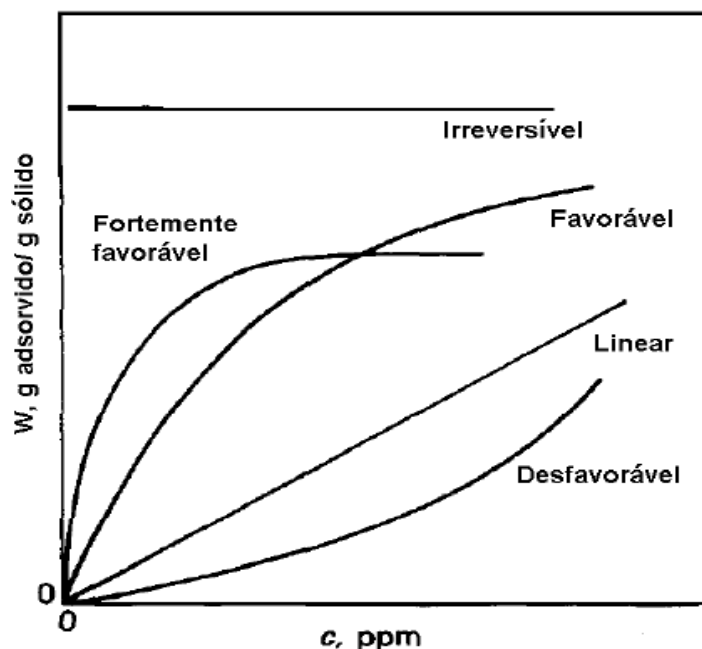


Figura 8 - Principais formatos das isotermas de adsorção. MCCABE, SMITH e HARRIOTT (1998).

O formato das isotermas de adsorção pode ser definido a partir do cálculo de um fator adimensional, também chamado de parâmetro de equilíbrio (R_L). Esse fator é definido pela Equação 7, que é calculado tendo por base alguns parâmetros essenciais obtidos através da isoterma de Langmuir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot q_m} \quad (\text{Equação 7})$$

A Tabela 5 indica as características para identificar a viabilidade econômica da aplicação de dado adsorvente para um processo de adsorção específico a partir dos diferentes formatos de isotermas de adsorção.

Tabela 5 - Características dos tipos de isotermas de adsorção.

Tipo de Isotherma	Características
Irreversível	Elevadíssima afinidade do adsorvato pelo adsorvente. A quantidade adsorvida independe da concentração.
Linear	Adsorvente com superfície muito homogênea e, geralmente, ocorre em soluções com baixas concentrações de adsorvato. A isoterma linear que sai da origem indica quantidade adsorvida proporcional à concentração do fluido.
Favorável	Adsorvente com características adequadas para adsorção. As quantidades extraídas são relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido.
Desfavorável	A superfície do adsorvente é heterogênea, o que reduz a capacidade de remoção do adsorvato. Altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações adsorvidas.

Fonte: (CECHINEL, 2013; LAVARDA, 2010).

De acordo com CECHINEL (2013), a isoterma é do tipo desfavorável quando o parâmetro de equilíbrio ($R_L > 1$), do tipo linear para ($R_L = 1$), irreversível para ($R_L = 0$) e favorável para ($0 < R_L < 1$).

2.8 MODELOS CINÉTICOS DA SORÇÃO

A cinética de sorção pode ser equacionada por diferentes modelos, tais como modelo de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e modelo de difusão intrapartícula.

O modelo de sorção de pseudo primeira-ordem (Equação 8) assume que a taxa de variação do soluto adsorvido com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade de soluto sorvida no equilíbrio, q_e , e a quantidade sorvida num tempo t qualquer, q_t . (SILVA, 2006).

O desenvolvimento da equação diferencial (Equação 8) aplicando-se as condições de que $q_t = 0$ a $t = 0$ e $q_t = q_t$ a $t = t$, obtém-se a Equação 9.

$$\frac{dq}{dt} = K v_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Equação 8})$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K v_1 t \quad (\text{Equação 9})$$

Onde $K v_1$ (min^{-1}) é a constante de velocidade da sorção de pseudo primeira-ordem, q_e (mg g^{-1}) a quantidade de adsorvato sorvida no equilíbrio e q_t (mg g^{-1}) a quantidade de adsorvato sorvida no tempo t (min). A Equação 9 é conhecida como equação de Lagergren. O gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t fornece o coeficiente angular ($K v_1$) e o coeficiente linear ($\ln q_e$). Com a linearização da reta é possível avaliar o ajuste dos dados experimentais através do R^2 .

O modelo de sorção de pseudo segunda-ordem pode ser expressa pela Equação 10. Onde a quantidade de soluto sorvida no equilíbrio é dada por q_e (mg g^{-1}), e a quantidade sorvida num tempo t (min) qualquer, é dada por q_t (mg g^{-1}). A constante de velocidade do modelo de pseudo segunda-ordem é dada por $K v_2$ ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

O desenvolvimento da equação diferencial (Equação 10) aplicando-se as condições de que $q_t = 0$ a $t = 0$ e $q_t = q_t$ a $t = t$, leva-se a Equação 11.

$$\frac{dq}{dt} = K v_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 10})$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K v_2 t \quad (\text{Equação 11})$$

Segundo WEBER E MORRIS (1963), se a difusão intra-partícula é o fator determinante da velocidade da sorção, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_{dif}) pode ser definido pela Equação 12.

$$q_t = K_{dif} t^{1/2} + C \quad (\text{Equação 12})$$

Onde a quantidade sorvida num tempo t (min) qualquer é dada por q_t (mg g^{-1}) e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de K_{dif} ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$) pode ser obtido a partir do coeficiente angular do ajuste linear da Equação 12.

2.9 ESTUDO TERMODINÂMICO DA SORÇÃO

Um dos critérios para a determinação da viabilidade do uso de um material como adsorvente é a avaliação da espontaneidade termodinâmica do processo sorvivo. Testes de termodinâmica e cinética fornecem dados essenciais para o cálculo da energia livre de Gibbs de adsorção a diferentes temperaturas. Valores negativos para energia de Gibbs representam um processo termodinamicamente espontâneo. Esses testes fornecem, ainda, a energia de ativação do processo sorvivo e a entalpia de sorção, que resulta em informações importantes sobre a natureza química ou física das interações adsorvente-adsorvato (OLIVEIRA *et al.*, 2009)

A espontaneidade de um processo físico-químico genérico é regida sob a influência simultânea de dois aspectos importantes do sistema; são eles: a variação de entalpia (ΔH) e a variação de entropia (ΔS). Com a análise de ambos os fatores, é possível determinar a espontaneidade do processo e avaliar o seu grau de intensidade. Uma

correlação utilizada para avaliar esta espontaneidade é a equação da energia livre de Gibbs, descrita pela Equação 13:

$$\Delta G = \Delta H - T(\Delta S) \text{ (Equação 13)}$$

Em que:

T = Temperatura.

ΔG = Variação da energia livre de Gibbs.

Considerando que a energia livre de Gibbs mede a capacidade de um sistema em realizar trabalho e, partindo do princípio que qualquer processo espontâneo ocorre partindo do maior para o menor nível de energia, verifica-se que (SMITH & VAN NESS, 2007):

$\Delta G < 0 \Rightarrow$ O processo ocorre de forma espontânea.

$\Delta G > 0 \Rightarrow$ O processo não ocorre de modo espontâneo.

$\Delta G = 0 \Rightarrow$ O processo se encontra em equilíbrio.

Desta forma, pode-se afirmar que os processos exotérmicos ($\Delta H < 0$), acompanhados com o aumento da entropia ($\Delta S > 0$), ocorrem de modo espontâneo, pois garantem que ΔG seja negativo; já para processos que fogem desta regra, faz-se necessário analisar a magnitude das grandezas que envolvem a equação de Gibbs. (SMITH & VAN NESS, 2007).

Processos endotérmicos ($\Delta H > 0$), acompanhados de aumento da entropia ($\Delta S > 0$), por exemplo, podem ser espontâneos desde que sejam entropicamente dirigidos, isto é, desde que o termo $T \cdot \Delta S$ seja maior em módulo do que o termo ΔH (SMITH & VAN NESS, 2007).

Os parâmetros termodinâmicos como a entalpia de sorção (ΔH°), a entropia (ΔS°) e a energia livre de Gibbs (ΔG°) podem ser determinados seguindo-se as Equações 14, 15 e 16 (Equação de Van't Hoff), onde K representa uma constante relacionada ao equilíbrio da sorção, qe (mg g^{-1}) representa a quantidade de soluto sorvida no equilíbrio, Ce (mg L^{-1}) a concentração do contaminante no equilíbrio, m (g L^{-1}) a dose de adsorvente, R a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T (K) a temperatura constante em que o teste de adsorção foi realizado.

A Equação 16 prevê que, plotando-se $\ln(K)$ como função do inverso da temperatura em Kelvin, obtém-se uma reta cujo coeficiente angular permite calcular a entalpia de sorção e cujo intercepto no eixo das ordenadas permite o cálculo da entropia de sorção.

$$K = \frac{q_e \cdot m}{c_e} \quad (\text{Equação 14})$$

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K \quad (\text{Equação 15})$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R T} \quad (\text{Equação 16})$$

Supondo que a constante de velocidade (K_v) do processo adsorptivo, obtida pelo modelo de cinética de sorção visto no tópico anterior, seja bem descrita pela Equação de Arrhenius (Equação 17), temos:

$$\ln(K_v) = \ln A - \frac{E_a}{R T} \quad (\text{Equação 17})$$

Quando a constante de velocidade da sorção é obtida para diferentes temperaturas, há a possibilidade de se obter a energia de ativação (E_a) do processo adsorptivo a partir da linearização da Equação de Arrhenius. Para isso, deve-se plotar $\ln(K_v)$ como uma função do inverso da temperatura do experimento em Kelvin (T). A energia de ativação do processo sorptivo é obtido a partir do coeficiente angular do ajuste linear, já o intercepto no eixo das ordenadas fornece o logaritmo natural do fator pré-exponencial (A). ÖZER (2004) propõe que valores usuais para energia de ativação em diferentes processos sorptivos variam de 25 a 100 KJ mol^{-1} .

A entalpia de sorção (ΔH°) permite identificar se a sorção envolvida é endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$) ou exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$), além disso pode se identificar se o fenômeno de adsorção é físico (fisissorção) ou químico (quimissorção). Valores para ΔH° entre 10 e 20 KJ mol^{-1} representam processos de fisissorção e valores entre 40 e 4000 KJ mol^{-1} representam processos químicos, pois o calor de adsorção envolvido é comparável aos encontrados nas reações químicas (MC CASH, 2001).

A entropia (ΔS°) está relacionada às variações de ordem-desordem de um sistema, sendo que valores negativos de ΔS° sugerem a redução da aleatoriedade na interface sólido-solução durante a adsorção. Logo, se ($\Delta S^\circ < 0$) tem-se um aumento da ordem do sistema e se ($\Delta S^\circ > 0$) tem-se uma diminuição da ordem do sistema.

A energia livre de Gibbs (ΔG°) indica o grau de espontaneidade do processo de sorção. Quanto mais altos são os valores (em módulo) refletem uma reação de sorção mais energeticamente favorável. A reação de sorção de elementos metálicos por superfícies orgânicas e inorgânicas de sistemas puros ou isolados geralmente é espontânea (ÖZER, 2004). Valores negativos de ΔG confirmam a viabilidade e a natureza espontânea de uma adsorção.

ABBASI e colaboradores, em 2014, estudaram a adsorção de mercúrio em soluções aquosas a partir de um adsorvente preparado por precipitação de Hap com Carboximetil Celulose (HApCMC). O processo de adsorção seguiu uma cinética de pseudo - segunda ordem e modelo de difusão intra- partícula. A análise termodinâmica foi realizada entre $298^\circ\text{C} < T < 318^\circ\text{C}$ e estabeleceu que a entalpia de adsorção (ΔH°) foi de $42,769 \text{ KJ mol}^{-1}$ e entropia (ΔS°) de $171,75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, indicando que o processo de adsorção foi endotérmico, químico e espontâneo. A energia livre de Gibbs (ΔG°) na adsorção foi de $-8,415 \text{ KJ mol}^{-1}$ para 298K e de $11,85 \text{ KJ mol}^{-1}$ para 318K.

GHASEMLOU *et al.*, (2014) mostrou que os parâmetros termodinâmicos da adsorção de mercúrio em hidróxiapatita nanoestruturada obtido pelo método sol-gel são semelhantes aos obtidos por ABBASI *et al.* (2014): a adsorção estudada representou um processo endotérmico e espontâneo. No entanto, obteve-se energia de adsorção de $8,88 \text{ KJ/mol}$ e entropia (ΔS°) de $6,5 \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, indicando que a adsorção física seja a natureza da adsorção estudada.

3. METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente utilizado neste trabalho (HapN) foi fornecido pelo Laboratório do Grupo Interdisciplinar de Fenômenos de Interface (GRIFIT) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. A HapN foi previamente preparada seguindo metodologia descrita em trabalhos anteriores (SALIM *et al.*, 1995).

A síntese foi realizada usando o método de precipitação, pela adição lenta de uma solução $0,3 \text{ M}$ de fosfato dibásico de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ com auxílio de uma bomba peristáltica (100 mL h^{-1}) em uma solução de nitrato de cálcio $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (concentração variando entre $0,4$ e $0,5 \text{ M}$). O pH destas soluções foi ajustado entre $10-11$

com NH_4OH ; e mantido a temperatura de 80°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) com agitação magnética constante. Terminada a adição, a mistura permaneceu em envelhecimento por duas horas, mantendo-se a agitação e o aquecimento (temperatura constante de 80°C). Após o envelhecimento, a mistura foi filtrada e o material retido foi lavado a quente até atingir pH 7 na água de lavagem. O sólido foi seco por 24 horas a temperatura de 100°C e classificado em peneira utilizando-se a fração com a abertura inferior a 0,250 mm.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

3.2.1 PROPRIEDADES TEXTURAIS

A superfície específica da HapN foi determinada após a calcinação, pelo método da adsorção com N_2 a 77K, usando um equipamento Micrometrics® modelo ASAP 2000, do laboratório NUCAT/UFRJ. O material foi submetido a um pré-tratamento na temperatura de 200°C sob vácuo por 12 horas. O valor da superfície específica (S_{BET}) foi calculado através do método proposto por Branauer, Emmet e Teller, como método BET. O volume poroso (V_p) foi calculado pelo método proposto por Barret, Jayner e Halenda (BJH).

3.2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química da HapN foi determinada por FRX, pertencente ao laboratório NUCAT/UFRJ, utilizando aproximadamente 0,2 g da amostra para leitura e quantificação. Os espectros de fluorescência de raios-X foram obtidos em um equipamento Rigaku modelo RIX 3100 com fonte de rutênio para geração de raios-X.

3.2.3 IDENTIFICAÇÃO ESTRUTURAL

A identificação estrutural foi realizada utilizando um equipamento Rigaku modelo Miniflex TG pertencente ao laboratório NUCAT/UFRJ. Empregou-se aproximadamente 0,2 g de amostra em radiação $\text{CuK}\alpha$ gerada a 30 kV e 15 mA, intervalo de ângulo de Bragg de $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem fixo de 1,2 s por

passo. A identificação das fases foi realizada com auxílio do software JADE 5.0, utilizando os padrões do banco de dados PC-PDF.

3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

As quantificações de elementos químicos em solução foram realizadas no Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LQAA) da UnB.

As quantificações de cálcio foram realizadas no espectrômetro de absorção atômica EAA, modelo AA240, marca Varian, Chama e Forno de grafite (Figura 9). O cálcio foi quantificado através de uma curva analítica construída com padrões certificados, onde o sinal analítico dado em absorbância foi convertido em concentrações de cálcio.

A faixa de concentração da curva analítica construída para quantificação de cálcio foi de 0 a 15 mg L⁻¹, sendo o limite de detecção desse espectrômetro de 0,0001 mg L⁻¹.



Figura 9 - Espectrômetro de Absorção Atômica, modelo AA240, marca Varian.

A determinação de fósforo em solução foi obtida pelo método colorimétrico de ácido ascórbico/molibdato de amônio. Utilizou-se espectrofotômetro UV/VIS modelo DR 200 da marca HACH, com limite de detecção de 0,005 mg/L. O comprimento de onda selecionado foi de 880 nm e a determinação foi feita em cubeta de quartzo de 7 mL com 20 mm de caminho óptico. O sinal analítico obtido foi em absorbância, o qual foi convertido posteriormente em concentração de fósforo total a partir de uma curva analítica de calibração. Colocou-se 5 mL da solução diluída em erlenmeyer de 125 ml e

adicionou-se 10 ml de solução ácida de molibdato de amônio diluída com 30 mg de ácido ascórbico em pó. Agitou-se por 2 minutos em agitador horizontal circular para em seguida efetuar a leitura no espectrofotômetro.

As concentrações de mercúrio em solução foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica de Vapor Frio (CV-AAS) utilizando monitor de Mercúrio modelo MM 3200 da Termo Separation Products, com limite de detecção de 0,01 ppb. Essa técnica de análise permite a quantificação de mercúrio entre partes por milhão (mg L^{-1}) até partes por bilhão ($\mu\text{g L}^{-1}$). Essa determinação consiste na redução do mercúrio catiônico a forma elementar a partir da reação com cloreto estanoso 10% em meio reacional com cloreto de sódio 10%.

A quantificação de mercúrio em sólidos foi obtida a partir do Espectrômetro de AA portátil LUMEX modelo “Mercury Analyzer RA-915+” acoplado a um acessório de pirólise para sólidos LUMEX modelo “RP-91C”. O princípio analítico dessa determinação se baseia na destruição térmica da amostra seguida pela determinação da quantidade de vapor de mercúrio.



Figura 10 – (1) Espectrômetro de Absorção Atômica de Vapor Frio (CV-AAS) modelo MM 3200 da Termo Separation Products. (2) Espectrômetro de AA portátil LUMEX modelo “Mercury Analyzer RA-915+.

3.4 AVALIAÇÃO DA HIDROXIAPATITA EM ÁGUA

Os experimentos de sorção foram precedidos por um estudo da dissolução da HapN em água destilada (branco) objetivando-se estimar a concentração de cálcio, fósforo e a variação de pH proveniente da dissolução do adsorvente na ausência de mercúrio.

O experimento foi realizado em erlenmayer de vidro onde foram colocados em contato água destilada e HapN. Utilizou-se 15 mL de água destilada e 0,05g de adsorvente. O sistema foi mantido a temperatura constante de 25°C, sob agitação constante de 250 rpm, em um agitador mecânico (TECNAL, Modelo: TE 140) observando-se o comportamento do sólido nas primeiras 4 horas.

Para análise do pH durante a dissolução do adsorvente, o eletrodo do pHmetro foi mantido imerso na solução, sendo a leitura feita de tempos em tempos. A cada tempo analisado, retirou-se três pequenas alíquotas com o auxílio de uma micropipeta. Em seguida, o material foi centrifugado (Centrífuga Excelsa, Modelo 205N) por 10 minutos a 1000 rpm. A parte sólida foi separada do efluente líquido com auxílio de uma pipeta.

3.5 HIDRÓLISE DO MERCÚRIO

A hidrólise do mercúrio foi estudada através do acompanhamento da mudança do pH ao longo do tempo para soluções de mercúrio com três diferentes concentrações: 10 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ e 200 mg L⁻¹. A cinética foi realizada em meio aquoso, a temperatura de 25°C e na ausência do adsorvente.

O eletrodo do pHmetro foi mantido imerso em um béquer contendo água destilada e um agitador magnético. No início do experimento (t = 0 min), adicionou-se o sal de mercúrio na quantidade pré-determinada para que as concentrações propostas fossem obtidas e, a seguir, foi realizada a leitura do pH da solução até que o equilíbrio fosse atingido.

3.6 DESEMPENHO DA SORÇÃO

O desempenho da sorção para diferentes temperaturas e faixas de pH foi obtido a partir dos parâmetros das isotermas de sorção. As isotermas foram determinadas através da medida da concentração de equilíbrio do Hg²⁺ em solução aquosa de mercúrio, usando hidroxiapatita não estequiométrica (HapN) como adsorvente.

Os experimentos foram realizados utilizando-se 15 mL de solução e 0,05g de adsorvente em cada recipiente. O sistema foi mantido a temperatura constante, sob

agitação constante de 250 rpm, em um agitador mecânico (TECNAL, Modelo: TE 140) em um tempo de 4 horas. Em seguida, o material foi centrifugado (Centrífuga Excelsa, Modelo 205N) por 10 minutos a 1000 rpm. O efluente líquido foi separado do sólido com auxílio de uma pipeta. Para cada concentração foram realizados teste em triplicatas, o que permitiu a determinação do desvio padrão dos testes de sorção.

Os testes foram realizados utilizando uma faixa de concentração inicial de 1 mg L⁻¹ a 200,0 mg L⁻¹ de mercúrio. Para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos, as isotermas de sorção foram realizadas em 5 temperaturas diferentes: 298, 303, 308, 313 e 318K, usando banho ultratermostático microprocessado com circulador (Q214M), da marca Quimis Aparelhos Científicos LTDA.

Nos testes de desempenho com pH fixo utilizou-se 160 µL do indicador de Arrhenius, descrito no ANEXO 1. Os ajustes de pH foram efetuados pela adição de solução diluída de hidróxido de amônio, imediatamente e 2 horas após o mercúrio entrar em contato com a HapN. Utilizou-se, também, cerca de 40 µL de ácido nítrico para auxílio dos ajustes de pH.

3.7 CINÉTICA DE REMOÇÃO

A mesma metodologia utilizada para os testes de sorção foi aplicada nos experimentos de estudo cinético de sorção, isto é, avaliação do comportamento de sorção em função do tempo. Para cada tempo analisado, retirou-se uma pequena alíquota de solução com auxílio de uma micropipeta para que não se alterasse a concentração da solução remanescente. O estudo da cinética foi realizado usando solução de mercúrio de concentração inicial de 60 mg L⁻¹ e tempo de contato máximo de 60 horas.

3.8 FIXAÇÃO DO MERCÚRIO

O estudo de fixação foi realizado submetendo o adsorvente utilizado na sorção com mercúrio ao (i) tratamento térmico e a (ii) ressuspensão do adsorvente em água. Em ambos os testes, utilizou-se 0,5 g de adsorvente e 100 mL de solução de concentração inicial de 200 mg L⁻¹. Para tempo de contato de 2, 4, 6, 16, 24 e 60 horas entre a HapN e

a solução de 200 mg L^{-1} de mercúrio, separou-se parte do sólido (adsorvente) da solução remanescente.

(i) APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

No teste após tratamento térmico, o sólido foi aquecido a 150°C em estufa à vácuo por 1 hora. Foi determinado por balanço de massa entre a concentração de mercúrio inicial e de equilíbrio, a concentração de mercúrio transferida para o sólido adsorvente. A partir da quantificação de mercúrio no sólido após aquecimento do adsorvente, determinou-se a percentagem de mercúrio fixada e volatilizada após tratamento térmico. Este pré-tratamento está esquematizado na Figura 11.

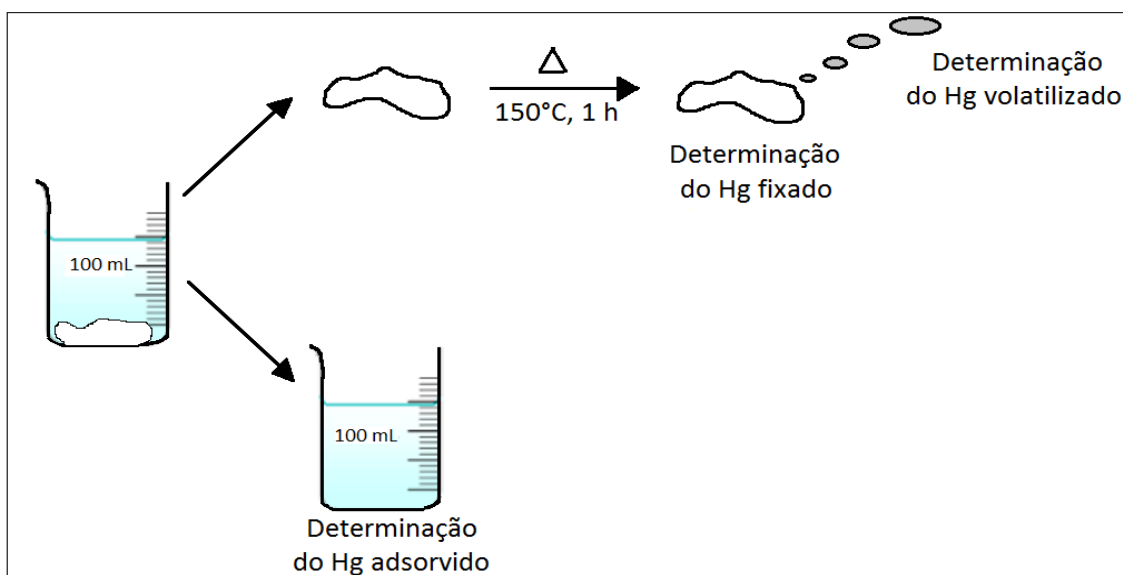


Figura 11 - Pré-tratamento das amostras dos testes de fixação com tratamento térmico.

(ii) APÓS RESSUSPENSÃO EM ÁGUA

No teste de fixação por ressuspensão em água, o adsorvente foi separado da solução de mercúrio remanescente e ressuspensionado em água a 25°C sob agitação constante de 250 rpm, em um agitador mecânico (TECNAL, Modelo: TE 140) por 1 hora. Após agitação, o sólido foi separado da solução para quantificação de mercúrio em solução e no sólido. Este pré-tratamento está esquematizado na Figura 12.

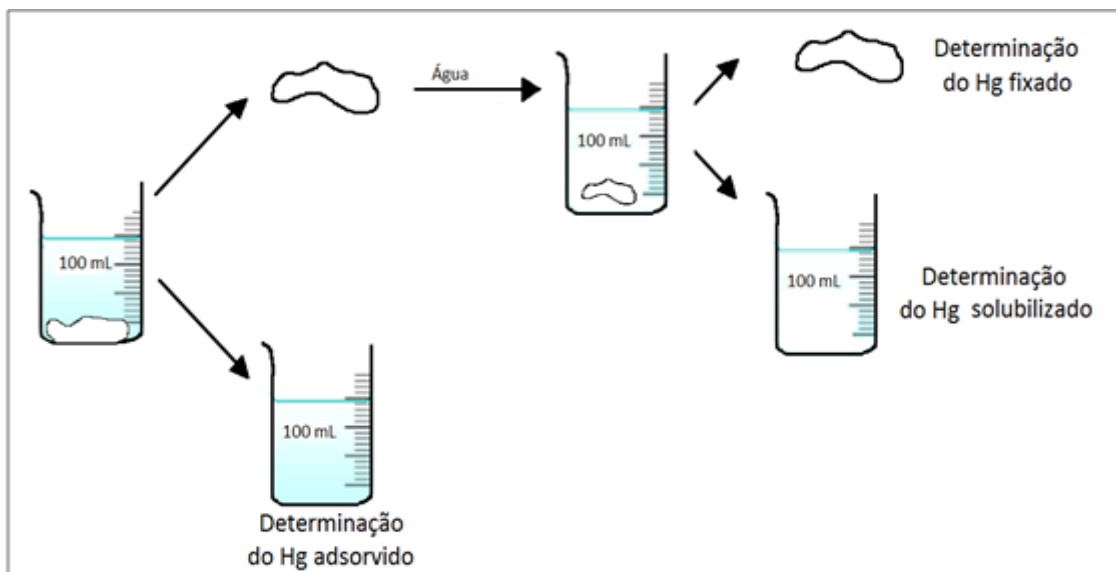


Figura 12 - Pré-tratamento das amostras dos testes de fixação com ressuspensão em água.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Neste capítulo são apresentados os testes de caracterização da hidroxiapatita não estequiométrica (HapN) utilizada em todos os testes de sorção, cinética e fixação. A determinação das propriedades texturais, da composição química e da cristalinidade foram obtidas pelas técnicas de adsorção com N_2 a 77K, FRX e DRX, respectivamente.

4.1.1 PROPRIEDADES TEXTURAIS

As propriedades texturais da HApN forma determinadas pela adsorção de N_2 a 77K após um pré-tratamento a temperatura de 200°C sob vácuo por 12 horas. Os resultados obtidos para superfície específica e volume de poro da HapN são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Propriedades texturais da HapN.

Superfície Específica	35 m ² g ⁻¹ HapN
Volume do poro	0,12 cm ³ g ⁻¹ HapN
Diâmetro médio de poro	188 Å

Os resultados mostram que o adsorvente a base de fosfato de cálcio preparado no Laboratório Interdisciplinar de Fenômenos Interfaciais (GRIFIT) é um sólido tipicamente mesoporoso ($20 \text{ \AA} < dp < 250 \text{ \AA}$) e que a preparação da hidroxiapatita resultou em um material com valor de superfície específica de $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estes resultados são coerentes com resultados anteriores do grupo e ratificam a padronização do método realizado em trabalhos anteriores (SALIM *et al.*, 1995).

4.1.2 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ADSORVENTE

Através da técnica de Fluorescência por Raios-X, determinou-se que a razão molar [Ca/P] do adsorvente preparado foi de 1,60 com desvio padrão de 0,02, após três determinações.

Observa-se que a hidroxiapatita preparada (HapN) apresenta razão molar inferior a 1,67 (típica da Hap estequiométrica), o que faz com que o adsorvente usado tenha uma vacância maior de íons cálcio quando comparado à Hap estequiométrica. A fórmula geral da Hap não estequiométrica é $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ [$0 \leq x \leq 1$].

Espera-se que a Hap não estequiométrica, com razão molar inferior a 1,67, tenha maior capacidade de sorção e fixação, justamente pela vacância de íons nos sítios Ca_{II} que podem ser ocupados por íons Hg⁺², como mostrado nos trabalhos de REIS (2003).

4.1.3 DETERMINAÇÃO DA PUREZA E ESTRUTURA DO ADSORVENTE

A determinação da estrutura da HapN foi determinada pela difração de Raios-X. A Figura 13 mostra que o adsorvente preparado é cristalino e apresenta um difratograma

com planos típicos da hidroxiapatita. As fichas com as características da Hap são apresentadas pelo banco de dados ICDD-PDF-09-0432 (ANEXO 2).

Observa-se que o adsorvente preparado apresenta uma estrutura hexagonal, comprovada pela presença dos planos característicos deste adsorvente, apresentados em ordem de intensidade decrescentes segundo plano (h k l):

$2\theta = 31,773$ (2 1 1), $2\theta = 32,196$ (1 1 2), $2\theta = 32,902$ (3 0 0), $2\theta = 25,879$ (0 0 2), $2\theta = 49,468$ (2 1 3), $2\theta = 46,711$ (2 2 2), $2\theta = 34,048$ (2 0 2), $2\theta = 39,818$ (3 1 0), $2\theta = 50,493$ (3 2 1), $2\theta = 53,143$ (0 0 4).

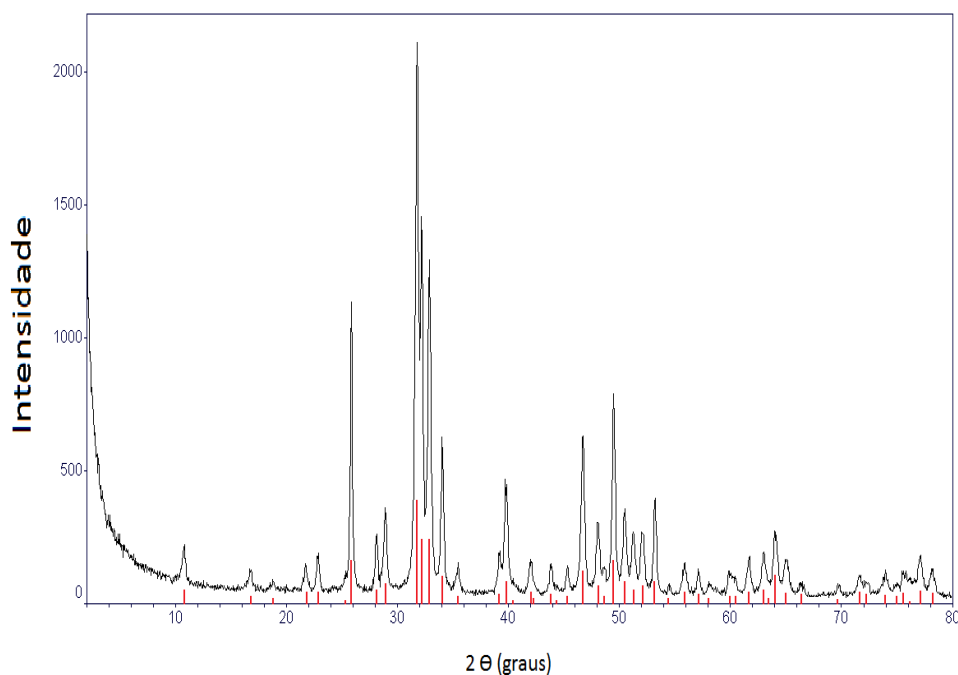


Figura 13 - Difratograma da HapN. Em vermelho os planos típicos da Hap.

4.2 DISSOLUÇÃO DA HIDROXIAPATITA EM ÁGUA

Os resultados analíticos da dissolução da HapN na ausência de mercúrio (branco), são apresentados na Tabela 7. Após 3 minutos de contato, a concentração de cálcio em solução é de $1,87 \text{ mg L}^{-1}$ e aumenta gradualmente para $3,17 \text{ mg L}^{-1}$ após 4 horas. O fósforo

também segue comportamento crescente: aumenta para 1,07 mg L⁻¹ nos primeiros 3 minutos e mais lentamente para 1,52 mg L⁻¹, após 4 horas.

Tabela 7 - Dissolução da Hap. Medidas das concentrações de Ca²⁺ e P com o tempo.

Tempo (min)	Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	Ca ²⁺ (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	P (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)
0	0,14	0,04	0,41	0,13
3	1,87	0,47	1,07	0,34
5	1,94	0,48	1,11	0,36
10	1,95	0,49	1,13	0,36
15	2,15	0,54	1,31	0,42
20	2,23	0,56	1,42	0,46
40	2,67	0,67	1,52	0,49
60	2,74	0,68	1,56	0,50
120	3,17	0,79	1,53	0,49
240	3,17	0,79	1,52	0,49

A solubilidade das hidroxiapatitas com razão molar entre 1,5 e 1,67 é de 0,0094 g L⁻¹ a 25°C, segundo DOROZHKIN (2009). Logo, no experimento de dissolução de 0,05 g de Hap em 15 mL de água destilada, apenas 0,28% do adsorvente utilizado (0,141 mg de HapN) seria solubilizada em virtude do contato do adsorvente com o meio aquoso.

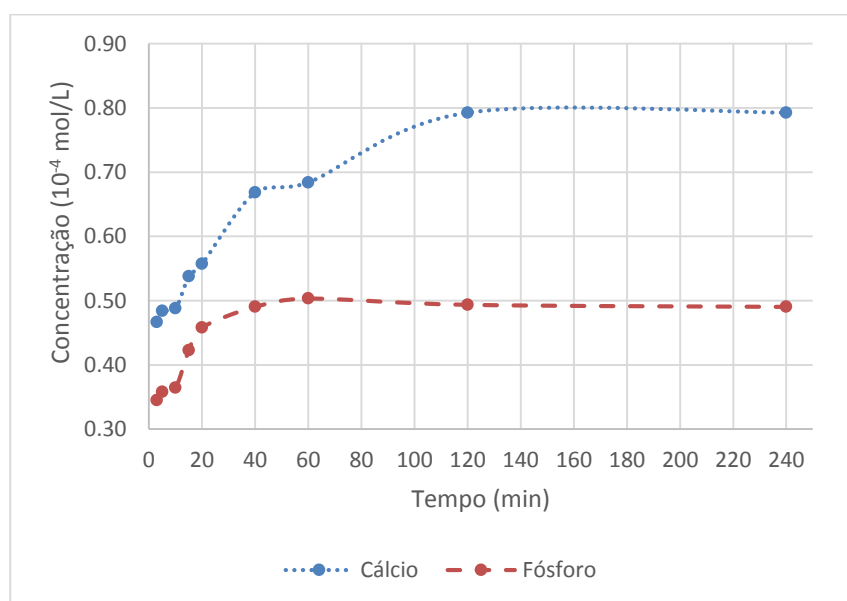
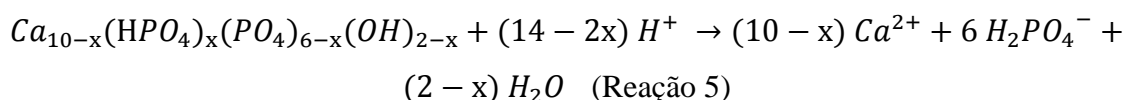


Figura 14 - Dissolução da hidroxiapatita. Variação da concentração molar de Ca²⁺ e P em solução com o tempo (branco), para 0,05 g de Hap em 15 ml de água destilada.

De acordo com MA, TRAINA, LOGAN E RYAN (1993), o aumento da concentração de cálcio, de fósforo e do pH da reatividade da Hap estequiométrica em água, está relacionado ao consumo de prótons H^+ durante a reação de dissolução, como mostrado na Reação 3 do Tópico 2.6.3.

A mesma reação pode ser balanceada para Hap não estequiométrica (Reação 5), como é o caso do adsorvente utilizado nesta dissertação.



Analisando-se os resultados da dissolução da HapN em água, observa-se um rápido aumento de pH durante os primeiros 5 minutos, atingindo o equilíbrio em valores próximo ao pH=7, conforme Figura 15.

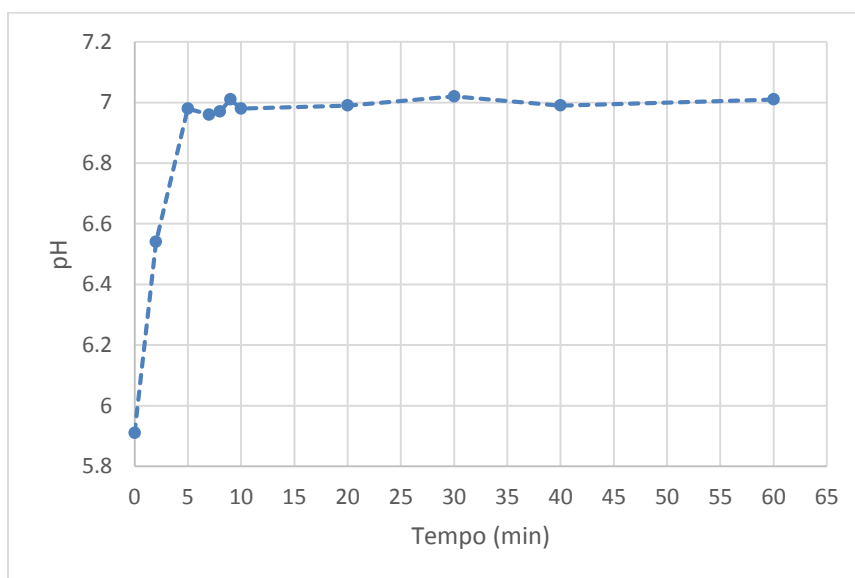
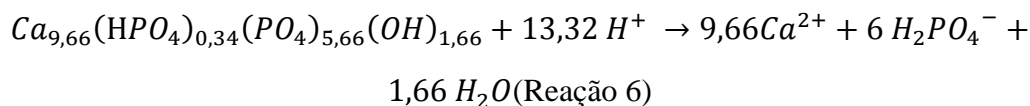


Figura 15 - Dissolução da HapN. Variação do pH da solução com o tempo (branco), para 0,05 g de Hap em 15 ml de água destilada.

Importante registrar que a dissolução da HapN é acompanhada de modificações da superfície, estudada por diferentes pesquisadores. Segundo SIMONI (2004), os prótons H^+ da solução reagem tanto com o PO_4^{3-} quanto com os íons OH^- da superfície da

Hap, modificando a superfície do adsorvente e contribuindo para liberação de cálcio e fósforo para solução.

Os resultados obtidos mostraram uma razão molar de cálcio e fósforo (Ca/P) na solução de equilíbrio estudada de 1,61 ($Ca^{2+} = 0,79 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $P = 0,49 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Uma vez estimado o valor da razão molar no equilíbrio, foi possível calcular que o valor de x que norteia o balanceamento da dissolução estudada é de 0,34 (Reação 6).



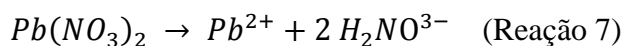
Sabendo-se que a dissolução da HapN segue a Reação 6, tem-se que para cada mol de Hap há a liberação de 6 mols de fosfato. Como no equilíbrio da dissolução houve a liberação de $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de fósforo ($7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ em 15 mL de solução), pode-se concluir que apenas 0,12 mg do adsorvente (0,24%) reagiu segundo a Reação 6. Esta porcentagem de adsorvente que sofre reação com prótons H^+ da solução, resulta no consumo de $1,62 \cdot 10^{-6}$ mols de prótons H^+ , exatamente o suficiente para elevar o pH da solução de 5,9 para 7,0 (conforme mostrado na Figura 15). Este resultado indica a reatividade e modificação dos sítios de superfície da HapN, mostra a liberação de íons PO_4^{3-} e Ca^{2+} para solução e associa a reatividade da superfície ao aumento do pH da solução.

Este resultado será mais adiante analisado, na forma de branco, em conjunto aos fenômenos envolvidos quando a HapN é colocada em contato com a solução de mercúrio, já que para a quantificação dos íons cálcio trocados com mercúrio no fenômeno de troca iônica, será desconsiderado o total de íons cálcio removidos da estrutura da HapN na dissolução em água (branco).

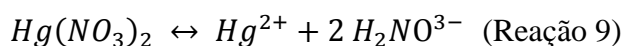
4.3 HIDRÓLISE DO SAL DE MERCÚRIO

O estudo da hidrólise do mercúrio é necessário para identificação das espécies presentes em solução, para que seja possível identificar as formas e sítios de interação com a HapN.

A Figura 16 mostra que o pH na ausência do adsorvente aumenta com a diminuição da concentração de Hg^{2+} em solução. Isto pode ser explicado pela hidrólise do Hg^{2+} formando $Hg(OH)^+$. Uma reação semelhante é a hidrólise do sal de nitrato de chumbo, proposta por SUZUKI E TAKEUCHI em 1994, conforme Reações 7 e 8.



A variação da solução de nitrato de mercúrio [$Hg(NO_3)_2$] com o tempo mostra a ocorrência de reação análoga, conforme Reações 9 e 10.



A Figura 16 mostra, ainda, que a liberação de íons H^+ na solução é rápida, ocorrendo nos 10 primeiros minutos de contato do sal com a água destilada.

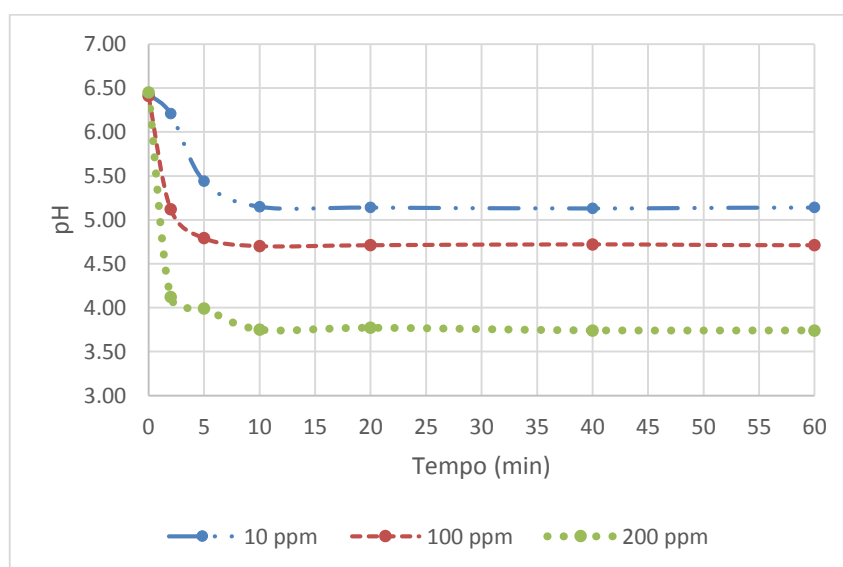


Figura 16 - Hidrólise do sal $Hg(NO_3)_2$ em concentrações de 10, 100 e 200 $mg L^{-1}$.

Para a identificação das espécies reativas presentes na solução de mercúrio, ao longo da hidrólise, foi feito um estudo detalhado da quantificação das espécies químicas

segundo Reações 9 e 10. Identificou-se que houve a liberação de $2,4 \cdot 10^{-7}$ mols de H^+ relativo a queda de pH de 6,5 para 4,8 na hidrólise do sal $Hg(NO_3)_2$ para concentração inicial de 100 mg L^{-1} . A partir dessa quantidade de H^+ liberada, sabe-se, pela Reação 10, que houve liberação de $2,4 \cdot 10^{-7}$ mols de $Hg(OH)^+$ e o consumo de $2,4 \cdot 10^{-7}$ mols de Hg^{2+} , já que a razão molar da Reação 10 é de 1:1:1.

A partir da concentração inicial de 100 mg L^{-1} do sal, sabe-se que são liberados, segundo Reação 9, o total de $4,6 \cdot 10^{-6}$ mols de Hg^{2+} na hidrólise, isto é, apenas 5,2% do Hg^{2+} liberado na Reação 9 reagem para formação de $Hg(OH)^+$ segundo Reação 10. Conclui-se que após a hidrólise ser completada, há 94,8% de mercúrio na forma de Hg^{2+} .

4.4 ESTUDO MECANÍSTICO DA SORÇÃO

4.4.1 INFLUÊNCIA DO pH

Com objetivo de aprofundar o entendimento dos fenômenos interfaciais presentes na sorção do mercúrio em HapN foi realizado um experimento que acompanhou a variação do pH da solução e a sorção. A Figura 17 mostra a variação do pH ao longo da sorção de solução de mercúrio de concentração inicial de 60 mg L^{-1} na temperatura de 298K.

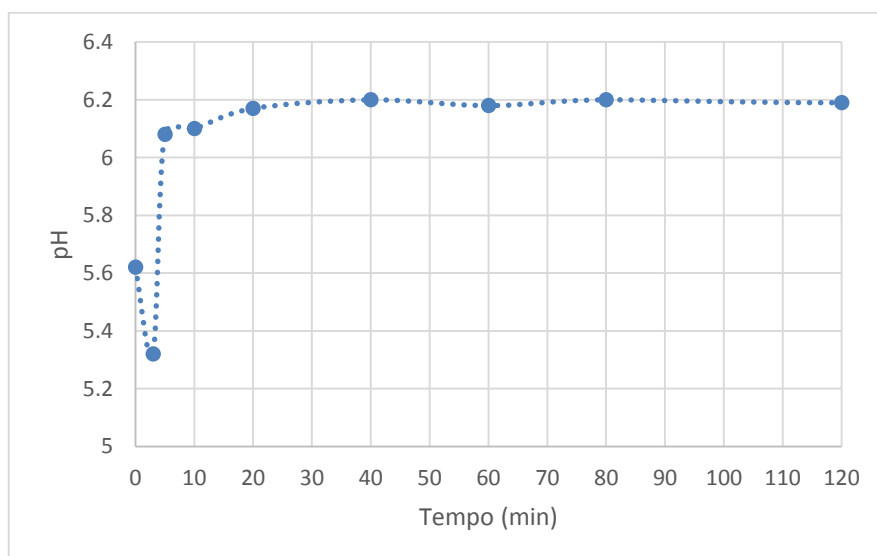
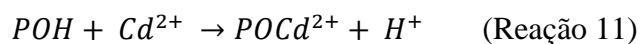


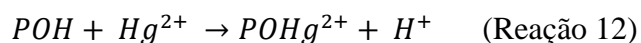
Figura 17 - Influência do pH na sorção de solução de mercúrio (60 mg L^{-1}) em HapN.

Sugerimos que a queda de pH nos primeiros minutos da sorção seria melhor explicada pela complexação do Hg^{2+} na superfície da Hap com liberação de prótons H^+ , de forma análoga à proposta por XU E SCHAWARTZ (1994) para explicar a complexação de cádmio (Cd^{2+}) na Hap (Reação 11):



Segundo os autores os íons Cd^{2+} deslocam os íons H^+ da superfície da Hap formando complexos superficiais do tipo $POCd^{2+}$. MAVROPOLUS (1999) estuda a sorção de chumbo (Pb^{2+}) em Hap e explica a diminuição do pH nos primeiros minutos de sorção com base na complexação dos íons Pb^{2+} na superfície do adsorvente, baseando-se também na proposta de XU E SCHAWARTZ (1994).

Sabendo-se que o mercúrio é um metal pesado similar ao cádmio, pode-se considerar que ocorra complexação análoga na superfície da HapN (Reação 12):



De acordo com a Tabela 8, verifica-se uma queda de 5,3% no pH após 3 minutos de sorção para a solução de concentração de 60 mg L^{-1} de mercúrio.

Tabela 8 - Variação do pH nos primeiros 3 minutos de sorção.

	pH
T= 0 min	5,6
T= 3 min	5,3
Δ pH	5,3 %

A partir dos valores de pH no tempo inicial de contato e após o terceiro minuto para solução de concentração inicial de 60 mg L^{-1} de mercúrio, foi possível calcular que houve liberação de $3,58 \cdot 10^{-8}$ mols de H^+ devido ao fenômeno de complexação superficial (Reação 12). Segundo a Reação 12, a estequiometria da complexação de mercúrio na Hap é de 1 mol de H^+ liberado para cada mol de Hg^{2+} consumido, sendo assim, calculou-se que houve o consumo de $7,17 \text{ } \mu\text{g}$ de mercúrio relativo a complexação superficial, o que representa 1,07% do total de mercúrio removido durante 60 horas de contato.

Após o terceiro minuto de contato do Hg^{+2} com a HapN, o pH do meio sofre alterações semelhantes ao observado na dissolução da HapN. Observa-se uma elevação do pH do meio devido ao consumo de prótons H^+ que reagem tanto com íons OH^- , quanto com íons PO_4^{3-} da estrutura do fosfato de cálcio. Essa elevação do pH ocorre do 3º ao 10º minuto de dissolução.

Neste estudo observou-se que o pH na sorção estabiliza-se abaixo do pI da HApN, onde predomina-se a espécie POH na superfície da Hap, conforme determinado em trabalhos anteriores por REIS (2008), confirmando o mecanismo de complexação proposto acima.

4.4.2 COMPORTAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE Ca^{2+} , Hg^{2+} E P NA SORÇÃO

Foi realizado um estudo da sorção de mercúrio ao longo do tempo de uma solução de concentração inicial de 60 mg L^{-1} , ou seja $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de mercúrio. Resultados experimentais apresentados na Figura 18 mostram que a remoção de mercúrio é rápida, ocorrendo praticamente nos primeiros 5 minutos de sorção. No experimento com 60 mg L^{-1} de Hg^{2+} em $0,05\text{g}$ de HapN, 46,5% do total de Hg^{2+} inicial foram retirados da solução nos primeiros 10 minutos, sendo a remoção máxima de 74,55% para 60 horas de contato. Com base nesses resultados, tem-se que nos 10 primeiros minutos de contato houve a remoção de 94,11% do mercúrio total removido.

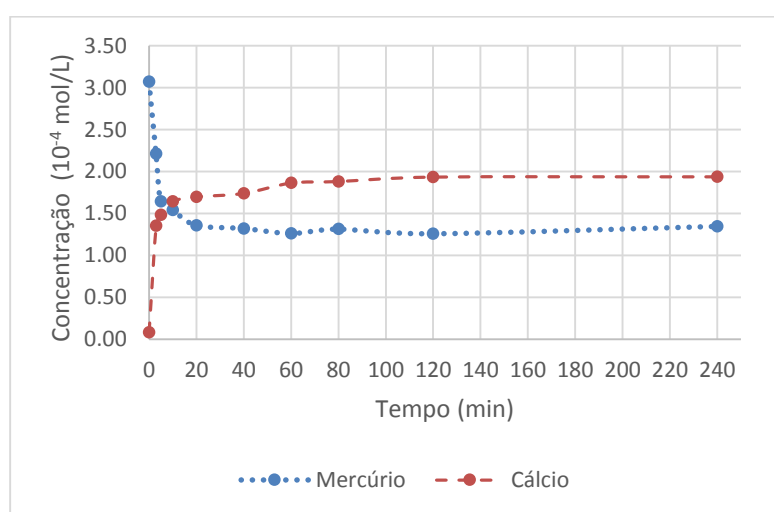


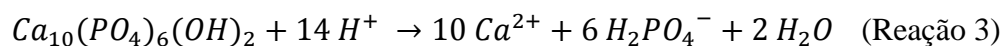
Figura 18 - Variação da concentração de Ca^{2+} e Hg^{2+} durante a sorção em solução de concentração inicial de 60 mg L^{-1} de Hg^{2+} durante 4 horas. ($T=298\text{K}$).

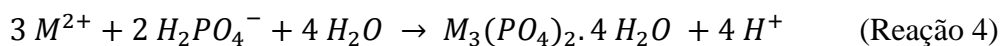
A Tabela 9 mostra que as concentrações de Ca^{2+} em solução nos experimentos de sorção, são cerca de 3 vezes maiores, para os mesmos tempos, quando comparadas com os valores obtidos nos experimentos de dissolução da HapN em água (branco). Este resultado mostra que durante a sorção existe liberação de Ca^{2+} , comprovando a existência do fenômeno de troca iônica.

Tabela 9 - Medidas das concentrações de Ca^{2+} durante a sorção com solução de concentração inicial de $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg^{2+} em 0,05g de HapN durante 60 horas.

Tempo (min)	Cálcio Total em solução ($C_{\text{Ca}^{2+}_T}$)		Cálcio liberado na dissolução da Hpa ($C_{\text{Ca}^{2+}^*}$)		Cálcio liberado na presença de íons Hg^{2+} $C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{Ca}^{2+}_T} - C_{\text{Ca}^{2+}^*}$		Razão Ca/Hg
	Ca^{2+} (mg L^{-1})	Ca^{2+} ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)	Ca^{2+} (mg L^{-1})	Ca^{2+} ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)	Ca^{2+} (mg L^{-1})	Ca^{2+} ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)	
0	0,31	0,08	0,14	0,04	0,17	0,04	-
3	5,41	1,35	1,87	0,47	3,54	0,89	1,12
5	5,92	1,48	1,94	0,48	4,56	1,14	0,84
10	6,56	1,64	1,95	0,49	4,61	1,15	0,79
20	6,78	1,70	2,15	0,54	4,63	1,16	0,70
40	6,95	1,74	2,23	0,56	4,72	1,18	0,70
60	7,44	1,86	2,67	0,67	4,77	1,19	0,68
80	7,52	1,88	2,74	0,68	4,78	1,20	0,71
120	7,73	1,93	2,95	0,74	4,78	1,20	0,69
240	7,74	1,94	2,97	0,74	4,77	1,19	0,72
540	7,72	1,93	2,94	0,74	4,78	1,20	0,66
900	7,73	1,93	2,93	0,73	4,80	1,20	0,59
1800	7,71	1,93	2,95	0,74	4,76	1,19	0,57
2520	7,72	1,93	2,97	0,74	4,75	1,19	0,56
3600	7,74	1,94	2,95	0,74	4,79	1,20	0,54

A dissolução da hidroxiapatita fornece fosfato à solução aquosa de íons mercúrio (M^{2+}), promovendo a formação de $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ segundo as reações 3 e 4 mostradas no Tópico 2.6.3. Desta forma parte do fósforo disponível, devido a dissolução da Hap, precipita como fosfato de mercúrio, através do fenômeno identificado como dissolução-precipitação.





A Tabela 10 mostra que todo fósforo liberado na dissolução da HapN é consumido ao longo do tempo, o que pode ser representado pela Reação 13, análoga a Reação 4, proposta por MA *et. al* (1993).

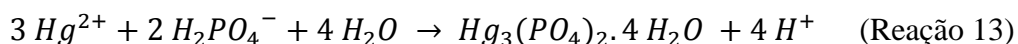


Tabela 10 - Medidas das concentrações de P com o tempo durante a sorção com solução de concentração inicial de $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg^{2+} em 0,05g de HapN.

Tempo (min)	Fósforo liberado na dissolução da HpaN		Fósforo na solução com presença de mercúrio	
	P (mg L ⁻¹)	P (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	P (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)
0	0,41	0,13	0,45	0,15
3	1,07	0,34	0,31	0,10
5	1,11	0,36	0,18	0,06
10	1,13	0,36	0,16	0,05
20	1,31	0,42	0,08	0,03
40	1,42	0,46	0,00	0,00
60	1,52	0,49	0,00	0,00
80	1,56	0,50	0,00	0,00
120	1,53	0,49	0,00	0,00
240	1,56	0,50	0,00	0,00

A Figura 19, que registra a concentração de fósforo ao longo da sorção e do fósforo liberado na dissolução da HapN, mostra que o fósforo é consumido tão logo é liberado para solução.

Supondo comportamento igual para o fenômeno de dissolução na sorção e no branco é possível estimar a quantidade de mercúrio removido através do fenômeno de dissolução-precipitação. Assumindo esta hipótese, consideramos que a quantidade de fósforo consumida ao longo da sorção é igual ao total liberado na dissolução da HapN ($0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Desta forma, por estequiometria, via Reação 13, determina-se que 0,225g de Hg^{2+} , ou seja 33% do mercúrio total (0,670 g de Hg^{2+}) foram removidos por dissolução-precipitação durante as 60 horas de contato.

Figura 19 - Variação da concentração de fósforo durante a dissolução da Hap e durante a sorção em solução de mercúrio de concentração inicial de 60 mg L⁻¹.

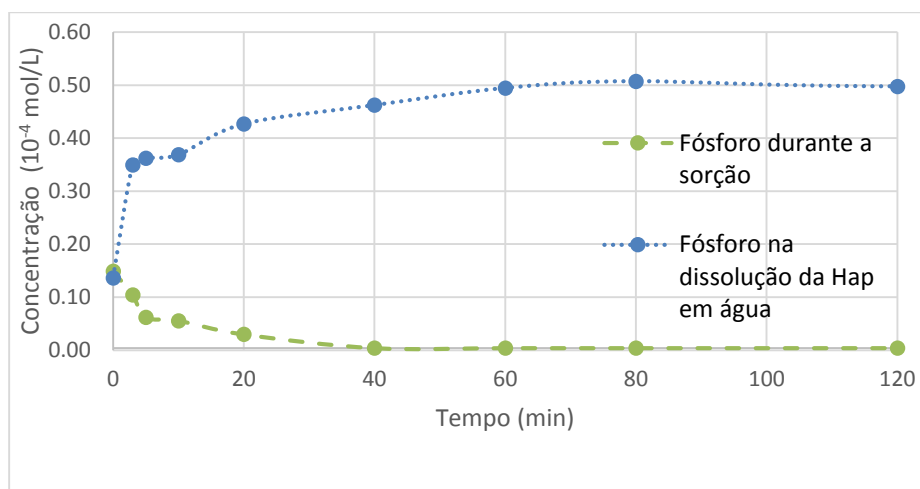


Tabela 11 - Variações das concentrações de Hg²⁺ na solução e na HapN com o tempo durante a sorção em concentração inicial de 60 mg L⁻¹ de Hg²⁺ em HapN durante 60h.

Tempo (min)	Concentração de Hg ²⁺ na solução		Concentração de Hg ²⁺ removido da solução inicial	
	Hg ²⁺ (mg L ⁻¹)	Hg ²⁺ (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	Hg ²⁺ (mg L ⁻¹)	Hg ²⁺ (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)
0	61,42	3,07	<LD*	<LD*
3	44,23	2,21	15,77	0,79
5	32,85	1,64	27,15	1,36
10	30,74	1,54	29,26	1,46
20	27,12	1,36	32,88	1,64
40	26,36	1,32	33,64	1,68
60	25,18	1,26	34,82	1,74
80	26,21	1,31	33,79	1,69
120	25,11	1,26	34,89	1,74
240	26,87	1,34	33,13	1,66
540	24,00	1,20	36,00	1,80
900	19,13	0,96	40,87	2,04
1800	18,12	0,91	41,88	2,09
2520	17,21	0,86	42,79	2,14
3600	15,3	0,77	44,70	2,24

*LD: Limite de detecção CVAAS (0,01 ppb)

Analisando em conjunto os resultados aqui apresentados podemos estimar um valor médio de 0,77 para razão (Ca/Hg), razão entre a concentração de Ca^{+2} na solução (descontando-se o branco) e Hg^{2+} removido, ao longo das primeiras 4 horas de sorção (Tabela 9). De acordo com este valor, mais mercúrio é removido da solução do que o cálcio é liberado, o que indica que o mecanismo de troca iônica coexiste com a adsorção e dissolução-precipitação.

O comportamento da sorção foi, ainda, investigado para maiores tempos de contato. Para tempos superiores a 9^o hora de sorção, a razão (Ca/Hg), cai para 0,58, mostrando um valor maior de mercúrio removido do que cálcio liberado para solução. A Figura 20 registra estes resultados e mostra uma diminuição lenta para tempos superiores a 9 horas. Este resultado, semelhante ao observado por REIS (2008) indica a ocorrência de uma migração lenta de mercúrio através da matriz do sólido para longos tempos de contato, mecanismo adequado para maior estabilização do mercúrio.

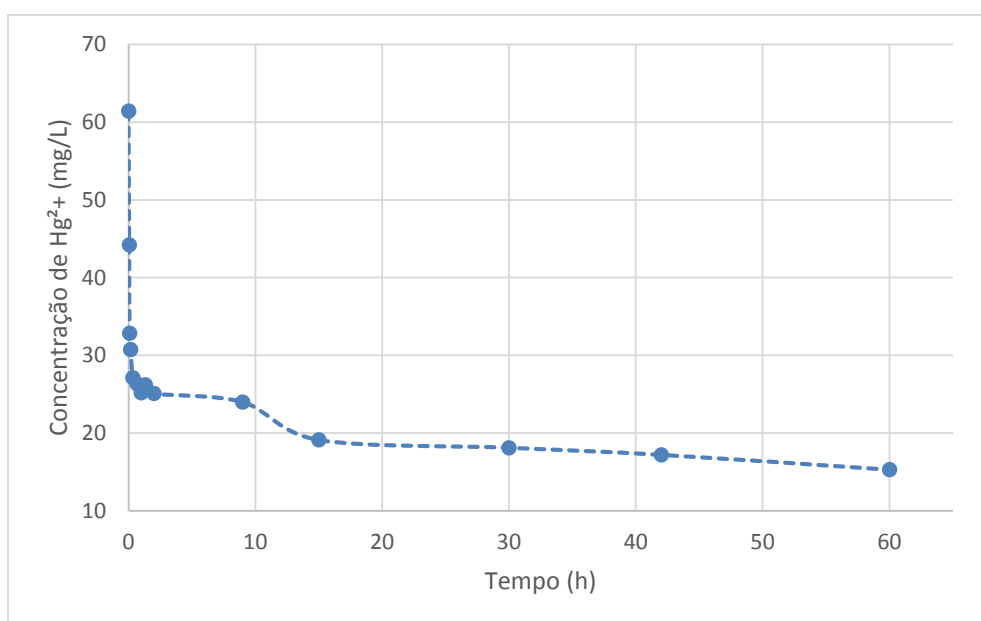


Figura 20 - Variação da concentração de Hg^{2+} durante a sorção com solução de concentração inicial de 60 mg L^{-1} de Hg^{2+} durante 60 horas. ($T=298\text{K}$).

4.5 TESTES DE DESEMPENHO

4.5.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA SORÇÃO

Os testes de desempenho foram realizados em uma faixa de concentração de 1 a 200 mg L⁻¹ para temperaturas constantes de 298K, 303K, 308K, 313K e 318K. Todas as sorções para diferentes concentrações iniciais (Ci) foram feitas triplicatas para o cálculo do desvio padrão dos resultados. Os resultados médios das concentrações de equilíbrio (Ce) obtidas estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Dados das isotermas de sorção de íons mercúrio em HapN com controle de temperatura.

Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)
	T=298K	T=303K	T=308K	T=313K	T=318K
1,00	0,52	0,35	0,33	0,30	0,26
2,00	0,76	0,67	0,66	0,50	0,30
5,00	2,57	2,03	1,00	0,81	0,85
15,00	4,41	4,15	2,30	2,00	2,50
20,00	6,69	5,25	4,08	4,62	4,04
25,00	10,33	8,60	7,50	8,10	7,11
45,00	14,74	13,09	10,16	9,06	10,07
50,00	21,92	19,36	17,31	14,13	15,80
60,00	28,37	24,43	24,26	21,17	21,22
110,00	65,74	61,75	54,12	48,01	55,13
140,00	89,10	80,53	80,01	77,04	79,01
200,00	140,85	136,08	130,00	124,00	121,00

Os resultados de sorção foram ajustados para o modelo de Langmuir e de Freundlich. Para o cálculo da capacidade máxima adsorvida ($q_{máx}$) e da constante de adsorção (K_l), foi adotado o modelo de Langmuir. Os pontos experimentais foram ajustados ao modelo utilizando-se o método dos mínimos quadrados (regressão linear simples). Os resultados dos ajustes feitos para ambos os modelos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros dos ajustes aos modelos de Langmuir e de Freundlich para diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	Parâmetros do ajuste de Langmuir $q_{m\acute{a}x} \pm 0,21$ (mg g ⁻¹) $K_l \pm 0,001$ (L g ⁻¹)	Parâmetros do ajuste de Freundlich $K_f \pm 0,008$ (L g ⁻¹)	Razão de equilíbrio (R_L)
298	$q_{m\acute{a}x} = 21,64$ $K_l = 0,029$ $R^2 = 0,973$	$c = 0,80$ $K_f = 0,571$ $R^2 = 0,914$	$R_L = 0,61$
303	$q_{m\acute{a}x} = 23,25$ $K_l = 0,034$ $R^2 = 0,977$	$c = 0,79$ $K_f = 0,710$ $R^2 = 0,932$	$R_L = 0,55$
308	$q_{m\acute{a}x} = 24,57$ $K_l = 0,040$ $R^2 = 0,952$	$c = 0,73$ $K_f = 1,029$ $R^2 = 0,884$	$R_L = 0,50$
313	$q_{m\acute{a}x} = 25,38$ $K_l = 0,046$ $R^2 = 0,963$	$c = 0,72$ $K_f = 1,145$ $R^2 = 0,900$	$R_L = 0,46$
318	$q_{m\acute{a}x} = 25,57$ $K_l = 0,058$ $R^2 = 0,974$	$c = 0,67$ $K_f = 1,473$ $R^2 = 0,930$	$R_L = 0,40$

A capacidade máxima de adsorção obtida a 298K para HapN (Ca/P = 0,60 e $S_{BET} = 35$ m²/g) foi de 21,6 mg g⁻¹, conforme mostrado na Tabela 13. O resultado obtido é superior ao encontrado por REIS (2008), de 16,2 mg g⁻¹, para hidroxiapatita também não estequiométrica, com razão Ca/P de 0,62 e S_{BET} de 42 m²/g. Provavelmente, a maior capacidade de remoção para HapN com razão Ca/P de 1,60 está relacionada à maior facilidade de ocupação do Hg²⁺ nas vacâncias de cálcio, em relação ao adsorvente estudado por REIS (2008), com menor vacância.

O valor da constante de adsorção (K) igual a $0,029 \text{ L g}^{-1}$ a 298K foi inferior ao encontrado por REIS (2008), de $0,18 \text{ L g}^{-1}$. O uso de uma faixa de concentração mais adequada, não usada por REIS (2008) devido a limitações analíticas, possibilitou uma determinação mais precisa da constante de adsorção, com menor erro experimental. Nesse trabalho o desvio padrão atribuído a K foi de 0,001, enquanto no de REIS (2008) de 0,014.

Os ajustes dos pontos experimentais às isothermas de Langmuir e Freundlich para $T = 298\text{K}$, 303K , 308K , 313K e 318K estão mostrados nas Figuras 21, 22, 23, 24 e 25 respectivamente.

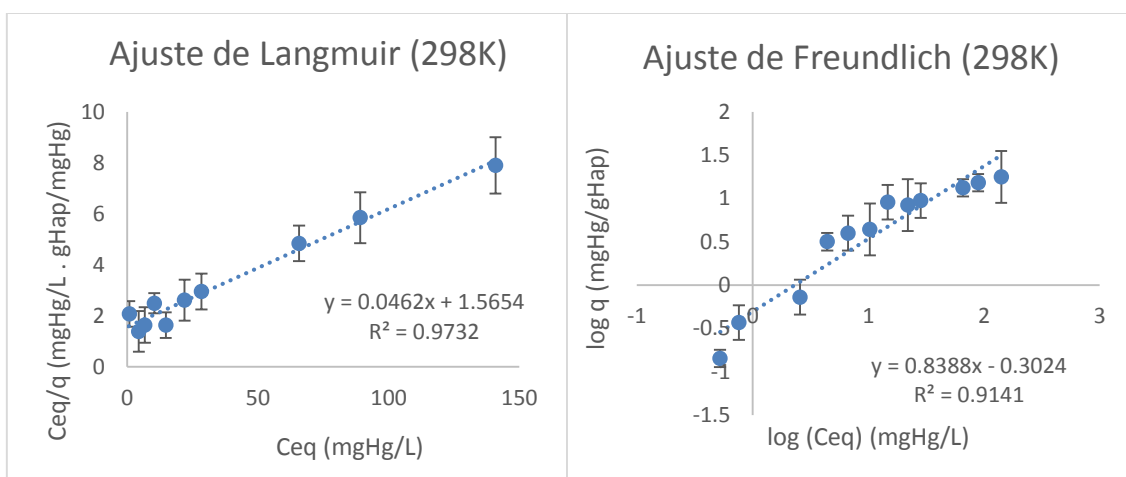


Figura 21 - Ajustes às isothermas de Langmuir e Freundlich para 298K.

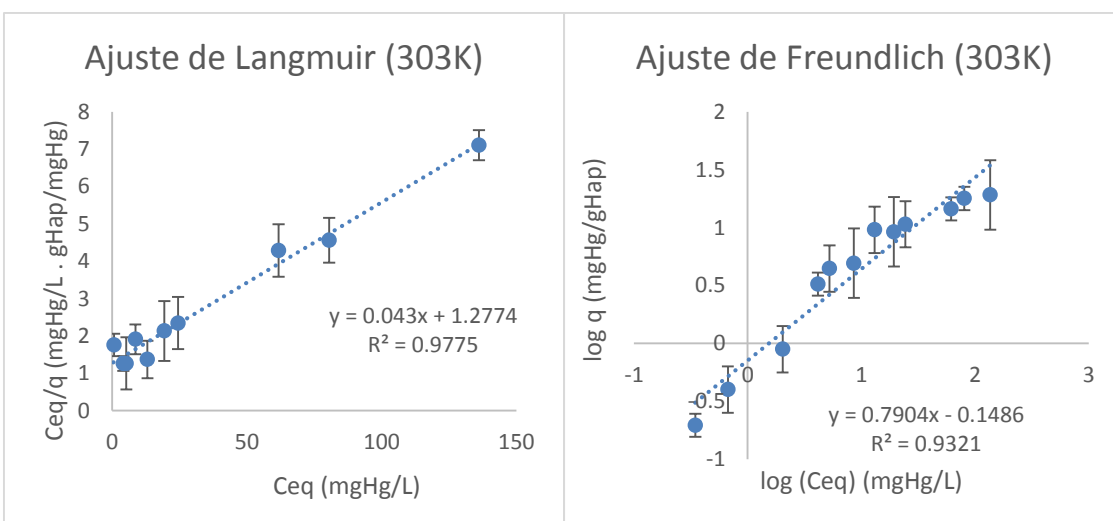


Figura 22 - Ajustes às isothermas de Langmuir e Freundlich para 303K.

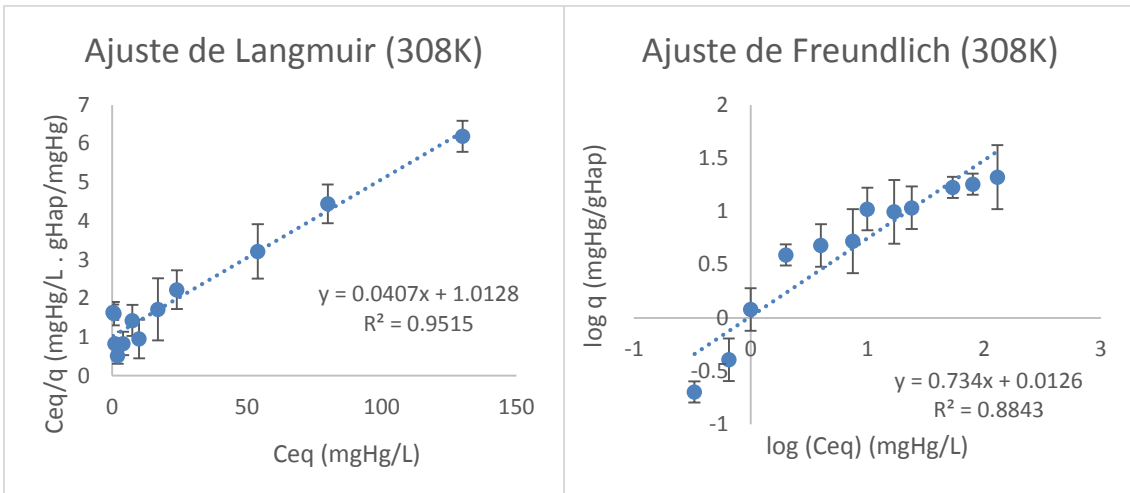


Figura 23 - Ajustes às isotermas de Langmuir e Freundlich para 308K.

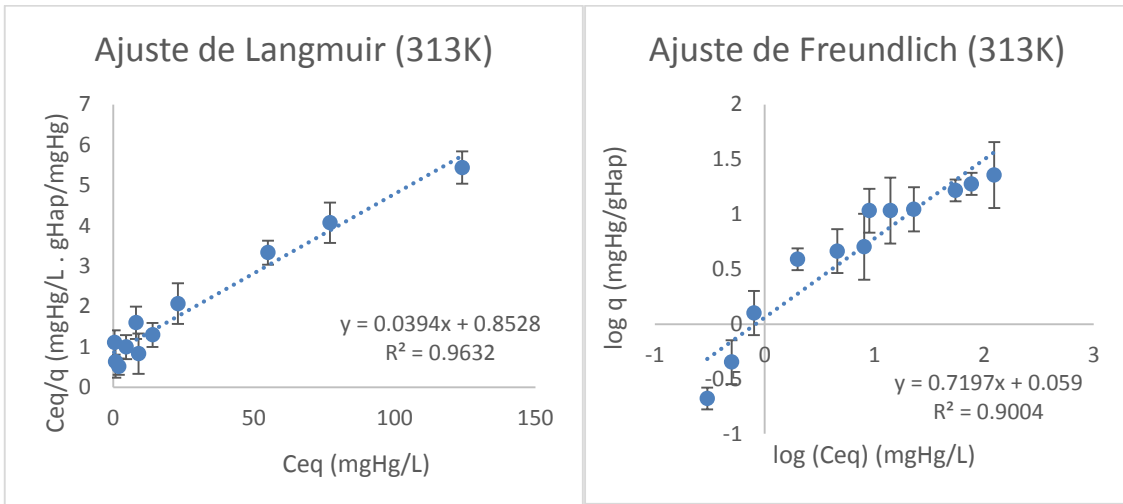


Figura 24 - Ajustes às isotermas de Langmuir e Freundlich para 313K.

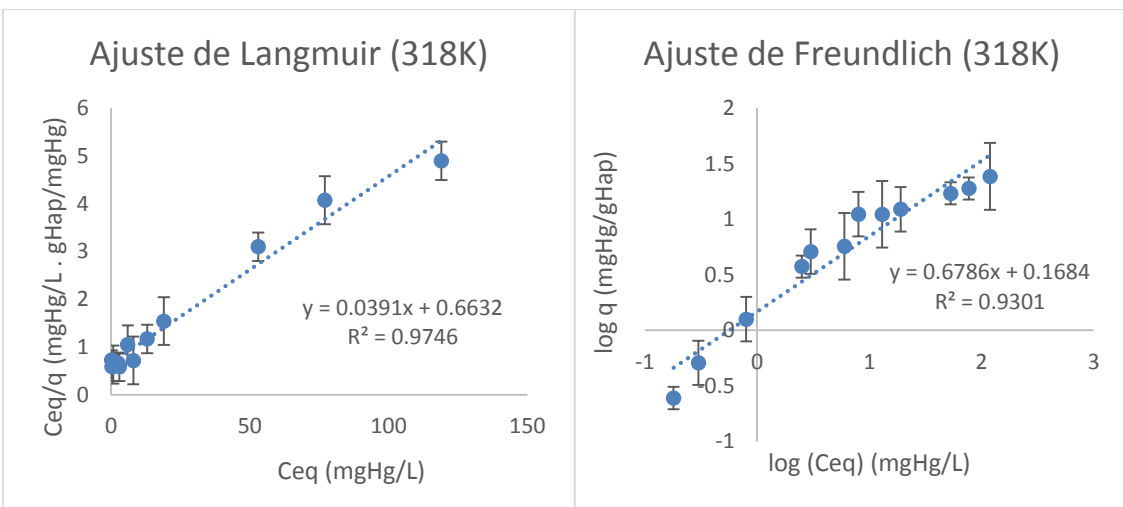


Figura 25 - Ajustes às isotermas de Langmuir e Freundlich para 318K.

Observa-se que os dados experimentais ajustaram-se melhor ao modelo de Langmuir do que ao modelo de Freundlich. A Figura 26 apresenta as isotermas obtidas para cada temperatura analisada.

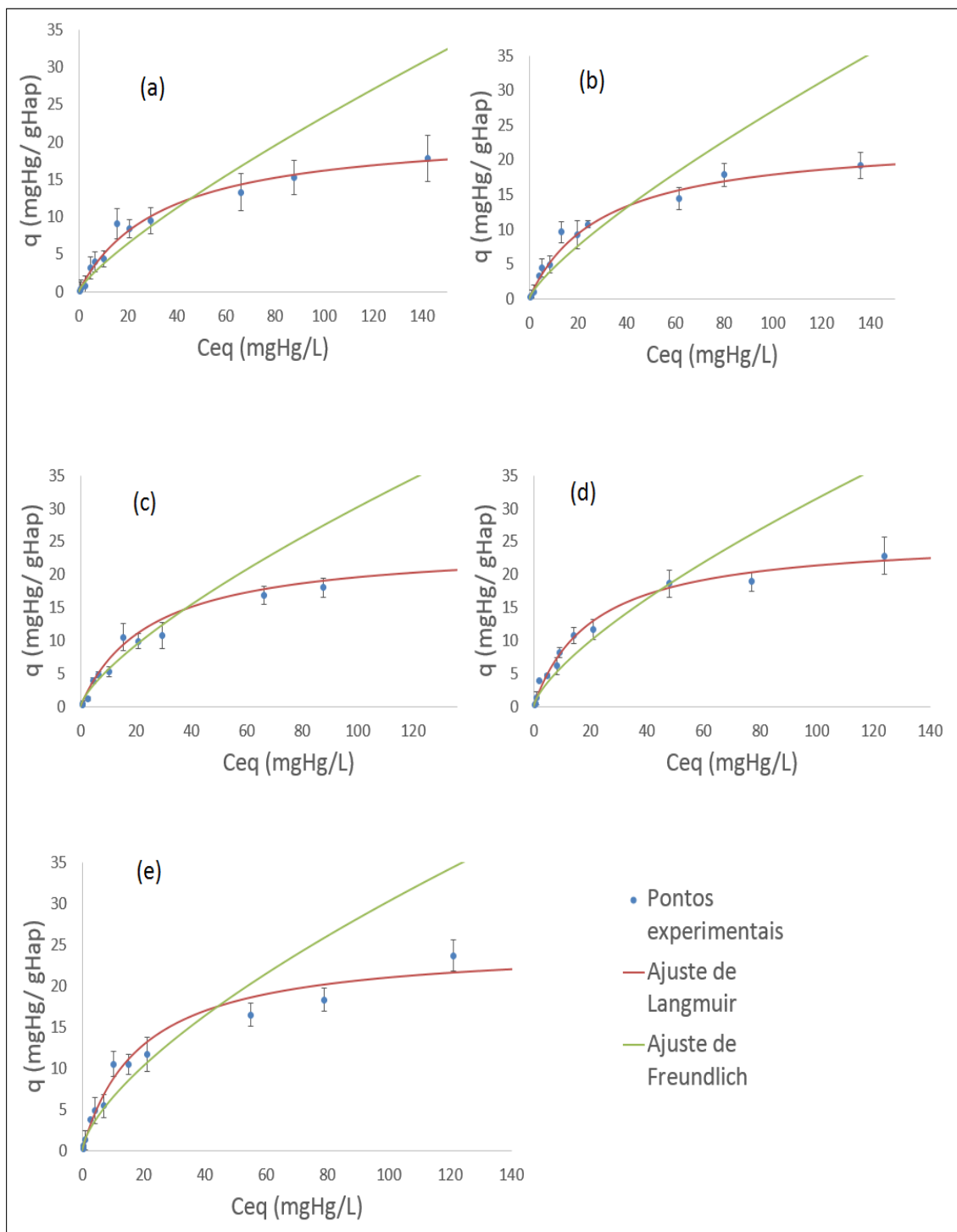


Figura 26 - Isotermas de adsorção para diferentes temperaturas. (a) $T=298K$, (b) $T=303K$, (c) $T=308K$, (d) $T=313K$ e (e) $T=318K$.

O parâmetro de equilíbrio foi calculado de acordo com os parâmetros obtidos pelo ajuste de Langmuir (Equação 18). Os resultados obtidos para R_L (Tabela 13) apresentaram valores entre $0 < R_L < 1$. Segundo Cechinel (2013), resultados como este sugere isothermas do tipo favorável.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot q_m} \quad (\text{Equação 18})$$

Para Lavarda (2010), uma isoterma do tipo favorável tem como adsorvente um sólido com características adequadas para adsorção. Nesse tipo de adsorção, as quantidades extraídas são relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorbato no fluido.

A afinidade de íons pelos sítios adsorventes pode ser preliminarmente avaliada com base na constante de afinidade (K_L) de Langmuir. Observa-se com os dados experimentais que o aumento da temperatura contribuiu para a elevação da constante de afinidade (Tabela 13), indicando que as interações entre o mercúrio e a HapN são mais intensas a temperaturas mais elevadas. A Figura 27 mostra o efeito da temperatura na capacidade máxima de adsorção segundo o ajuste pelo modelo de Langmuir.

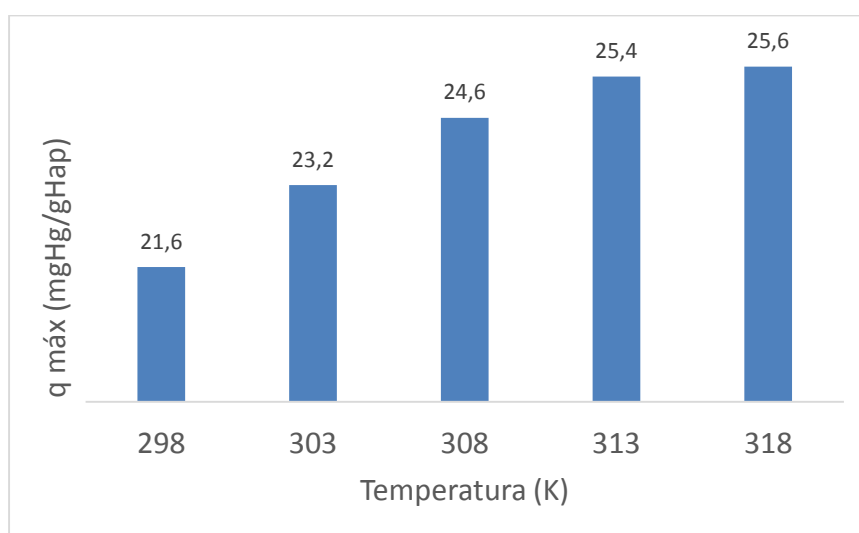


Figura 27 - Efeito da temperatura na capacidade máxima de sorção ($T = 298, 303, 308, 313$ e $318K$) segundo ajuste de Langmuir.

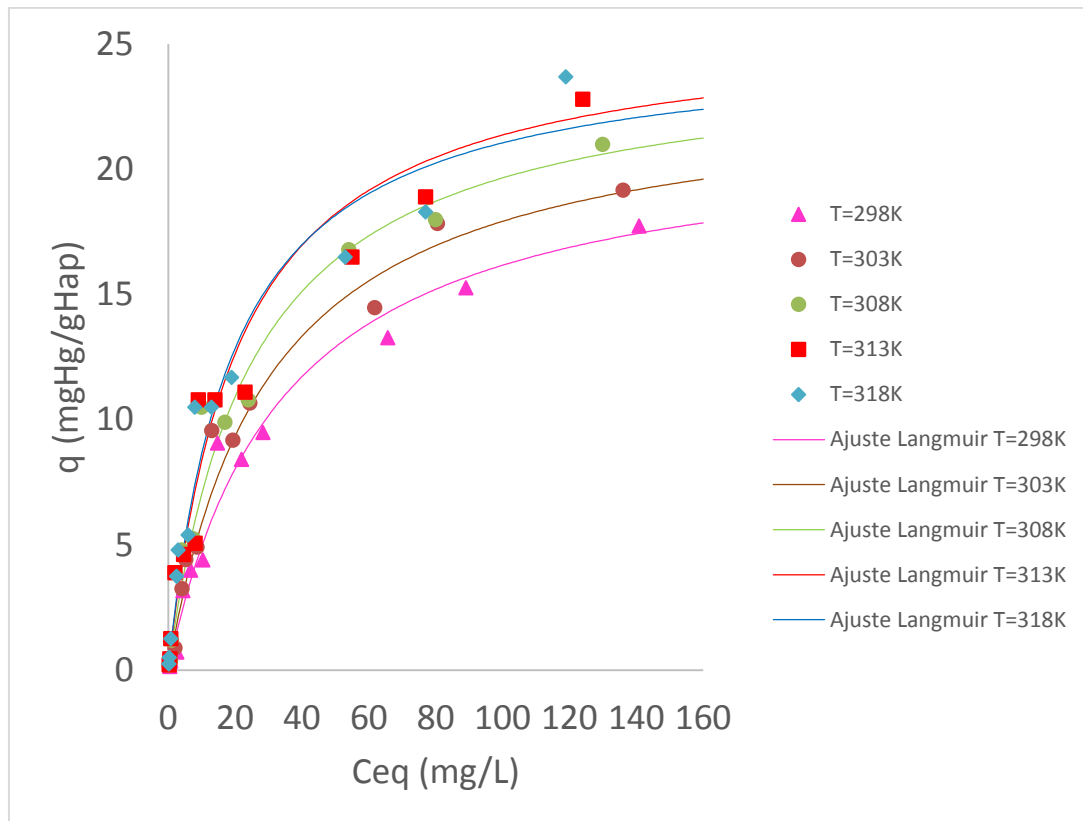


Figura 28 - Efeito da temperatura no desempenho da adsorção de Hg²⁺ em HapN. Pontos experimentais e ajustes ao modelo de Langmuir.

4.5.2 EFEITO DO pH NO DESEMPENHO DA SORÇÃO

Os testes de desempenho foram realizados em uma faixa de concentração inicial (Ci) de 1 a 200 mg L⁻¹ nas sorções com controle fixo de pH de 5,0; 5,5; 6,0; 6,5 e 7,0.

Todas as sorções para diferentes concentrações iniciais (Ci) foram feitas em triplicata para o cálculo do desvio padrão dos resultados à temperatura constante de 298K. Os resultados das concentrações de equilíbrio (Ce) foram obtidos para posterior ajuste a isoterma de Langmuir e estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Dados das isotermas de sorção de íons mercúrio em HapN com controle de pH.

Ci (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)
	pH=5,0	pH=5,5	pH=6,0	pH=6,5	pH=7,0
1,00	0,57	0,53	0,37	0,17	0,29
2,00	0,83	0,80	0,71	0,32	0,49
5,00	2,82	2,69	2,17	0,81	0,79
15,00	4,85	4,69	4,44	2,54	1,99
20,00	7,36	6,98	5,61	4,07	4,59
25,00	11,36	10,77	9,19	6,98	8,09
45,00	16,21	14,69	14,00	10,07	8,99
50,00	24,11	22,89	20,71	15,36	13,99
60,00	31,20	30,13	26,14	21,74	22,99
110,00	72,31	68,78	66,07	54,87	54,97
140,00	98,00	93,74	86,16	80,14	76,96
200,00	154,93	146,85	145,60	122,91	123,95

Os resultados de sorção foram ajustados pelo modelo de Langmuir para o cálculo da capacidade máxima adsorvida ($q_{máx}$) e da constante de adsorção (K_l). Os resultados dos parâmetros de ajuste foram obtidos utilizando-se o método dos mínimos quadrados (regressão linear simples) e estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros dos ajustes das sorções com controle de pH ao modelo de Langmuir.

pH	Parâmetros do ajuste de Langmuir $q_{m\acute{a}x} \pm 0,19$ (mg g ⁻¹) $K_l \pm 0,001$ (L g ⁻¹)	Razão de equilíbrio (R_L)
5,0	$q_{m\acute{a}x} = 17,51$ $K_l = 0,038$ $R^2 = 0,982$	$R_L = 0,37$
5,5	$q_{m\acute{a}x} = 19,88$ $K_l = 0,032$ $R^2 = 0,977$	$R_L = 0,61$
6,0	$q_{m\acute{a}x} = 20,83$ $K_l = 0,038$ $R^2 = 0,980$	$R_L = 0,55$
6,5	$q_{m\acute{a}x} = 24,51$ $K_l = 0,053$ $R^2 = 0,974$	$R_L = 0,43$
7,0	$q_{m\acute{a}x} = 25,44$ $K_l = 0,046$ $R^2 = 0,963$	$R_L = 0,46$

A Figura 29 mostra os pontos experimentais obtidos no teste de desempenho e os ajustes de Langmuir para cada teste realizado com controle fixo de pH.

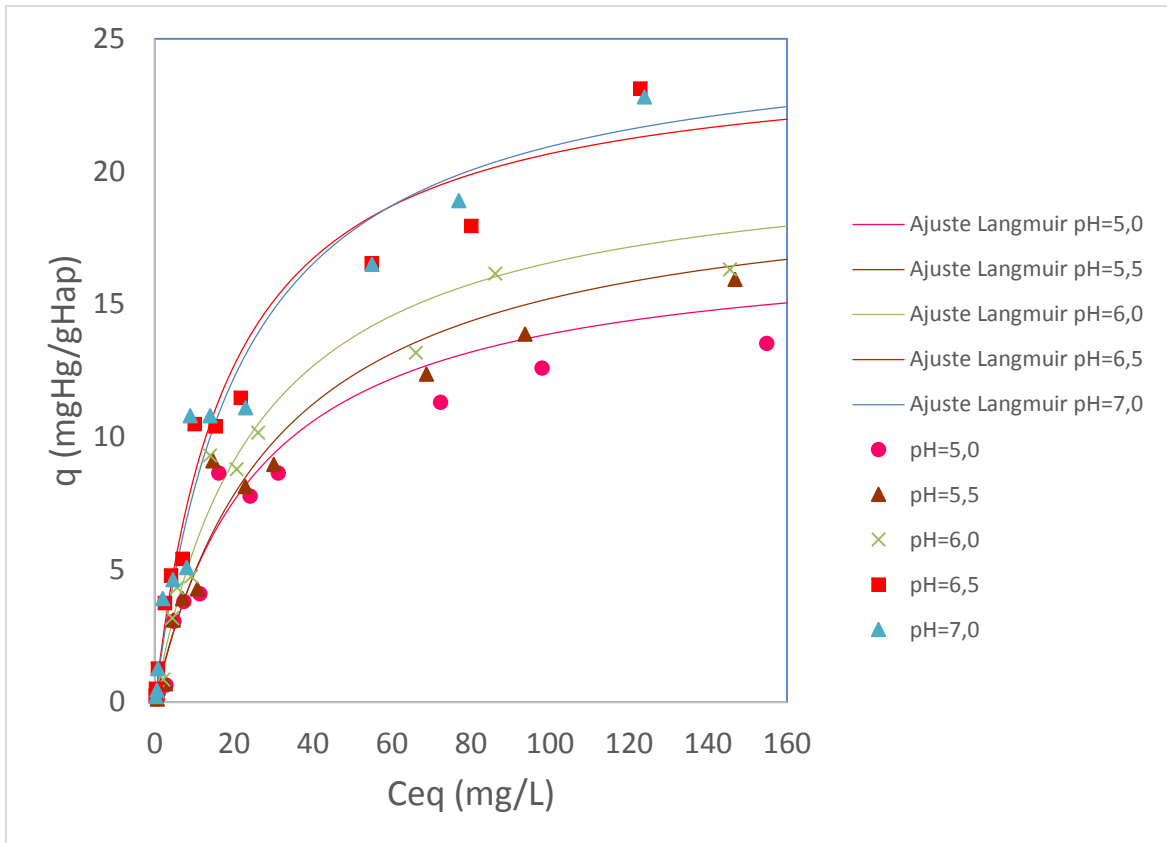


Figura 29 - Efeito do pH no teste de desempenho da sorção de Hg^{2+} em HapN. Pontos experimentais e ajustes ao modelo de Langmuir.

A Figura 30 mostra o efeito do pH na capacidade máxima de adsorção segundo o ajuste pelo modelo de Langmuir. Observa-se que o aumento do pH favoreceu a remoção de mercúrio da solução.

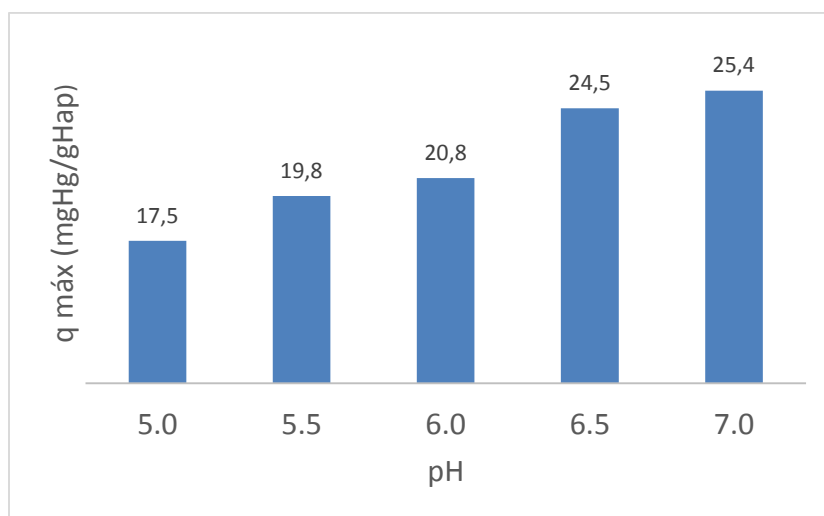


Figura 30 - Efeito do pH na quantidade máxima de mercúrio sorvida em HapN.

Segundo REIS (2008) o perfil do potencial zeta da Hap em função do pH mostra que o ponto isoelétrico da hidroxiapatita não estequiométrica ocorre em pH próximo de 6,0. De acordo com COSTA (2013), valores de pH abaixo do ponto isoelétrico (PI) indicam que a superfície do adsorvente está carregada positivamente e valores superiores, negativamente.

Os testes de desempenho realizados com controle fixo de pH indicam que as interações eletrostáticas são favorecidas para valores de pH acima do PI do adsorvente, já que a adsorção foi ainda mais promissora para pH=7,0. Esse aumento na capacidade de remoção para pH acima do PI pode ser explicado por dois motivos. O primeiro é que nesta faixa de pH, o adsorvente tem carga líquida de superfície negativa, enquanto que as duas espécies de mercúrio em solução: Hg^{2+} e $Hg(OH)^+$, tem carga líquida positiva, aumentando a intensidade das interações. Além do mais, isso sugere que a adsorção de mercúrio se dê preferencialmente nos sítios negativos do adsorvente (PO_4^{3-} e OH^-). A segunda explicação é a possível precipitação de Hg^{2+} na forma de hidróxido para pH superior a 6,5, conforme estudado por GONÇALVES (2007). Ainda segundo GONÇALVES (2007), para pH abaixo do PI da Hap pode haver competição na interação com a superfície do adsorvente entre os prótons H^+ e Hg^{2+} .

4.6 CINÉTICA DE SORÇÃO

4.6.1 EFEITO DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DE SORÇÃO

A cinética de remoção de mercúrio foi realizada para temperaturas de 298K, 303K, 308K, 313K e 38K a partir de soluções com concentrações iniciais (C_i) de mercúrio de 50, 100 e 200 mg L^{-1} . A Figura 31 mostra que o aumento de temperatura favoreceu a remoção de mercúrio da solução. Segundo GHASEMLOU e colaboradores (2014) o favorecimento da remoção do metal com aumento da temperatura está relacionado ao aumento de colisões ocorridas em temperaturas mais elevadas, levando a uma maior capacidade de sorção, como mostra a Figura 32, em que q (mg g^{-1}) representa a capacidade de sorção do metal pela HapN após 4 horas de contato.

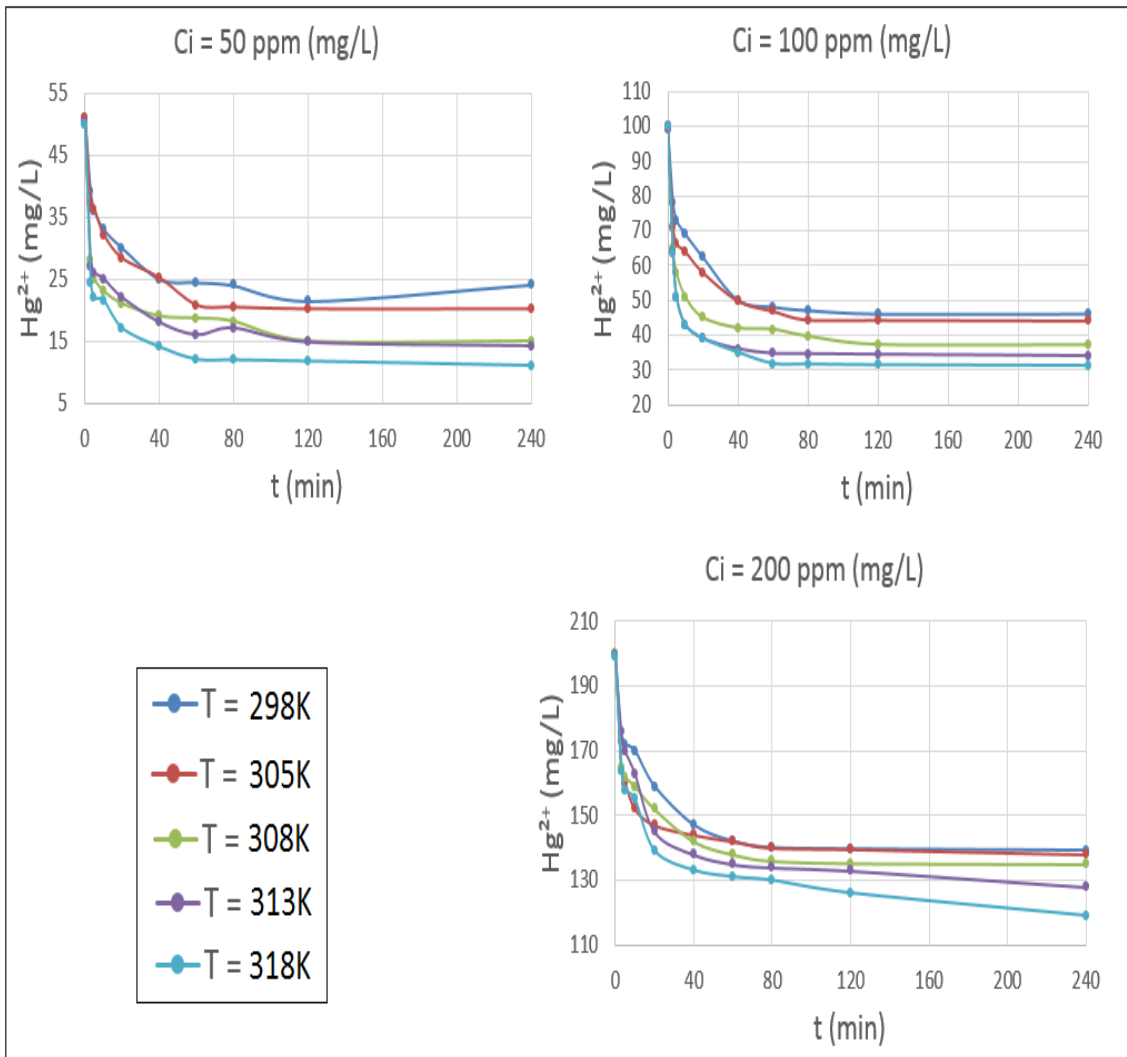


Figura 31 - Efeito da temperatura na sorção de soluções de $C_i = 50, 100$ e 200 mg L^{-1} .

Ainda com base na Figura 31, observa-se que o aumento da temperatura favorece a capacidade de remoção do metal da solução já que para um mesmo tempo de contato, a remoção é maior para temperaturas mais elevadas.

Segundo HUNTER (1993) o aumento da temperatura aumenta a energia cinética das moléculas e a difusão das moléculas de soluto para o adsorvente como consequência da diminuição da viscosidade da solução, o que favorece o aumento na difusão das moléculas na camada periférica externa e nos poros internos das partículas do adsorvente.

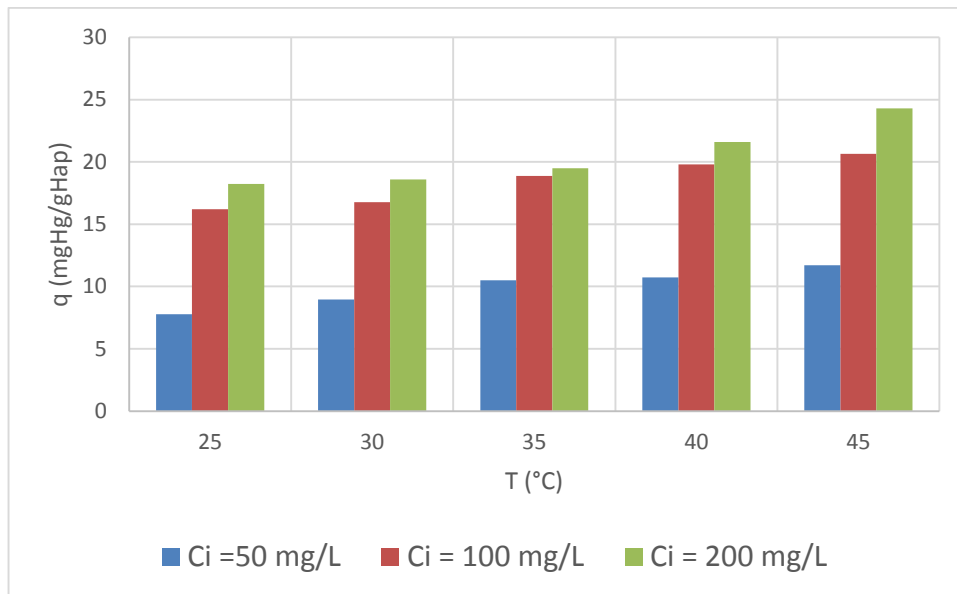


Figura 32 - Efeito da temperatura na capacidade de sorção após 4 horas de contato.

4.6.2 MODELOS CINÉTICOS DE SORÇÃO

Cada conjunto de dados experimentais foi ajustado aos modelos cinéticos de sorção de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula.

A Tabela 16 mostra todos os parâmetros cinéticos obtidos para cada modelo, onde K_{v1} (min^{-1}) representa a constante cinética de velocidade de sorção para o modelo de pseudo primeira-ordem, K_{v2} ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante cinética de velocidade de sorção para o modelo de pseudo segunda-ordem e K_{dif} a constante de velocidade segundo o modelo de difusão intrapartícula.

Observa-se que para todas as temperaturas analisadas, os dados experimentais tiveram o melhor ajuste a partir do modelo de pseudo segunda-ordem, com R^2 variando entre 0,95 e 0,98. As curvas de ajustes para o cálculo das constantes cinéticas de velocidade para $T= 298, 303, 308, 313$ e 318K estão mostradas nos ANEXOS 3, 4, 5, 6 e 7, respectivamente.

Tabela 16 - Constantes de velocidade obtidas nos ajustes cinéticos para T=298, 303, 308, 313 e 318K.

T=298K				
	Ci=50 mg L ⁻¹	Ci=100 mg L ⁻¹	Ci=200 mg L ⁻¹	Média
Pseudo primeira-ordem	K _{v1} = 0,0198 R ² = 0,8692	K _{v1} = 0,048 R ² = 0,9718	K _{v1} = 0,092 R ² = 0,8415	K _{v1} = 0,0532 R ² = 0,8941
Pseudo segunda-ordem	K _{v2} = 0,0125 R ² = 0,9458	K _{v2} = 0,0102 R ² = 0,9851	K _{v2} = 0,0100 R ² = 0,9353	K _{v2} = 0,0109 R ² = 0,9554
Difusão intra-partícula	K _{dif} = 0,5172 R ² = 0,5611	K _{dif} = 0,9102 R ² = 0,7376	K _{dif} = 1,1047 R ² = 0,7562	K _{dif} = 0,8440 R ² = 0,6849
T=303K				
	Ci=50 mg L ⁻¹	Ci=100 mg L ⁻¹	Ci=200 mg L ⁻¹	Média
Pseudo primeira-ordem	K _{v1} = 0,055 R ² = 0,9665	K _{v1} = 0,0438 R ² = 0,9470	K _{v1} = 0,0491 R ² = 0,7889	K _{v1} = 0,0493 R ² = 0,9000
Pseudo segunda-ordem	K _{v2} = 0,0134 R ² = 0,9936	K _{v2} = 0,0122 R ² = 0,9601	K _{v2} = 0,0123 R ² = 0,9917	K _{v2} = 0,0126 R ² = 0,9818
Difusão intra-partícula	K _{dif} = 0,5427 R ² = 0,7245	K _{dif} = 0,9082 R ² = 0,6689	K _{dif} = 0,8904 R ² = 0,5755	K _{dif} = 0,7804 R ² = 0,6563
T=308K				
	Ci=50 mg L ⁻¹	Ci=100 mg L ⁻¹	Ci=200 mg L ⁻¹	Média
Pseudo primeira-ordem	K _{v1} = 0,0168 R ² = 0,8669	K _{v1} = 0,0308 R ² = 0,8467	K _{v1} = 0,0444 R ² = 0,9538	K _{v1} = 0,0306 R ² = 0,8891
Pseudo segunda-ordem	K _{v2} = 0,0148 R ² = 0,9901	K _{v2} = 0,0151 R ² = 0,9937	K _{v2} = 0,0160 R ² = 0,9134	K _{v2} = 0,0153 R ² = 0,9657
Difusão intra-partícula	K _{dif} = 0,2667 R ² = 0,8387	K _{dif} = 0,5411 R ² = 0,7081	K _{dif} = 0,6977 R ² = 0,7979	K _{dif} = 0,5018 R ² = 0,7815
T=313K				
	Ci=50 mg L ⁻¹	Ci=100 mg L ⁻¹	Ci=200 mg L ⁻¹	Média
Pseudo primeira-ordem	K _{v1} = 0,0240 R ² = 0,8533	K _{v1} = 0,0396 R ² = 0,8796	K _{v1} = 0,0503 R ² = 0,9670	K _{v1} = 0,0379 R ² = 0,8999
Pseudo segunda-ordem	K _{v2} = 0,0166 R ² = 0,9599	K _{v2} = 0,0201 R ² = 0,9942	K _{v2} = 0,0171 R ² = 0,9607	K _{v2} = 0,0179 R ² = 0,9716
Difusão intra-partícula	K _{dif} = 0,3056 R ² = 0,8366	K _{dif} = 0,4953 R ² = 0,5346	K _{dif} = 0,8853 R ² = 0,7221	K _{dif} = 0,7146 R ² = 0,6977
T=318K				
	Ci=50 mg L ⁻¹	Ci=100 mg L ⁻¹	Ci=200 mg L ⁻¹	Média
Pseudo primeira-ordem	K _{v1} = 0,0373 R ² = 0,9691	K _{v1} = 0,0375 R ² = 0,8006	K _{v1} = 0,0556 R ² = 0,9517	K _{v1} = 0,0435 R ² = 0,9071
Pseudo segunda-ordem	K _{v2} = 0,0232 R ² = 0,9783	K _{v2} = 0,0282 R ² = 0,9866	K _{v2} = 0,0260 R ² = 0,9585	K _{v2} = 0,0258 R ² = 0,9744
Difusão intra-partícula	K _{dif} = 0,3010 R ² = 0,7644	K _{dif} = 0,5728 R ² = 0,6044	K _{dif} = 0,9007 R ² = 0,8281	K _{dif} = 0,5915 R ² = 0,7323

4.6.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL E TEMPERATURA NA SORÇÃO

Este tópico avalia a influência da concentração inicial de mercúrio (C_i) para 50, 100 e 200 mg L^{-1} e da temperatura para 298, 303, 308, 313 e 318K na sorção.

Observa-se a partir da Figura 33 que o aumento da concentração de íons do metal, como esperado, favorece a sorção. De acordo com SRIVASTAVA (2013) quanto maior a quantidade de íons metálicos em solução, maior é a diferença entre as concentrações dos compostos entre as fases líquida e sólida, por conseguinte, maior é a força motriz para a transferência de massa para o adsorvente, justificando o aumento da capacidade de remoção.

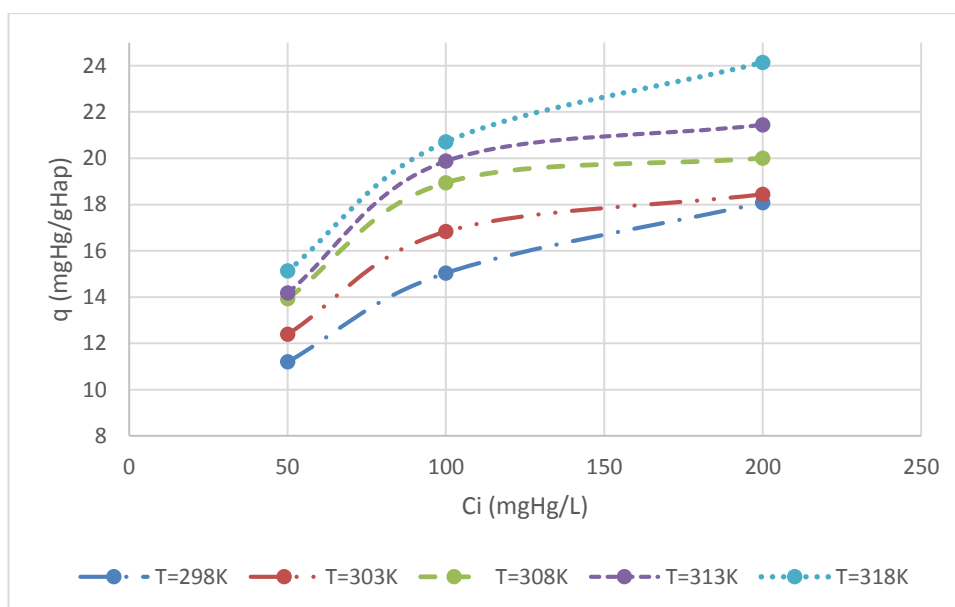


Figura 33 - Efeito da concentração inicial na capacidade de sorção após 4 horas de contato.

4.7 CÁLCULO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA SORÇÃO

As constantes de velocidade do modelo de pseudo segunda-ordem (K_{v2}), obtidas no tópico 4.6.2 foram usadas na Equação de Arrhenius (Equação 17) para estimar a energia de ativação aparente do processo .

Para tal, $\ln(K_{v2})$ foi plotado como função do inverso da temperatura (T). Os pontos para o ajuste linear da equação de Arrhenius estão mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 - Cálculo da E_a aparente usando a equação de Arrhenius e as constantes de velocidade do ajuste ao modelo de pseudo segunda-ordem para $T=298, 303, 308, 313$ e 318K .

T (K)	$K_{v2}(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	T^{-1}	$\ln K_{v2}$	$E_a = 32,58$ KJ mol^{-1}
298	0,0109	0,003356	-4,51899	
303	0,0126	0,003300	-4,37406	
308	0,0153	0,003247	-4,1799	
313	0,0179	0,003195	-4,02295	
318	0,0258	0,003145	-3,65738	

A Figura 34 mostra o ajuste obtido para determinação da energia de ativação (E_a) do processo de sorção de mercúrio em HapN. O ajuste resultou em E_a igual a $32,58 \text{ KJ mol}^{-1}$ com fator pré exponencial A de $5311,87$, e correlação linear de $R^2 = 0,958$.

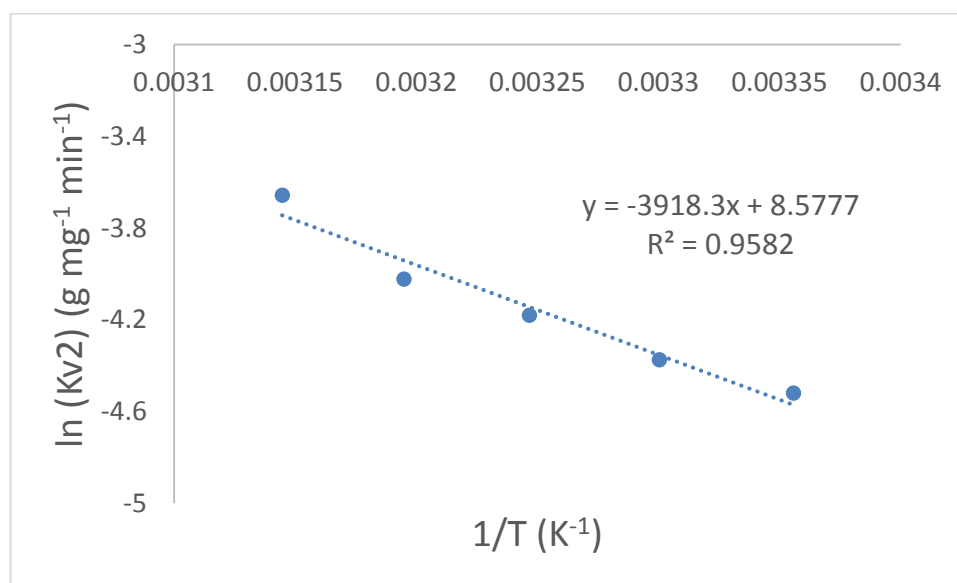


Figura 34 - Ajuste linear das constantes cinéticas de velocidade do modelo de pseudo segunda-ordem obtida pela Equação de Arrhenius.

A entalpia de sorção (ΔH°), a entropia (ΔS°) e a energia livre de Gibbs (ΔG°) foram determinadas seguindo-se a Equação 14, Equação 15 e Equação 16 (Equação de Van't Hoff), mostradas no Tópico 2.7, onde K representa uma constante relacionada ao

equilíbrio da sorção, q_e (mg g^{-1}) representa a relação entre a massa de soluto sorvida no equilíbrio e a massa de adsorvente usada, C_e (mg L^{-1}) a concentração do metal no equilíbrio, m (g L^{-1}) a concentração de adsorvente, R a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T (K) a temperatura constante em que o teste de sorção foi realizado.

A Equação 16 prevê que, plotando-se $\ln(K)$ como função do inverso da temperatura em Kelvin, obtém-se uma reta cujo coeficiente angular permite calcular a entalpia de sorção e cujo a interseção no eixo das ordenadas permite o cálculo da entropia de sorção.

Calculou-se os parâmetros termodinâmicos a partir dos dados de equilíbrio mostrados na Tabela 18, obtidos a partir dos dados com $C_i = 50 \text{ mg L}^{-1}$ para temperaturas de 298, 303, 308, 313 e 318K. A concentração de adsorvente utilizada foi de 0,05 g de Hap para 15 mL de solução de mercúrio.

Tabela 18 - Parâmetros de equilíbrio para cálculo da energia livre de Gibbs do processo sortivo.

T (K)	C_e (mg L^{-1})	q_e (mg g^{-1})	K	$\ln K$	$-\Delta G$ (KJ mol^{-1})
298	24,10	11,20	1,55	0,44	1084,3
303	20,11	12,39	2,05	0,72	1812,8
308	15,01	13,93	3,09	1,13	2891,8
313	14,20	14,17	3,32	1,20	3127,5
318	11,03	15,13	4,57	1,52	4018,7

O ajuste da equação de Van't Hoff, mostrado na Figura 35, permitiu o cálculo da entalpia de adsorção de $41,76 \text{ KJ mol}^{-1}$ a partir do coeficiente angular da reta linearizada e o cálculo da entropia de adsorção de $144,00 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ foi possível a partir do eixo das ordenadas.

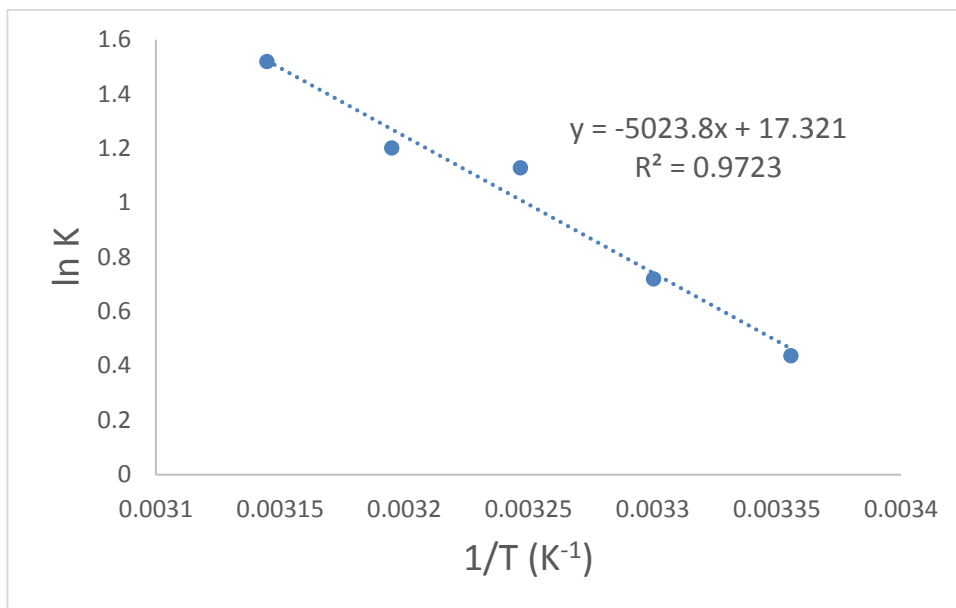


Figura 35 - Linearização da equação de Van't Hoff para cálculo da entalpia e entropia do processo sortivo.

Os parâmetros termodinâmicos calculados indicam a natureza do processo sortivo. O valor positivo para entalpia de sorção (ΔH°) indica que a sorção envolvida é endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$) e de natureza química ($\Delta H^\circ > 40 \text{ KJ mol}^{-1}$). Segundo HAMEED *et al.* (2007) os processos endotérmicos têm como justificativa a barreira energética necessária para a formação do complexo ativado adsorvente-adsorvato, já processos exotérmicos são menos comuns e ocorrem quando há a diminuição da interação adsorvente-adsorvato.

Segundo BAYRAMOGLU (2009) valores positivos de entropia sugerem aumento da desordem na interface sólido-solução e pode ser atribuída à mudança da estrutura interna do adsorvente durante o processo de sorção dos íons mercúrio. O aumento em módulo da energia livre de Gibbs (ΔG°) indica que o processo sortivo se torna mais energeticamente favorável para temperaturas mais elevadas.

Valores negativos de ΔG confirmam a natureza espontânea da sorção ainda que se trate de um processo endotérmico. A espontaneidade do fenômeno envolvido está associada ao fato da adsorção estudada ser um processo entropicamente dirigido, onde o termo $T \cdot \Delta S^\circ$ apresenta um valor mais elevado que o ΔH° para todas as temperaturas avaliadas, como mostra a Tabela 19.

Tabela 19 - Análise dos parâmetros termodinâmicos da equação de Gibbs.

T (K)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	T. ΔS° (KJ mol ⁻¹)
298	41,76	144,00	42,91
303			43,63
308			44,35
313			45,07
318			45,79

Os resultados dos parâmetros termodinâmicos são semelhantes aos de ABBASI *et al.* (2014), em que a entalpia de adsorção (ΔH°) de mercúrio em nano-hidroxiapatita modificada com carboximetilcelulose foi de 42,76 KJ mol⁻¹ e entropia (ΔS°) de 171,75 J mol⁻¹ K⁻¹. Os valores para energia livre de Gibbs calculados por ABBASI *et al.* (2014) de -8415 KJ mol⁻¹ a 298K e de 11850 KJ mol⁻¹ a 318K, são superiores aos desse trabalho, indicando maior espontaneidade do processo sortivo.

GHASEMLOU *et al.* (2014), ABBASI *et al.* (2014), SOUSA *et al.* (2014) e LIU *et al.* (2014) apresentam resultados termodinâmicos com as mesmas características encontradas nesse trabalho, onde a adsorção é um processo espontâneo, endotérmico e com aumento da desordem e aleatoriedade do sistema.

4.8 TESTES DE FIXAÇÃO DO MERCÚRIO NO ADSORVENTE

4.8.1 TRATAMENTO TÉRMICO

Testes específicos foram realizados para analisar a capacidade de fixação do mercúrio na HapN. O adsorvente usado, contendo mercúrio, foi separado da solução e levado para estufa a vácuo a 150 °C por uma hora e depois analisado pelo aparelho Lumex RA-915+ para a determinação da quantidade fixada de mercúrio na estrutura da HapN.

A partir do balanço de massa entre a massa de mercúrio sorvida e após o tratamento térmico, foi aferida a percentagem de mercúrio fixada e volatilizada. É importante salientar que a massa de mercúrio sorvida na HapN, antes do aquecimento, foi obtida a partir da diferença entre a concentração inicial de mercúrio em solução (C_i)

e a concentração de mercúrio após o equilíbrio da sorção (C_{eq}), já a quantificação de mercúrio no adsorvente após tratamento térmico, foi determinada pelo aparelho Lumex RA-915+. Os resultados para o teste de fixação após tratamento térmico estão indicados na Tabela 20.

Tabela 20 - Resultados para o teste de fixação após tratamento térmico.

Tempo de contato (h)	C_i (mg L ⁻¹)	C_{eq} (mg L ⁻¹)	Massa sorvida (mg)	Massa fixada (mg)	Massa volatilizada (mg)	% Hg fixado	% Hg volatilizado
2	200	147,61	5,24	1,29	3,95	24,62	75,38
4	200	146,92	5,31	1,38	3,93	26,00	74,00
6	200	143,33	5,67	2,28	3,39	40,23	59,77
16	200	138,74	6,13	2,77	3,36	45,22	54,78
24	200	115,97	8,40	3,81	4,59	45,34	54,66
60	200	112,20	8,78	4,54	4,24	51,71	48,29

Observa o mesmo comportamento visto por REIS (2003), para hidroxiapatita não-estequiométrica, onde o teor de mercúrio fixado no adsorvente aumentou com o tempo de contato com a solução, indicando que para maiores tempos de contato, aumenta-se as interações entre o adsorvente e adsorvato.

Após o balanço de massa, foi determinada a percentagem de mercúrio fixada, sendo possível verificar um aumento da parcela fixada para maiores tempos de contato, como registrado na Figura 36.

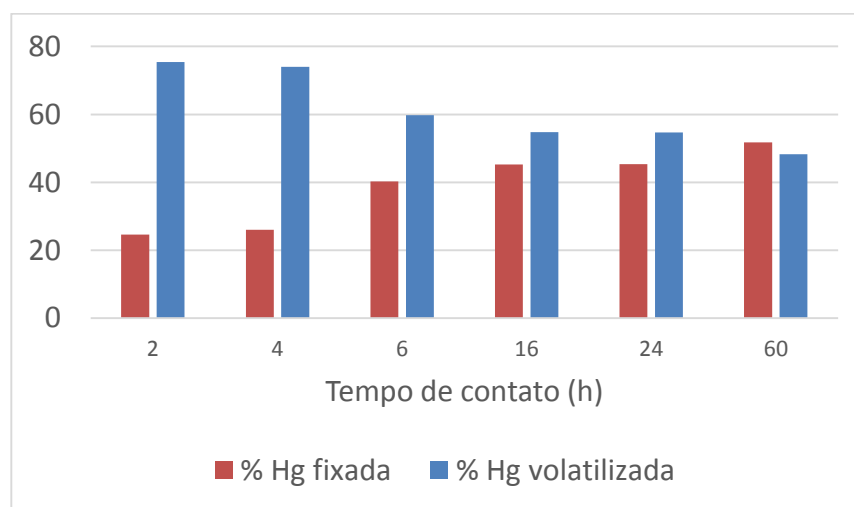


Figura 36 - Comportamento do mercúrio na fixação em HapN após tratamento térmico.

4.8.2 RESSUSPENSÃO EM ÁGUA

Realizou-se testes específicos para analisar o teor de mercúrio na solução e no adsorvente usado nos testes de sorção para o tempo de contato de 2 a 60 horas. O adsorvente com mercúrio foi separado da solução e ressuspenso em água destilada por uma hora e depois analisado pelo aparelho Lumex RA-915+ para a determinação da quantidade fixada de mercúrio na estrutura da hidroxiapatita.

Os resultados para o teste de fixação após ressusensão em água estão indicados na Tabela 21.

Tabela 21 - Resultados para o teste de fixação após ressusensão em água.

Tempo de contato (h)	Ci Hg ²⁺ (mg L ⁻¹)	Ceq Hg ²⁺ (mg L ⁻¹)	Massa sorvida (mgHg)	Ceq Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	Massa fixada (mgHg)	Massa ressolubilizada (mgHg)	% Hg fixado	% Hg ressolubilizado
2	200	147,01	5,30	1,44	2,94	2,36	55,48	44,52
4	200	145,82	5,42	1,45	3,47	1,95	64,05	35,95
6	200	142,13	5,79	1,45	3,73	2,06	64,45	35,55
16	200	138,24	6,18	1,44	3,97	2,21	64,28	35,72
24	200	115,77	8,42	1,45	5,49	2,93	65,18	34,82
60	200	112,36	8,76	1,45	6,18	2,58	70,52	29,48

Observa-se um comportamento similar aos do teste de fixação com tratamento térmico: aumento da porcentagem de mercúrio fixada na Hap com o tempo de contato. No entanto, é evidente que a estabilidade para lixiviação é bastante superior a estabilidade térmica. Neste caso, menos de 30% do mercúrio sorvido é ressolubilizado em água após 1 hora de contato em água com pH de 6,5.

Os resultados apresentados no Tópico 4.4.2 mostram que cerca de 33% do mercúrio removido durante 60h de contato é sorvido devido ao fenômeno da dissolução-precipitação com fósforo nos primeiros 40 minutos de sorção. Após 60 horas de sorção, 2,89 mg de mercúrio estaria precipitado com fósforo, formando-se uma nova fase sobre a HapN, o que representa, praticamente, a mesma parcela ressolubilizada. Tal resultado

sugere que esta fase teria menos estabilidade do que as fases formadas por adsorção e troca iônica.

O comportamento da concentração de cálcio durante o teste de fixação com ressuspensão do adsorvente em água indica uma concentração média de $1,45 \text{ mg L}^{-1}$ durante todo teste, parcela cerca de 50% menor do que a liberada no teste de dissolução da HapN em água após 60 horas, que foi de $2,95 \text{ mg L}^{-1}$, sugerindo que o adsorvente com mercúrio já tenha liberado durante a troca iônica grande parte do cálcio mais facilmente removível.

O comportamento da porcentagem de mercúrio fixada e ressolubilizada em água está mostrado na Figura 37.

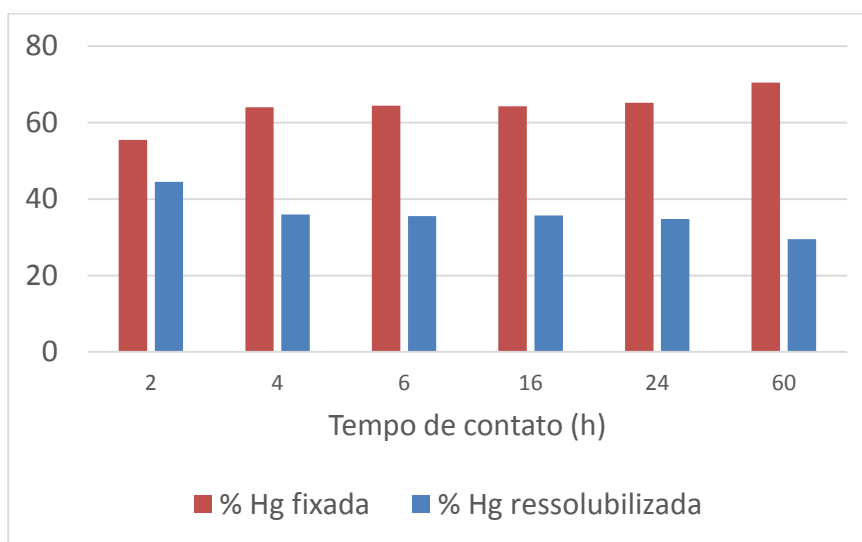


Figura 37 - Comportamento do mercúrio na fixação em HapN após ressuspensão em água.

5. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido permitiu um avanço na compreensão do processo sortivo de mercúrio em hidroxiapatita não estequiométrica (HapN), com identificação dos fenômenos envolvidos no processo de sorção, as espécies de mercúrio adsorvidas, o instante em que cada fenômeno ocorre e a discriminação dos sítios de interação envolvidos, que até o presente momento, não constavam na literatura consultada.

Identificou-se que há uma diversidade de fenômenos na sorção, dividido nas seguintes etapas: complexação superficial rápida nos 3 primeiros minutos de sorção, dissolução-precipitação do mercúrio com fósforo, troca iônica entre íons cálcio e

mercúrio e migração lenta do metal para o interior do adsorvente, após a 9ª hora de contato.

Estudos de sorção com pH fixo indicam aumento da capacidade de sorção para pH acima do ponto isoelétrico da HapN (PI=6,0), sugerindo que a interação do mercúrio em solução se dê preferencialmente nos sítios negativos da HapN. Além do mais, o aumento da capacidade de sorção para pH acima do PI da HapN pode estar associado a precipitação de mercúrio na forma de hidróxido para pH acima de 6,5.

Concluiu-se que a HapN apresenta grande potencial para o desenvolvimento de adsorventes específicos para mercúrio, com capacidade máxima de remoção ($q_{máx}$) de 21,64 mg g⁻¹ para 298K e 25,57 mg g⁻¹ para 318K. Os valores obtidos são superiores a adsorção de mercúrio por demais óxidos, conforme mostrados na Tabela 1 do Capítulo 2, no entanto, são inferiores a capacidade máxima de sorção para adsorventes a base de carbono, que apesar de possuírem alta porosidade, são ineficientes em relação à imobilização do mercúrio, permitindo a re-emissão do metal e sendo considerado um problema de gerenciamento de resíduos.

O resultado para capacidade máxima de sorção a 298K para HapN (Ca/P = 1,60 e $S_{BET} = 35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) foi de 21,64 mg g⁻¹, indicando resultado superior ao encontrado por REIS (2008), de 16,2 mg g⁻¹, para sorção de Hap também não estequiométrica com razão Ca/P de 1,62 e S_{BET} de 42 m² g⁻¹. Esse resultado mostra que o aumento da quantidade de vacâncias de cálcio no adsorvente resulta em maiores capacidades de remoção devido a maior facilidade de ocupação do Hg²⁺ nas vacâncias. Além do mais, o uso de uma faixa de concentração mais adequada, não usada por REIS (2008) devido a limitações analíticas, possibilitou uma determinação mais precisa da constante de adsorção, com menor erro experimental.

Concluiu-se que a HapN é capaz de imobilizar o metal de forma segura, evitando o perigo de armazenagem e a necessidade de um tratamento pós-remoção. Foi determinado que 29,5% do mercúrio adsorvido em 60h de contato retorna a solução após ressuspensão em água com pH=6,5, enquanto 48,3% foi volatilizado após tratamento térmico a 150°C. A partir do teste de ressolubilização, concluiu-se que a troca iônica e a adsorção geram uma fase mais estável quando comparadas a fase de mercúrio precipitada com fósforo devido ao fenômeno da dissolução precipitação.

Os estudos mostraram uma remoção rápida, sendo que 94% do mercúrio total removido, é sorvido nos primeiros 10 minutos de contato. Além do mais, estudos cinéticos para temperaturas de 298, 303, 308, 313 e 318K mostram que a sorção de

mercúrio em HapN segue modelo de pseudo-segunda ordem, com constante de velocidade variando de 0,0109 a 298K para 0,0258 a 318K.

A partir das constantes de velocidades dos modelos cinéticos para diferentes temperaturas, calculou-se a energia de ativação do processo sortivo de 32,58 KJ mol⁻¹, equivalente aos valores usuais para diferentes processos sortivos mencionados por ÖZER (2004) no Tópico 2.9.2. Importante salientar que na literatura consultada existem apenas trabalhos com estudos de parâmetros termodinâmicos da sorção de metais em hidroxiapatita, no entanto, não há trabalhos que explicitem o cálculo para energia de ativação de mercúrio nesses adsorventes.

Os testes de desempenho mostraram que os dados experimentais das isotermas de sorção se ajustam bem ao modelo de Langmuir, e os dados de equilíbrio apresentam razão de equilíbrio $0 < R_L < 1$, o que sugere uma sorção do tipo favorável.

Estudos termodinâmicos mostraram que a sorção de mercúrio em Hap apresenta ΔH° de 41,76 KJ/mol e ΔS° de 144,00 J/mol K, resultados semelhantes aos encontrados por ABBASI (2014) para Hap nanoestruturada. Esses resultados sugerem um processo endotérmico, de natureza química, com sorção favorável energeticamente, com valores de ΔG de -1084 KJ mol⁻¹ e -4018,7 KJ mol⁻¹ para 298K e 318K, respectivamente. Apesar de ser endotérmica, a adsorção é espontânea por ser entropicamente dirigida.

6. SUGESTÕES

- Realizar o estudo do adsorvente exaurido por DRX usando método de Rietveld para o refinamento da estrutura e identificação das possíveis fases formadas durante a sorção;
- Realizar testes de sorção abrangendo faixa de concentração inferior a 1 mg L⁻¹ para avaliação mais precisas da constante de adsorção.

7. REFERÊNCIAS

ABC.MED.BR. “Intoxicação por mercúrio: causas, sinais e sintomas, diagnóstico, tratamento, prevenção.” Disponível em: <<http://www.abc.med.br/p/sinais.-sintomas-e-doencas/351414/intoxicacao-por-mercurio-causas-sinais-e-sintomas-diagnostico-tratamento-prevencao.htm>> 2013. Acesso em: 8 Fev. 2014.

ABBASI, Z.; AGHABABAEI, M.; “Adsorptive Removal of Mercury by Using New Nano Adsorption” - *Universal Journal of Engineering Science*. Mai. 2014.

AGHAYAN M, RODRÍGUEZ M. “Influence of fuels and combustion aids on solution combustion synthesis of Bi-phasic Calcium Phosphates (BCP)”. *Materials Science and Engineering: C*, v. 32, p. 2464-2468, 2012.

AHMED, M.A.; MANSOUR, S.F.; EL-DEK, S.I.; ABD-ELWAHAB, S.M.; AHMED, M.K. “Characterization and annealing performance of calcium phosphate nanoparticles synthesized by co-precipitation method.” *Ceramics International*, 2014.

ARSHADI, M. “Manganese chloride nanoparticles: A practical adsorbent for the sequestration of Hg(II) ions from aqueous solution.” *Elsevier*, Volume 259, Chemical Engineering Journal. Pages 170-182. January. 2015.

ALESSIO, L.; CRIPPA, M., & LUCCHINI, R. “Criteria document for occupational exposure limit values - Inorganic mercury.” *Ispra: Joint Research Center, CRC*. 1993.

ALMEIDA, M.D.; MARINS, R.V.; PARAQUETTI, H.H.M. & LACERDA, L.D. “Methodology optimization and application for measure of gaseous elemental mercury in the Amazon atmosphere.” *Journal of the Brazilian Chemical Society* 19(7): 1290-1297, 2008.

AMER, W.; ABDELOUAHDI, K.; RAMANANARIVO, H. R.; ZAHOUILY, M.; COPPEL, A. F. Y.; VARMA, R. S.; SOLHY, A. “Synthesis of mesoporous nano-hydroxyapatite using surfactant zwitterions.” *Materials Letters*, v. 107, p. 189-193, 2013.

AMOUREUX, D., WASSERMAN, J.C., TESSIER, E. & DONARD, O.F.X. “Elemental mercury in the atmosphere of a tropical Amazonian forest (French Guiana).” *Environmental Science & Technology*, 1999.

ARAÚJO, A. L. P. *et al.* Estudo de Adsorção de Chumbo por Carvão Mineral. ICTR 2004 – Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável. Florianópolis/SC. 2004.

ARCOS, DANIEL; VALLET-REGÍ- “Bioceramics for drug delivery”. *Acta materialia*, p. 1359-6454. v. 61, p. 890 -911, 2013.

ASADA, M.; MIURA, Y.; OSAKA, A.; “Hydroxyapatite Crystals and their Behavior as Seeds dor Crystal Growth”; *Journal Materials Science*, v.23, pp. 3202-3205, 1988.

ASSUMPÇÃO, R. M. V., MORITA, T., “Manual de Soluções, Reagentes e Solventes: Padronização – Preparação – Purificação”, 1ª ed., Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1968.

AZEVEDO, F.A. “Toxicologia do mercúrio”. São Paulo: Intertox, 2003.

BAKER, F. S.; SING, K. S. W. “Mercury adsorption on chromium oxide gels.” *Nature physical science*. Vol 229. January. 1971.

BARROS JÚNIOR, L. M. “Biosorção de metais pesados presentes em águas de produção de campos de petróleo”. Dissertação de Mestrado - UFRN. Natal/RN, 2001.

BAYRAMOGLU, G.; ALTINTAS, B.; ARICA, M. Y. “Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a newstrong cation-exchange resin.” *Chemical Engineering Journal*. V. 152, p. 339-346, 2009.

BOANINIA, E.; GAZZANOB, M.; BIGI, A. “Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature”. *Acta Biomaterials*, v. 6, p. 1882–1894, 2010.

BOENING, D. W.;” Ecological Effects, Transport, and Fate of Mercury: a general review”. *Chemosphere*, v.40, pp. 1335-1351, 2000.

BRUNAUER, S. *et al.* “On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases”. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 62. 1940.

CARVALHO, L.; R., “Meio Ambiente e Multilateralismo: o Brasil nos regimes de clima e mercúrio.” Dissertação de Mestrado – UnB, Brasília, 2013.

CAMARGO, C. L. M; “Modelagem do Processo de Sorção de Mercúrio Proveniente de Correntes Gasosas em Hidroxiapatitas Modificadas com Sulfeto de Cobre” Dissertação de Mestrado – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

CECHINEL, M., A., P., “Aplicação de processo adsorptivo na remoção de chumbo de efluentes petroquímicos sintéticos”, Dissertação de Mestrado - UFSC, Florianópolis, 2013.

CHEN, X.; WRIGHT, J.V.; CONCA, J.L.; “Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite”. *Environmental Science Technology*, v. 31, pp. 624- 631, 1997.

COSTA, A. M, “Estudo de adsorção de proteínas em hidroxiapatita e zinco-hidroxiapatita nanoestruturadas” - Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2013.

EBADIAN, M. A.; “Mercury Contaminated Material Decontamination Methods: Investigation and Assessment”, Hemispheric Center For Environmental Technology (HCET), 2000.

ELLIOTT, J. C.; “Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates”, *Studies in Inorganic Chemistry*, Elsevier, 1994.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2002. “National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Mercury Emissions from Mercury Cell Chloralkali Plants”. *Proposed Rules*. Federal Register. July 3, 2002.

FARIA, M.A.M. “Mercurialismo metálico crônico ocupacional”. *Revista de Saúde Pública*, 37(1), 116-127, 2003.

FITZGERALD, W.F. & LAMBORG, C.H. “Geochemistry of Mercury in the Environment”. *Elsevier Ltd.*, Amsterdam, 2003.

FLORES, R.G. “Catalisadores e adsorventes a partir da drenagem ácida de mina de carvão e aplicação ao tratamento de efluentes líquidos.” Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis-SC, 2012.

FRIBERG, L.; International Programme on Chemical Safety - Environmental Health Criteria 118. “Inorganic Mercury”. Acessado em “<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc118.htm> 06/04/2015.” Geneva. 1991.

FOSTIER, A.H. & MICHELAZZO, P.A.M. “Gaseous and particulate atmospheric mercury concentrations in the Campinas Metropolitan Region (Sao Paulo State, Brazil)”. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 17, 886-894, 2006.

GARCIA, J. C. C; MUNOZ, D. A; MORALES, J. P. A – “Evaluación del contenido de Mercurio en suelos y lechos de quebradas en la zona minera de Miraflores, Quinchía, Colômbia.”. *Open Journal Systems. Acta Agronómica* 64(2) 2015, p. 165-177. Jan 2014.

GHASEMLOU, S.; AGHAIRE, H.; MONAJJEMI, M.; “Thermodynamic Study of Hg (II) Ion Adsorption onto Nano Hydroxyapatite from Aqueous Solution” - *Journal of Physical and Theoretical Chemistry*. Fev. 2014.

GONÇALVES, S. B., “Extração, Purificação e Estudos Sobre a Formação de Filmes Monomoleculares da Hialuronidase Bovina” – Tese de doutorado apresentada ao Programa de Engenharia Química UFRJ/COPPE. Rio de Janeiro, 2007.

GOYER, Robert A. Toxic Effects of Metals. In: ANDUR, Mary O. et al (org.) Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. 4. Ed. São Paulo, SP: Pergamon. p. 681-713. 1991.

GUO, Y.; LONG, T.; W. CHEN.; NING C.; ZHU, Z. GUO, Y. "Bactericidal property and biocompatibility of gentamicin-loaded mesoporous carbonated hydroxyapatite microspheres." *Materials Science and Engineering: C*, v. 33, 3583–3591, 2013.

GUSTIN, M.S., LINDBERG, S.E., AUSTIN, K., COOLBAUGH, M., VETTE, A. & ZHANG, H. "Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets." *Science of the Total Environment* 259, 61-71, 2000.

HAMEED, B.H., AHMAD, A.A., AZIZ, N. "Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash". *Chemical Engineering Journal*, in press (2007).

HANSEN, C.L.; STEVENS, D.K.; "Biological and Physiochemical Remediation of Mercury Contaminated Hazardous Waste", Environmental Protection Agency (EPA), 1992.

HEIMANN R. B. "Structure, properties, and biomedical performance of osteoconductive bioceramic coatings." *Surface and Coatings Technology*, v. 233, p. 27–38, 2013.

HELFFERICH, F.; "Ion Exchange", *Dover Publications, Inc.*, NY., 1962.

HUNTER, R. J. Introduction to modern colloid science. New York: Oxford University Press, 1993. 338p.

IBAMA, "Mercúrio Metálico", Disponível em <http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/mercurio-metalico-v2> acesso em: 19/05/2014, 2013.

IVERFELDT, A. "Occurrence and Turnover of Atmospheric Mercury over the Nordic Countries." *Water Air and Soil Pollution* 56, 251-265, 1991.

JORNAL ESTADÃO SÃO PAULO. 18/03/2013. <http://sao-paulo.estadao.com.br/blogs/blog-da-garoa/universidade-recebe-38-milhoes-de-dolares-para-pesquisa-de-mercurio-e-garimpeiros-usp-integra-projeto-canadense/>. Acesso em 29/01/2015.

KAY, M. I.; YOUNG, R. A.; POSNER, A. S; *Nature*, 204, p. 1050-1052, 1964.

LACERDA, L. D.; BIDONE, E. D.; GUIMARÃES, A. F.; PFEIFFER, W. C.; *An. Acad. Bras. Cienc.*, 66, 373, 1994.

LASSEN C., TREGER, Y.A., YANIN, E.P., REVICH, B.A., SHENFELD, B.E., DUTCHAK, S.V., OZOROVA, N.A., LAPERDINA, T.G. & KUBASOV, V.L. "Assessment of Mercury releases from the Russian Federation." *Ministry of Natural Resources of the Russian Federation, Danish Environmental protection Agency, Arctic Council, Moscow*, 2004.

LAVARDA, F. L. "Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn(II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes*." Dissertação de Mestrado - UNIOESTE. Toledo/PR, 2010.

LEGEROS, R. Z.; LEGEROS, J.P. "Phosphate Minerals in Human Tissues." In: J.O Niagru and P.B. Moore.Eds . *Phosphate Minerals*, 351-385, 1984.

LEVINE, I. N., *Physical Chemistry*, International Student Edition, Mc-Graw Hill, London ,1979.

LIU, X.; LEE, D. "Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters" – *Elsevier, Bioresource Technology*. 2014.

MA, QI Y., TRAINA, S. J., LOGAN, T. J., RYAN, J. A, *Environmental Science and Technology*., "In situ lead immobilization by apatite, 27, 1803-1810, 1993.

MA, QI Y., TRAINA, S. J., LOGAN, T. J., RYAN, J. A., *Environmental Science and Technology*, p. 1219, 1994.

MALM, O. “Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon.” *Environ Res.*, v. 77, p. 73-78, 1998.

MARCO, K. C. “Avaliação da exposição ao metilmercúrio e dieta rica em selênio sobre os níveis de óxido nítrico na população da região amazônica.” Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2007.

MAVROPOULOS, E. “A Hidroxiapatita Como Removedora de Chumbo” Tese (Mestre em Saúde, Escola Nacional de Saúde Pública-FIOCRUZ), Rio de Janeiro, 1999.

MAVROPOULOS, E.; ROCHA, N.C.C.; MOREIRA, J.C.; ROSSI, A.M.; SOARES, G.A.; “Characterization of phase evolution during lead immobilization by synthetic hydroxyapatite”; *Materials Characterization*, v.53, pp. 71-78, 2004.

MCCABE, W.L. SMITH, J.C. HARRIOTT, P. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. Cuarta Edición. Madri/España. 1998.

MCCASH, E. M. *Surface chemistry*. Great Britain: Oxford University, 2001.

MEYER, J. L.; FOWLER, B. O.; “Lattice Defects in Nonstoichiometric Calcium Hydroxylapatites. A Chemical Approach”; *Inorganic Chemistry*, v.21, pp.3029-3035,1982.

MICARONI, R. C.; BUENO, M. I.; “Compostos de Mercúrio. Revisão de Métodos de Determinação, Tratamento e Descarte”; *Química Nova*, v. 23(4), pp. 487-495, 2000.

MOBASHERPOUR, I., SALAHI, E., PAZOUKI, M. “Comparative of the Removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by Nano Crystallite Hydroxyapatite from Aqueous Solutions: Adsorption Isotherm Study”, *Arabian Journal of Chemistry*, v. 5, n. 4, pp. 439–446, Out. 2012.

NAKAHARA, T.; *Spectrochim. Acta Rev.* p. 14, 95, 1991.

NALCO CHEMICAL COMPANY; “The Nalco Water Handbook”; McGraw-Hill Book Company, E.U.A., 1988.

OLIVEIRA, V. F; FRANCA, A. S. “Estudo da cinética e da termodinâmica de adsorção da torta prensada de crambe (crambe abyssinica) em sua aplicação como biosorvente em soluções aquosas de corante. Cobeq ic 2009. UFMG. Set. 2009.

OLSEN, S.R.; WATANABE, F.S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society of American Proceedings*, Madison, v.21, p.144-149, 1957.

ÖZER, A.; ÖZER, D.; ÖZER, A.; *Process Biochem*, 39, 2183. 2004.

PAN, H.-B.; Li, Z.-Y.; Wang, T.; Lam, W. M.; Wong, C. T.; Darvell, B. W. ; Luk, K. D. K. ; Hu, Y.; Lu, W. W. Nucleation of strontium-substituted apatite; *Cryst. Growth Des.* 2009.

PATTERSON, J.W.; “Wastewater Treatment Technology”, 2nd ed., Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1985.

PEREIRA, M., B., B., “Hidroxiapatita como sistema para liberação de Ibuprofeno” Dissertação de Mestrado - UFPB, AGO. 2014.

PERFIL DO GERENCIAMENTO DE MERCÚRIO NO BRASIL, INCLUINDO SEUS RESÍDUOS / MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. – Brasília: MMA, 2013. Disponível em: <>. Acesso em 2 Set. 2013.

PERRY, J. Manual del ingeniero químico. 6. ed. New York: McGraw Hill, 1998. 2400p.

PIRRONE, N., CINNIRELLA, S., FENG, X., FINKELMAN, R.B., FRIEDLI, H.R., LEANER, J., MASON, R., MUKHERJEE, A.B., STRACHER, G.B., STREETS, D.G.,

TELMER, K., “Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources.” *Atmos. Chem. Phys.* 10, 5951e5964, 2010.

PIRRONE, N., MUNTHE, J., BARREGARD, L., EHRLICH, H.C., PETERSEN, G., FERNANDEZ, R., DOS SANTOS-ALVÉS, S.G., DIAZ, M.C.R., HANSEN, J.C., GRANDJEAN, P., HORVAT, M., STEINNES, E., AHRENS, R., PACYNA, J.M., BOROWIAK, A., BOFFETTA, P. & WICHMANN-FIEBIG, M. “Ambient air pollution by mercury (Hg).” *Position Paper*. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2001.

RAFAJ, P.; BERTOK, I.; COFALA, J.; SCHÖPP, W.; “International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA)”. *Mitigation of Air Pollution & Greenhouse Gases Program*, Schlossplatz 1, A-2361 Laxenburg, Austria, 2013.

REICHERT, J., BINNER, J. P. G., *Journal of Materials Science* 1231, Vol. 31. Pg 1231-1241 1996.

REIS, P. C.; “Remoção de Mercúrio de efluentes Aquosos e do Petróleo usando Hidroxiapatita”, Tese de Mestrado, PEQ- COPPE, 2003.

REIS, P. C., “Estudo da Remoção e Fixação de Mercúrio Usando Hidroxiapatitas Modificadas como Adsorventes Específicos.” Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

RIGO, E. C. S; OLIVEIRA, L. C; SANTOS, L. A; BOSCHI, A. O; CARRODÉGUAS, R. G; “Implantes Metálicos Recobertos com Hidroxiapatita”. Anais do IX Seminário de Metais Não Ferrosos, São Paulo – SP, novembro, 1996.

SADAT-SHOJAI, M.; KHORASANI, M.; KHOSHARGI, E. D.; AHMAD, J. “Khoshdargi Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures.” *Acta Biomaterials*, v. 9, p. 7591-7621, 2013.

SALEEB, F. Z., DE BRUYN, P. L., *Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 1972.

SALIM, V. M. M.; RESENDE, N.S.; ROSSI, A. M.; “ Projeto de Materiais Biocerâmicos”, 1995.

SALIM, V. M. M., RESENDE, N. S., “Hg species immobilization by metal doped calcium phosphate”. *10th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Halifax, Nova Scotia, Canadá, 24-29, Julho. 2011.

SEADER, J. D; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. “Separation process principles: chemical and biochemical operations.” 3rd ed. New York: J. Wiley. 2011.

SHYMABAYASHI, C. T., NAKAGAKI, M., Chem. Pharm. Bull. *Journal of Inorganic Biochemistry* 2116, 1981.

SILVA, A., T.; “Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis”. Trabalho de conclusão de curso submetido ao Curso de Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC. Nov. 2005.

SILVA, F. P.; FÁVARO, D. I. T.; ROSSI, L. M. “Remoção de mercúrio de soluções aquosas utilizando nanopartículas magnéticas modificadas.” *30a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. 2007.

SILVA O. G. “Síntese e caracterização de híbridos inorgânico-orgânico formados a partir de reações de silanização da hidroxiapatita e monetita”, 98 p, Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

SIMONI, D. A. “Adsorção de Zn, Sr e Pb em fosfatos de cálcio e fase óssea inorgânica”. Universidade Estadual de Campinas DFQ/Unicamp, 2004.

SLEMR, F.& LANGER, E. “Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic-Ocean.” *Nature* 355, 434-437, 1992.

SLOSS, L. *Legislation, Standards and Methods for Mercury Emissions Control* (No. CCC/195). IEA Clean Coal Centre, London, UK, 2012.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. – “Introdução à Termodinâmica de Engenharia Química” - 7ª ed – Editora LTC, 2007

SOUSA, R. C. S; COIMBRA, J. S. R; AUGUSTO, L. L. X; REIS, L. S. T. “Adsorção de alfa-lactalbumina do soro de leite em hidroxiapatita: efeito do pH e da temperatura e análise termodinâmica” – *Quim. Nova*, Vol. 37, No. 6, 950-955. Junho , 2014.

SOUZA, J. R.; BARBOSA, A. C. “Contaminação por mercúrio e o caso da Amazônia.” *Revista Química Nova na Escola*. Seção Química e Sociedade, nº 12, nov. 2000.

SOUZA, J. S; BATISTA, G; BERNSTEIN, ANY. “Mercúrio na Amazônia: a bomba relógio bioquímica”. Conclusão do curso Sustentabilidade no Contexto das Ciências, oferecido pela Diretoria de Extensão da Fundação CECIERJ., Fev. 2014.

SRIVASTAVA, S.; “Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by oxidized carbon nanotubes and nanocages: A review.” *ADVANCED MATERIALS Letters*. 2013.

STEFFAN, R. J.; KORTHALS, E. T.; WINFREY, M. R.; *Appl. Environ. Microbiol.*, 54, 2003.

SUSUKI, T.; TSUNODA, K.; AKAIWA, H.; *Chem. Lett.*, 881, 1994.

TEMME, C., SLEMR, F., EBINGHAUS, R. & EINAX, J. W. “Distribution of mercury over the Atlantic Ocean in 1996 and 1999-2001.” *Atmospheric Environment* 37, 1889-1897, 2003.

THANABALASINGAM, P.; PICKERING, W. F. “Sorption of Mercury by manganese IV oxide.” *Environmental pollution*. Newcastle, Austrália. 1985.

TOVAR, C. T.; ORTIZ, A. V.; JARABA, L.G. – “Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico”. *Institución Universitaria Tecnológicas*. Colômbia. Jan. 2015.

UNEP - UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAMME, Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, 2013.

UNEP - UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAMME, REPORT OF THE GOVERNING COUNCIL, Twenty-fifth Session (16e20 February 2009). General Assembly, Supplement No. 25. *United Nations Environment Programme* (UNEP), New York, U.S., 2009.

U.S. EPA; “Mercury Study Report to Congress”, 1997.

VASQUEZ, F. J. P; RAMIREZ, R. F; MARTINEZ, A. C. O; GARCIA, S. T. O; CASTRO, B. H; YANEZ, L. C; MALDONADO, I. N. P. – “ Concentrations of persistent organic pollutants (POPs) and heavy metals in soil from San Luis Potosí, México.” *Environ Monit Assess*. Springer. Jan 2015.

VEIGA, M. M; GARCIA, O.; CORDY, P.; SUESCUN, O. E; MOLINA, K. M.; ROESER, M.; - “Artisanal gold mining in Antioquia, Colombia: a successful case of mercury reduction”, *Journal of Cleaner Production* – ELSEVIER, Noviembre. 2014.

VILLAS-BÔAS, R. C.; BEINHOFF, C.; DA SILVA, A. R.; “Mercury in the Tapajós Basin”. CNPQ/CYTED - CETEM: Rio de Janeiro, 2001.

WANG, J., DENG, B., WANG, X., ZHENG, J. Adsorption of Aqueous Hg(II) by Sulfur-Impregnated Activated Carbon. *Environ. Eng. Sci.* 26, 1693–1699. 2009.

WANGBERG, I., MUNTHE, J., PIRRONE, N., IVERFELDT, A., BAHLMAN, E., COSTA, P., EBINGHAUS, R., FENG, X., FERRARA, R., GARDFELDT, K., KOCK, H., LANZILLOTTA, E., MAMANE, Y., MAS, F., MELAMED, E., OSNAT, Y., PRESTBO, E., SOMMAR, J., SCHMOLKE, S., SPAIN, G., SPROVIERI, F. & TUNCEL, G. “Atmospheric mercury distribution in Northern Europe and in the Mediterranean region.” *Atmospheric Environment* 35, 3019-3025, 2001.

WASSERMAN, J. C.; HACON, S. S.; WASSERMAN, M. A. “O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico.” *Mundo & Vida*, v. 2 (1/2), 2001.

XU, Y.; SCHWARTZ, F. W; TRAINA, S. J.; *Environ. Sci. Technol.*, 28, 80 - 1472, 1994.

YALLOUZ, AV, HACON, S & CALIXTO, TMP. “Semiquantitative mercury determination in fish: a tool for poisoning prevention”. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 74(1): 187-191, 2002.

YANG, H., XU, Z., FAN, M., *et al.*, “Adsorbents for Capturing Mercury in Coal-Fired Boiler Flue Gas”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, n. 1–2, pp. 1–11, Jul. 2007.

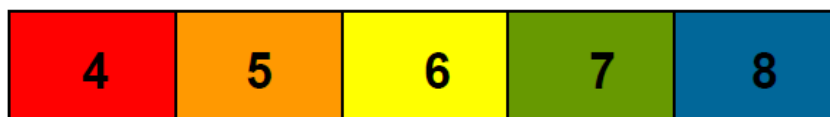
ZACHI, E. C.; “Avaliação neuropsicológica de pacientes expostos ao vapor de mercúrio e de pacientes diabéticos do tipo 2.”. 133 f. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Psicologia da Universidade de São Paulo. 2005.

8. ANEXOS

ANEXO 1

Indicador de Arrhenius

O indicador de Arrhenius foi adicionado às soluções de adsorbato, para se efetuar o controle de pH nas adsorções com controle fixo de pH em HapN. Sua preparação consiste da mistura, em etanol, dos indicadores azul de bromotimol, vermelho de fenol e vermelho de metila, nas proporções 1: 2: 2, respectivamente (ASSUMPCÃO *et al.*, 1968). Sua constituição permite a observação das seguintes colorações nas faixas de pH indicadas:



ANEXO 2

Ficha da Hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$]

PDF#09-0432: QM=Indexed; d=Debye-Scherrer; I=Other/Unknown

Radiation=CuK α 1 Lambda=1.54056 Filter=

Calibration= d-Cutoff= I/Ic(RIR)=

Ref= de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands.

ICDD Grant-in-Aid

Hexagonal - Powder Diffraction, P63/m (176) Z=2 mp=

Cell=9.418x6.884 Pearson=hP44 Density(c)=3.160 Density(m)=3.080

Mwt=502.32 Vol=528.80 F(30)=54.3(.0158,35)

Ref= Ibid.

Strong Line: 2.81/X 2.78/6 2.72/6 3.44/4 1.84/4 1.94/3 2.63/3 2.26/2 1.81/2 1.72/2

NOTE: I/I1 are peak values from a pattern which shows slight broadening of prism reflections.

Sample obtained following the procedure indicated by Hodge *et al.*, Ind.

Eng.Chem.Anal. Ed., 10 156 (1938).

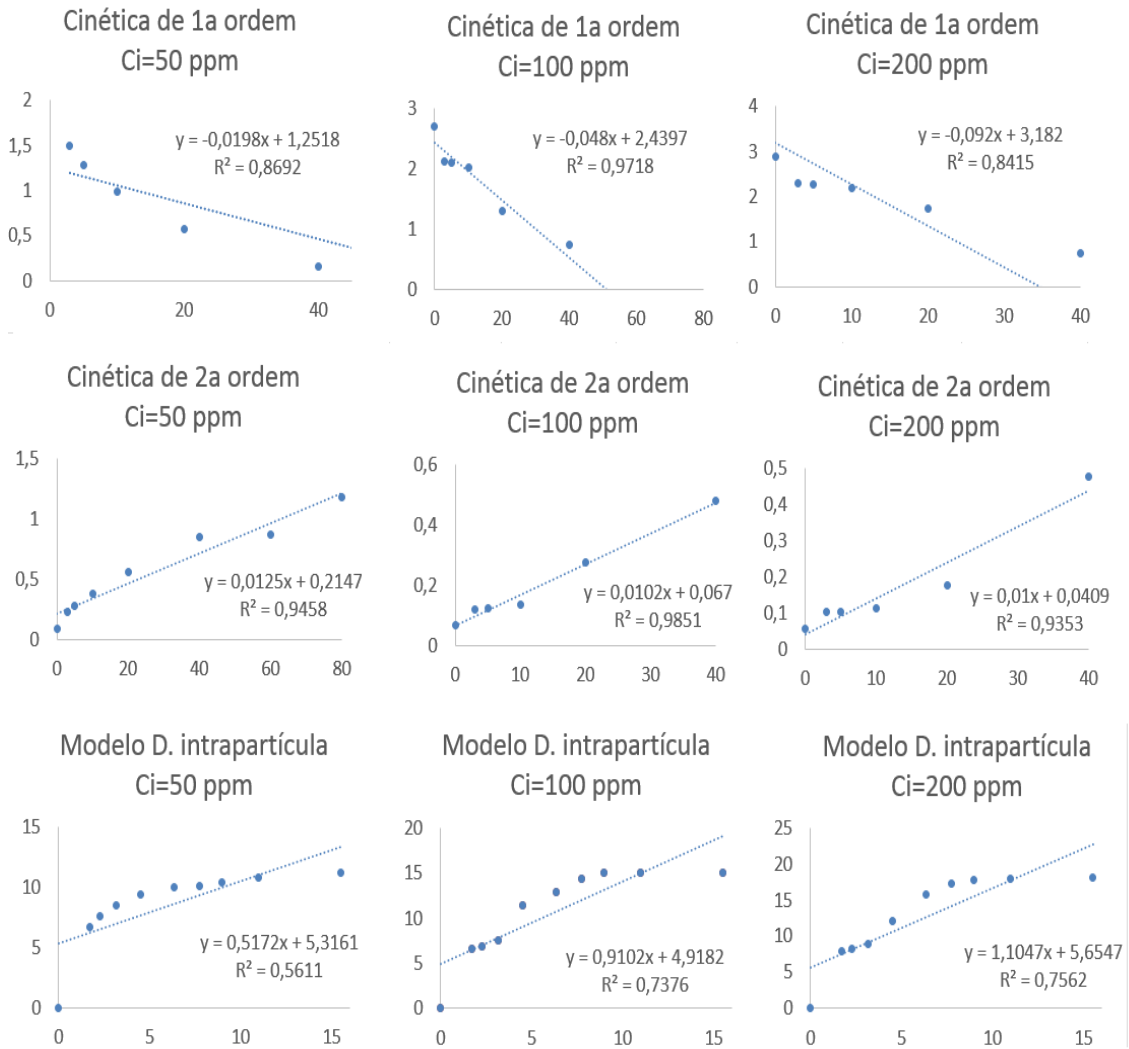
Validated by calculated data 24-33.

To replace 34-10.

d(A)	l(f)	l(v)	h	k	l	n^2	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d
8,170	12,0	4,0	1	0	0	1	10,8200	5,4100	0,0612	0,7691
5,260	6,0	3,0	1	0	1	2	16,8410	8,4210	0,0951	1,1945
4,720	4,0	2,0	1	1	0	2	18,7850	9,3920	0,1059	1,3312
4,070	10,0	7,0	2	0	0	4	21,8190	10,9090	0,1229	1,5438
3,880	10,0	7,0	1	1	1	3	22,9020	11,4510	0,1289	1,6194
3,510	2,0	2,0	2	0	1	5	25,3540	12,6770	0,1425	1,7901
3,440	40,0	33,0	0	0	2	4	25,8790	12,9390	0,1453	1,8265
3,170	12,0	11,0	1	0	2	5	28,1260	14,0630	0,1577	1,9821
3,080	18,0	16,0	2	1	0	5	28,9660	14,4830	0,1623	2,0400
2,814	100,0	100,0	2	1	1	6	31,7730	15,8860	0,1777	2,2328
2,778	60,0	61,0	1	1	2	6	32,1960	16,0980	0,1800	2,2618
2,720	60,0	62,0	3	0	0	9	32,9020	16,4510	0,1838	2,3100
2,631	25,0	27,0	2	0	2	8	34,0480	17,0240	0,1900	2,3881
2,528	6,0	7,0	3	0	1	10	35,4800	17,7400	0,1978	2,4854
2,296	8,0	10,0	2	1	2	9	39,2040	19,6020	0,2178	2,7366
2,262	20,0	25,0	3	1	0	10	39,8180	19,9090	0,2210	2,7777
2,228	2,0	3,0	2	2	1	9	40,4520	20,2260	0,2244	2,8201
2,148	10,0	13,0	3	1	1	11	42,0290	21,0140	0,2328	2,9251
2,134	4,0	5,0	3	0	2	13	42,3180	21,1590	0,2343	2,9443
2,065	8,0	11,0	1	1	3	11	43,8040	21,9020	0,2421	3,0427
2,040	2,0	3,0	4	0	0	16	44,3690	22,1840	0,2451	3,0800
2,000	6,0	8,0	2	0	3	13	45,3050	22,6520	0,2500	3,1416
1,943	30,0	43,0	2	2	2	12	46,7110	23,3560	0,2573	3,2338
1,890	16,0	24,0	3	1	2	14	48,1030	24,0510	0,2646	3,3244
1,871	6,0	9,0	3	2	0	13	48,6230	24,3110	0,2672	3,3582
1,841	40,0	61,0	2	1	3	14	49,4680	24,7340	0,2716	3,4129
1,806	20,0	31,0	3	2	1	14	50,4930	25,2460	0,2769	3,4791
1,780	12,0	19,0	4	1	0	17	51,2830	25,6420	0,2809	3,5299
d(A)	l(f)	l(v)	h	k	l	n^2	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d
1,754	16,0	26,0	4	0	2	20	52,1000	26,0500	0,2851	3,5822
1,722	20,0	33,0	0	0	4	16	53,1430	26,5720	0,2904	3,6488
1,684	4,0	7,0	1	0	4	17	54,4400	27,2200	0,2969	3,7311
1,644	10,0	17,0	3	2	2	17	55,8790	27,9400	0,3041	3,8219
1,611	8,0	14,0	3	1	3	19	57,1280	28,5640	0,3104	3,9002
1,587	4,0	7,0	5	0	1	26	58,0730	29,0370	0,3151	3,9592
1,542	6,0	11,0	4	2	0	20	59,9380	29,9690	0,3243	4,0747
1,530	6,0	11,0	3	3	1	19	60,4570	30,2290	0,3268	4,1067
1,503	10,0	19,0	2	1	4	21	61,6600	30,8300	0,3327	4,1804
1,474	12,0	23,0	5	0	2	29	63,0110	31,5050	0,3392	4,2627
1,465	4,0	8,0	5	1	0	26	63,4430	31,7210	0,3413	4,2889
1,452	13,0	25,0	3	2	3	22	64,0780	32,0390	0,3444	4,3273
1,452	13,0	25,0	3	0	4	25	64,0780	32,0390	0,3444	4,3273
1,433	9,0	18,0	5	1	1	27	65,0310	32,5160	0,3489	4,3846
1,407	4,0	8,0	4	2	2	24	66,3860	33,1930	0,3554	4,4657
1,407	4,0	8,0	4	1	3	26	66,3860	33,1930	0,3554	4,4657
1,348	3,0	6,0	5	1	2	30	69,6990	34,8500	0,3709	4,6611
1,316	5,0	11,0	4	0	4	32	71,6510	35,8260	0,3799	4,7745
1,316	5,0	11,0	4	3	1	26	71,6510	35,8260	0,3799	4,7745
1,306	4,0	9,0	2	0	5	29	72,2860	36,1430	0,3828	4,8110
1,306	4,0	9,0	5	2	0	29	72,2860	36,1430	0,3828	4,8110
1,280	7,0	15,0	4	2	3	29	73,9950	36,9980	0,3906	4,9087
1,265	3,0	7,0	3	2	4	29	75,0220	37,5110	0,3953	4,9669
1,265	3,0	7,0	6	0	2	40	75,0220	37,5110	0,3953	4,9669
1,257	9,0	20,0	2	1	5	30	75,5830	37,7920	0,3978	4,9986
1,249	1,0	2,0	4	3	2	29	76,1540	38,0770	0,4003	5,0306
1,235	11,0	25,0	5	1	3	35	77,1750	38,5870	0,4049	5,0876
1,221	9,0	21,0	5	2	2	33	78,2270	39,1140	0,4095	5,1459

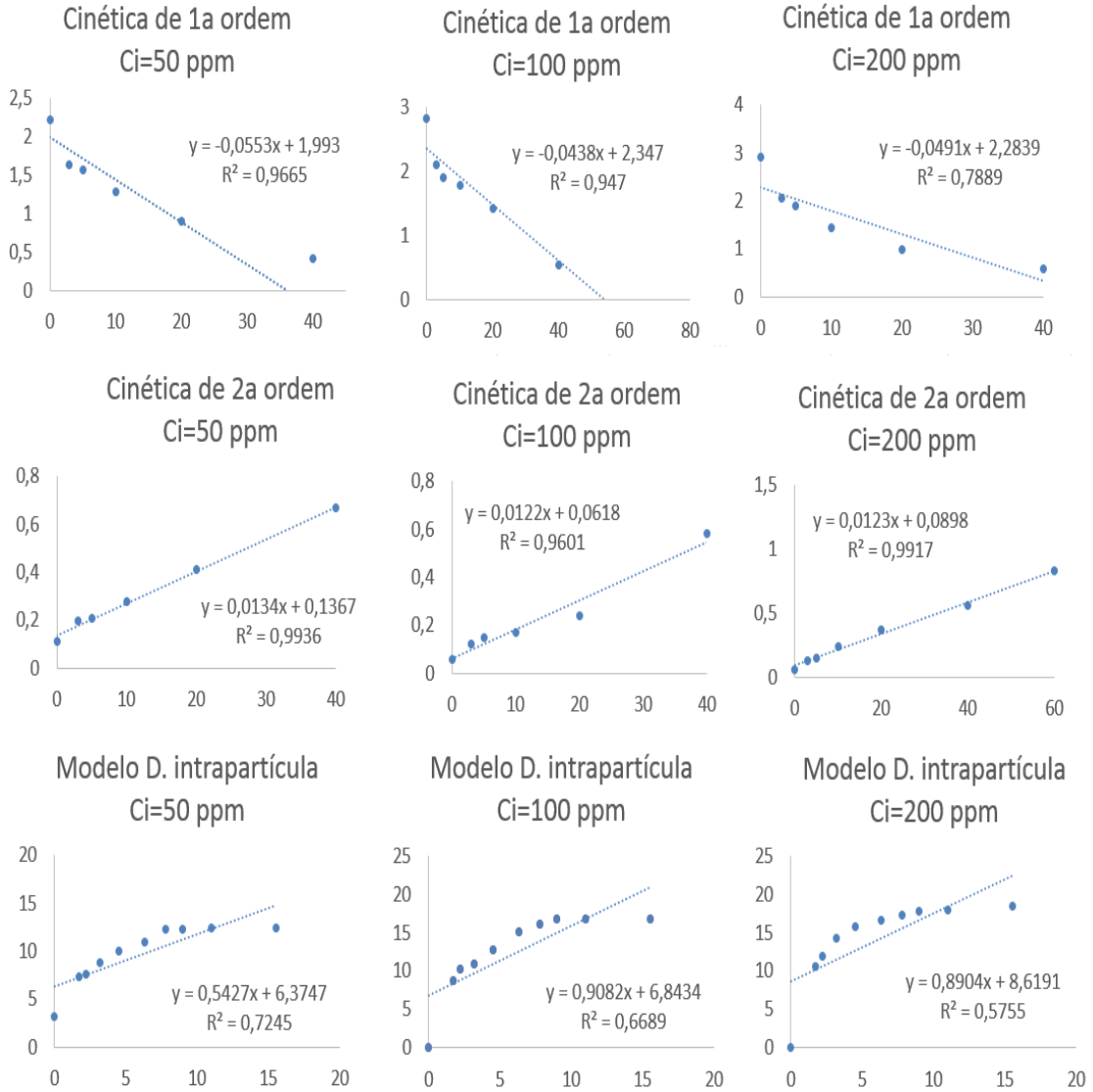
ANEXO 3

Curvas de ajustes para cálculo de constantes cinéticas de velocidade para T=298K.



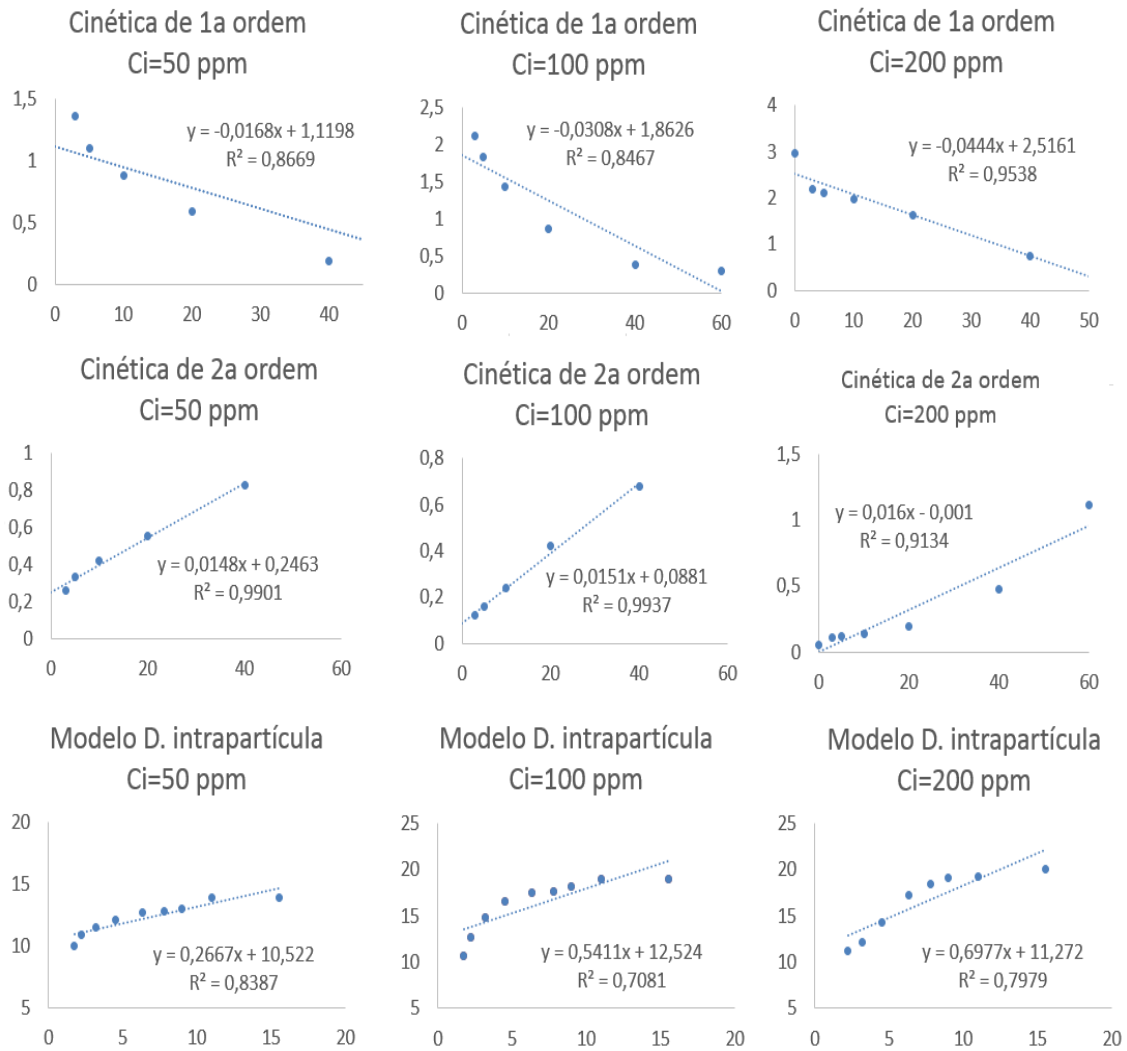
ANEXO 4

Curvas de ajustes para cálculo de constantes cinéticas de velocidad para T=303K.



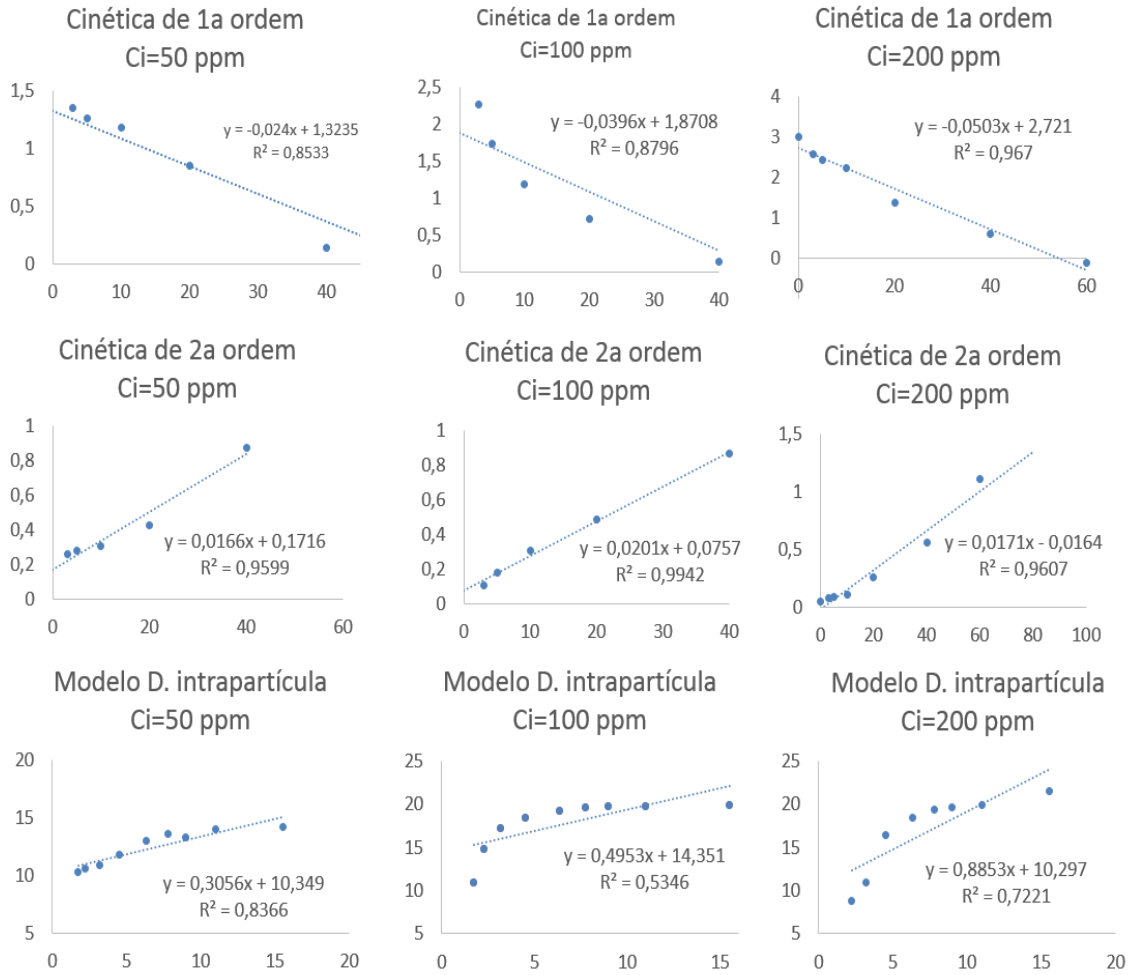
ANEXO 5

Curvas de ajustes para cálculo de constantes cinéticas de velocidade para T=308K.



ANEXO 6

Curvas de ajustes para cálculo de constantes cinéticas de velocidad para T=313K



ANEXO 7

Curvas de ajustes para cálculo de constantes cinéticas de velocidade para T=318K.

