

ESTUDO DA REMOÇÃO E FIXAÇÃO DE MERCÚRIO USANDO
HIDROXIAPATITAS MODIFICADAS COMO ADSORVENTES ESPECÍFICOS

Patrícia Carvalho dos Reis

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof^a. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

Dr^a. Neuman Solange Resende, D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Dr^a. Allegra Viviane Yallouz, D.Sc.

Prof^a. Ione Maluf Baibich, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO DE 2008

REIS, PATRICIA CARVALHO DOS

Estudo da remoção e fixação de mercúrio usando hidroxiapatitas modificadas como adsorventes específicos [Rio de Janeiro] 2008

XV, 138 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Química, 2008)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Adsorção
2. Hidroxiapatita
3. Mercúrio
4. Modificação

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

A Deus e a minha preciosa família.

AGRADECIMENTOS

A minha filha Júlia que deixou a mamãe terminar este trabalho.

Em especial ao meu marido, Luiz Antonio pela força e apoio durante esta importante etapa na minha vida.

Agradeço aos meus pais e ao meu irmão Marcello que sempre acreditaram na minha capacidade e determinação na realização dos meus estudos.

Aos meus orientadores, Vera e Tito, como também a Neuman que sem ela realmente este trabalho não seria possível.

A todos os funcionários e professores que compõem o PEQ/COPPE/UFRJ pela ajuda na realização deste trabalho.

A todos os colegas que trabalham no INPI na Divisão de Química 1, principalmente meus amigos do B01.

A Capes pelo apoio financeiro.

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

ESTUDO DA REMOÇÃO E FIXAÇÃO DE MERCÚRIO USANDO HIDROXIAPATITAS MODIFICADAS COMO ADSORVENTES ESPECÍFICOS

Patrícia Carvalho dos Reis

Agosto/2008

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Tito Livio Moitinho Alves

Programa: Engenharia Química

Este trabalho apresenta um estudo de desenvolvimento de adsorventes específicos para remoção e fixação de mercúrio (Hg) tendo, como diferencial, a maior capacidade de fixação do Hg removido.

Adsorventes apatíticos e não-apatíticos foram sintetizados (monetita, hidroxiapatita estequiométrica e não estequiométrica), avaliando-se a influência da estrutura na capacidade de adsorção. Diferentes hidroxiapatitas não estequiométricas foram modificadas por incorporação de Au, de Cu e sulfetação das Cu/Hap. Determinou-se uma capacidade máxima de adsorção (q_{max}) de 20,4 mg/g para a Hap precursora, valores semelhantes para as Au/Hap e um aumento expressivo na q_{max} (32,6 mg/g) para as Cu/Hap. Para os adsorventes sulfetados obteve-se valores de q_{max} na faixa de 21,5 a 29,6 mg/g. A avaliação cinética mostrou um mecanismo de complexação rápida na superfície, seguida da lenta difusão na estrutura para a Hap. Para 0,5%Au/HapN₁ e CuS/HapN₂ observa-se apenas a primeira etapa, enquanto que para CuS_t/HapN₂ observa-se liberação do mercúrio após 16 horas.

No estudo de fixação, encontram-se valores de 8% para 0,5%Au/HapN₁, 41% para HapN₂ e 51% para CuS_t/HapN₂ do mercúrio removido.

Estes resultados mostram que a modificação com cobre e sulfeto promove um melhor desempenho para os dois parâmetros de desempenho avaliados.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF REMOVAL AND FIXATION OF MERCURY USING MODIFIED
HYDROXYAPATITES AS SPECIFIC ADSORBENTS

Patrícia Carvalho dos Reis

August/2008

Advisors: Vera Maria Martins Salim

Tito Livio Moitinho Alves

Department: Chemical Engineering

This work presents a study of specific adsorbents development to remove and fix mercury, presenting as its differential, the bigger amount of removed Hg fixation.

Apatitic and non-apatitic adsorbents were synthesized (monetite, stoichiometric hydroxyapatite, and non-stoichiometric hydroxyapatite), to evaluate the influence of adsorbent structure in adsorption capacity. Different non-stoichiometric hydroxyapatite were modified by Au and Cu incorporation, and Cu/Hap sulphurization. It was verified a maximum adsorption capacity of 20.4 mg/g, to the precursor Hap, similar values to Au/Hap and a expressive increase in q_{max} (32.6 mg/g) to Cu/Hap. To the sulphurized adsorbents, it was possible to observe values from 21.5 to 29.6 mg/g. The kinetic evaluation showed a mechanism of fast complexation in the surface followed by a slow diffusion in the structure to the Hap. To 0.5%Au/HapN₁ and CuS/HapN₂ it was verified only a first step while to the CuS_T/HapN₂, one it was verified Hg release after 16 hours.

In the fixation research were found values of removed mercury of 8% to 0,5%Au/HapN₁, 41%, to HapN₂ and 51%, to CuS_T/HapN₂.

These results show that the modification using copper and sulphide promotes a higher performance for two of the evaluated parameters.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - MERCÚRIO	7
2.1. O Mercúrio	7
2.2. Métodos Analíticos para Determinação de Mercúrio	12
2.3. Propriedades do Mercúrio	15
2.3.1. Propriedades Físico-Químicas	15
2.3.2. Estabilidade e Reatividade	17
2.4. Mercúrio no Petróleo	18
2.5. Sistemas de Remoção de Mercúrio	21
2.5.1. Efluentes Hídricos	21
2.5.2 . Petróleo	25
2.6. Resíduos com Mercúrio	29
2.6.1. Estabilização	29
2.6.2. Amalgamação	31
2.6.2.1. Polímero com enxofre para estabilização/solidificação	32
2.6.2.2. Sulfeto de sódio hidratado em polímero com enxofre	32
2.6.2.3. Fosfatos Cerâmicos com enxofre	33
2.6.3. No Brasil	33
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - ADSORVENTES	35
3.1. Monetita	35
3.2. Hidroxiapatita	36
3.2.1. Estudos da Sorção de Metais por Hidroxiapatitas	41

3.2.2. Modificações na Estrutura das Hidroxiapatitas	50
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53
4.1. Preparação dos Adsorventes	53
4.2. Modificação dos Adsorventes	54
4.2.1. Modificação Utilizando o Precursor Cobre	54
4.2.2. Modificação Utilizando o Precursor Ouro	55
4.3. Caracterização dos Adsorventes	56
4.3.1. Caracterização Textural por Adsorção de Nitrogênio	56
4.3.2. Determinação da Pureza por Difração de Raios-X	56
4.3.3. Determinação da Composição Química por Fluorescência de Raios-X	57
4.3.4. Determinação das Propriedades Elétricas – Potencial Zeta	57
4.3.5. Microscópio Eletrônico de Varredura	57
4.4. Procedimentos Básicos	58
4.4.1. Lavagem de Material	58
4.4.2. Cuidados com as Amostras	58
4.4.3. Preparação de Amostras	59
4.5. Testes de Desempenho	59
4.5.1. Métodos Analíticos	59
4.5.2. Isotermas de Sorção	59
4.6. Cinética de Remoção	60
4.7. Fixação do Mercúrio	60

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1. Parte 1 – Escolha do Adsorvente	61
5.1.1. Caracterização dos Adsorventes	62
5.1.2. Testes de Desempenho	68
5.1.3. Cinética de Remoção	73
5.1.4. Avaliação da Fixação do Mercúrio	74
5.1.5. Escolha do Adsorvente	75
5.2. Parte 2 – Hidroxiapatita modificada por Metais	76
5.2.1. Modificação com Ouro	77
5.2.1.1. Caracterização dos Adsorventes	79
5.2.1.2. Testes de Desempenho	83
5.2.2. Modificações com Cobre	86
5.2.2.1. Cobre Adicionado por Troca Iônica	88
5.2.2.2. Cobre Adicionado por Impregnação Seca	95
5.2.2.3. Cobre Adicionado por Coprecipitação	98
5.2.3. Cinética de Remoção	100
5.2.4. Fixação do Mercúrio	102
5.3. Parte 3 – Modelo Estrutural da Sorção	106
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	113
5.1. Conclusões	113
5.2. Sugestões	114
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
8. ANEXOS	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Evolução do número de pedidos de patentes em remoção de mercúrio variando o meio	3
Figura 1.2 - Evolução do número de pedidos de patentes em remoção de mercúrio comparação com adsorção	4
Figura 2.1 – Fontes de Emissão	12
Figura 3.1 – Estrutura da Monetita	36
Figura 3.2 - Configuração Espacial da Hidroxiapatita (eixo z)	37
Figura 3.3 - Estrutura da Hidroxiapatita	38
Figura 3.4 – Curvas de Estabilidade Hidrolítica para Fosfatos em Soluções Aquosas para vários pH.	47
Figura 3.5 – Cinética de Sorção de Hg^{2+} em Hap não estequiométrica	50
Figura 4.1 - Esquema da técnica de deposição por plasma frio	55
Figura 4.2 - Pré-tratamento da amostra dos testes de fixação	60
Figura 5.1 – Difractogramas da Hap, HapN e Monetita	64
Figura 5.2 – Potencial Zeta da Monetita em Função do pH	66
Figura 5.3 – Potencial Zeta da HapN em Função do pH	67
Figura 5.4 – Potencial Zeta da Hap em Função do pH	67
Figura 5.5 - Isoterma de Sorção de Hg em Mon	70
Figura 5.6 - Isoterma de Sorção de Hg em HapN	71

Figura 5.7 - Isoterma de Sorção de Hg em Hap	72
Figura 5.8 – Cinética de Sorção de Hg^{2+} em Hap e Mon	74
Figura 5.9 – Estudo da Variação da Espessura com o Teor de Au	79
Figura 5.10 – Difratoograma da HapN ₁ , 0,5%Au/HapN ₁ e 1%Au/HapN ₁	81
Figura 5.11 – Micrografias das amostras de HapN ₁ , 0,5%Au/HapN ₁ e 1%Au/HapN ₁	83
Figura 5.12 – Isoterma de Sorção de Mercúrio utilizando como Adsorvente amostra HapN ₁	84
Figura 5.13 – Isoterma de Sorção de Mercúrio utilizando como Adsorvente amostra 0,5%Au/HapN ₁	85
Figura 5.14 – Isoterma de Sorção de Mercúrio utilizando como Adsorvente amostra 1%Au/HapN ₁	85
Figura 5.15 – Difratoograma do adsorvente preparado por troca iônica	89
Figura 5.16 – Isoterma de Sorção de Mercúrio utilizando como Adsorvente amostra HapN ₂	91
Figura 5.17 – Isoterma de Sorção de Mercúrio utilizando como Adsorvente amostra HapN ₂ calc	91
Figura 5.18 – Isotermas de Sorção de Mercúrio utilizando como Adsorventes amostra Cu _n calc/HapN ₂ e Cu _t /HapN ₂	93
Figura 5.19 – Isoterma de Sorção de Mercúrio utilizando como Adsorvente amostra CuS _t /HapN ₂	93
Figura 5.20 – Difratoograma do Adsorvente preparado por Impregnação	96

Figura 5.21 – Isoterma de Sorção de Mercúrio utilizando como Adsorvente amostra Cu _{imp} /HapN ₂	96
Figura 5.22 – Isoterma de Sorção de Mercúrio utilizando como Adsorvente amostra CuS _{imp} /HapN ₂	97
Figura 5.23 – Isoterma de Sorção de Mercúrio utilizando como Adsorvente amostra Cu/Hap _{cop}	99
Figura 5.24 – Isoterma de Sorção de Mercúrio utilizando como Adsorvente amostra CuS/Hap _{cop}	99
Figura 5.25 – Cinética de Sorção de Mercúrio	101
Figura 5.26 – Variação do Teor de Mercúrio e Ca/P em HapN ₂	103
Figura 5.27 – Comportamento do Mercúrio na Fixação em HapN ₂	104
Figura 5.28 – Variação do Teor de Mercúrio, ouro e Ca/P em 0,5%Au/HapN ₁	104
Figura 5.29 – Comportamento do Mercúrio na Fixação em 0,5%Au/HapN ₁	105
Figura 5.30 – Variação do Teor de Mercúrio, cobre e Ca/P em CuS _t /HapN ₂	105
Figura 5.31 – Comportamento do Mercúrio na Fixação em CuS _t /HapN ₂	106
Figura 5.32 – Estruturas representativas da sorção de mercúrio em hidroxiapatita	109
Figura 5.33 – Estruturas representativas da sorção de mercúrio em hidroxiapatita modificada com cobre trocado e sulfetado	110
Figura 5.34 – Estruturas representativas da sorção de mercúrio em hidroxiapatita modificada com cobre impregnado e sulfetado	111
Figura 5.35 – Estruturas representativas da sorção de mercúrio em hidroxiapatita modificada com cobre co-precipitado e sulfetado	112

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Relação entre a Forma Química, Propriedades Características e Aplicações do Mercúrio	8
Tabela 2.2 – Emissão média de Hg para a atmosfera, estimada para diferentes fontes no Brasil, relativa ao período 1998-2002	11
Tabela 2.3 - Métodos para a Quantificação de Mercúrio e seus Respective Limites de Detecção	14
Tabela 2.4 - Propriedades Físico-químicas do Mercúrio	16
Tabela 2.5 – Propriedades Físico-químicas de Alguns Compostos de Mercúrio	16
Tabela 2.6 – Abundância Natural Aproximada de Compostos de Mercúrio em Hidrocarbonetos	19
Tabela 2.7 - Solubilidade Aproximada de Compostos de Mercúrio em Líquidos a 25°C	20
Tabela 2.8 - Sistemas de Remoção de Mercúrio em Efluentes Hídricos	24
Tabela 2.9 - Adsorventes Utilizados para Remoção de Mercúrio em Hidrocarbonetos	26
Tabela 3.1 - Fórmulas da Composição Geral de Hidroxiapatita com Defeitos de Cálcio	40
Tabela 5.1 – Propriedades Texturais dos Adsorventes	62
Tabela 5.2 – Razão [Ca/P] dos Adsorventes	63
Tabela 5.3 – Resultados do Refinamento utilizando o Método de Rietveld	66
Tabela 5.4 – Reprodutibilidade do Processo de Sorção de Hg em Hap	68
Tabela 5.5 – Capacidades Máximas Obtidas	72

Tabela 5.6 – Testes de Fixação do Mercúrio	75
Tabela 5.7 – Reprodutibilidade da Técnica de Deposição por Plasma Frio em amostras de Hap em uma deposição de 2000 Å	78
Tabela 5.8 – Propriedades Texturais dos Adsorventes com Au	80
Tabela 5.9 – Composição Química dos Adsorventes com Au	81
Tabela 5.10 – Capacidade Máximas e Constantes de Adsorção obtidas com Au	86
Tabela 5.11 – Propriedades Texturais da Hidroxiapatita usada como suporte	88
Tabela 5.12 – Composição Química do Adsorvente preparado por Troca Iônica	89
Tabela 5.13 – Capacidade Máximas e Constantes de Adsorção obtidas com Cobre Trocado	94
Tabela 5.14 – Capacidade Máximas e Constantes de Adsorção obtidas com Cobre Impregnado	97
Tabela 5.15 – Capacidade Máximas e Constantes de Adsorção obtidas com Cobre Coprecipitado	100
Tabela 5.16 – Desempenho dos adsorventes desenvolvidos	107

LISTA DE ABREVIATURA

0,5% Au/HapN₁ – 0,5% de Au depositado na HapN₁

1% Au/HapN₁ – 1% de Au depositado na HapN₁

Cu/Hap_{cop} – Hidroxiapatita com cobre co-precipitado calcinado a 300°C

Cu_{imp}/HapN₂ – Cobre impregnado em HapN₂ calcinado a 300°C

Cu_{impncalc}/HapN₂ – Cobre impregnado em HapN₂

CuS/Hap_{cop} – Hidroxiapatita com cobre co-precipitado calcinado a 300°C e sulfetação

CuS_{imp}/HapN₂ – Cobre impregnado em HapN₂ calcinado a 300°C e sulfetado

CuS_t/HapN₂ - Cobre trocado em HapN₂ calcinado a 300°C e sulfetado

Cu_t/HapN₂ - Cobre trocado em HapN₂ calcinado a 300°C

Cu_{tncalc}/HapN₂ – Cobre trocado em HapN₂

Hap – Hidroxiapatita estequiométrica

HapN – Hidroxiapatita não-estequiométrica (Ca/P=1,62)

HapN₁ – Hidroxiapatita não-estequiométrica (Ca/P=1,60)

HapN₂ - Hidroxiapatita não-estequiométrica (Ca/P=1,63)

HapN_{2calc} - Hidroxiapatita não-estequiométrica (Ca/P=1,63)

Mon – Monetita

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é um dos mais preocupantes problemas das sociedades modernas e tem sua origem no crescimento desordenado, típico da modernidade.

Neste cenário, são inúmeros os problemas e desafios que se apresentam para busca de soluções que, na sua grande maioria, seguem, ainda, a ótica da remediação e da minimização dos danos ambientais. O desenvolvimento de alternativas seguras exige mudanças de paradigmas; substituições ou modificações de processos, mudanças de matérias primas, tratamento seguros de rejeitos, entre outros exemplos, são ações que nos levam não à substituição de problemas, mas sua real solução. Entendemos que esta é a ótica correta para a busca de soluções para um real controle da poluição ambiental.

As contaminações dos solos, corpos hídricos e ar por metais pesados, com sua subsequente propagação para a cadeia alimentar são um antigo e grave problema ambiental, cujas soluções, até hoje, apresentam problemas especialmente na geração de resíduos.

Dentre os metais encontrados na natureza, o mercúrio é considerado o mais tóxico. Uma grande proporção de mercúrio encontrada no meio ambiente tem origem nas fontes antropogênicas que ocorrem através da queima de combustíveis fósseis, na amalgamação de ouro com mercúrio, em rejeitos de indústrias; em incineradores de lixo e também no uso de agrotóxicos com mercúrio [MITRA, 1986].

O mercúrio, em diversas formas, é altamente tóxico, ataca do pulmão ao sistema nervoso central, podendo ser fatal. Maiores conhecimentos sobre a contaminação de mercúrio foram obtidos após o acidente na Baía de Minamata, no Japão em 1953, em que a população foi atingida através da ingestão de peixes e frutos do mar contaminados [MIRACONI& BUENO, 2000]. Nesta ocasião verificou-se a necessidade da remoção de mercúrio de efluentes hídricos antes dos mesmos retornarem ao meio ambiente.

Existem métodos convencionais de remoção de mercúrio em fase aquosa: precipitação química por sulfetos, troca iônica, coagulação e adsorção por carvão ativado [USEPA, 1994]. A precipitação química por sulfeto é muito utilizada em indústrias de cloro-soda com uma eficiência de remoção de 95 a 99% em pH neutro, já no processo de coagulação, a eficiência é por volta de 90%. Estes dois métodos apresentam como desvantagem a formação de grande quantidade de lodo residual. O método de troca iônica apresenta uma eficiência de 95% enquanto que no caso da adsorção com carvão ativado é de 80 a 90%. Como parâmetro de comparação, a capacidade máxima deste adsorvente, registrada na literatura é de 12,4 mg Hg/g carvão ativado.

Petróleo e líquidos condensados podem apresentar contaminação de pequenas quantidades de mercúrio. Nos Estados Unidos, a quantidade pode exceder 10.000 Kg anualmente, mas estas estimativas são incertas devido a carência de dados estatísticos. Esta contaminação é proveniente de várias formas químicas de mercúrio que possuem diferenças significantes no comportamento químico e físico. A diversidade na especiação eleva as dificuldades de remoção, uma vez que cada forma química requer uma metodologia própria. Um grande número de sistemas de remoção reportados na literatura consiste de adsorção em leito fixo, onde os adsorventes têm como composto reativo o enxofre ou metal que forme amálgama, sendo o mercúrio elementar a principal espécie presente na contaminação. Em dados atuais foi verificado que 2/3 da emissão total de mercúrio antropogênico (2190 ton/ano) são da combustão de combustíveis fósseis [PACYNA et al, 2006].

Já no caso do gás natural, sua utilização vem aumentando exponencialmente, principalmente no Brasil, devido a sua abundância, baixo custo e pequeno impacto ambiental quando comparado com outros combustíveis fósseis, mas a presença de mercúrio, mesmo que em concentrações baixas, preocupa. As imensas quantidades de gás natural queimadas anualmente poderiam representar uma emissão significativa de mercúrio. No Brasil, essas emissões correspondem a 0,04 toneladas/ano do mercúrio liberado na atmosfera [LACERDA et al, 2007].

Os metais pesados podem ser tóxicos mesmo em concentrações muito baixas. O mercúrio é um dos metais que aparece em destaque nesta questão sendo uma exigência,

cada vez maior o desenvolvimento de novas tecnologias para sua remoção. O mapeamento tecnológico de remoção de mercúrio apresentado na Figura 1.1. mostra a evolução dos pedidos de patentes depositados em diversos países e permite uma avaliação do panorama mundial.

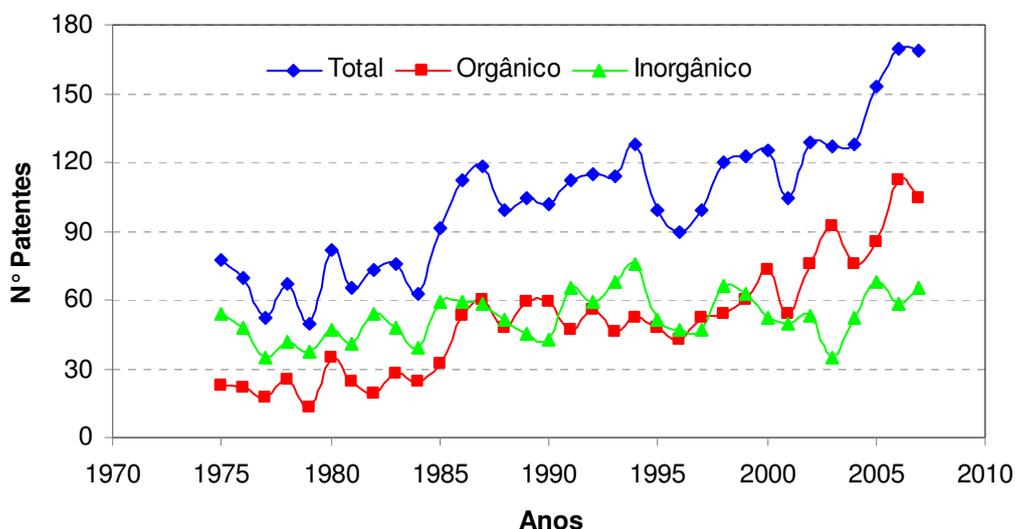


Figura 1.1 – Evolução do número de pedidos de patentes em remoção de mercúrio variando o meio

A Figura 1.1 mostra que entre os 3400 pedidos de patentes depositados, durante o período de 1975 a 2007, 49% são relacionados à remoção de mercúrio em meio orgânico, tendência de crescimento que acompanha a tendência total. Quando às tecnologias desenvolvidas, pode-se observar na Figura 1.2 que a utilização da adsorção segue uma leve tendência de crescimento, correspondendo a 20% do total.

A utilização de apatitas sintéticas como forma de eliminar metais pesados de águas poluídas e de despejos industriais líquidos, foi sugerida por TAKEUCHI & ARAI, 1990; JEANJEAN et al, 1994; REICHERT & BINNER, 1996, CHEN et al, 1997, LUSVARDI et al., 2002; RÍO et al., 2004 e RÍO et al., 2006.

Em trabalhos anteriores, REIS, 2003, estudou a remoção de mercúrio de efluentes aquosos e do petróleo usando compostos a base de fosfato de cálcio, onde foram testados adsorventes com diferentes razões de Ca/P. Foi observado, que o adsorvente com razão Ca/P=1,45 apresentando duas fases diferentes, a hidroxiapatita e monetita, mostrou o melhor desempenho, uma quantidade máxima adsorvida de 18,9

mg Hg/g Hap [REIS et al, 2002]. O estudo cinético mostrou que a remoção ocorre através da complexação de íons Hg^{2+} , seguida de uma ocupação, de forma mais lenta, das vacâncias de cálcio, que promovem a fixação do Hg na estrutura do adsorvente. Assim observou-se o potencial de utilização da hidroxiapatita como um adsorvente que imobiliza o metal de forma segura, evitando o perigo de armazenamento e a necessidade de um tratamento pós-remoção [REIS et al, 2004]. A utilização deste material na remoção de mercúrio é uma inovação tecnológica, possibilitando assim um processo de patente que se encontra em andamento.

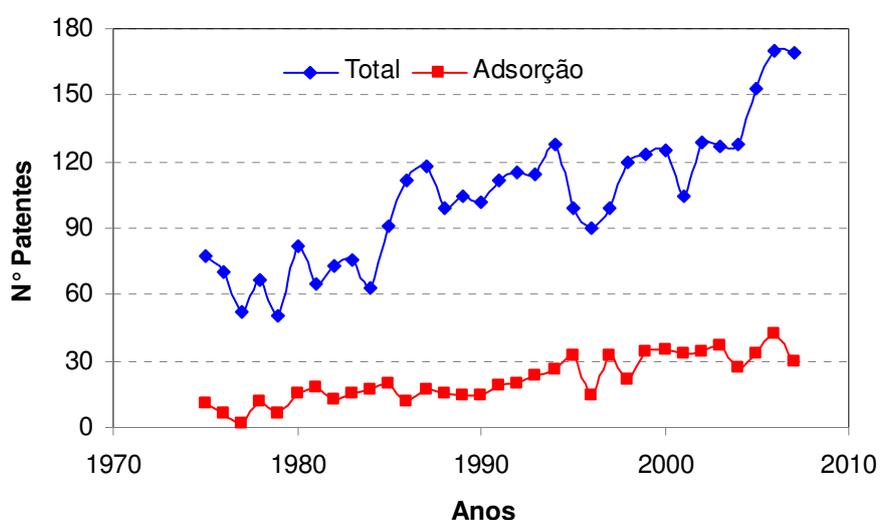


Figura 1.2 – Evolução do número de pedidos de patentes em remoção de mercúrio comparação com adsorção

Muitos trabalhos têm sido encontrados na literatura onde o objetivo é modificar a hidroxiapatita com a adição de cátions e posteriormente avaliar as mudanças em suas propriedades. Estas modificações podem ocorrer durante a síntese ou posteriormente, utilizando técnicas de impregnação ou troca iônica (BADROUR et al, 1998; WAKAMURA et al., 1998; EL FEKI et al, 1999; WAKAWURA et al., 2000; KARPOV et al. 2003).

A análise da literatura e os resultados de nossos trabalhos anteriores nos levaram a concluir que os adsorventes baseados em fosfatos de cálcio apresentam um grande potencial na remoção de mercúrio, tanto em efluentes hídricos, como no petróleo e gás natural.

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de adsorventes com grande afinidade e alta capacidade de remoção possibilitando o desenvolvimento de um adsorvente que promova simultaneamente a remoção e imobilização do mercúrio catiônico removido. Para aumentar a afinidade mercúrio (Hg^{2+})-adsorvente torna-se necessário realizar modificações em sua composição através da adição de promotores, como o cobre, o sulfeto e o ouro. Estes adsorventes foram sintetizados, caracterizados e avaliados através de isothermas de adsorção para comparação do desempenho.

Nesta tese de doutorado, apresentam-se a síntese, algumas modificações e a caracterização dos adsorventes preparados, testes de desempenho através de isothermas de adsorção e testes de fixação.

O trabalho está estruturado em diferentes partes que constam de uma Revisão Bibliográfica, Procedimentos Experimentais, Resultados e Conclusões e Sugestões. Segue-se uma breve descrição de cada capítulo.

Os Capítulos 2 e 3 são destinados à Revisão Bibliográfica. O Capítulo 2 apresenta uma revisão sobre o mercúrio e suas propriedades, sua contaminação no petróleo e métodos analíticos de determinação. São apresentadas também as publicações e as patentes que discutem os sistemas de remoção de mercúrio em efluentes hídricos e no petróleo e sobre a disposição final de resíduos contaminados com mercúrio. No Capítulo 3, uma revisão sobre os adsorventes hidroxiapatita e monetita, discutindo sua aplicação como adsorvente inorgânico na remoção de metais pesados, mecanismos de sorção e modificações na estrutura através de troca iônica ou impregnação.

No Capítulo 4, Procedimentos Experimentais, as técnicas de preparação, modificações e caracterização dos adsorventes são apresentadas assim como as metodologias e equipamentos empregados nos testes de desempenho, no estudo da cinética e na avaliação da capacidade de fixação do mercúrio no adsorvente.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados experimentais divididos em três partes. Primeiramente são mostrados os resultados da síntese e caracterização dos adsorventes baseados em fosfato de cálcio, hidroxiapatita e monetita, e dos testes de desempenho e cinética juntamente com os testes avaliação da fixação. Estes resultados

iniciais nos possibilitaram selecionar o precursor de fosfato de cálcio que apresenta melhor desempenho na remoção de Hg^{2+} , analisado conjuntamente com sua capacidade de fixar o mercúrio em sua estrutura. Após seleção do adsorvente precursor, são mostrados os resultados de sua modificação pela incorporação de Au, Cu e posterior sulfetação do material modificado com cobre. São também apresentados os testes de desempenho e cinética juntamente com os testes de avaliação da fixação do mercúrio. Finalmente na terceira parte deste capítulo, se apresenta uma sistematização de todos os resultados obtidos e sugere-se um modelo fenomenológico para os sistemas estudados.

No Capítulo 6, Conclusões e Sugestões, são apresentadas as principais conclusões do trabalho mostrando sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - MERCÚRIO

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre o mercúrio englobando fontes e usos, contaminações, toxicidade e contaminantes de mercúrio no petróleo. Devido à importância do método analítico para o desenvolvimento de nosso trabalho experimental, apresenta-se um item específico com as principais técnicas analíticas utilizadas. Os sistemas de remoção descritos enfocam, de modo particular, a aplicação em meios aquosos e petróleo, objetos de estudo desta pesquisa e a disposição dos resíduos sólidos com mercúrio.

2.1. O MERCÚRIO

O mercúrio (Hg) é o único metal encontrado na forma líquida em condições de temperatura e pressão normais, formando vapores incolores e inodoros. Além disso, 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].

De acordo com estudos recentes estima-se que existam de 6000 a 10.800 toneladas de mercúrio na troposfera e na água, respectivamente. O mercúrio na forma natural surge da degradação da crosta terrestre a partir de vulcões e pela evaporação dos oceanos e das minas de mercúrio, sendo responsáveis por emissões da ordem de 2700 - 6000 toneladas/ano [MIRACONI & BUENO, 2000]. No entanto, as fontes antropogênicas são mais diversificadas do que as naturais. A queima de combustíveis fósseis como carvão e petróleo, é considerada uma fonte de mercúrio, além das indústrias de cloro-soda, equipamentos eletrônicos, fabricação de tintas e outros, são

consideradas as maiores consumidoras de mercúrio, representando 55% do total consumido. O mercúrio é utilizado em uma variedade de aplicações militares, pilhas, odontologia, medicina e na agricultura [YALLOUZ, 1997; VERDE, 1996]. A Tabela 2.1 mostra algumas formas químicas do mercúrio e suas aplicações. Embora, recentemente, o uso industrial do mercúrio tenha sofrido redução devido a um controle mais efetivo, altas concentrações ainda estão presentes nos sedimentos associados às aplicações industriais deste metal [BOENING, 2000].

Tabela 2.1 – Relação entre a Forma Química, Propriedades Características e Aplicações do Mercúrio [MIRACONI & BUENO, 2000].

Forma Química	Propriedades Características	Aplicações
Metal	- líquido à temperatura ambiente, expansão volumétrica uniforme em ampla faixa de temperatura, alta tensão superficial, não aderência à superfícies vítreas.	- aparelhos de medição de pressão e temperatura: termômetros, barômetros e manômetros.
	- baixa resistência elétrica e alta condutividade térmica.	- materiais elétricos e eletrônicos, agente refrigerante.
	- alto potencial de oxidação em relação ao hidrogênio.	- operações eletroquímicas: indústrias de cloro e soda.
	- facilidade de formação de amálgamas com outros metais.	- metalurgia, odontologia, processos extrativos.
Compostos orgânicos	Poder de assepsia por oxidação de matéria orgânica.	Inseticidas, bactericidas, fungicidas.
Compostos inorgânicos	Alta estereospecificidade.	Catálise na indústria de polímeros sintéticos.

A toxicidade do mercúrio varia nos seus diferentes compostos, sendo que o metil mercúrio e o mercúrio elementar (metálico) são as formas que oferecem maiores riscos, para o ser humano e para toda a biota. É importante salientar que o mercúrio inorgânico

pode ser convertido em metil mercúrio e dimetil mercúrio pela ação de microorganismos (bactérias metanogênicas).

A contaminação da forma orgânica se dá pela ingestão continuada de alimentos contaminados. Devido à bioacumulação e biomagnificação, o mercúrio concentra-se nos níveis tróficos mais elevados, afetando particularmente os seres carnívoros, dentre os quais se inclui o homem. A forma orgânica é extremamente tóxica, uma vez que pode entrar rapidamente na corrente sanguínea e instalar-se no cérebro, especialmente, nas áreas cinzentas do cerebelo, incluindo o córtex visual causando danos irreparáveis ao sistema nervoso e até mesmo levando a morte.

A contaminação do mercúrio elementar ocorre, geralmente, via exposição ocupacional, sobretudo inalação. Estudos demonstram baixa toxicidade da espécie elementar, embora ocorra a liberação na forma de vapor, como na maioria dos garimpos de ouro, ocorre absorção através do pulmão pelas membranas alveolares provocando distúrbios pulmonares, gástricos, renais, hepáticos, dependendo da intensidade e da duração da exposição [MICARONI & BUENO, 2000; YALLOUZ, 1997; VERDE, 1996].

O conhecimento sobre a gravidade da contaminação por mercúrio aumentou a partir do desastre na Baía de Minamata, sudoeste do Japão. O vazamento de rejeitos industriais de uma planta química de plastificantes, que utilizava cloreto de mercúrio e metil mercúrio como catalisadores, contaminou a biota marinha e águas próximas à fábrica, com metil mercúrio. A ingestão de peixes contaminados provocou a contaminação humana. A “Doença de Minamata” foi oficialmente descoberta em 1956, embora desde 1953 fatos inexplicáveis estavam sendo observados naquele local. Um número expressivo de pessoas passou a sofrer entorpecimento dos dedos, lábios e línguas, também ocorrendo morte violenta de animais com desordens nervosas, levando as autoridades a isolar a área contaminada. Por volta de 1960, já haviam sido identificados como portadores da doença 110 pacientes, com uma mortalidade da ordem de 20%. Somente em 1997, mais de 40 anos depois, foram retiradas as redes que isolavam a área contaminada (concentração de mercúrio maior que 0,04 ppm) [AZEVEDO, 1993].

No Iraque, na década de 70, sementes que foram tratadas com fungicidas contaminaram a população. Foram registrados 6530 casos de intoxicação e 49 mortes atribuídas à intoxicação por metil mercúrio. Outros acidentes foram relatados em Niigata (Japão), Gana e no Canadá [AZEVEDO, 2003].

No Brasil são relatados muitos casos da presença de mercúrio em corpos hídricos (em rios e mares) e de contaminações de alimentos e ambientes. Em águas doces temos: CAMARA e colaboradores (1996), em estudos em Poconé, no Mato Grosso, constataram contaminação decorrente a prática do garimpo; MEYER e colaboradores (1998) relataram que uma fábrica de cloro-álcali lançou grandes quantidades de Hg no rio Botafogo, um dos principais tributários do canal de Santa Cruz em Recife, Pernambuco, até o ano de 1991; em Cubatão, São Paulo, em 1998, análises de sedimentos do rio Cubatão e de efluentes industriais da Carbocloro, evidenciaram presença de mercúrio, os resultados variaram de 1,8 a 21,4 ppm de Hg, e após dragagem oscilaram de 0,015 a 0,93 ppm [AZEVEDO, 2003]. Já em águas marinhas, têm sido registrados casos de poluição por mercúrio, como decorrência de atividades industriais nos estados da Bahia, Pernambuco, São Paulo e Rio de Janeiro [EYSING et al, 1988; FERREIRA et al, 1979; MARINS et al, 1998 e KEHRIG et al, 1998].

Em questões globais, a emissão de mercúrio proveniente de fontes antropogênicas chega a 2190 toneladas de Hg em 2000 e dois terços deste total são somente da queima de combustíveis fósseis, sendo que a emissão de Hg da queima de carvão é uma a duas ordens de grandeza maior que óleo dependendo do país [PACYNA et al., 2006]. Já na emissão de automóveis que utilizam combustíveis contaminados (gasolina, diesel e GLP) foi observada a presença de mercúrio particulado, Hg^{2+} e Hg^0 em concentrações na faixa de 2,8 a 26,9 ng/m^3 [WON et al., 2007].

No Brasil, as emissões de mercúrio por fontes antrópicas são inventariadas desde 1995 [LACERDA, 1997; LACERDA & MARINS, 1997; MOREIRA & PIVETTA, 1997 e VAISMAN et al, 2003]. Segundo LACERDA, embora os dados sejam apenas locais ou por setores específicos estes são suficientes para hierarquizar a participação relativa de cada fonte na emissão total de Hg.

A Tabela 2.2 apresenta estas estimativas, que mostram que a atividade garimpeira na Amazônia ainda é a maior responsável pela emissão de Hg para a atmosfera, mas já mostra uma redução pois na década de 80 a emissão por garimpo de ouro era 80% do total de mercúrio liberado para a atmosfera.

Tabela 2.2 – Emissão média de Hg para a atmosfera, estimada para diferentes fontes no Brasil, relativa ao período 1998-2002 [MARON, 1999; LACERDA, 2003; MAGARELLI & FOSTIER, 2005 e LACERDA et AL, 2007]

Fonte/ Setor	Emissão (ton/ano)	Emissão (%)
Garimpo de ouro	20 ^a	29,7
Cloro-soda	17 ^b	25,2
Aço e Ferro	12 ^b	17,8
Queimadas na Amazônia	8,7 ^c	12,9
Pirometalurgia	4,5 ^b	6,7
Geração de energia	4,2 ^d	6,2
Outras fontes	~1,0 ^e	1,5
Total	67,4	100

a. Últimas estimativas relativas à produção de ouro pelo garimpo para os anos de 1999 a 2003; fator de emissão de 1,32 kgHg/kgAu.

b. Estimativas baseadas na produção e fatores de emissão relativos ao final da década de 1990.

c. Estimativas baseadas na média de queima florestal entre 1990 a 2002 de 11000 km²/ano, fatores de emissão de 7,8 g Hg/ha.

d. Estimativas para o perfil energético brasileiro em 2005; fatores de emissão.

e. Inclui emissões de aterros sanitários, setor farmacêutico e de saúde, setor eletro-eletrônico, amálgamas dentários, entre outros.

A Figura 2.1 mostra dados semelhantes, para estimativas de 116 toneladas por ano liberadas para a atmosfera [LACERDA & MARINS, 1997]. É possível observar que 1997 a parcela responsável pela emissão de Hg proveniente da mineração era superior.

A contaminação de alimentos esta relacionada principalmente à contaminação dos corpos hídricos. No Brasil, a Portaria 685, de 1998, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ilustra ANVISA), fixa os “níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos”, registrando para o mercúrio os valores de 0,5 mg/kg (0,5 ppm) para peixes e produtos de pesca e 1,0 mg/kg (1,0 ppm) para peixes predadores [ANVISA, 2007]. Além desta contaminação, outros tipos de alimentos como cereais, legumes e seus derivados podem ser contaminados pelo uso de fungicidas organomercuriais, ainda em uso no Brasil.

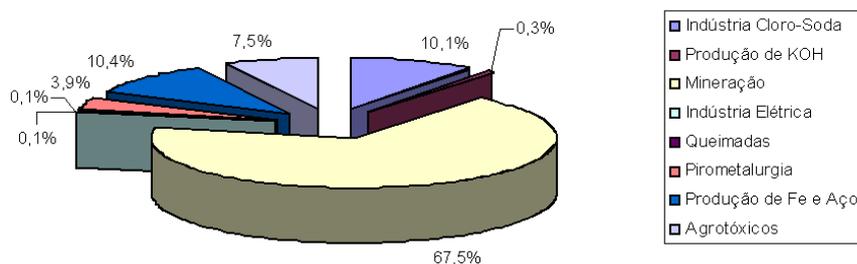


Figura 2.1 – Fontes de Emissão de Mercúrio para a Atmosfera no Brasil [LACERDA & MARINS, 1997]

Quanto à legislação no Brasil, as normas e padrões de potabilidade de água destinadas ao consumo humano aplicam-se para todo o território nacional e estão contempladas na Portaria N ° 36, do Ministério da Saúde, de 19 de janeiro de 1990. Esta portaria permite um valor máximo de 1µg /L (1ppb) para mercúrio em águas com qualidade adequada ao consumo humano (água potável). Já para lançamentos em corpos d’água, a concentração máxima é de 10 ppb valor este fixado pela Feema (RJ) em seu sistema de licenciamento de atividades poluidoras [FEEMA, 1979].

2.2. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO

O interesse na determinação quantitativa do mercúrio gerou um progresso expressivo no desenvolvimento de técnicas analíticas para este metal. A alta toxicidade,

baixo teor de mercúrio nas amostras, bem como a sua natureza volátil e associação com outros compostos exigem técnicas sensíveis, precisas e adequadas para a sua determinação em diferentes matrizes.

Os métodos analíticos para a determinação de mercúrio são selecionados de acordo com a natureza da amostra e a concentração de mercúrio esperada. Em geral estes métodos obedecem a seguinte metodologia: coleta de amostra, pré-tratamento/ preservação/ estocagem da amostra, liberação do mercúrio da matriz, extração/ purificação/ pré-concentração, separação das espécies de interesse e determinação [MITRA, 1986; CHILOV, 1975].

A Tabela 2.3 apresenta os métodos mais utilizados e seus respectivos limites de detecção, sendo importante salientar que os limites de detecção são também dependentes da coleta e preparação da amostra.

O método colorimétrico é considerado o mais tradicional, devido à sua simplicidade, baixo custo e rapidez na determinação, sendo considerado oficial para a análise de amostras aquosas com teor de mercúrio superior a 2 ppm. Esta análise é dificultada pela interferência de diversos elementos, o que exige várias etapas de separação. O agente colorimétrico mais empregado é a ditizona, que reage com o mercúrio para formar um complexo colorido que absorve na região do visível (490 nm).

A análise por ativação com nêutrons é um método não destrutivo, específico e com alta sensibilidade. O método consiste na irradiação da amostra com um fluxo de nêutrons sendo produzidos cinco núclídeos, mas somente o ^{197}Hg , com meia vida de 65 horas, e o ^{203}Hg , com meia vida de 47 dias, são determinados. Esta técnica é muito lenta e cara.

O método de absorção atômica convencional utilizando chama, é bastante simples, baseando-se na absorção da radiação pelos átomos de mercúrio em 253,65 nm. No entanto, não apresenta sensibilidade suficiente à determinação de amostras ambientais, onde as concentrações são da ordem de partes por bilhão e podem ser comprometidos por interferentes espectrais. Devido à volatilidade do Hg elementar, este pode ser determinado sem a necessidade de chama. Neste caso, os íons são

primeiramente reduzidos à forma elementar e carregados por um gás até o caminho óptico, onde os átomos sofrem interação com a radiação. Por não utilizar chama, este método é denominado de absorção atômica com vapor frio (CVAAS). Esta técnica, inicialmente descrita por Polluektov (1964) e Vitkun em 1963, é o método mais comum de análise e apresenta como desvantagem a possível ocorrência de interferências de NO₂, SO₂ ou O₃.

Tabela 2.3 - Métodos para a Quantificação de Mercúrio e seus Respectivos Limites de Detecção [MIRACONI & BUENO, 2000].

Método	Limite de Detecção
Método Colorimétrico	0,01 – 0,1 ppm
Espectrometria de Absorção Atômica: - Chama - Vapor frio (CVAAS)	5ppm 0,01-1ppb
Espectrometria de fluorescência Atômica: - Vapor frio (CVAFS)	0,001-0,01 ppb
Análise por Ativação com Nêutrons: - Instrumental (INAA) - Radioquímica (RNAA)	1-10 ppb 0,01-1 ppb
Cromatografia Gasosa: - Detector de Captura Eletrônica - Detector de Emissão Atômica - Espectrometria de Massa (MS) - CVAAS / CVAFS	0,01-0,05 ppb ~0,05 ppb 0,1 ppb
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência: - Detector de Ultravioleta - CVAAS - CVAFS - Eletroquímico	1 ppm 0,5 ppm 0,08 ppm 0,1-1 ppm
Plasma Acoplado Indutivamente: - ICP / MS - ICP / AES	0,01 ppm 2 ppm

A espectrometria de fluorescência atômica de vapor frio (CVAFS) consiste na detecção do sinal de fluorescência emitido pelo mercúrio e é considerado mais sensível do que a CVAAS. Assim como a CVAAS, a CVAFS só detecta mercúrio na forma

elementar (Hg^0). Substâncias gasosas como CO / CO_2 , O_2 e N_2 afetam a sensibilidade do método.

Para a determinação de mercúrio total, tanto por CVAAS quanto por CVAFS, os compostos de mercúrio são convertidos a íons Hg^{2+} com os mais diversos tipos de agentes oxidantes. Posteriormente, o Hg^{2+} é reduzido a Hg^0 , podendo então ser pré-concentrado (ou não) em coluna de ouro [MIRACONI & BUENO, 2000].

A maior parte dos métodos analíticos usados para a determinação de traços de mercúrio requer sua conversão à forma iônica ou elementar. Diferentes métodos têm sido propostos para este pré-tratamento, para o qual deve ser destruída a ligação organomercúrica. Combinações de ácidos fortes, o uso de oxidantes, altas temperaturas ou pressão elevada, além de irradiação com luz ultravioleta por longos períodos, exemplificam estas metodologias [VERDE, 1996], principalmente quando se determina o mercúrio e suas espécies em matriz como o petróleo [BLOOM, 2000].

2.3. PROPRIEDADES DO MERCÚRIO

2.3.1. Propriedades Físico- químicas

As propriedades físico-químicas dos compostos mercuriais inorgânicos estão intimamente relacionadas ao ânion ao qual o metal se liga, sendo que o nitrato e o sulfato, possuem elevada hidrossolubilidade, enquanto o cloreto é bastante solúvel em solventes orgânicos. As propriedades físico-químicas do mercúrio são apresentadas na Tabela 2.4 e as de alguns de seus compostos na Tabela 2.5.

Algumas dessas propriedades são aproveitadas na construção de aparelhos, como interruptores de corrente elétrica e termômetros, pois o mercúrio é um bom condutor de eletricidade e registra expansão linear, não molhando a superfície do vidro. A absorção da luz ultravioleta a 253,7 nm, de forma bastante intensa, é outra característica do metal aproveitada em alguns métodos analíticos, com alta sensibilidade de detecção [AZEVEDO, 2003].

Tabela 2.4 – Propriedades Físico-químicas do Mercúrio

Densidade	13,534 g/cm ³ (25°C)
Pressão de vapor a 25 °C	2.10 ⁻³ mm Hg
Solubilidade	0,28 μmols/ L em água (25 °C). Insolúvel em HCl, HBr, HI, H ₂ SO ₄ dil. Solúvel em HNO ₃
Ponto de fusão	-38,87 °C
Ponto de ebulição	356,72 °C
Estado Físico	Líquido às CNTP. Pesado e móvel.
Cor	Prata branca
Massa molecular	200,59
Viscosidade	1,55 Pa.s a 20 °C
Tensão superficial	484 dines/cm (25 °C)
Rede cristalina	Hexagonal de empacotamento compacto

Fonte: AGENCY, 2007.

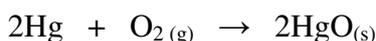
Tabela 2.5- Propriedades Físico-químicas de Alguns Compostos de Mercúrio

Propriedade	Cloreto de mercúrio	Sulfeto de mercúrio	Cloreto mercurioso	Acetato de mercúrio	Cloreto de metilmercúrio	Dimetil mercúrio
Massa molecular	271,5	232,7	472,6	318,7	251,1	230,7
Cor	Branco	Preto ou preto cinzento	Branco	Branco	Branco	Incolor
Estado físico	Cristal rômboico, sólido cristalino	Pó amorfo	Pó cristalino	Cristais ou pó cristalino	Cristais	Líquido
Ponto de fusão 1 atm	277°C	Sublima em 446°C	302°C	178-180°C	170 °C	-
Ponto de ebulição	302 °C	-	384 °C	-	-	92 °C
Densidade	5,4 g/cm ³	7,55-7,70 g/cm ³	7,15 g/cm ³	3,28 g/cm ³	4,06 g/mL	3,19 g/mL

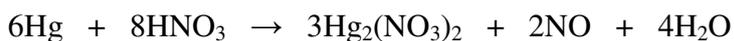
Fonte: AGENCY, 2007.

2.3.2. Estabilidade e Reatividade

No ar, a temperatura ambiente, o mercúrio pouco se altera quimicamente. Mas com o tempo, sua superfície é coberta por uma camada de óxido, Hg₂O. A 350 °C, ele se oxida mais rapidamente, resultando no óxido vermelho de mercúrio, HgO:



O mercúrio metálico não é atacado pelos ácidos clorídricos ou sulfúricos diluídos, bem como é insolúvel em brometo e iodeto de hidrogênio [HSDB, 2005], mas reage facilmente com o ácido nítrico. O excesso de mercúrio e o ácido nítrico diluído originam, a frio, o nitrato mercurioso, enquanto o excesso de ácido concentrado e a quente produzem o nitrato mercúrico, de acordo com as equações:



Com o ácido sulfúrico concentrado e a quente, o mercúrio forma sulfato mercurioso ou mercúrico, conforme o excesso do metal ou ácido:



Na temperatura ambiente, o cloro, o bromo e o iodo podem atacar o mercúrio. O calomelano, ou cloreto de mercúrio I (Hg₂Cl₂), é o sal mercurioso mais conhecido, forma poucos complexos com moléculas biológicas, porém na presença de proteínas e de outras moléculas contendo grupos sulfidríla (-SH) pode ocorrer.

Ressalta-se, novamente, a importante característica do mercúrio ser volátil. Sua pressão de vapor, apesar de baixa a temperatura ambiente, é suficiente para fornecer concentrações perigosas de seus vapores [HSDB, 2005].

O mercúrio forma ligas, denominadas amálgamas, com muitos metais, especialmente com ouro, prata, sódio e potássio. Cobre, platina, zinco, cádmio, estanho

e chumbo, quando finamente divididos, também formam amálgamas com mercúrio. Manganês, cobalto e níquel não se ligam com o metal. Também deve se observar a grande afinidade que o mercúrio tem com íon sulfeto principalmente o mercúrio elementar e óxido de mercúrio [SVENSSON et al, 2006]. O mercúrio causa graves problemas de corrosão, em razão de sua alta mobilidade, de sua tendência à dispersão e de sua facilidade de formar amálgamas ou ligas com a maioria dos metais. Cuidados especiais devem ser tomados em relação ao cobre, pois o Hg apresenta alta reatividade com esse metal e suas ligas, formando uma massa maleável [WHO, 2007].

2.4. MERCÚRIO NO PETRÓLEO

O mercúrio elementar e compostos de mercúrio ocorrem naturalmente em hidrocarbonetos geológicos incluindo carvão, gás natural, gás condensado e petróleo (óleo cru). A Tabela 2.6 fornece uma listagem de espécies de mercúrio que podem ser detectadas e sua relativa abundância em matrizes de hidrocarbonetos [WILHELM & BLOOM, 2000].

O petróleo e gás condensado podem conter várias formas químicas de mercúrio, que diferem em suas propriedades químicas e físicas.

- Mercúrio elementar dissolvido (Hg^0) – É solúvel em óleo cru e em hidrocarbonetos líquidos, na sua forma atômica em partes por milhão (ppm) sendo altamente adsorvível em superfícies metálicas e em matérias sólidas em suspensão. A concentração medida de Hg^0 tipicamente decresce com a distância da fonte devido à adsorção, reação com ferro, conversão para outras formas e perdas da fração em suspensão.
- Mercúrio orgânico dissolvido ($RHgR$ e $RHgX$, onde $R = CH_3, C_2H_5$, etc e $X = Cl$ ou outro ânion inorgânico) – Estes compostos são altamente solúveis em óleo cru e gás condensado e tem comportamento semelhante ao mercúrio elementar quanto à tendência para adsorção, mas diferem em seus pontos de ebulição e solubilidades.

- Sais de mercúrio inorgânico (Hg^{2+}X ou Hg^{2+}X_2 , onde X é um íon inorgânico) – Principalmente haletos são solúveis em óleo e gás condensado. Cloretos de mercúrio têm uma solubilidade razoavelmente alta em líquidos orgânicos até 10 vezes maior que o Hg^0 . Sais iônicos também podem estar em suspensão no óleo ou podem estar adsorvidos em partículas em suspensão.
- Mercúrio complexado (HgK ou HgK_2) – Mercúrio pode existir em hidrocarbonetos como um complexo, onde K é um ligante assim como um ácido orgânico, porfirina ou tiol. A existência de tais compostos em hidrocarbonetos depende em grande parte da química particular do hidrocarboneto.
- Compostos de mercúrio em suspensão – Os exemplos mais comuns são sulfeto (HgS) e seleneto (HgSe) de mercúrio, que são insolúveis em água e óleo, mas podem estar presentes como partículas muito pequenas, sólidas em suspensão [WILHELM, 1999a]

Tabela 2.6 – Abundância Natural Aproximada de Compostos de Mercúrio em Hidrocarbonetos.

Espécies	Carvão	Gás Natural	Gás Condensado	Óleo Cru
Hg^0	T	D	D	D
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	*	T	T, (A*)	T, (A*)
HgCl_2	A	N	A	A
HgS	D	N	Suspensão	Suspensão
HgO	T*	N	N	N
CH_3HgCl	*	N	T*	T*

Abundância da contaminação total: D (dominante) - maior que 50%

A (alguns) - 10 a 50%

T (traços) - menos que 1%

N (nada) - raramente detectado

* Indica dados não conclusivos

A separação de mercúrio dos produtos e efluentes de processamento do petróleo é influenciada pela solubilidade. A Tabela 2.7 mostra a solubilidade aproximada das espécies mais comuns em matrizes líquidas a 25°C. MIEDANER et al., 2005, determinaram a solubilidade de Hg⁰ em octano, dodecano e tolueno (821 ppm, 647 ppm e 280 ppm).

Tabela 2.7 – Solubilidade Aproximada de Compostos de Mercúrio em Líquidos a 25°C
[WILHELM, 2000].

Espécies	Água (ppm)	Óleo (ppm)	Glicol (ppm)
Hg ⁰	0,05	2	<1
XHgX	*	miscível	>1
HgCl ₂	70.000	>10	>50
HgS	0,01	<0,01	<0,01
HgO	50	baixo	*
CH ₃ HgCl	>10.000	1.000	>1.000

* - Dados não conclusivos

X - Íons inorgânicos

O processamento de petróleo, inevitavelmente, gera resíduos tóxicos e descargas atmosféricas que contém mercúrio. Nos Estados Unidos, estima-se que 8000 kg/ano de mercúrio são processados sendo 6000 kg/ano emitidos direto para a atmosfera [WILHELM, 2001]. Além da contaminação atmosférica, o mercúrio pode atacar equipamentos de cobre e alumínio e envenenar os catalisadores [WILHELM, 2000]. Foi observado por COADE & COLDHAM, 2006, uma forte interação do mercúrio com o alumínio presente em trocadores de calor em plantas de gás natural.

No Brasil, a REFAP S.A., em Canoas (RS), processou petróleo contaminado no período entre 1993 e 1997. Neste período foram processados 3 milhões de metros cúbicos de petróleo contaminado por mercúrio, originando efetiva degradação ambiental. Segundo o Ministério Público, teriam sido lançadas no meio ambiente entre 1,7 e 6,8 toneladas de Hg, com uma estimativa média de 3,3 toneladas de mercúrio lançadas nas águas, no ar e no solo. Por decisão judicial, a empresa está obrigada a

analisar o petróleo adquirido, antes do processamento, a fim de constatar o nível de mercúrio existente, registrando a concentração do mercúrio (Hg) a cada novo carregamento de petróleo em laudo que conste assinatura do responsável técnico e também deve deixar de processar petróleo que contenha teores de Hg superiores a 20 ppb, devolvendo o produto contaminado adquirido ao país de origem com as devidas cautelas para o transporte [ESTADÃO, 2004].

2.5. SISTEMAS DE REMOÇÃO DE MERCÚRIO

2.5.1. Efluentes hídricos

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

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 facilmente, usando H₂S ou sulfetos metálicos, para converter o mercúrio solúvel em sulfeto de mercúrio (insolúvel). Como outros tratamentos por precipitação, o processo é usualmente combinado com ajuste de pH e floculação, seguido pela separação dos sólidos, sendo que, geralmente, o sulfeto precipitante é adicionado ao efluente em um vaso agitado [EBADIAN, 2000]. A literatura registra que para concentrações iniciais de mercúrio da ordem de 10 mg/L, a precipitação por sulfeto pode atingir 99,9% de remoção [PATTERSON, 1985]. 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. A precipitação de sulfetos é aplicada de forma mais comum no controle de Hg em várias plantas de cloro-soda, atingindo uma remoção de 95 a 99,9 %. O custo deste tratamento é da ordem de US\$ 0,75/ 1000 gal, excluindo o gerenciamento do lodo formado. Embora a tecnologia da precipitação por sulfeto seja uma técnica comum para o tratamento de mercúrio em água, existe um número significativo de desvantagens para este processo [USEPA, 1997]. Uma desvantagem é que este processo não pode reduzir a concentração de mercúrio abaixo de 100 µg /L.

Outra desvantagem é a estocagem e gerenciamento dos lodos, que podem se tornar em fatores chave na avaliação do processo. 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].

A coagulação /co-precipitação é uma técnica comumente usada em análises quantitativas de soluções aquosas com elementos traço [KRISHNAN, 1993]. Também tem sido usada para remoção de mercúrio inorgânico e orgânico de efluentes contaminados com mercúrio [PATTERSON, 1985; USEPA 1997]. Os principais coagulantes empregados incluem sulfato de alumínio, sais de ferro e cal. Para alumínio e ferro, o mecanismo de remoção do mercúrio dominante é provavelmente a adsorção por co-precipitação [PATTERSON, 1985]. Em estudos realizados em tratamentos de mercúrio inorgânico de esgoto doméstico, a co-precipitação seguida pela filtração reduziu substancialmente o mercúrio inicial. A eficiência da remoção é dependente da dosagem do coagulante, da concentração de mercúrio inicial e das espécies presentes. O uso de sais de alumínio, com dosagem superior a 100 mg/L, propiciou uma remoção de mais de 90% de mercúrio para soluções com concentrações iniciais superiores a 50 µg/L. Uma menor eficiência foi obtida para compostos de mercúrio orgânico do que para inorgânicos [USEPA, 1997].

Os processos de adsorção são largamente usados na remoção de mercúrio de efluentes [USEPA, 1997] com, predominantemente, carvão ativado como adsorvente, embora o uso de outros materiais também tem sido reportado na literatura. Como exemplo, materiais vegetais ou minerais processados; casca de amendoim tratada com bicarbonato (BPHC), casca de árvore *Hardwickia binata* modificada, rejeito sólido industrial (hidróxido de ferro e cromo), resíduos de antibióticos, casca de eucalipto [NAMASIVAYAM, 1993 e 1997; SEN, 1987; USEPA, 1997; BUDINOVA et al, 2008; GHODBANE & HAMDAOUI, 2008].

Registros de literatura mostram que o carvão ativado é o adsorvente mais comumente usado em sistemas de adsorção para tratamento de efluentes industriais. O aumento da eficiência da remoção de mercúrio pode ser obtido pela adição de agentes quelantes, como EDTA, num estágio anterior ao contato com o carvão ativado ou através de um pré-tratamento do carvão ativado com uma solução de disulfeto

[EBADIAN, 2000]. DESHKAR et al., 1990, testaram casca de árvore do tipo *Hardwickia binata* modificada como adsorvente. Testes de bancada para a adsorção de mercúrio (II) em água mostram que o material é eficaz embora, não se compare à eficiência do carvão ativado comercial. NAMISIVAYAN & PERIASAMY, 1993, estudaram o carvão obtido da casca de amendoim tratado com bicarbonato, usando uma solução inicial de mercúrio de 10 a 20 mg/L. Em testes de bancada foram obtidos resultados sete vezes mais efetivos do que com o carvão ativado comercial, tomado como padrão. A alta capacidade de remoção deste material foi atribuída à sua alta porosidade, associada a uma moderada capacidade de troca iônica. A combustão de carvão em termoelétricas produz o “fly ash”, de composição variada, que foi testado como adsorvente para mercúrio (II) em água [SEN & DE, 1987]. RIO & DELEBARRE, 2003, usando “fly ash” com diferentes composições química: sílica-alumina e sulfocálcico, obtiveram como capacidade de adsorção máxima de 3,2 e 5,0 mg/g respectivamente, um desempenho não comparável ao carvão ativado. NAMASIVAYAM & SENTHILKUMAN, 1996, avaliaram a utilização de um resíduo obtido do tratamento de Cr (VI) contido no efluente de indústrias de fertilizantes, basicamente constituído de hidróxidos de Fe (III) e de Cr (III), para adsorção de Hg (II) de soluções aquosas. Foram obtidas capacidade máxima de 37,3 mg/g e adsorção uniformemente alta para a faixa de pH inicial entre 4,0 e 10,0. As soluções de mercúrio foram dosadas utilizando o método analítico colorimétrico. YARDIN et al, 2003, utilizaram carvão ativado obtido através de furfural, obtendo uma capacidade máxima de 0,15 mg/m². BUDINOVA et al, 2008, estudaram a utilização do carvão ativado proveniente do resíduo de antibióticos, tratado por K₂CO₃, e obtiveram a capacidade máxima de 0,1 mg Hg/m² de adsorvente. Já GHODBANE & HAMDAROU, 2008, conseguiu uma capacidade de 33,11 mg Hg/g de adsorvente obtido a partir da casca de eucalipto.

As técnicas de troca iônica têm sido empregadas em processos de purificação de água para retirada de cátions e ânions [NALCO, 1988]. Os processos de troca iônica são tipicamente operados em colunas empacotadas. Foram relatadas aplicações desta técnica para a remoção de mercúrio de soluções aquosas, 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]. O mercúrio, na forma de complexos aniônicos como HgCl₃⁻,

também pode ser tratado pelas resinas trocadoras de ânions. RITLER & BIBLER, 1992 e 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. Certas resinas trocadoras catiônicas (Amberlite e Dowex) são efetivas para tratamento de troca iônica, do mercúrio presente em efluentes hídricos, como por exemplo, em minas [MONTEAGUDO & ORTIZ, 2000], sendo obtida uma eficiência superior a 99%, para resinas que possuem enxofre em sua composição.

Tabela 2.8-Sistemas de Remoção de Mercúrio em Efluentes Hídricos

Sistemas de Remoção	Conc. Inicial	% Remoção	Referências
Precipitação: Por sulfeto	>10 mg/L	95 – 99,9%	Patterson [1985]
Coagulação	> 50µg/L	90%	Krishnan [1993]
Adsorção: carvão ativado comercial	10µg/L	80%	USEPA [1997]
H ₂ S/C	10 mg/L	99,9%	Ebadian [2000]
casca de árvore modificada			Deshkar [1990]
casca de amendoim/HCO ₃	10 – 20 mg/L	100%	Namisivayan [1993]
“fly ash”	600 mg/L	5 mg/g*	Rio [2003]
resíduo Cr/Fe	40 mg/L	37,3 mg/g*	Namisivayan [1996]
carvão ativado(furfural)	10 - 40 mg/L	174 mg/g*	Yardin [2003]
resíduo de antibiótico	10 – 40 mg/L	129 mg/g	Budinova [2008]
casca de eucalipto	25–300 mg/L	33,11 mg/g	Ghodbane [2008]
Troca Iônica: Duolite GT-73	10-280 mg/L	100%	Chiarle [2000]
Dowex XZS-1	70 – 90 mg/L	99,9%	Monteagudo [2000]

* - capacidade máxima de adsorção

2.5.2. Petróleo

O principal método para prevenir a contaminação de mercúrio no processamento de petróleo é a sua remoção da corrente de alimentação. Se sua remoção não for feita na corrente de alimentação é necessário tratar o produto final, especialmente para remover metilmercúrio presente na gasolina [QICHAO & ZHIBO, 2005]. Com este objetivo, diversos processos comerciais estão sendo avaliados. Para remoção de mercúrio são

empregados geralmente adsorventes, que consistem em um substrato inerte (suporte) ao qual se agrega um composto reativo, que promove a formação de um composto estável de mercúrio. Este deverá ser removido posteriormente do leito. Em sua maioria estes processos utilizam colunas com leito fixo [WILHELM, 1999a].

O substrato inerte deve adsorver seletivamente compostos de mercúrio sem reagir diretamente. O composto reativo suportado é que tem esta função. A maior parte dos suportes (carvão ativado, alumina e zeólita) é porosa com tamanho de poro controlado para, seletivamente, adsorver mercúrio e evitar adsorção de hidrocarbonetos com alto peso molecular.

O funcionamento dos sistemas de remoção de mercúrio para hidrocarbonetos líquidos baseia-se na reação entre o adsorvente e o mercúrio metálico ou adsorvente e compostos de mercúrio. Estes sistemas são ineficientes para remoção do mercúrio em suspensão como HgS. Se HgS estiver presente é necessário uma filtração para a remoção dos sólidos suspensos.

Sistemas comerciais disponíveis no mercado são específicos para o tratamento de gás ou para líquidos. Os sistemas de tratamento de gás consistem em usar carvão ativado impregnado com enxofre, sulfetos metálicos suportados em carvão ou alumina e peneiras moleculares regenerativas em que se forma um amálgama com o mercúrio [AMBROSINE et al, 1978; SURGIER et al, 1978].

Já os sistemas de remoção em fase líquida consistem em carvão impregnado com iodeto de potássio, sulfetos metálicos em carvão ou alumina ou peneira molecular. Para alguns processos particulares o tratamento é realizado em duas etapas; hidrogenação catalítica para conversão em mercúrio elementar seguido por uma reação com sulfeto metálico. WILHELM, 1999a, discute as vantagens e desvantagens dos sistemas de remoção que estão associadas à composição da alimentação. A Tabela 2.9 mostra alguns adsorventes normalmente utilizados e suas características que serão detalhados a seguir.

Tabela 2.9 – Adsorventes Utilizados para Remoção de Mercúrio em Hidrocarbonetos

Adsorventes		Faixa de Remoção (%)	C inicial** (ppb)	Observações	Referência
Reativo*	Suporte				
V	ZrO ₂	80-95	1000	-	Cross [2006]
---	Hidroxiapatita	80	19000	-	Reis [2005]
CuS	Carvão	81-99	220	-	Yan [1996]
CuS	Alumina	58-89	220	-	Yan [1996]
S	Poliestireno	90-100	800	-	Whitehurst [1995]
SnCl ₂ /Ag	Carvão	50-92	-	C _{inicial} : 18g/Kg	McNamara [1994]
Ag	Alumina	73-99	0,25	gás	Yan [1991]
MS***	Alumina	95-100	50	Em 2 colunas	Roussel [1990]
Mo/Ni	-	95	2000	Hg elementar	Furuta [1990]
CuS/Ag	Alumina	58-89	220	-	Yan [1990]
Bi/Sn	Sílica/Alumina	99	1600	-	Yan [1987]

* - Componente Reativo do Adsorvente

** - Concentração inicial de Mercúrio no Petróleo

*** - Sulfetos Metálicos

YAN, em 1987, usou adsorventes com Bi e Sn em sílica ou alumina para a remoção de Hg de gás natural e hidrocarbonetos líquidos. O adsorvente é preparado a partir da moagem do óxido de estanho e/ou bismuto com o suporte, seguido de uma redução do óxido com aquecimento em atmosfera redutora. Os testes foram realizados com uma corrente sintética de hexano com Hg elementar a temperatura ambiente, com concentração de 1600 ppb Hg e os resultados mostraram uma redução de 99,4%.

Já em 1990, YAN estudou adsorção reativa a temperaturas altas para remoção de Hg de hidrocarbonetos líquidos. O hidrocarboneto passa através do adsorvente formado por sulfeto de cobre com prata em alumina. A temperatura da alimentação depende em 90% do ponto de ebulição do hidrocarboneto em tratamento (T_{alim}= 255,4.T_{eb} + 310,9 K). O adsorvente pode ser regenerado por oxidação. Os testes realizados foram feitos com uma mistura de hidrocarbonetos (°API 53) com 220 ppb Hg e obtendo-se uma

remoção de 58,2% quando a temperatura de alimentação é de 366,5 K e de 89,5% com temperatura de 477,6 K.

Em 1991, YAN utilizou prata dispersada em gama alumina, mas se tornou necessário um tratamento prévio para remoção da umidade e, assim, a prata permanece livre para a formação da amálgama. O adsorvente foi preparado pela saturação de gama alumina com uma solução aquosa de nitrato de prata seguida da redução de nitrato de prata a prata metálica (5% Ag). Os testes foram realizados em uma corrente de nitrogênio contendo 0,25 ppb de Hg elementar. Após o tratamento, a concentração final foi de 0,068 ppb Hg e o adsorvente foi regenerado, utilizando uma corrente de gases quentes a 449,8 – 505,4 K.

YAN, em 1996, desenvolveu um processo para a remoção de mercúrio presente em óleo, baseado na quimissorção a altas temperaturas com adsorvente formado de CuS com alumina ou carvão ativado com suporte. Os testes foram realizados a uma temperatura de 477,6 – 533,2 K e com uma amostra de petróleo com 220 ppb que foi acrescida de 1400 ppb de Hg metálico, a remoção percentual obtida foi de 81-99 quando se usou como suporte o carvão e 58-89 para a alumina. Pode-se observar que a alta remoção foi obtida com o acréscimo do mercúrio elementar, que é mais facilmente removido.

ROUSSEL, em 1990, patenteou um processo para eliminação de Hg em hidrocarbonetos líquidos, que consistia de duas colunas de adsorção arranjadas em série, a primeira com um adsorvente composto de metal (Ni, Co, Fe e Pd) suportado em alumina, sílica e carvão ativado e a segunda com enxofre em suporte. Os testes foram realizados usando Ni na 1ª coluna e na alimentação nafta contaminada com 50 ppb de Hg. Os resultados mostraram que 90% do Hg foi removido pela 1ª coluna e o Hg residual foi removido completamente pela 2ª coluna.

FURUTA, 1990, usou para remover Hg um adsorvente cuja composição consiste em sulfetos metálicos multicomponentes suportados sendo um dos componentes Mo (3 a 15%) e outro selecionado do grupo do Co e Ni. Os sulfetos altamente dispersos em suporte não somente aumentam a capacidade de adsorção do mercúrio pelo molibdênio elementar, mas também aumentam a habilidade de adsorver compostos de mercúrio

orgânico e inorgânico. Nos testes foi utilizada alimentação com nafta leve com 2 ppm de Hg elementar e obtendo-se Hg residual de 100 ppb.

McNAMARRA, 1994, utilizou como adsorvente carvão ativado impregnado para remover mercúrio pela conversão de compostos de mercúrio orgânico em haletos de mercúrio e /ou a redução para mercúrio elementar, tornando possível a adsorção. Os adsorventes testados consistem de carvão ativado com cátions metálicos do grupo do : Sn^{+2} , Ti^{+2} e Cu^{+2} e elementos metálicos do grupo: Ag, Sn, Al, Zn, Au, e Cu. Os cátions metálicos são eficientes na conversão dos compostos orgânicos e estes devem ser haletos (I, Br e Cl) pois facilitam esta conversão. Os metais têm a função de formar amálgama. Foram realizados vários testes com os adsorventes que foram preparados combinando-se todas as possibilidades. A alimentação utilizada nos testes foi preparada para ter somente Hg orgânico e inorgânico. O adsorvente de melhor desempenho foi o composto de 2% de SnCl_2 mais 2% de Ag em carvão ativado, que resultou em remoção de 92,1%.

WHITEHURST et al, 1995, desenvolveram um método que inclui a impregnação de uma resina de poliestireno porosa com enxofre elementar, usando para isto vapores de enxofre. A impregnação resina/enxofre foi realizada em temperatura entre 393,2 a 573,2 K por um tempo suficiente para a fixação química do enxofre. A resina utilizada possui uma superfície específica de $200 \text{ m}^2/\text{g}$. A alimentação utilizada nos testes foi composta de condensado vindo de campos do norte de Alemanha com concentração de Hg de 885 ppb e o resultado obtido com este adsorvente foi de 100% de remoção.

DEGNAN & LECOURS, 2000, desenvolveram uma metodologia para remoção de mercúrio do petróleo usando um composto de enxofre e adsorção de forma combinada. O hidrocarboneto contaminado entra em contato com uma corrente de composto de enxofre (por exemplo H_2S) que é solúvel e reage com o mercúrio formando o sulfeto de mercúrio que é sólido, sendo este removido posteriormente ao passar em um leito de adsorvente como carvão ativado. Esta metodologia foi testada com o petróleo argentino que possui uma concentração de mercúrio de 5,51 ppm, conseguindo uma remoção de 85 a 99%.

REIS et al., 2005, estudaram a remoção de mercúrio de efluentes aquosos e do petróleo usando hidroxiapatita. Em meio aquoso, foi obtido uma quantidade máxima adsorvida de 18,9 mg Hg/ g Hap e foi observado que a utilização da hidroxiapatita fixa parte do metal de forma segura, minimizando o perigo de armazenamento e a necessidade de um tratamento pós-remoção. Já em petróleo foi observado uma remoção de 80% para uma concentração inicial de 19 ppm.

CROSS et al., 2006, desenvolveram um sorvente composto de vanádio (10 a 25% peso) suportado em ZrO_2 com superfície específica maior que $150 \text{ m}^2/\text{g}$ para remoção de mercúrio, principalmente para as espécies Hg^{+1} e Hg^{+2} . Os sorventes preparados foram testados em gás combustível contaminado com mercúrio com uma concentração de $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e obtendo-se uma remoção na faixa de 80 a 95%.

2.6. RESÍDUOS COM MERCÚRIO

Dentre todos estes sistemas de remoção citados, se torna necessária uma etapa prévia à disposição final do resíduo contaminado com mercúrio. Esta etapa final seria armazenagem em blocos de concreto ou técnicas apropriadas de imobilização para diminuir o risco de lixiviação do mercúrio. Na literatura sobre descontaminação de mercúrio, muito se tem visto a respeito do processo de imobilização. As diferentes tecnologias de imobilização de mercúrio podem ser divididas nas duas categorias seguintes, estabilização e amalgamação. Suas definições e tecnologias relacionadas são discutidas a seguir.

2.6.1 Estabilização

A estabilização envolve a imobilização química do constituinte perigoso, através das ligações químicas a uma matriz imóvel, ou a conversão química a uma espécie imóvel, reduzindo desse modo, a vaporização ou a lixiviação do contaminante ao ambiente.

As tecnologias de estabilização para mercúrio que contaminam solos e outros resíduos sólidos envolvem diversas etapas [STEPAN et al., 1993]. A primeira etapa

envolve geralmente a quebra dos resíduos com mercúrio, gerando um aumento da área superficial para reagir com mais facilidade com o reagente adicionado. O reagente químico é adicionado para produzir óxidos ou sulfetos de mercúrio. Depois que o reagente é misturado totalmente aos materiais contaminados, o cimento é adicionado. Os óxidos ou os sulfetos de mercúrio são imobilizados na massa cimentada. A massa densa e menos permeável formada reduz a mobilidade do mercúrio.

Uma vantagem potencial de usar uma tecnologia da estabilização é que este processo produz compostos mais estáveis e é menos propenso à lixiviação do mercúrio. Os processos da estabilização, entretanto, não reduzem a concentração total do mercúrio, mas reduzem muito a lixiviabilidade do mercúrio, rendendo um produto que pode ser eliminado sem riscos em um aterro industrial. Deve-se observar que ocorre também um aumento considerável no volume dos materiais contaminados [STEPAN et al., 1993].

Um grande número de tecnologias foi desenvolvido nos últimos anos [STEPAN et al., 1993]. FUNDERBURK et al. [1992] desenvolveram um processo de estabilização de solo que inclui um sistema mecânico para quebrar o mercúrio elementar dos solos e dos sedimentos em partículas finas esféricas. As esferas de mercúrio são muito mais fáceis de controlar, têm maior área superficial, e são mais resistentes à aglutinação. Depois que o mercúrio elementar é quebrado em esferas, um reagente químico é adicionado até que uma película oxidada cubra a superfície das esferas, criando uma barreira, evitando a aglutinação. Um agente de ligação é adicionado então à pasta fluida formada pelos produtos reagente/mercúrio. A superfície oxidada do mercúrio é ligada quimicamente às moléculas de água circunvizinhas do agente de ligação ou do solo. O mercúrio torna-se incorporado em uma matriz grossa e de baixa permeabilidade, que reduz a mobilidade do mercúrio.

Novos estudos têm levado ao desenvolvimento de adsorventes que já estabilizariam o mercúrio evitando uma nova etapa no tratamento antes da disposição final. REIS et al, 2004, desenvolveram como adsorvente hidroxiapatita-monetita, que removeu e manteve estabilizado parte do mercúrio removido, após testes de dessorção térmica à 150°C por 2 horas. Já LUO et al, 2006, estudaram a estabilização do mercúrio em carvão ativado modificados e constataram que o mercúrio se manteve estável em pH

7 por 20 minutos e também em testes de dessorção térmica à 90°C por até 7 horas. PIAO & BISHOP, 2006, usaram enxofre para estabilizar os resíduos com mercúrio e após o ataque com pH alto, ocorreu uma perda de 2%.

2.6.2 Amalgamação

A amalgamação é uma tecnologia de imobilização física, única para o mercúrio elementar, em que uma outra forma metálica forma uma liga semi-sólida com o mercúrio. O mercúrio dissolve-se no metal sólido, dando forma a uma solução sólida. A amalgamação não envolve reação química.

Historicamente, a amalgamação do mercúrio foi usada para extrair metais preciosos (isto é, ouro, prata) do minério do metal. Por exemplo, o ouro é amalgamado com mercúrio, e esta amálgama é extraída do minério. A amálgama é então aquecida para assim volatilizar o mercúrio e por consequência recuperar o ouro.

Testes foram conduzidos para avaliar a habilidade de diversos materiais diferentes para estabilizar o mercúrio, incluindo estanho, zinco, cobre, enxôfre, e um polímero de enxofre. As técnicas de estabilização com enxofre sozinho ou no polímero envolvem realmente uma reação que forma um composto químico (HgS), que diminui significativamente a pressão de vapor do mercúrio. Ao contrario do processo de amalgamação usando zinco, estanho e cobre, em que se forma uma liga com o mercúrio, e não envolve reação química. Mesmo com esta grande diferença, os processos de estabilização do mercúrio com enxofre e o seu polímero são considerados também como amalgamação.

O estanho e o zinco quando utilizados em separado não produzem um resultado final aceitável ao resíduo, mas a liga destes dois metais propicia um bom resultado. Para aperfeiçoar a amalgamação, pode-se também realizar a encapsulação do resíduo amalgamado de mercúrio, assim a limitação da volatilização e da lixiviação do mercúrio aumentará. O polímero com enxofre pode ser usado para converter compostos de mercúrio a sulfetos de mercúrio e encapsular simultaneamente. Entretanto, a

temperatura do processo de encapsulação pode volatilizar o mercúrio, assim, o vapor de mercúrio deve ser capturado e reciclado no processo [EBADIAN, 2000].

2.6.2.1 Polímero com enxofre para estabilização/solidificação (SPSS)

Uma tecnologia, que usa um polímero com enxofre para estabilizar e solidificar, tem sido desenvolvida [COLOMBO et al., 1997]. O polímero com enxofre consiste em 95% em peso de enxofre elementar reagido com 5 % em peso de um modificador orgânico, utilizado para realçar a integridade mecânica e a durabilidade a longo prazo. O tratamento usando SPSS é conduzido em dois estágios [KALB et al., 1999]. A primeira etapa é uma reação entre o mercúrio e o polímero, dando forma ao sulfeto de mercúrio. O reator da reação é colocado sob atmosfera inerte para impedir a formação de óxido de mercúrio (composto solúvel e altamente lixiviado por água), e uma quantidade pequena do aditivo é incluída para acelerar a reação. O reator é aquecido até aproximadamente 40°C durante a estabilização para acelerar a reação de formação do sulfeto, e os materiais são misturados até que o mercúrio tenha reagido completamente com o enxofre. Uma vez que o mercúrio está estabilizado quimicamente, é adicionado mais polímero, e a mistura é aquecida até aproximadamente 130°C, formando uma massa homogênea. É então derramada em um molde apropriado para esfriar e dar forma a um bloco de resíduo sólido, próprio para depósito em aterro.

Os resultados para tratamento em escala piloto com a técnica SPSS foram relatados [KALB et al., 1999]. Dois cilindros com resíduos de solo que contêm concentrações elevadas de mercúrio foram tratados com sucesso, sem nenhum aumento no volume do resíduo.

2.6.2.2 Sulfeto de sódio hidratado em polímero com enxofre

DARNELL [1996] descreveu o uso do polímero com enxofre para a estabilização e a microencapsulação do óxido de mercúrio. O sulfeto de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) foi adicionado em 7 % em peso à mistura de polímero com enxofre para obter a conversão do óxido de mercúrio a sulfeto de mercúrio. A temperatura

recomendada para a mistura é de 127 a 138 °C. Segundo esse autor, quando uma carga de resíduo com 5 % de óxido de mercúrio foi estabilizada por esta técnica, a forma final do resíduo sofreu lixiviação menor do que a permitida (0,2 mg/L).

2.6.2.3. Fosfatos Cerâmicos com enxofre

A estabilização do mercúrio através de ligações químicas com fosfatos cerâmicos (CBPC – Chemically Bonded Phosphate Ceramics) tem sido estudada. Este método é baseado na formação do fosfato de mercúrio, $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$, através de reações ácido-base entre óxido de magnésio e fosfato ácido de potássio nas soluções contaminadas, formando uma cerâmica densa em poucas horas. Para estabilização do mercúrio, são adicionadas pequenas percentagens (<0,1%) de Na_2S ou K_2S que atuam como ligantes [WAGH et al, 2000]. A eficiência da estabilização é atribuída à imobilização química do mercúrio, como sulfeto e fosfato, seguida pelo encapsulamento físico em uma matriz cerâmica densa.

2.6.3. No Brasil

Os resíduos de indústrias e de laboratórios brasileiros que utilizam mercúrio são convertidos, se necessário, para a fase sólida por técnicas descritas acima e são enviados para aterros industriais onde são depositados de forma segura em blocos de concreto.

Em consultórios odontológicos, está ocorrendo, de forma discreta, uma migração para técnicas que não utilizam amálgama. Mas ainda assim são gerados resíduos, devido às substituições de restaurações feitas com a técnica antiga. O resíduo gerado em consultórios conscientes pode ser guardado de maneira segura no próprio local. Em alguns Estados existe um órgão centralizador, que reúne os resíduos e os encaminha para aterro.

No caso de resíduos domésticos não se tem controle nem segregação especial, tendo como exceção as lâmpadas fluorescentes, que existem empresas recicladoras, que

já reciclaram 6,5 milhões de lâmpadas até 2000 e aterros licenciados para mercúrio, o que será explicado a seguir.

As chamadas lâmpadas de descarga de gases, que incluem as lâmpadas fluorescentes, de uso tão difundido nas fábricas, escritórios e edifícios públicos (inclusive escolas e hospitais), e as de vapor de mercúrio, de vapor de sódio, de luz mista, muito utilizadas na iluminação pública, possuem vapor de mercúrio. Todas essas lâmpadas deixam escapar para o meio ambiente, quando se rompem, o mercúrio que contêm, que se dispersa na atmosfera e se condensa a seguir, contaminando o ambiente. Embora uma lâmpada encerre apenas uma pequena quantidade de mercúrio, o efeito acumulativo e persistente do mercúrio proveniente de muitas lâmpadas, quando descartadas em um mesmo aterro, ao longo dos anos, por exemplo, será sensível. Por esse motivo as lâmpadas que contêm mercúrio já devem ser separadas, na origem, do lixo orgânico e dos materiais tradicionalmente recicláveis, como vidro, papel e plásticos. Essa prática já é adotada em diversos países e no Brasil, muitas indústrias, universidades, órgãos públicos e empresas concessionárias de energia elétrica já proíbem a disposição de suas lâmpadas no lixo. Por outro lado, diversos municípios nos estados de São Paulo, Santa Catarina e Minas Gerais já gozam do benefício da coleta separada e da destinação adequada de suas lâmpadas de iluminação pública, evitando assim que as mesmas tenham como destinação os aterros municipais. No processo, as lâmpadas são quebradas, com exaustão e captura do mercúrio metálico emitido, e separação dos componentes metálicos. Todos os componentes passam, então, por processo de destilação a vácuo, garantindo a total remoção do mercúrio. O vidro, depois de totalmente descontaminado, pode ser utilizado na fabricação de novas lâmpadas ou na produção de esmalte para vitrificação de lajotas cerâmicas; o alumínio é refundido como metal secundário; o mercúrio recuperado é reutilizado por fabricantes de lâmpadas e outras indústrias [APLIQUIM, 2004].

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - ADSORVENTES

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre os adsorventes testados, monetita e hidroxiapatita, apresentando suas principais propriedades estruturais e de superfície como também modificações na estrutura dos adsorventes durante a síntese ou após. Finaliza-se este capítulo com uma revisão de estudos de sorção de metais pesados e a modelagem da cinética de remoção utilizando hidroxiapatita.

3.1. MONETITA

A monetita também é conhecida como fosfato de dicálcio anidro (DCPA) e possui a fórmula molecular CaHPO_4 . O mineral, monetita, foi primeiro descrito em 1882, em depósitos de rochas fosfáticas encontrados na ilha de Moneta.

Durante a síntese de outros materiais baseados em fosfato de cálcio, a monetita aparece como um intermediário, principalmente na síntese da hidroxiapatita, podendo ser matéria-prima para síntese da hidroxiapatita na reação de hidrólise da monetita.

Em temperatura ambiente, a monetita apresenta estrutura triclínica, com grupo de simetria $P1$ -, podendo ser visualizada na Figura 3.1. A monetita em comparação com a hidroxiapatita é mais solúvel em água [ELLIOTT, 1994].

A utilização de monetita como adsorvente de metais pesados praticamente não foi encontrada na literatura. REIS, em 2003, utilizou um adsorvente com duas fases, monetita (29%) e hidroxiapatita (71%), com razão Ca/P de 1,45 e obteve resultados expressivos na remoção de mercúrio com uma quantidade máxima removida de 19,0 mg Hg/g adsorvente e constante de adsorção, que mostra afinidade do metal com o adsorvente, de 1,04 L/g.

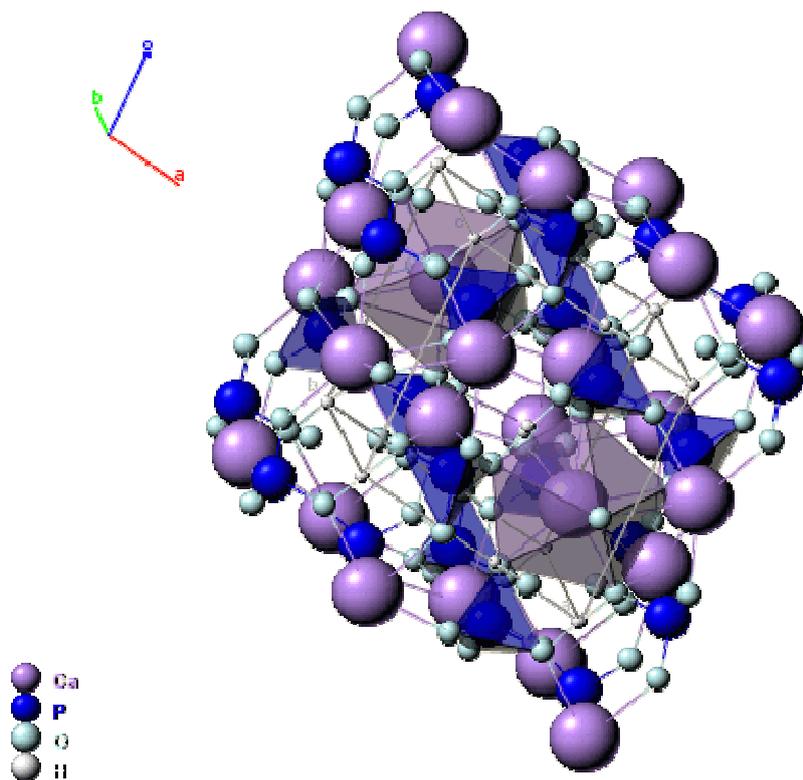


Figura 3.1 – Estrutura da Monetita [WEBMINERAL]

3.2. 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. Apatitas (principalmente fluorapatitas) ocorrem como constituintes secundários de muitas rochas ígneas e também estão presentes na maioria das rochas metamórficas. Compostos menos cristalinos, de composição variada, que ocorrem em grandes depósitos são fontes de fosfato para fertilizantes e indústrias químicas. A hidroxiapatita (Hap) é uma apatita com radical monovalente, hidroxila, cuja fórmula geral é dada por $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Na hidroxiapatita, os átomos de cálcio e os de oxigênio dos grupos PO_4^{-3} formam um arranjo hexagonal no plano perpendicular ao eixo z de maior simetria. Esta célula apresenta dois tipos de cálcio que diferem pela sua vizinhança, onde quatro átomos de cálcio estão nos cantos - Ca (I) -, enquanto que os outros seis estão mais perto do centro da célula - Ca (II) [OPRE, 2005]. Os seis átomos de cálcio que se

encontram mais ao centro da célula compreendem dois grupos de três íons em $z = 1/4$ e $3/4$. Uma melhor visualização desta descrição pode ser observada na Figura 3.2, que compreende uma configuração espacial da hidroxiapatita no eixo z. A Figura 3.3 permite a observação dos dois tipos de cálcio presentes na hidroxiapatita [REIS, 2003].

Os seis íons fosfato compreendem dois conjuntos de três em $z = 1/4$ e $3/4$. Os oxigênios dos grupos OH^- situam-se ao longo de z, fora dos planos dos triângulos de cálcio, cerca de 0,4 Å. A existência de dois tipos de íon cálcio, somada ao arranjo dos demais grupos confere propriedades especiais a hidroxiapatita, relacionadas às diferenças em sua reatividade superficial.

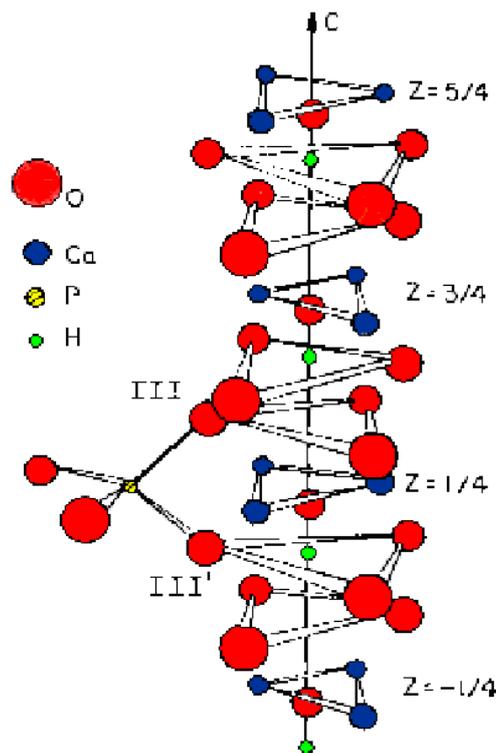


Figura 3.2 – Configuração Espacial da Hidroxiapatita (eixo z)

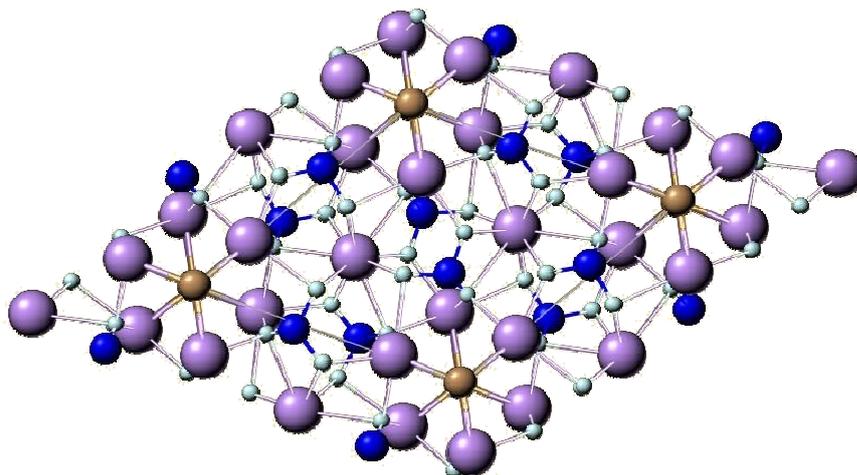
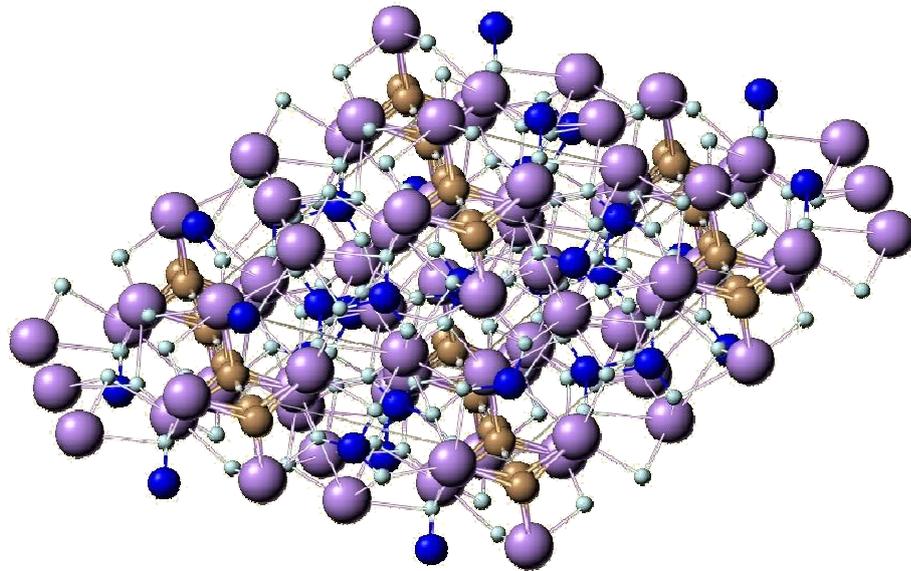


Figura 3.3- Estrutura da Hidroxiapatita (vistas em três dimensões e superior)

[WEBMINERAL]

Segundo ELLIOTT, a fração de íons fosfato na superfície da hidroxiapatita é de, aproximadamente, $A/1200$, onde A é a superfície específica, em $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Então, para uma área específica de $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, aproximadamente 5% dos íons PO_4^{3-} podem ser protonados ou substituídos por outro íon, sem qualquer restrição imposta pela estequiometria da rede, embora algum Ca^{2+} adjacente possa ser perdido para manter o balanço de carga.

A química da Hap é visivelmente mais complexa que as da fluorapatita e clorapatita, principalmente, porque apresenta variações na razão molar [Ca / P] entre 1,5 e 1,67, coexistência de fases cristalinas e amorfas durante o processo de preparação e possibilidade de criação de defeitos e diferentes substitutos na estrutura cristalográfica.

A estequiometria da Hap é expressa por razão molar [Ca / P] igual a 1,67. A Hap não estequiométrica (deficiente em cálcio) é de grande interesse para aplicações em sistemas biológicos e processos de sorção e troca iônica.

Diversas teorias têm sido desenvolvidas para explicar variações nas razões [Ca / P] das Hap deficientes e foram apresentadas por MEYER & FOWLER, 1982. A hidroxiapatita com defeitos ou não estequiométrica que mantém a quantidade teórica de hidróxido e a razão [Ca/P] baixa, pode ser originada de uma soma dos defeitos de cálcio e presença de dois prótons para cada cálcio ausente o que mantém a eletroneutralidade. Esta proposição resulta na fórmula I, Tabela 3.1 onde são apresentadas diferentes fórmulas para as hidroxiapatitas deficientes. WINAND et al, 1962, propuseram uma fórmula alternativa, fórmula II, que sugere que os defeitos de cálcio e hidróxido podem ocorrer juntos. KUHL & NEBERGALL, 1963, propuseram uma fórmula mais geral, fórmula III, que mantém a eletroneutralidade pela combinação de: i) adição de um próton para cada defeito de cálcio e hidróxido; ii) a ausência de dois hidróxidos por defeito de cálcio. KUHL & NEBERGALL também propuseram uma fórmula geral que contempla a presença de carbonato na estrutura da hidroxiapatita, fórmula IV, onde CO_3^{2-} substitui o HPO_4^{2-} . BERRY, 1967, usando medidas espectroscópicas e térmicas, confirmou a fórmula geral proposta por Winand et al para apatitas de razão [Ca/P] entre 1,50 e 1,67, mas com uma condição que $0 \leq x \leq 1$, fórmula V. BERRY propôs ainda uma fórmula diferente (fórmula VI), necessária para uma faixa de razão molar de 1,40 a 1,50, onde se verifica a substituição de cada cálcio por dois íons de hidrogênio. Este pesquisador propõe também que todas as hidroxiapatitas deficientes contem no mínimo 50% da quantidade teórica de hidróxido na estrutura. Uma proposta alternativa sugere que os defeitos de cálcio se devem a uma mistura de fosfato de octacálcico e hidroxiapatita, a fórmula química geral para este sistema é igual a fórmula II [MEYER & FOWLER, 1982]. Para ELLIOTT, 1994, a fórmula que melhor descreve a composição do sistema é a de WINAND et al (fórmula II). ZAHN & HOCHREIN, 2008, propuseram novos arranjos atômicos para a compensação da carga incluindo

vacâncias catiônicas e defeitos e chegaram a uma fórmula que reflete uma aproximação razoável de uma hidroxiapatita deficiente em cálcio (fórmula VII).

As propriedades da Hap e a reatividade da sua superfície são fortemente dependentes das condições de síntese empregadas, que determinam sua composição e microestrutura. As técnicas de preparação da hidroxiapatita são, geralmente, divididas em técnicas que empregam altas e baixas temperaturas. As sínteses em altas temperaturas envolvem reações no estado sólido e conduzem à Hap com alto grau de pureza e cristalinidade, porém, com pequenas superfícies específicas. As sínteses em baixas temperaturas usam técnicas tradicionais de precipitação, a partir de solução aquosa dos íons presentes, de hidrólise e de envelhecimento de precursores. Neste caso, são produzidos materiais não-estequiométricos com superfícies específicas mais elevadas. A precipitação em solução aquosa pode ser realizada por métodos que diferem na ordem de adição dos reagentes: método direto (uma solução contendo cátions cálcio é adicionada lentamente a uma solução contendo ânions fosfato) e o método inverso (uma solução contendo ânions de fosfato é adicionada lentamente a uma solução contendo cátions cálcio) [ASADA et al, 1988].

Tabela 3.1– Fórmulas da Composição Geral de Hidroxiapatita com Defeitos de Cálcio [MEYER & FOWLER, 1982].

Número	Fórmula	Condição
I	$\text{Ca}_{10-X} (\text{HPO}_4)_{2X} (\text{PO}_4)_{6-2X} (\text{OH})_2$	$0 \leq X \leq \sim 2$
II	$\text{Ca}_{10-X} (\text{HPO}_4)_X (\text{PO}_4)_{6-X} (\text{OH})_{2-X}$	$0 \leq X \leq 2$
III	$\text{Ca}_{10-X-Y} (\text{HPO}_4)_X (\text{PO}_4)_{6-X} (\text{OH})_{2-X-2Y}$	$0 \leq X \leq 2, Y \leq 1-X/2$
IV	$\text{Ca}_{10-X-Y} (\text{HPO}_4, \text{CO}_3)_X (\text{PO}_4)_{6-X} (\text{OH})_{2-X-2Y}$	$0 \leq X \leq 2, Y \leq 1-X/2$
V	$\text{Ca}_{10-X} (\text{HPO}_4)_X (\text{PO}_4)_{6-X} (\text{OH})_{2-X}$	$\text{Ca}/\text{P} \leq 1,5, 0 \leq X \leq 1$
VI	$\text{Ca}_{9-X} (\text{HPO}_4)_{1+2X} (\text{PO}_4)_{5-2X} (\text{OH})$	$\text{Ca}/\text{P} \leq 1,5, 0 \leq X \leq 1$
VII	$\text{Ca}_{10-X} (\text{HPO}_4)_X (\text{PO}_4)_{6-X} (\text{OH})_{2-X} (\text{H}_2\text{O})_X$	$0 < X \leq 1$

A calcinação é um processo de tratamento térmico geralmente usado para modificar a apatita, visando modificar as propriedades cerâmicas de interesse em algumas aplicações, por exemplo, médicas. O aumento da temperatura de calcinação provoca alterações na porosidade, opacidade e no tamanho das partículas de Hap, mas a estrutura é mantida se a temperatura não ultrapassar a 1200 °C [ISHIKAWA et al, 1993; JUANG & HON, 1996].

Quando submetida a temperaturas elevadas, o comportamento da Hap estequiométrica é diferente da deficiente. A primeira mantém sua estrutura independentemente da duração da sinterização a 1000 °C. No caso da deficiente, a qual contém grupos HPO_4^{2-} , a Hap se transforma parcialmente em fosfato de cálcio, sob aquecimento [ISHIKAWA et al, 1993].

Em aplicações tecnológicas, a Hap é usada no preenchimento de cavidades ósseas na forma de grãos densos ou porosos, bem como no revestimento de implantes metálicos, estes geralmente feitos como o metal titânio. A alta capacidade de adsorção, somada ao pequeno tamanho dos cristais, que podem chegar a dimensões nanométricas, fazem com que a Hap seja usada como adsorvente de metais, o que motiva o crescente interesse no estudo de sua aplicação em processos ambientais [DEL RÍO et al, 2006; KRESTOU et al, 2004; SUGIYAMA et al, 2003; CHEN et al, 1997 e 1997a; REICHERT & BINNER, 1996; JEANJEAN et al, 1994; XU et al, 1994; MIYAKE et al, 1990; TAKEUCHI et al, 1988;]. Ao mesmo tempo, têm sido propostas aplicações como catalisadores: na decomposição de álcoois, na oxidação de alcanos [SUGIYAMA et al, 1999], na oxidação parcial de metano [JUN et al, 2004] e oxidação seletiva de álcool com oxigênio [OPRE et al, 2005].

3.2.1. Estudos da Sorção de Íons Metálicos por Hidroxiapatitas

Estudos de sorção de metais em hidroxiapatita sintética ou mineral têm sido bem conduzidos para vários íons metálicos como: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} e U^{6+} .

Vários são os mecanismos de sorção que podem estar envolvidos na remoção de íons metálicos pela superfície da Hap. A identificação do mecanismo prevalecente é de

fundamental importância para o entendimento do fenômeno estudado e subsequente o aprimoramento de adsorventes específicos.

Sorção é, por definição, um termo geral que descreve a ligação de espécies em solução à superfície de um sólido coexistente em um mesmo sistema [XU & SCHWARTZ, 1994]. Os íons em solução podem ser sorvidos por adsorção, difusão através do sólido, troca iônica, por precipitação e co-precipitação na superfície com a formação de uma fase distinta. Estes processos ocorrem simultaneamente e a predominância específica é dificilmente distinguida

- **Adsorção**

O fenômeno de adsorção é definido como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial. Espécies adsorvidas podem ser acumuladas na superfície por atrações eletrostáticas, por reações com grupos funcionais da superfície, ou ainda, troca com um constituinte do sólido ocupando um sítio correspondente na estrutura superficial do adsorvente.

Isotermas de adsorção apresentam uma relação entre a quantidade (q) de material adsorvido e a concentração de equilíbrio (C_{eq}), a uma dada temperatura. Os dados experimentais geralmente são apresentados em gráficos, onde a quantidade adsorvida de um determinado composto é relacionada com sua concentração no equilíbrio.

De um modo geral, os pontos experimentais em uma isoterma de adsorção se ajustam ao modelo de Langmuir, descrito na Equação 3.1, onde q_{max} é a quantidade máxima adsorvida e k é a constante de adsorção. Este modelo é aplicado para sistemas gás-sólido, mas pode ser utilizado para sistemas líquido-sólido.

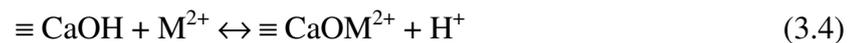
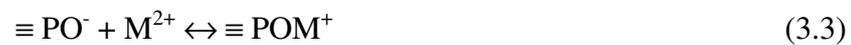
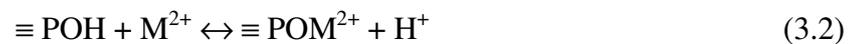
$$\frac{q}{q_{max}} = \frac{kC_{eq}}{1 + kC_{eq}} \quad (3.1)$$

Embora o modelo de Langmuir apresente limitações, este ainda é o mais empregado para o cálculo da quantidade máxima adsorvida e da constante de adsorção quando a adsorção apresenta uma relação hiperbólica com a concentração de equilíbrio. A literatura apresenta trabalhos nos quais os fenômenos de sorção e troca iônica são representados pela isoterma de Langmuir [NAVARRO et al, 1996; LACERDA et al, 1998; MONTEAGUDO & ORTIZ, 2000].

Vários mecanismos têm sido postulados para explicar a carga da superfície de apatitas [REICHERT & BINNER, 1996]. Além da dissolução preferencial de alguns íons da rede para a solução, registra-se que os grupos superficiais podem ionizar, trocar ou adsorver íons H^+ e OH^- .

Adsorção de íons em solução pode se realizar via formação de complexos com íons fosfato e OH^- na superfície da Hap e o íon em solução ou diretamente nos defeitos da estrutura que funcionam como sítios ativos. A adsorção elevada para íons que possuem raio iônico similar ao do Ca^{2+} da Hap sugerem sua ocupação de sítios formados pelos defeitos de cálcio na superfície da Hap [REICHERT & BINNER, 1996].

A complexação na superfície, considerada um dos principais mecanismos envolvidos na adsorção de íons metálicos (M), é descrita através das seguintes reações [XU et al, 1994]:



As cargas de superfície dependem do pH da solução. Durante a suspensão do adsorvente, processos de protonação da superfície e dissolução ocorrem simultaneamente. WU et al, 1991, mostraram que em pH próximo ao ponto isoelétrico (pI), as espécies $\equiv PO^-$ e $\equiv CaOH_2^+$ são dominantes. Em valores de pH fora do pI tem-

se, a espécie $\equiv \text{POH}$ torna-se significativa em pH menor que o pI enquanto o $\equiv \text{CaOH}$ se torna significativa acima do pI.

- **Troca Iônica**

Troca iônica é um processo reversível de troca de íons de carga similar entre uma solução e um sólido insolúvel em contato com ela. A troca pode ser realizada através dos métodos de batelada e coluna, de acordo com uma dada situação analítica. Este processo é geralmente acompanhado por um segundo processo: a adsorção iônica.

Trocadores iônicos são sólidos que possuem uma carga elétrica excedente compensada por íons de sinal oposto, os chamados contra-íons. Estes sólidos possuem uma estrutura cristalina aberta que permite a troca.

A troca iônica é um fenômeno semelhante à sorção, uma vez que a espécie em solução é integrada ao sólido. A principal diferença entre os dois fenômenos é que a troca iônica, em contraste com a sorção, é um processo estequiométrico. Todo íon que é removido da solução é substituído por uma quantidade equivalente de outras espécies iônicas de mesmo sinal [HELFFERICH, 1962].

No caso da hidroxiapatita, são preferencialmente os íons Ca^{2+} que podem ser trocados e portanto se encontram livres para se mover para a solução. O mecanismo de troca iônica geralmente ocorre entre cátions bivalentes do filtrado e de íons Ca^{2+} da hidroxiapatita. O processo de troca em apatitas depende do contra-íon presente na solução. A literatura [MIYAKE et al, 1990] registra um estudo que avalia a influência de diferentes ânions na solução na reação de troca (Cl^- , NO_3^- e CH_3CO_2^-). Análises de fluorescência de raios-X mostram a presença de Cl^- nas amostras após a troca. Os autores sugerem que os íons OH^- podem ao mesmo tempo trocar com íons Cl^- da solução junto com cátions metálicos. No entanto TAKEUCHI et al, 1990, relatam que os íons OH^- não trocam com o Cl^- como com o NO_3^- . Observaram também que os ânions influenciam nos processos de dissolução que ocorrem na faixa de pH menor que 3, registrando que a estrutura da apatita é mantida em sistemas que contêm Cl^- mesmo

em pH menores que 3, o que leva a conclusão que a presença de Cl^- estabiliza, por efeito sinérgico, a estrutura do adsorvente.

HELFFERICH, 1962, discute as forças eletrostáticas em sistemas de troca iônica, analisando a variação da concentração de cátions e ânions entre o trocador iônico e a solução. Migração de cátions para a solução e ânions para o trocador resulta na acumulação de carga positiva na solução e de carga negativa no trocador iônico. Os primeiros íons que difundem desse modo geram um potencial elétrico, chamado de potencial de Donnan. Este atrai os cátions para voltar para o trocador e os ânions para a solução. Neste momento ocorre a troca do cátion mais eletronegativo, que volta para o trocador. Então, um equilíbrio é estabelecido em que a tendência dos íons para igualar a diferença de concentração existente é balanceada pela ação de um campo elétrico.

O potencial de Donnan atrai os contra-íons para o interior do trocador iônico e assim equilibra sua tendência para difundir fora do filtrado. A força com que o potencial atua no íon é proporcional a carga iônica. Portanto, maior a carga do contra-íon mais fortemente ele será atraído para o filtro.

Para ocorrer a troca iônica na hidroxiapatita são necessárias duas condições. Primeiramente, o raio iônico tem que ser similar ao do Ca^{2+} para ter acesso à estrutura da Hap sem deformação. Duas espécies iônicas podem somente trocar se seus raios iônicos não forem mais que 15% diferentes em tamanho, no caso da Hap, para 0,9 – 1,3 Å, supondo a troca de Ca^{2+} . Em segundo, a eletronegatividade tem que ser superior para facilitar a troca [REICHERT & BINNER, 1996].

TAKEUCHI et al, 1990, avaliaram o potencial e a seletividade da hidroxiapatita na remoção de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} , observando a seguinte seletividade para a troca iônica: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. No estudo simples, um único metal por avaliação, a maior remoção foi verificada para o Pb^{2+} , devido ao raio iônico do Pb^{2+} ser semelhante ao do Ca^{2+} nos dois sítios na Hap, o que permite a troca em ambos os sítios de Ca^{2+} . Já no caso do Cu^{2+} , o raio iônico está acima da faixa dos dois sítios, o que dificulta o processo de troca. Para o Cd^{2+} , o seu raio iônico é semelhante ao do Ca^{2+} , porém sua eletronegatividade é menor que a do Pb^{2+} , assim a troca pelo Ca^{2+} é dificultada. Este comportamento foi observado também em outros trabalhos como o de REICHERT & BINNER, 1996. Já

SHASHKOVA et al, 1999; FREITAS et al, 2000 e ARNICH et al, 2003, relataram o mesmo comportamento, mas para a remoção do Pb^{2+} observaram a formação de outra fase (apatitas de chumbo) identificada por difratogramas de raios-X. A formação de uma nova fase através do mecanismo de troca iônica é justificada pela alta concentração utilizada.

GÓMEZ DEL RÍO et al., 2004 e 2006, também avaliaram a seletividade da troca iônica, mas neste caso utilizando hidroxiapatita mineral e os seguintes metais: Cd, Zn e Co em $6 < \text{pH} < 8,6$. Obtiveram a seguinte seletividade: $Cd^{2+} > Zn^{2+} \approx Co^{2+}$, observando uma mescla de processos que envolve o mecanismo de troca iônica e adsorção específica no sítio fosfato na adsorção de Zn e Co.

FERNANE et al., 2008, estudaram a sorção de íons Cd e Cu em hidroxiapatitas sintética e natural e observaram que o mecanismo preponderante seria a troca iônica para o cádmio e para o cobre ocorreria uma precipitação formando um novo sólido.

- **Precipitação e Coprecipitação**

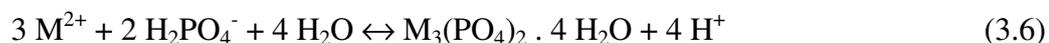
As cargas de superfície dependem do pH da solução, como visto anteriormente. O estado de equilíbrio da dissolução corresponde a um equilíbrio da protonação da superfície onde o pH é aproximadamente o ponto isoelétrico. Para ocorrer a precipitação na superfície, a solução aquosa deve estar supersaturada com respeito à solubilidade de equilíbrio de um sólido, a qual contém o soluto de interesse. A coprecipitação tem sido usada também, para explicar a remoção lenta, geralmente observada nos experimentos de sorção de íons metálicos [XU et al, 1994].

O aumento do pH da água em contato com a Hap é uma referência à solubilidade da mesma. A dissolução da Hap em meio ácido poderia ser representada pela reação (3.5):



que atinge rapidamente o equilíbrio, liberando íons Ca^{2+} para a solução.

De acordo com CHEN et al., 1997, a dissolução da hidroxiapatita (reação 3.5) fornece fosfato dissolvido à solução aquosa de íons metálicos, promovendo a formação de $M_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ segundo a reação 3.6.



A reação do íon metálico (M^{2+}) com o fosfato disponível na solução, deslocaria o equilíbrio de dissolução (reação 3.5) no sentido de repor os íons $H_2PO_4^-$, aumentando dessa forma a concentração de OH^- no meio. O pH final seria o resultado do equilíbrio simultâneo das reações de dissolução e precipitação. As variações de pH do meio dependeriam basicamente da concentração inicial do íon metálico, que definiria também o mecanismo de remoção [BRUCKNER et al., 1993].

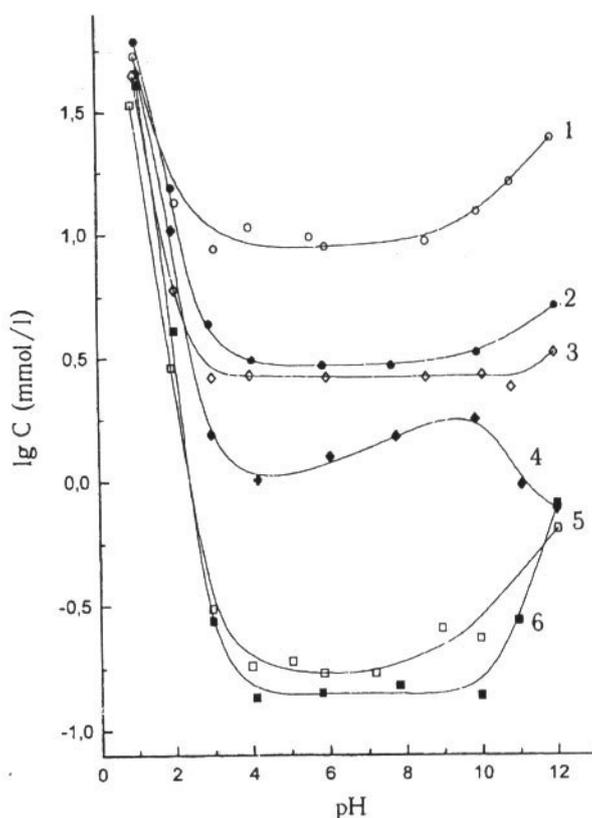


Figura 3.4 – Curvas de Estabilidade Hidrolítica para Fosfatos em Soluções Aquosas para vários pH. (1) $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8,7H_2O$; (2) $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$; (3) $Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$; (4) $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; (5) Hap – Comercial, Ca:P = 1,68 e Superfície Específica= 11 m^2/g ; (6) Hap – sintetizada, Ca:P = 1,60 e Superfície Específica= 78 m^2/g [SHASHKOVA et al, 1999].

SHASHKOVA et al, 1999, estudaram a eficiência de fosfatos de cálcio e magnésio na remoção dos íons Pb^{2+} , Cu^{3+} e Fe^{3+} , obtendo assim a seqüência para a capacidade máxima: $Mg_3(PO_4)_2 > MgNH_4PO_4 > Ca_3(PO_4)_2 > CaHPO_4 > Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ que representa uma boa correlação com o inverso da estabilidade hidrolítica. A solubilidade de todos os fosfatos estudados é mostrada na Figura 3.4, onde se pode notar que as amostras de hidroxiapatitas possuem menores valores de solubilidade quando comparados com os outros fosfatos. Com isto pode-se concluir que a eficiência da remoção dos fosfatos, em comparação com a hidroxiapatita, é maior devido a sua maior solubilidade, o que propicia o mecanismo de dissolução-precipitação.

XU & SCHWARTZ, 1994, propuseram que a coprecipitação junto com a complexação na superfície seriam os principais mecanismos envolvidos na sorção de cádmio e zinco pela Hap. Experimentos com pH controlado apontam para uma significativa desprotonação na superfície da hidroxiapatita e uma sorção por complexação com grupos funcionais da superfície como $\equiv POH$, que são provavelmente levados a $\equiv POZn^+$ e $\equiv POCd^+$. A precipitação do Zn^{2+} e do Cd^{2+} com o Ca da hidroxiapatita é envolvida pela significativa mudança das concentrações de cálcio e fosfato durante o processo de sorção.

- **Difusão através do Sólido**

Difusão através do sólido se refere à difusão do soluto na fase sólida, para formar uma solução sólida. STIPP et al, 1992, consideraram quatro mecanismos para a migração de um adsorbato da superfície de um adsorvente para o seu interior: (i) uma simples troca entre dois átomos vizinhos; (ii) a migração de um átomo através da rede; (iii) a translação através das posições vagas da rede; (iv) a migração ao longo das microfraturas. Só as três primeiras considerações representam difusão através do estado sólido.

O material não estequiométrico possui vacâncias nos sítios Ca (I) e Ca (II). O papel de defeitos de cálcio foi discutido por JEANJEAN et al, 1996, em um estudo

crystalográfico, que avaliou a influência de vacâncias catiônicas na sorção de cádmio. Concluiu-se que o cádmio foi sorvido nos sítios 6h. As vacâncias de cálcio não influenciam na quantidade máxima fixada, no entanto os resultados mostram que hidroxiapatita com alta concentração de vacâncias catiônicas aumenta a quantidade de cádmio imobilizado na fase sólida, devido aos processos de dissolução e precipitação.

REIS, em 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 3.5, concluindo-se que ocorreu uma complexação na superfície seguida da ocupação das vacâncias pelo Hg^{2+} , preferencialmente no sítio Ca (II). Testes com petróleo, realizados variando-se o tempo de contato e a quantidade de adsorvente, permitiram determinar que a quantidade máxima removida de 1,5 mg Hg/g Hap.

A avaliação do chumbo imobilizado por hidroxiapatita foi realizado por MAVROPOULOS et al, 2004, que utilizou hidroxiapatita sintética ao processo de sorção através da exposição de soluções contendo 917 mg/L de Pb em um tempo de 3 min a 54 h. O resultado obtido reforça a hipótese de formação de hidroxipiromorfita no final do processo cinético, em que cristais de hidroxiapatita são continuamente dissolvidos e recristalizados para a formação de estruturas estáveis que contem Pb e conseqüentemente ocorre a imobilização dos íons Pb.

O estudo da cinética de remoção de cobre em hidroxiapatita foi investigado por CORAMI et al., 2008, que observaram uma imobilização efetiva dos íons cobre na estrutura da hidroxiapatita e propuseram o mecanismo composto de duas etapas envolvendo a complexação na superfície de Cu^{2+} nos sítios $\text{POH}\equiv$ da hidroxiapatita e troca iônica com Ca^{2+} resultando na formação de uma hidroxiapatita contendo cobre.

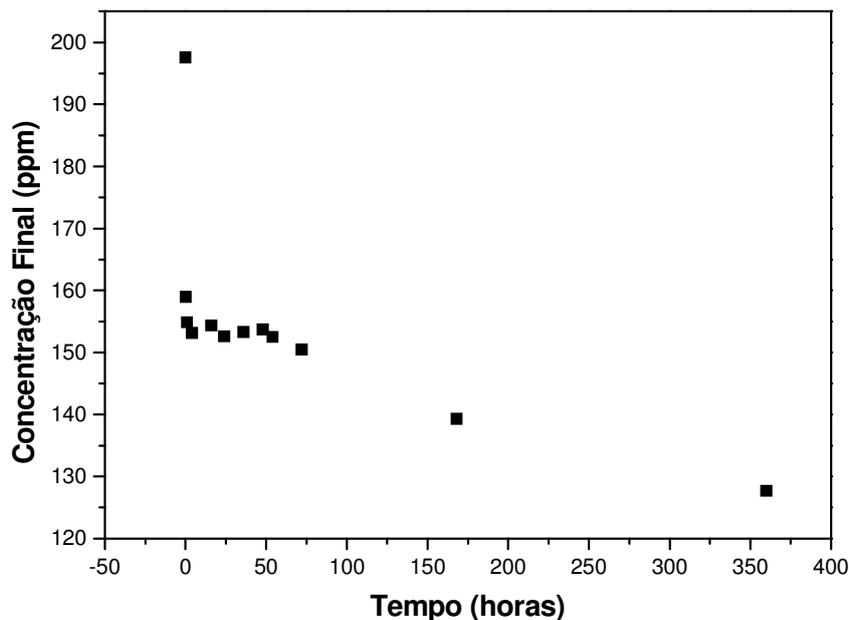


Figura 3.5 – Cinética de Sorção de Hg^{2+} em Hap não estequiométrica durante 360 horas

3.2.2. Modificações na Estrutura das Hidroxiapatitas

Muitos trabalhos têm sido encontrados na literatura onde o objetivo é modificar a hidroxiapatita com a adição de cátions, posteriormente avaliar as mudanças em suas propriedades e determinar a sítio de cálcio ocupado na estrutura da hidroxiapatita. Estas modificações podem ocorrer durante a síntese ou se não após, utilizando técnicas de impregnação ou troca iônica.

Os íons Ca^{2+} na rede cristalina podem ser trocados por outros cátions. Se o cátion substituto possui carga diferente do Ca^{2+} , o mecanismo de compensação de carga pode ter grande influência na estrutura da apatita. Quanto a ocupação de forma geral pode se concluir que: Cátions divalentes grandes (ex. Pb^{2+}) substituem Ca^{2+} nos sítios Ca (II) enquanto cátions divalentes pequenos (ex. Zn^{2+}) substituem o Ca^{2+} nos sítios Ca (I). Alguns pequenos cátions tais como Ni^{2+} e Co^{2+} podem substituir Ca^{2+} em sítios Ca (II), resultando num efeito instabilizante na estrutura da apatita.

BADROUR et al, 1998, sintetizaram hidroxiapatita com prata, obtendo-se o seguinte composto $\text{Ca}_{10-x}\text{Ag}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}$. A síntese foi realizada com o acréscimo de quantidade necessária AgNO_3 , substituindo uma parte de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, de tal forma que a concentração final do material foi de até 5% de Ag. Os parâmetros de rede a e c aumentavam linearmente com a quantidade de prata adicionada e este crescimento foi atribuído a substituição preferencial do íon Ag nos sítios Ca (I) da Hap.

WAKAMURA et al, 1998, estudaram as modificações com os seguintes íons: Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Cr^{3+} , utilizando a co-precipitação durante a síntese ou a troca iônica após a síntese. A razão metal/(Ca + metal), quanto se usou precipitação, para o Ni^{2+} e o Cu^{2+} foram diferentes porque na superfície é bem menor que no interior, já para Cr^{3+} não se observou nenhuma diferença. Nas modificações por troca iônica, a razão na superfície é maior que no interior com exceção do Ni^{2+} .

EL FEKI et al, 1999, verificaram o efeito da substituição parcial do Na^+ e CO_3^{2-} por Ca^{2+} e PO_4^{3-} , respectivamente na hidroxiapatita. O material sintetizado, $\text{Ca}_9\text{Na}_{0.5}(\text{PO}_4)_{4.5}(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{OH})_2$, foi caracterizado e seu difratograma foi refinado utilizando o método de Rietveld onde se observou que o sódio estava alocado nos sítios de Ca (II) e que o carbonato no canal da apatita.

Já WAKAMURA et al em 2000, utilizaram com substituintes Al^{3+} , La^{3+} e Fe^{3+} onde foi usado os métodos de co-precipitação e troca iônica. A Hap substituída com Al^{3+} , em ambos os métodos, mostrou a formação na superfície Al-OH, diferente do La^{3+} que se formou La-Hap. Já para o Fe^{3+} , somente foi observado a formação na superfície de Fe-OH para o método de co-precipitação.

Em 2003, KARPOV et al sintetizaram hidroxiapatita contendo cobre, utilizando reações no estado sólido a 1100 °C. O material apresenta a fórmula empírica $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_{0.27}\text{O}_{0.86}\text{H}_y$ e a estrutura obtida é a mesma da Hap com a presença de Cu-O no canal hexagonal da estrutura.

ZHU et al., 2006, sintetizaram a 200°C por duas horas, em condições hidrotérmicas hidroxiapatitas com Pb^{2+} , Cd^{2+} e Sr^{2+} e utilizando o método de Rietveld

observaram que estes íons metálicos ocupam preferencialmente os sítios Ca (II) na estrutura da hidroxiapatita devido ao raio iônico e a eletronegatividade.

PON-ON et al., 2008, prepararam uma hidroxiapatita com ferro e manganês por co-precipitação e tratamento térmico e com a seguinte fórmula empírica: $\text{Ca}_{9,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Primeiramente foi obtida uma estrutura amorfa com a temperatura de 500°C e com 1000°C a estrutura se apresentou cristalina. Foi observada a formação de MnFe_2O_4 e que Fe^{+3} e Mn^{+2} entraram nos sítios cálcio da hidroxiapatita e foi identificado que no caso do Mn^{+2} a substituição ocorreu no sítio da Ca (I).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os adsorventes utilizados foram preparados pelo método da precipitação de soluções a partir dos sais correspondentes, como apresentado na seção 4.1. Foram realizadas sínteses diferenciadas para hidroxiapatita e monetita. Para a preparação de hidroxiapatitas estequiométricas e não-estequiométricas, as relações Ca/P foram modificadas. Na seção 4.2, são apresentadas as técnicas utilizadas nas modificações realizadas na estrutura da hidroxiapatita com cobre e ouro. Na seção 4.3, são descritas as técnicas utilizadas para a caracterização dos adsorventes: adsorção de nitrogênio a 77 K, difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X, determinação do potencial zeta e uso de microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Na seção 4.4, são descritos os procedimentos de segurança no manuseio de soluções com mercúrio, preparação de amostras para os testes e o método analítico de dosagem de mercúrio. Na seção 4.5 são exibidos a metodologia dos testes de desempenho e os métodos analíticos utilizados para determinação do mercúrio. Foram realizados em batelada agitada, objetivando o levantamento das isotermas e determinação da quantidade máxima removida.

Na seção 4.6, são apresentadas condições utilizadas para o estudo do comportamento dinâmico do sistema e avaliação do mecanismo de remoção e na seção 4.7 os procedimentos para a avaliação da fixação do mercúrio no adsorvente.

4.1. PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

Todos os adsorventes foram preparados no Laboratório do Núcleo de Catálise (NUCAT) e foram sintetizados usando técnicas tradicionais de precipitação em solução aquosa utilizando o método inverso. A técnica de preparação foi padronizada em trabalhos anteriores [SALIM et al, 1995].

A síntese da hidroxiapatita foi realizada pela adição lenta, de uma solução 0,3 M de fosfato dibásico de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$, com auxílio de uma bomba peristáltica (100 mL/h), 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 M), sendo o pH destas soluções ajustado entre 10-11 com NH_4OH ; e mantido a temperatura de $80^\circ\text{C} (\pm 5^\circ\text{C})$ 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.

A monetita pode ser precipitada diretamente pela adição simultânea, durante 3 horas com agitação magnética constante, de duas soluções, uma solução 0,5 M de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e outra de 0,5 M de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sendo o pH ajustado na faixa de 4 a 5 e mantido a temperatura desejada de $100^\circ\text{C} (\pm 5^\circ\text{C})$. Terminada a adição, a mistura foi filtrada. O sólido foi seco a temperatura de 100°C e classificado em peneira.

Já a hidroxiapatita modificada com cobre por co-precipitação foi preparada substituindo uma parte do nitrato de cálcio por nitrato de cobre.

4.2. MODIFICAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.2.1. Modificação Utilizando o Precursor Cobre

A hidroxiapatita foi modificada com a adição de cobre na sua estrutura de três formas: troca iônica, impregnação seca e coprecipitação.

Por troca iônica, foi utilizada uma solução de nitrato de cobre com concentração tal que o adsorvente resultante tenha 1% Cu em relação a Hap. A solução metálica e a Hap foram deixadas em contato à temperatura ambiente e sob agitação mecânica por um período de 3 h. Após este período, o líquido foi removido por filtração e o sólido seco.

Parte do material preparado foi calcinado em ar sintético a 300°C por 2 h para obter óxido de cobre suportado em hidroxiapatita.

No caso da impregnação seca, a solução precursora usada também foi nitrato de cobre e após a etapa de secagem uma parte do material também foi calcinado nas mesmas condições do material obtido por troca iônica.

Após a calcinação, todos os materiais obtidos (troca iônica, impregnação e coprecipitação) foram levados a uma reação de sulfetação com H₂S a 300 °C por 2 h produzindo CuS/HAp, procedimento semelhante ao realizado por FENG et al, 2006, que sulfetou carvão ativado para remoção de mercúrio elementar em fase vapor .

4.2.2. Modificação Utilizando o Precursor Ouro

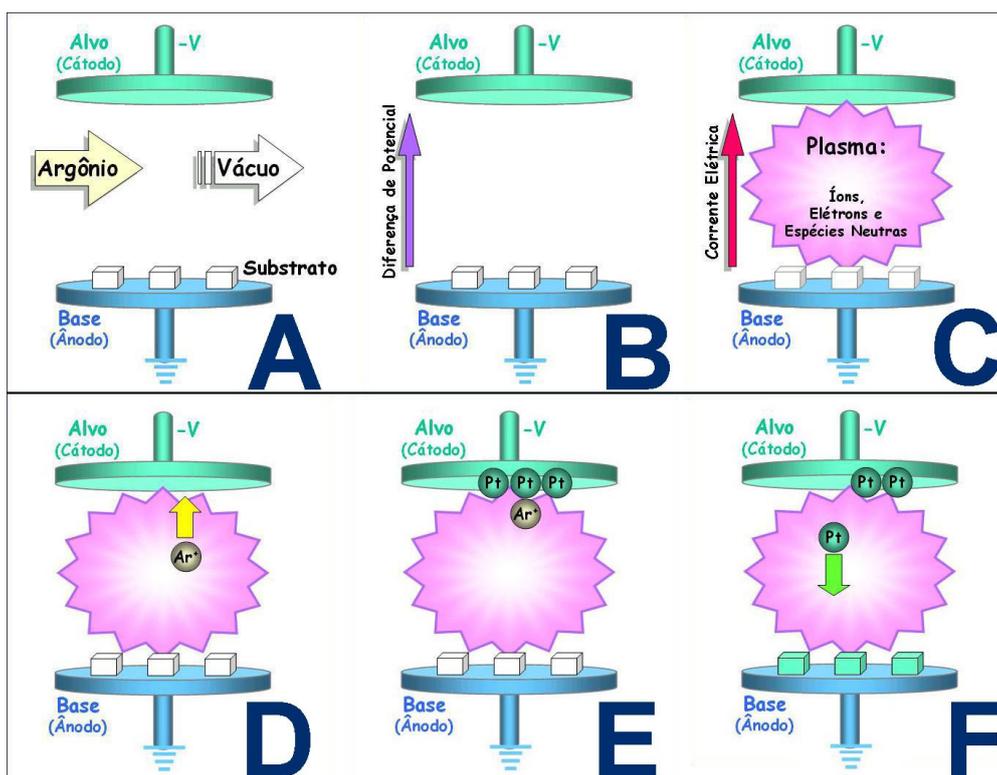


Figura 4.1 – Esquema da técnica de deposição por plasma frio [BARBOSA-COUTINHO, 2004]

As hidroxiapatitas modificadas com ouro foram preparadas utilizando a técnica de deposição por plasma frio, onde os átomos metálicos são ejetados da superfície de

um alvo sólido (ouro) através do impacto de íons gasosos (argônio) depositando assim sobre a superfície do suporte (Hap), como mostrado na Figura 4.1.

Para este procedimento foi utilizado de modo adaptado o metalizador da Jeol (modelo JFC 1500). Primeiramente, foi realizada uma etapa de calibração para tal propósito, em que foi avaliado o teor de Au com o número de contagem do metalizador para 0,5 g de hidroxiapatita. O teor de Au foi obtido por FRX.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.3.1. Caracterização Textural por Adsorção de Nitrogênio

As propriedades texturais das hidroxiapatitas foram obtidas através da determinação da isoterma de nitrogênio a 77 K (gás ultrapuro AGA com concentração 99,999 %), utilizando um equipamento ASAP 2000 *Micromeritics*.

As amostras foram secas, em estufa por 1 h a 100 °C, pesadas e pré-tratadas no equipamento a 150 °C por aproximadamente 12 h, sob vácuo de $5 \cdot 10^{-3}$ torr. A pesagem foi novamente realizada para determinação exata da massa da amostra.

A determinação da superfície específica foi realizada através do método BET e o cálculo do volume de poro pelo método BJH [BARRETE et al, 1951].

4.3.2. Determinação da Pureza por Difração de Raios-X

A determinação da morfologia e da pureza das amostras de hidroxiapatitas foi realizada pela técnica de difração de Raios-X, utilizando um equipamento *Rigaku* modelo Miniflex TG, empregando radiação $\text{CuK}\alpha$ gerada a 30 kV e 15 mA. A faixa de 2θ de 2 a 100° e com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 segundos. A identificação das fases foi realizada, utilizando o padrão do banco de dados ICDD-PDF- 09- 0432.

Para as amostras preparadas para a seleção do suporte foram também analisadas por difração de Raios X, utilizando o difratômetro de pó *Rigaku* modelo DMax 2200, radiação $\text{CuK}\alpha$ gerada a 40 kV e 40 mA com monocromador de grafite no feixe secundário. Os difratogramas foram obtidos no intervalo angular $5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ em passos de $0,05^\circ$ e tempo de 5 s por passo. Os dados obtidos foram refinados utilizando o método de Rietveld [PEREGO, 1998].

4.3.3. Determinação da Composição Química por Fluorescência de Raios-X

A razão [Ca / P] foi determinada pela análise de fluorescência de raios-X através do equipamento *RIX-3100 Rigaku*, utilizando uma fonte de Rutênio (Ru). As amostras foram preparadas pela prensagem de aproximadamente de 0,2 g. Analisou-se as linhas de $\text{CaO}\alpha$, $\text{P}_2\text{O}_5\alpha$, que permite o cálculo da razão atômica [Ca / P].

As amostras de adsorvente após a remoção de mercúrio foram analisadas para determinação da quantidade de mercúrio estabilizada na estrutura do adsorvente. As amostras foram pré-tratadas em estufa a vácuo, com armadilha de dicromato de potássio, por 1h em temperatura de 150 °C, para remoção de todo mercúrio adsorvido na superfície.

4.3.4. Determinação das Propriedades Elétricas – Potencial Zeta

As propriedades elétricas de superfície foram determinadas utilizando o sistema ZetaProbe – Colloidal Dynamics, que determina o potencial zeta por técnicas eletroacústicas. Os potenciais zeta dos adsorventes em função do pH foram determinados a partir de uma suspensão do material contendo 0,8% fração peso volume. A variação do pH foi controlada via titulação pelo próprio equipamento usando soluções de ácido clorídrico (1,0 M) e hidróxido de sódio (1,0 M). A aquisição dos dados foi obtida através do software ZetaProbe.

4.3.5. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Os adsorventes preparados com ouro foram caracterizados quanto à sua morfologia em um (MEV), Jeol, modelo JSM 5300. As fotomicrografias dos

adsorventes foram processadas utilizando-se um analisador de imagens (Zeiss) e ampliadas entre 150 a 2000 vezes. Antes de analisadas no MEV, as amostras foram colocadas em um suporte e no caso da amostra sem ouro, Hap, foi recoberta com uma espessura de aproximadamente 300Å de ouro, em um metalizador da Jeol, modelo JFC 1500 para assim ser um material condutor.

4.4. PROCEDIMENTOS BÁSICOS

4.4.1. Lavagem do Material

A técnica quantitativa para análise de teores de mercúrio necessita de cuidados especiais com a limpeza do material utilizado.

Toda a vidraria utilizada foi mergulhada inicialmente em um banho de solução de detergente, EXTRAN neutro por 12 horas. A seguir, foi enxaguada e mergulhada em solução de ácido nítrico a 10% por cerca de 6 a 8 horas. Finalmente, o material foi enxaguado com água destilada-deionizada.

Todo material usado para a preparação e conservação das soluções de mercúrio e no teste de desempenho foi destinado exclusivamente para este fim. Tomou-se o cuidado de evitar contaminação cruzada utilizando-se sempre os mesmos frascos para os mesmos níveis de concentração [MARINS, 1990].

4.4.2 – Cuidados com as Amostras

As perdas de mercúrio das soluções podem ocorrer pela volatilidade ou pela adsorção nas paredes dos frascos. Para evitar tais perdas, são adicionados preservantes (concentração final da amostra – 5% em ácido nítrico e 0,05% em dicromato de potássio) e as amostras foram mantidas sob refrigeração. Também foram utilizados frascos de policarbonato [ARIZA et al, 2000].

4.4.3. Preparação de Amostras

Os reagentes utilizados, de grau analítico, não foram previamente purificados. Água destilada foi utilizada em todos os experimentos.

Prepararam-se soluções estoque de 100 e 200 ppm de Hg^{2+} , utilizando HgCl_2 (VETEC) em água destilada. Estas soluções foram estocadas em frasco escuro de vidro, sob refrigeração, permanecendo estáveis por meses [ARIZA et al., 2000]. As soluções de mercúrio utilizadas nos testes foram obtidas a partir de diluições das soluções estoque, usando uma faixa de concentração de 10 a 120 ppm de Hg^{2+} .

4.5. TESTES DE DESEMPENHO

4.5.1. Métodos Analíticos

A determinação da concentração de mercúrio nas amostras foi realizada pela técnica de fluorescência de Raios-X com aparato para amostras líquidas em atmosfera de He, utilizando o equipamento *RIX-3100 Rigaku*. O resultado da análise é uma média de três leituras com um erro experimental na faixa de $\pm 0,4$ ppm.

4.5.2. Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção foram obtidas através da medida de concentração de equilíbrio do Hg^{2+} em solução aquosa.

Os experimentos foram realizados em tubos cônicos de polipropileno (15 mL) com tampa, previamente descontaminados, colocando-se em contato a solução de mercúrio com o adsorvente. Utilizou-se 15 mL de solução em 0,05 g de Hap, para cada recipiente. O sistema foi mantido a temperatura constante de 25°C , sob agitação constante de 200 rpm, em um agitador rotatório (New Brunswick Scientific co. Inc – modelo G24 environmental incubator Shaker) em um tempo adotado de 2 horas. Em seguida o material foi centrifugado (centrífuga modelo Jouan – CR3i) por 15 minutos a 1500 rpm.

Os testes foram realizados utilizando uma faixa de concentração inicial de 40,0 a 200,0 ppm de Hg. Esta faixa foi definida para que os resultados se mantivessem dentro da faixa detectável pelo método analítico de absorção atômica com chama, que apresenta o limite de detecção de 5 ppm [MIRACONI & BUENO, 2000; CHILOV, 1975].

4.6. CINÉTICA DE REMOÇÃO

A mesma metodologia utilizada para os testes de desempenho, foi aplicada nos experimentos de sorção em função do tempo. O estudo da cinética foi realizado para cada adsorvente, tendo a solução uma concentração inicial de 200 ppm. Para cada adsorvente foi analisada a influência do tempo de contato de 10 minutos até 72 horas, e determinada a concentração de mercúrio na solução.

4.7 . FIXAÇÃO DO MERCÚRIO

Para realizar o estudo da fixação do mercúrio no adsorvente, foi necessário analisar o adsorvente após a remoção. As amostras foram pré-tratadas em uma estufa à vácuo por 1 h em temperatura de 150 °C, para remoção de todo mercúrio não estabilizado. Este pré-tratamento está esquematizado na Figura 4.2

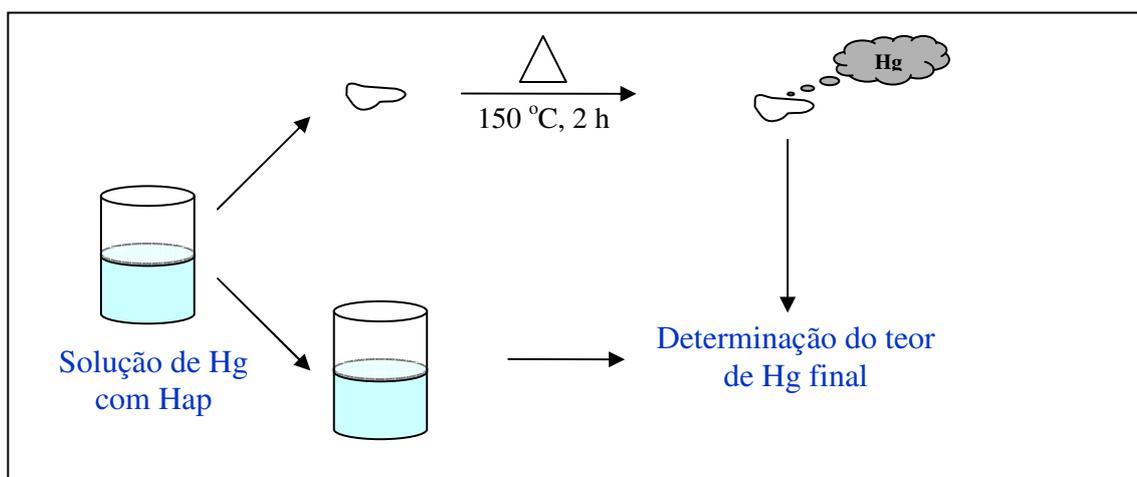


Figura 4.2 – Pré-tratamento da amostra dos testes de fixação

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados experimentais em três diferentes itens: a escolha do adsorvente precursor, as modificações no adsorvente escolhido e finalmente uma análise conjunta dos resultados experimentais obtidos.

Na primeira parte, seleção do adsorvente precursor, estuda-se monetita, hidroxiapatita estequiométrica e hidroxiapatita não-estequiométrica, apresentando-se a preparação e caracterização dos adsorventes, os testes de desempenho e de fixação do mercúrio.

Na segunda parte apresentam-se as modificações no adsorvente escolhido, através da incorporação de cobre e ouro por diferentes métodos de preparação, a caracterização dos adsorventes modificados e testes de desempenho, cinética e fixação. Apresenta-se também, testes preliminares para determinação do erro experimental.

Na terceira etapa apresenta-se uma análise comparativa dos resultados obtidos que fundamentam uma proposta de um modelo fenomenológico qualitativo.

Todos os adsorventes utilizados neste trabalho foram preparados e caracterizados no Laboratório do Núcleo de Catálise (NUCAT).

5.1. PARTE 1 – Influência da estrutura na capacidade de sorção

Os adsorventes foram preparados pelo método de precipitação, diferenciando-se as concentrações das soluções utilizadas na síntese para obtenção de materiais com diferentes razões [Ca/P]. Foram sintetizadas duas hidroxiapatitas; uma estequiométrica (Hap), uma não-estequiométrica (HapN) e a monetita. A escolha destes compostos fundamenta-se em nosso trabalho anterior [REIS et al., 2003] onde obtivemos um melhor desempenho para o adsorvente composto de uma mistura de monetita e hidroxiapatita.

5.1.1. Caracterização dos Adsorventes

- **Propriedades Texturais**

As propriedades texturais, apresentadas na Tabela 5.1, foram determinadas através da obtenção das isotermas de nitrogênio a 77 K e o volume de poro calculado pelo método de B.J.H.

Tabela 5.1 – Propriedades Texturais dos Adsorventes.

Amostras	Superfície Específica (m²/g)	Volume (cm³/ g)	\bar{d}_p (Å)
Hap	45	0,28	142
HapN	42	0,29	146
Mon	0,60	---	---

Os resultados mostram que os dois primeiros adsorventes são sólidos tipicamente mesoporosos ($20 < \bar{d}_p < 250$) e que as duas preparações da hidroxiapatita resultaram em materiais com valores de superfície específica na faixa de 40 m²/ g. Estes resultados são os esperados, já que este método de síntese foi padronizado em trabalho anterior [SALIM et al, 1995]. Para a amostra de monetita observa-se um valor muito baixo de superfície específica, típico de matérias não porosas. Neste caso, o método de preparação utilizado foi obtido na literatura [ELLIOTT, 1994], não sendo uma síntese padronizada e/ou otimizada por nós.

Cabe ressaltar que, uma vez identificado um potencial de aplicação para este material adsorvente, a manipulação dos diferentes parâmetros de preparação usando técnicas de planejamento estatísticos de experimentos, possibilita a otimização das suas propriedades texturais.

- **Determinação da Composição Química dos Adsorventes**

Os resultados dos ensaios de fluorescência por Raios-X para determinação da razão [Ca/P] dos adsorventes são apresentados na Tabela 5.2, juntamente com a composição química calculada através da fórmula II; $\text{Ca}_{10-X}(\text{HPO}_4)_X(\text{PO}_4)_{6-X}(\text{OH})_{2-X}$ [MEYER & FOWLER, 1982].

Estes resultados mostram que a razão obtida é um pouco menor que o valor nominal no caso das sínteses da Hap (erro experimental $\pm 0,02$), sendo observado o contrário para a síntese da monetita. Com a preparação de duas amostras de Hap com estequiometria diferenciada, sendo uma estequiométrica e a outra não-estequiométrica, se torna possível avaliar o comportamento das vacâncias de cálcio formadas durante a síntese da HapN.

Tabela 5.2 – Razão [Ca/ P] dos Adsorventes

Amostras	Razão [Ca/P] Nominal	Razão [Ca/P]	Composição Química
Hap	1,67	1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
HapN	1,60	1,62	$\text{Ca}_{9,7}(\text{HPO}_4)_{0,3}(\text{PO}_4)_{5,7}(\text{OH})_{1,7}$
Mon	1,00	1,03	CaHPO_4

- **Determinação da Estrutura e Pureza dos Adsorventes**

As análises por difração de Raios-X foram realizadas com objetivo de identificar as fases presentes nos adsorventes e sua pureza. A Figura 5.1 mostra os difratogramas obtidos para as três amostras preparadas, onde se pode observar que os três adsorventes preparados são cristalinos, o que permite a identificação das fases presentes.

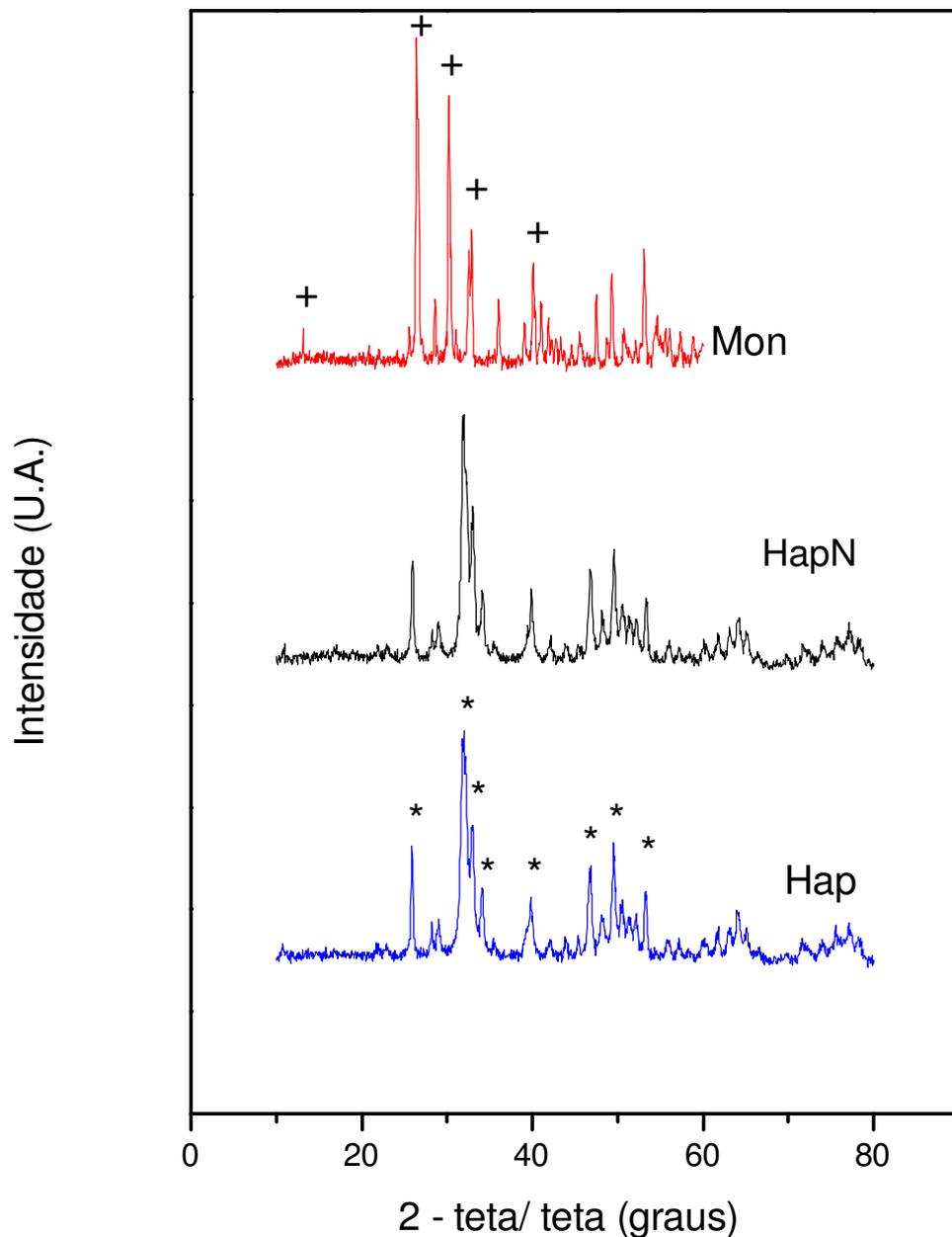


Figura 5.1 – Difratomogramas da Hap, HapN e Monetita com planos típicos de hidroxiapatita identificados por um asterisco (*) e planos característicos da monetita identificado por (+).

Com base no banco de dados ICDD-PDF-09-0432 (em Anexo), observa-se que a Hap e a HapN mostram estrutura hexagonal, característica da hidroxiapatita, comprovada pela presença dos planos característicos deste material:

$2\theta = 31,773$ (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). Já a Mon, apresenta picos característicos somente da monetita, onde foi concluído com base no banco de dados ICDD-PDF-09-0080a (em Anexo), $2\theta = 30,188$ (-1 1 2), $2\theta = 26,586$ (-2 2 0), $2\theta = 26,426$ (0 2 0), $2\theta = 32,889$ (1 0 2), $2\theta = 30,409$ (-1 0 2), $2\theta = 53,044$ (3 -1 2), $2\theta = 49,211$ (3 -2 2), $2\theta = 47,436$ (-3 2 2), $2\theta = 32,484$ (-2 3 0), $2\theta = 35,906$ (0 -2 2), identificados na Figura 5.1 com o símbolo (+).

As amostras de hidroxiapatita que foram analisadas por difração de Raios-X, tiveram seus dados refinados pelo método de Rietveld. Os parâmetros refinados foram:

- Fator de escala - fator multiplicativo que está relacionado com a quantidade relativa de fase presente na amostra.
- Linha de base – artefato experimental, a sua presença mostra uma não-cristalinidade.
- Parâmetros de rede a e c - relacionado com a célula unitária, permite avaliar se houve alguma substituição na estrutura.
- Larguras de linha (picos) – relacionado com o tamanho dos cristais e distorções de rede.
- Fator de ocupação de Ca e P – em um sítio cristalográfico 100% ocupado é igual a 1, quando se tem uma deficiência (defeito) o fator é menor que 1 e se tem uma substituição por um outro elemento mais pesado a ocupação ficaria maior que 1. É um artifício para simular um preenchimento na estrutura.

Os resultados obtidos no refinamento, sumarizados na Tabela 5.3, apresentam os parâmetros de rede a e c , o tamanho do cristalito obtido pela equação de Scherer e o fator de ocupação de Ca (I), Ca (II), P e de OH.

A análise do fator de ocupação mostra diferenças para o fator de ocupação do Ca (II) e OH, que são superiores aos valores estimados para incerteza. Confirma-se assim que as sínteses realizadas nos permitiram a obtenção de hidroxiapatitas com diferentes estequiometrias o que nos possibilita a investigação da influência das vacâncias no

desempenho dos adsorventes, especialmente na sua influencia na capacidade de sorção e fixação.

Tabela 5.3 – Resultados do Refinamento das Amostras de Hap utilizando o Método de Rietveld.

Amostras	Parâmetros de Rede (Å) - ±0,0002		Tamanho do Cristalito (Å) – 10% **		Fator de Ocupação (por célula unitária)			
	a	c	(h k 0)	(0 0 1)	Ca I *	Ca II*	P*	OH*
Mon	6,754	*** 6,413	51	-	1,053	-	0,879	-
HapN	9,4350	6,8766	215	548	4,02	5,82	5,99	1,82
Hap	9,4355	6,8765	214	548	4,00	5,98	5,95	1,94

* incerteza: Ca I ±0,04, Ca II e P ±0,05, OH ± 0,02.

**Equação de Scherer: $k = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\Delta \cdot \frac{\pi}{180}}$, onde $\lambda = 1,5418$ e Δ valor obtido no refinamento

*** b = 6,932

- **Determinação do Ponto Isoelétrico**

As Figuras 5.2 a 5.4 apresentam o perfil do potencial zeta dos adsorventes em função do pH, dados usados para determinação do ponto isoelétrico (pI).

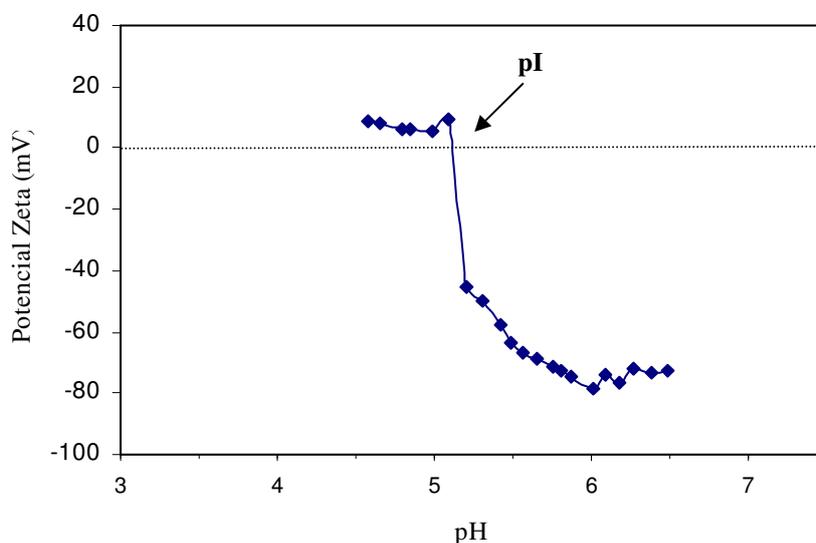


Figura 5.2 – Potencial zeta da monetita em função do pH

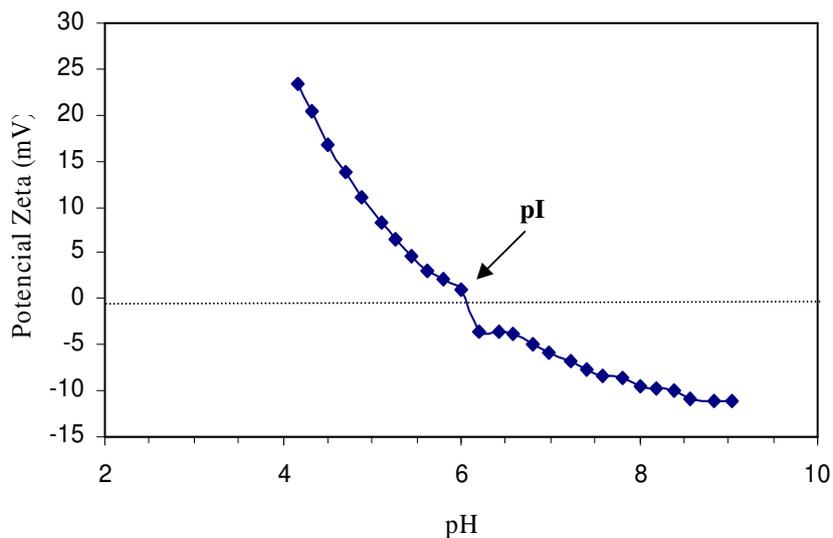


Figura 5.3 – Potencial zeta da HapN em função do pH

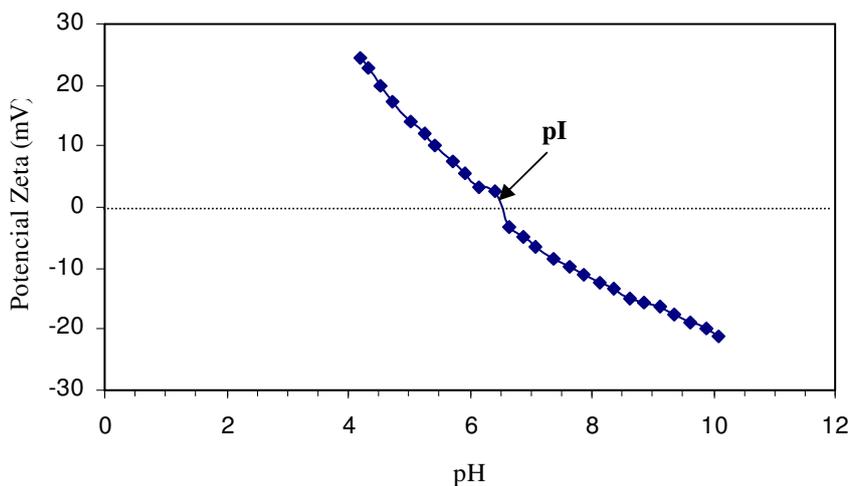


Figura 5.4 – Potencial zeta da Hap em função do pH

Os resultados obtidos mostram que o ponto isoelétrico da monetita ocorre aproximadamente em pH 5,0 e para as amostras de hidroxiapatita, observa-se o pI em pH 6,0, para HapN e em pH 6,5 para Hap , mostrando que a presença de vacâncias de cálcio influencia no pI. As causas das alterações do pI com as variações na estequiometria dos materiais são bastante discutidas na literatura. Credita-se as modificações a uma dissolução não estequiométrica superficial do material ou a uma reatividade diferenciada da superfície do sólido com a interface líquida. De uma forma ou outra estes fenômenos provocam a alteração das espécies superficiais carregadas,

conforme discutido por WU et al., 1991, e ratificam nossa conclusão anterior no que se refere a síntese de materiais com diferentes estequiometrias e portanto com diferentes vacâncias nos sítios Ca (II).

5.1.2. Testes de Desempenho

- **Determinação do Erro Experimental na Sorção**

A importância da avaliação de reprodutibilidade do procedimento experimental é necessária para quantificação do desvio padrão agregado aos resultados obtidos. Com este objetivo foram realizados quatro ensaios, em condições iniciais idênticas, utilizando-se a Hap e concentração inicial de mercúrio igual a 71 ppm, com um tempo de contato de 12 horas e mantendo a temperatura em 25 °C. Nestas condições foram determinadas as concentrações finais da solução e o desvio padrão foi calculado. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Reprodutibilidade do Processo de Sorção do Hg^{2+} em Hap.

Amostras	Massa Adsorvida (mg Hg/ gHap)
Frasco 1	13,8417
Frasco 2	12,3817
Frasco 3	13,6194
Frasco 4	12,5706
Desvio Padrão	0,5074
Coefficiente de Variação	3,9%

Os resultados da Tabela 5.4 mostram que o procedimento é reprodutivo e com este erro experimental realiza-se um estudo confiável da sorção de mercúrio nas concentrações usadas.

- **Isotermas de Sorção**

Os testes de desempenho, para cada uma dos adsorventes preparados, foram primeiramente realizados em uma faixa de concentração entre 40 e 120 ppm (mg/L). O modelo de Langmuir foi adotado para o cálculo da capacidade máxima adsorvida (q_{max}) e da constante de adsorção (K). Os pontos experimentais foram ajustados ao modelo utilizando-se o método de regressão linear e posteriormente o método dos mínimos quadrados, este último com o auxílio do software STATISTICA[®], utilizando o método Simplex. Tais ajustes foram feitos buscando-se estimar os parâmetros na forma original da equação de Langmuir. Como não é possível trabalhar com condições de equilíbrio inferiores a 5 ppm devido a limitação do método analítico, a determinação da constante de adsorção foi prejudicada.

- Sorção de Mercúrio com a Monetita

Testes foram realizados com a Mon ($[Ca/P] = 1,03$), a temperatura de 25 °C e com concentração inicial de mercúrio variando entre 47 e 118 ppm. Os resultados são apresentados na Figura 5.5 na forma de isoterma de sorção, onde os pontos experimentais são representados por (■) juntamente com os ajustes para a equação de Langmuir. Foram representados por linha os ajustes utilizando-se o método dos mínimos quadrados (—) e por pontilhado os ajustes obtidos pelo método de regressão linear (...).

A Figura 5.5 mostra que a equação de Langmuir se ajusta aos pontos experimentais, permitindo a estimativa dos parâmetros. Observa-se um ajuste adequado dos pontos experimentais para ambos os métodos adotados. Para estas condições $q_{max} = 5,7$ mg Hg/g Mon e $9,4$ mg Hg/m² Mon, obtidos pelo software STATISTICA[®] enquanto por regressão linear se obtêm um $q_{max} = 6,0$ mg Hg/g Mon e $10,0$ mg Hg/m² Mon. O valor de K obtido por mínimos quadrados foi de $0,029$ L/g Mon e por regressão linear de $0,026$ L/g. Uma vez que o mesmo conjunto de dados experimentais foi utilizado, com uma concentração de equilíbrio acima de 30 ppm, a determinação do valor de K foi prejudicada para os dois métodos.

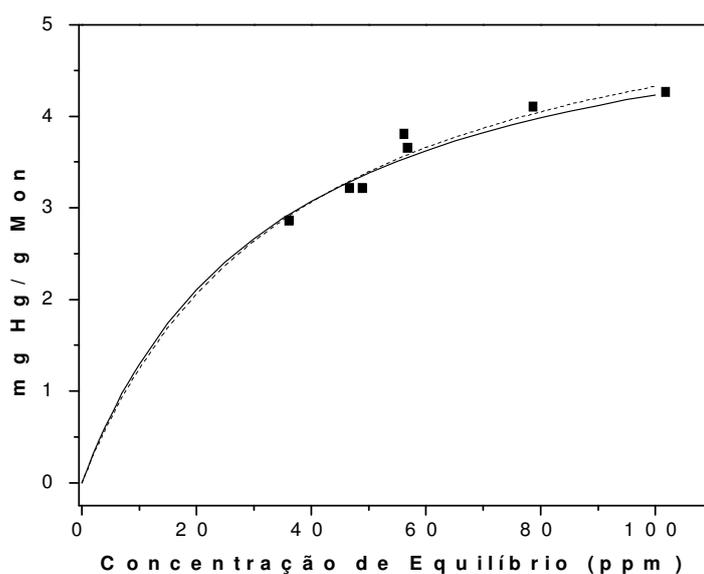


Figura 5.5 – Isoterma de Sorção do Hg^{2+} em Mon com pontos experimentais identificados por (▪) e os ajustes pelos métodos dos mínimos quadrados (—) e regressão linear (....)

Como registramos acima, esta é uma limitação inerente ao método analítico utilizado, único disponível para e o acompanhamento imediato do nosso trabalho experimental, e nos levará a interpretar com cuidado as alterações dos valores da constante de adsorção, quando analisadas apenas pelo valor estimado para K. Esta análise será realizada de forma mais segura, quando em conjunto com os resultados dos testes de fixação. No caso da monetita a sua baixa superfície específica leva a uma baixa capacidade de sorção, que resultaram em valores maiores de concentração final de equilíbrio.

- Sorção de Mercúrio com a HapN

O ensaio foi realizado com a HapN ([Ca/ P] = 1,62) a temperatura de 25 °C e variando-se a concentração de mercúrio inicial entre 41 e 123 ppm. Os resultados obtidos estão representados na Figura 5.6.

A Figura 5.6 apresenta os pontos experimentais e o modelo de Langmuir ajustado, por mínimos quadrados e por regressão linear. Observa-se um ajuste adequado

dos pontos experimentais para ambos os métodos adotados. Foram obtidos valores de q_{max} de 16,6 mg Hg/g Hap para o método de regressão linear e de 15,8 mg Hg/g Hap para o de mínimos quadrados. Adotando-se como valor final a média dos dois resultados o valor final é igual a 16,2 mg Hg/g Hap e normalizando -se por superfície específica é de 0,38 mg Hg/m² Hap. O valor de K obtido por mínimos quadrados foi de 0,19 L/g Hap enquanto por regressão linear se obtêm 0,15 L/g.

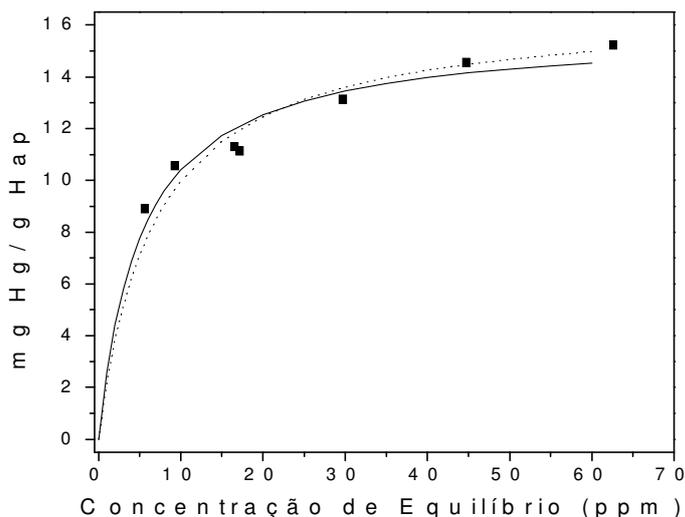


Figura 5.6 – Isoterma de Sorção de Hg²⁺ em HapN com pontos experimentais identificados por (■) e os ajustes pelos métodos dos mínimos quadrados (—) e regressão linear (....)

▪ Sorção de Mercúrio com a Hap

Os resultados dos testes realizados com a Hap ([Ca / P] de 1,67) são mostrados na Figura 5.7. Estes foram realizados em temperatura de 25 °C variando-se a concentração inicial de mercúrio 47 e 118 ppm.

A Figura 5.7 mostra que neste caso os dois métodos se ajustam aos pontos experimentais. Os ajustes para o método de regressão linear (18,5 mg Hg/g Hap) juntamente com o ajuste por mínimos quadrados (18,2 mg Hg/g Hap), foi possível obter o valor médio da quantidade máxima adsorvida, 18,4 mg Hg/g Hap e 0,41 mg Hg/m²

Hap. O valor de K obtido por mínimos quadrados foi de 0,14 L/ g Hap enquanto por regressão linear se obtêm 0,15 L/ g.

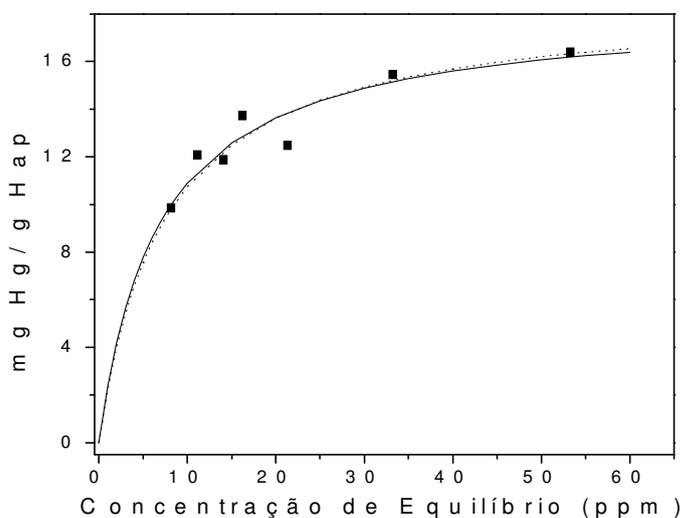


Figura 5.7 – Isoterma de Sorção de Hg^{2+} em Hap com pontos experimentais identificados por (■) e os ajustes pelos métodos dos mínimos quadrados (—) e regressão linear (...)

Os resultados obtidos estão compilados na Tabela 5.5 que mostra a capacidade máxima obtida por massa e por área como também a constante de adsorção.

Tabela 5.5 – Capacidades Máximas e constantes de adsorção

Amostras	Razão Ca/P	Superfície Específica (m^2/g)	$Q_{max} \pm 0,5$ (mg Hg / g .Hap)	$Q_{max} \pm 0,015$ (mg Hg / m^2 suporte)	$K \pm 0,014$ (L/g)
Mon	1,03	0,60	5,8	9,8	0,03
HapN	1,62	42	16,2	0,4	0,18
Hap	1,67	45	18,4	0,4	0,14

A análise da Tabela 5.5 mostra que os adsorventes apatíticos apresentaram um melhor desempenho quando avaliados pela capacidade de sorção através da quantidade máxima por massa e pelo valor da constante de adsorção. Como a monetita apresenta

uma superfície específica muito inferior é importante a comparação normalizada por área.

Neste caso o adsorvente com melhor desempenho passa a ser a monetita. Este resultado nos levaria a investir na otimização do método de preparação se analisado de forma isolada. No entanto, como salientamos no início deste trabalho, nosso objetivo maior é desenvolver adsorventes com alta capacidade de sorção e fixação do mercúrio sorvido.

O valor da K aponta para uma baixa interação mercúrio-monetita. Os resultados de fixação apresentados a seguir, nos permitirão uma análise mais segura deste parâmetro e a escolha do melhor adsorvente precursor. Os resultados obtidos para as duas amostras de hidroxiapatita são semelhantes com um ligeiro aumento no valor da constante de adsorção da HapN. Cabe ressaltar que estes resultados são semelhantes aos obtidos em nosso trabalho anterior; REIS, 2003.

5.1.3. Cinética de Remoção

Utilizando a mesma metodologia aplicada para os testes de desempenho, foi realizado o estudo da variação da concentração de Hg^{2+} na solução com o tempo, utilizando Hap e Mon, para verificar se a cinética é diferente para os tipos de adsorventes preparados. Foi avaliada a cinética de remoção até um tempo máximo (t_{max}) de 4 horas, com uma concentração inicial de 100 ppm de Hg, como mostrado na Figura 5.8.

A Figura 5.8 nos mostra que a cinética de remoção é muito parecida para Hap e Mon, o que difere é a capacidade máxima da remoção. Nota-se que grande parte da remoção ocorre nos primeiros minutos, para Hap 92% e para Mon 70%.

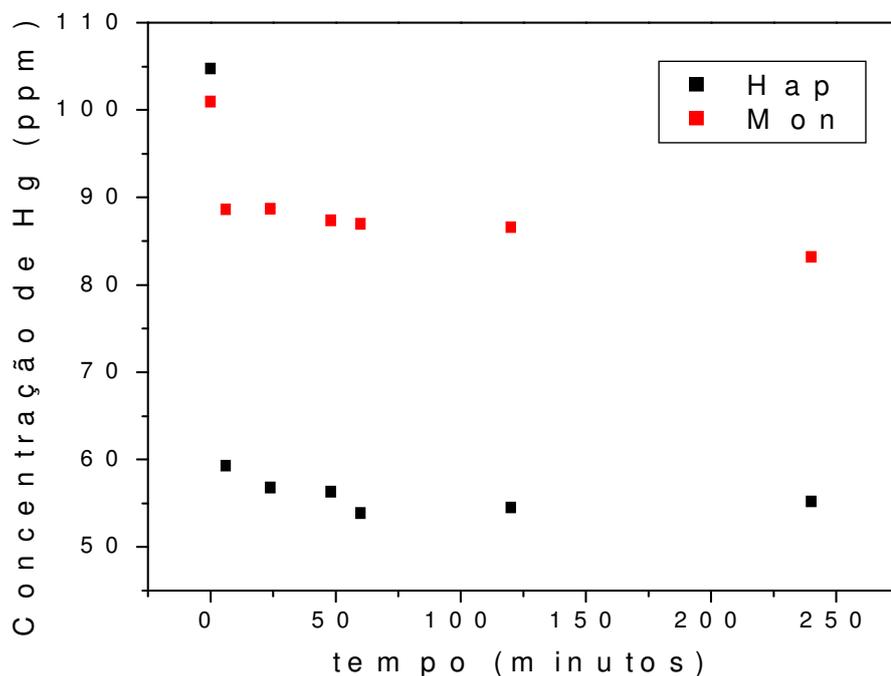


Figura 5.8 - Cinética de Sorção de Hg^{2+} em Hap e Mon durante 4 horas.

5.1.4. Avaliação da Fixação do Mercúrio

Com o objetivo de investigar como a monetita se comporta nos testes de fixação e verificar se os resultados são consistentes para Hap, como visto em REIS et al, 2004, foram realizados testes específicos para se analisar o teor de Hg na solução e no adsorvente após a remoção para o tempo de contato de 16 horas. O adsorvente com mercúrio foi separado da solução e levado para estufa a vácuo a 150 °C por uma hora e depois analisado por fluorescência de Raios-X para a determinação da quantidade fixada de mercúrio na estrutura da hidroxiapatita. Foram realizados testes experimentais com os três adsorventes preparados. Os valores estimados por REIS et al, 2004, mostram um erro para este teste da ordem de $\pm 8,3\%$.

A Tabela 5.6 apresenta a concentração inicial e de equilíbrio juntamente com a massa adsorvida de mercúrio e quantidade fixada obtida por fluorescência de Raios-X.

Tabela 5.6 – Testes de Fixação do Mercúrio

Teste	Concentração Inicial (ppm)	Concentração Equilíbrio (ppm)	Massa Adsorvida (mg Hg)	Massa Fixada (mg Hg)	% Fixada
Mon	71,3	56,5	2,96	0,27	9,1
HapN	61,7	16,2	9,10	3,74	41,1
Hap	71,3	16,2	11,02	4,44	40,3

A análise dos resultados apresentados na Tabela 5.6 mostra que a capacidade da monetita de fixar o mercúrio não é expressiva, confirmando a indicação do valor da K, apresentada no item anterior. Concluindo-se então, que a monetita tem uma interação fraca com o mercúrio, que é quase totalmente liberado após o aquecimento a 150 °C por uma hora.

Já para hidroxiapatita observa-se uma interação fraca, correspondente a parcela volatilizada, e uma interação forte correspondente a parcela fixada, o que confirma os resultados obtidos em REIS et al, 2004. A comparação dos adsorventes apatíticos, mostra que a presença de vacâncias de cálcio influenciou muito pouco na fixação, talvez pela proximidade dos valores da razão Ca/P.

5.1.5. Escolha do Adsorvente Precursor

Ao finalizar esta primeira parte é importante ressaltar que os adsorventes preparados apresentam propriedades físico-químicas diferenciadas, especialmente quando comparamos a monetita com os adsorventes apatíticos. Assim foi possível concluir que diferentes compostos a base de fosfato e cálcio com estruturas hexagonais, como as Hap e HapN, tem maior capacidade de interação com o mercúrio do que de estruturas triclinicas como a monetita. Os resultados obtidos para análise da influência das vacâncias de cálcio na remoção e fixação do mercúrio em adsorventes apatíticos não foram tão conclusivos, mas sugerem uma maior capacidade de fixação para HapN conforme estabelecido por REIS, 2003, em seu trabalho anterior.

É ainda importante registrar que os adsorventes apatíticos mostraram-se bons adsorventes para mercúrio presente em soluções aquosas. O comportamento da adsorção de mercúrio na faixa estudada é regular e se ajusta a uma isoterma típica de Langmuir. Sendo que os valores observados para Hap (18,4 mg Hg/g Hap) e HapN (16,2 mg Hg/g Hap) estão bem próximos dos obtidos na literatura [EBADIAN, 2000].

O estudo cinético mostrou um comportamento semelhante para todos os adsorventes nas primeiras quatro horas de contato; uma rápida remoção do mercúrio nos minutos iniciais. As diferenças observadas referem-se às quantidades removidas de 92% para Hap e 70% para Mon.

A avaliação da fixação do mercúrio indica uma diferença no comportamento dos adsorventes; a monetita não fixa o mercúrio na sua estrutura. As hidroxiapatitas fixam o mercúrio e apresentam comportamento semelhante entre si. As duas Haps possuem dois sítios de interação: uma interação fraca correspondente à parcela fixada em um sítio que permite a volatilização e uma interação forte correspondente a parcela fixada. Este resultado sugere que a utilização da hidroxiapatita como adsorvente, em sistemas para remoção de mercúrio, fixa uma grande parte do metal sorvido, evitando o perigo de armazenagem e a necessidade de um tratamento pós-remoção.

5.2. PARTE 2 – Hidroxiapatita modificada por metais

As modificações da hidroxiapatita através da incorporação de metais promotores têm como um dos principais objetivos a otimização do desempenho do adsorvente através do aumento da afinidade e da quantidade máxima adsorvida e a ampliação dos estudos dos fenômenos de interface presentes na sorção do mercúrio. As modificações moduladas na estrutura e na composição química da hidroxiapatita permitem a correlação entre estrutura, composição química e desempenho promovendo um entendimento mais amplo do fenômeno de interface, o que torna muito atrativo o estudo deste sistema.

5.2.1. Modificação com ouro

A seleção do ouro como metal modificador da hidroxiapatita é fundamentada na sua conhecida capacidade de amalgamação, propriedade largamente usada na atividade garimpeira e na concentração de amostras com baixos teores de mercúrio. É importante registrar o estudo da adsorção de mercúrio em ouro disperso como um pré-concentrador de mercúrio, pois se observa saturação quando se trabalha com concentrações altas de mercúrio [LEVLIN et al, 1999].

A preparação clássica de adsorventes e catalisadores com ouro utiliza os métodos de co-precipitação, deposição-precipitação, fotodeposição ou impregnação que apresentam deficiências associadas à dissolução do sal precursor e a necessária etapa de calcinação, que provoca a sinterização do metal [IDAKIEV et al, 2005; YAN et al., 2005; CHANG et al., 2008 e LIAN et al, 2005]. Neste trabalho usamos a técnica de deposição de ouro por plasma a frio, através do bombardeio de um alvo de ouro puro com íons de argônio para a modificação do precursor. Avaliamos que ela apresenta inúmeras vantagens tais como: deposição de partículas de maneira controlada, eliminação das etapas de secagem, calcinação e redução, minimizando, conseqüentemente, a presença de impurezas e os fenômenos de sinterização.

O equipamento utilizado tem como seu uso comum a metalização de amostras para análise no MEV, então se tornou necessário a determinação do erro da técnica de deposição por plasma frio e a calibração do equipamento. O erro da técnica foi determinado e mostrado na Tabela 5.7. A calibração do metalizador foi realizada relacionando a contagem, parâmetro relacionado à espessura do filme, com o teor do metal depositado. As amostras metalizadas foram analisadas por FRX para construção da curva de calibração.

A curva de calibração foi realizada usando 0,5 g de Hap e sucessivas deposições com pequenos intervalos para homogeneizar a amostra. Os experimentos foram realizados para relacionar a contagem, espessura selecionada no equipamento, e o teor real de Au depositado na amostra final. A reprodutibilidade da técnica de deposição de ouro por plasma frio em hidroxiapatita foi obtida um desvio de 0,09.

Tabela 5.7 – Reprodutibilidade da técnica de deposição por plasma frio em amostras de hidroxiapatita em uma deposição de 2000 Å.

Amostras	Teor de Ouro %
1	0,63
2	0,48
3	0,48
4	0,41
Desvio Padrão	0,093

Os resultados apresentados na Figura 5.9 mostram uma boa correlação linear ($R = 0,9982$) entre o número de contagens e o teor de Au depositado na faixa de 0-10000 contagens. O pó resultante da deposição apresentou uma coloração rosa claro, mudando gradativamente para levemente arroxeadado com o aumento do teor metálico. A mudança de cor é relacionada às variações no tamanho dos agregados metálicos. VEITH et al, 2005 observaram uma coloração arroxeadada para uma amostra de 1,37% Au/Al₂O₃ e CHANG et al., 2008, uma cor púrpura claro para 0,526% Au/ TiO₂ e uma coloração azulada em concentrações abaixo de 0,5%.

Observando o gráfico A da Figura 5.9, é possível concluir que a partir de aproximadamente 3% de Au, o comportamento da deposição se modifica, nota-se a formação de um patamar, mostrando que ao sair da faixa de comportamento linear do equipamento. Assim, para o uso desta técnica o trabalha na faixa inferior a 10000 contagens e, para determinação da curva de calibração, foi retirado o ponto em que o teor de Au é superior ao teor máximo usado neste trabalho. A curva foi ajustada por regressão linear, obtendo um $R^2 = 0,9982$.

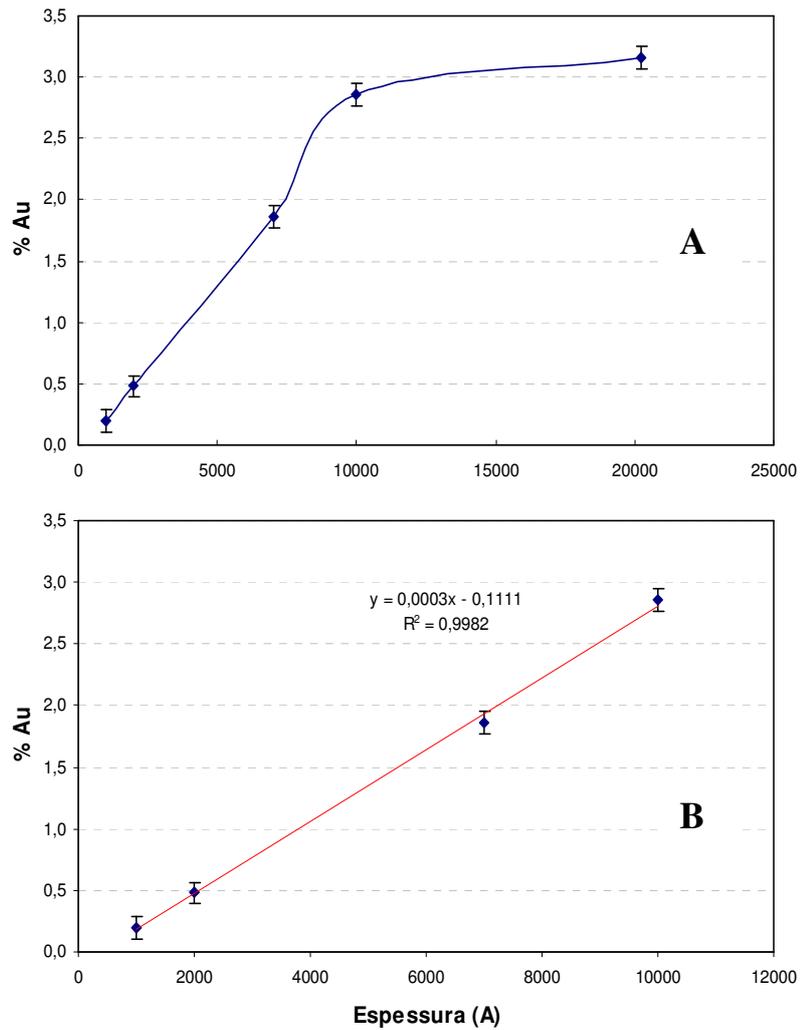


Figura 5.9 – Efeito da variação da espessura com o teor de real de Au depositado em 0,5 g Hap

5.2.1.1. Caracterização dos adsorventes

Foi sintetizada hidroxiapatita (HapN₁) conforme o procedimento descrito no capítulo 4 e modificada com a presença de 0,5 e 1% de Au.

As propriedades texturais, apresentadas na Tabela 5.8, foram determinadas através da obtenção das isotermas de nitrogênio a 77 K e o volume de poro calculado pelo método de B.J.H.

Tabela 5.8 – Propriedades Texturais dos Adsorventes com Au

Amostras	Superfície Específica (m²/g)	Volume (cm³/g)	dp (Å)
HapN ₁	38,9	0,33	201
0,5%Au/HapN ₁	30,4	0,14	179
1%Au/HapN ₁	37,0	0,28	185

Pode-se observar que a hidroxiapatita sintetizada possui uma superfície específica com valores esperados para síntese utilizada. Já nas amostras com 0,5% de Au, observa-se uma diminuição da superfície específica e no volume, onde esta alteração pode se originar pelo bloqueio de poros durante a deposição com Au, o que é também indicado pela mudança do diâmetro médio de poro. Na amostra com maior teor de Au não foi observada redução da superfície específica devido à formação de agregados após o aquecimento, pois a amostra ficou mais tempo no metalizado e conseqüentemente maiores temperaturas.

Os resultados dos ensaios de fluorescência por Raios-X para determinação da razão [Ca/P] e do teor de Au dos adsorventes são apresentados na Tabela 5.9, juntamente com a composição química calculada através da fórmula II; Ca_{10-X} (HPO₄)_X (PO₄)_{6-X} (OH)_{2-X} [MEYER & FOWLER, 1982]. A hidroxiapatita obtida é não-estequiométrica e os valores obtidos para o teor de ouro estão próximos aos valores nominais escolhidos para o estudo.

As análises por difração de Raios-X foram realizadas com objetivo de identificar as fases presentes nos adsorventes, bem como a forma como o ouro foi incorporado na estrutura da hidroxiapatita. A Figura 5.10 mostra os difratogramas obtidos para as três amostras preparadas. Observa-se que os três adsorventes preparados são cristalinos, o que permite a identificação das fases presentes.

Tabela 5.9 – Composição Química dos Adsorventes com Au

Amostras	Razão Ca/P	Teor de Au %	Composição Química
HapN ₁	1,60	-	Ca _{9,6} (PO ₄) _{5,6} (HPO ₄) _{0,4} (OH) _{1,6}
0,5% Au/HapN ₁	1,60	0,48%	---
1% Au/HapN ₁	1,60	1,04%	---

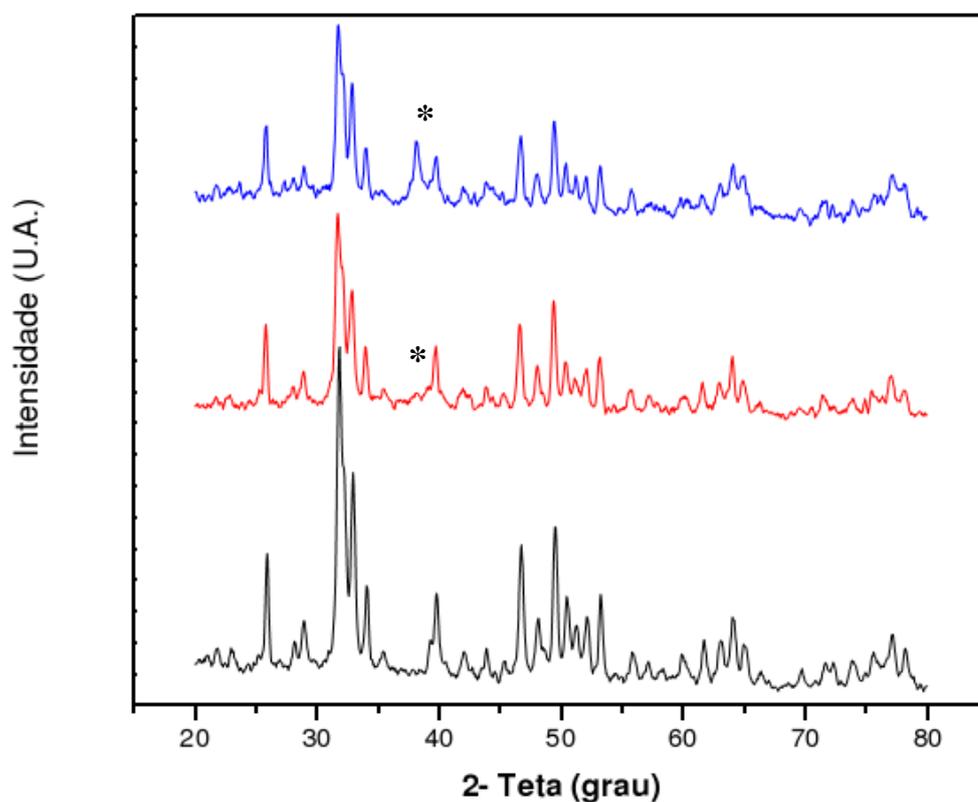


Figura 5.10 – Difratoogramas da HapN₁ (preto), 0,5% Au/HapN₁ (vermelho) e 1% Au/HapN₁ (azul) com planos típicos de hidroxiapatita e planos característicos de ouro identificados por (*).

Com base no banco de dados ICDD-PDF-09-0432 (em Anexo), observa-se que os adsorventes preparados mostram uma estrutura hexagonal, característica da hidroxiapatita, comprovado pela presença dos planos característicos deste material:

$2\theta = 31,773$ (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). Já os adsorventes com Au, apresentaram também um pico característico do ouro, identificado na Figura 5.10 com o símbolo (*), com base no banco de dados ICDD-PDF-04-0784 (em Anexo):

$2\theta = 38,191$ (1 1 1), $2\theta = 44,389$ (2 0 0), $2\theta = 64,582$ (2 2 0), $2\theta = 77,574$ (1 1 3), $2\theta = 81,731$ (2 2 2).

No difratograma da amostra com menor teor de ouro (0,5% Au/HapN₁) observa-se também o pico característico de ouro, com menor intensidade e mais alargado do observado na amostra 1% Au/HapN₁, o que está de acordo que o menor teor de ouro em relação ao suporte e o menor tamanho do cristal. A literatura registra resultado semelhante para uma amostra de 1,37% Au/Al₂O₃ [VEITH et al., 2005]. Para teores médios de 2,5% Au em zircônia e titânia, preparados por deposição-precipitação [IDAKIEV et al., 2005 e YAN et al., 2005], os difratogramas mostraram picos característicos tanto de Au⁰ como de Au₂O₃ e usando a técnica de foto-deposição aparecem picos característicos apenas de ouro para um teor de 0,526% [CHANG et al., 2008].

É importante registrar que não foi identificada a presença de picos característicos de Au₂O₃, nas duas amostras analisadas, confirmando resultados da literatura que indicam que a formação do óxido se deve ao uso de temperaturas superiores a 300°C durante o preparo, temperatura onde o óxido se torna estável, o que não ocorre na técnica de deposição por plasma frio [YAN et al., 2005].

A Figura 5.11 apresenta as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura, com visões frontais de aumentos diferentes de 150, 500 e 2000 vezes. Esta caracterização foi realizada com o objetivo de avaliar a influência da deposição por plasma frio na morfologia da hidroxiapatita. A análise das micrografias mostra a desagregação dos grânulos da hidroxiapatita, provocada pelo bombardeamento com Ar; sendo mais um indicativo de que a diminuição da superfície específica do adsorvente com ouro se deve a um bloqueio dos poros durante a etapa de deposição.

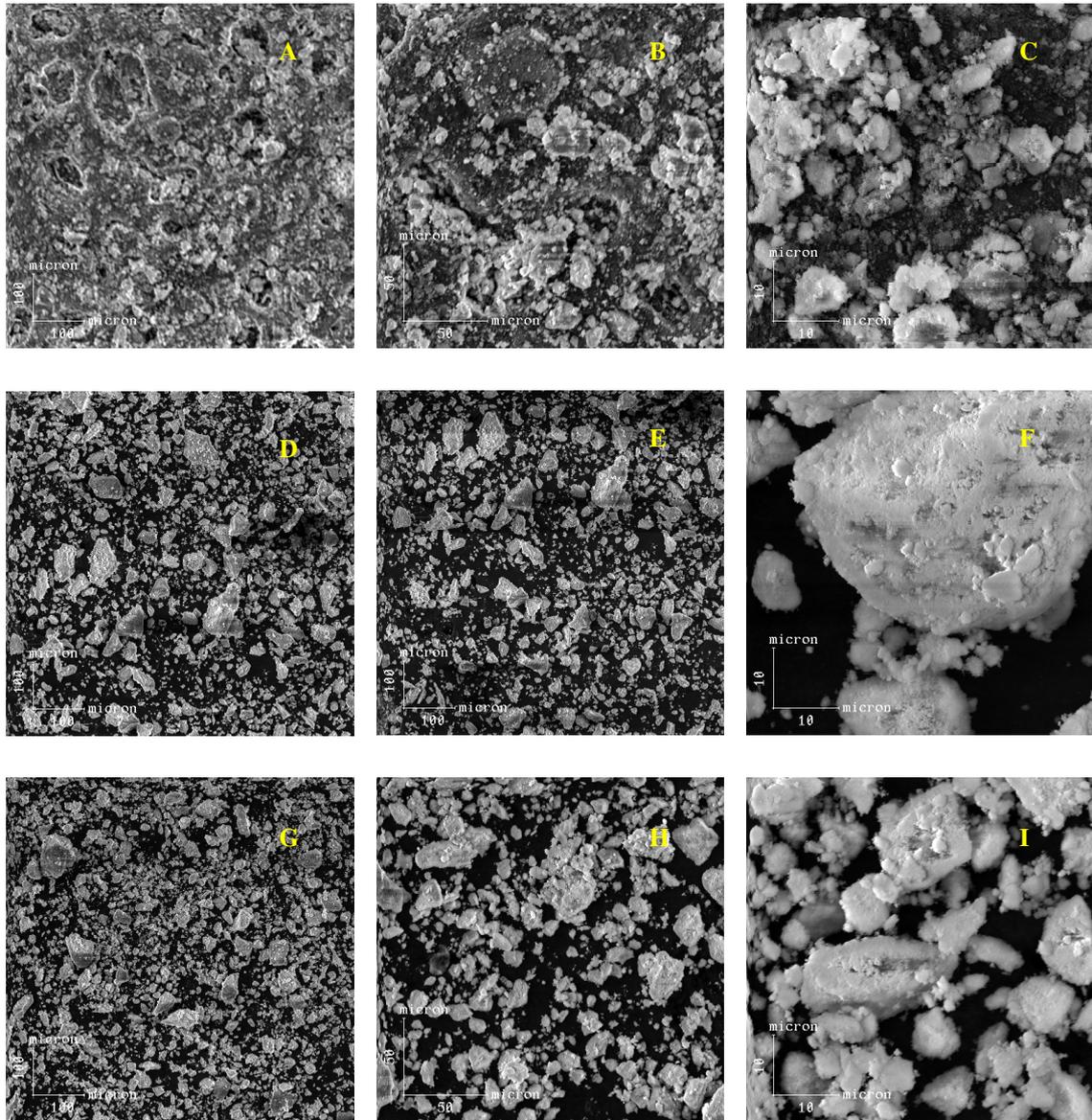


Figura 5.11 – Micrografias das amostras de HapN₁ (A, B e C), 0,5%Au/HapN₁ (D, E e F) e 1%Au/HapN₁ (G, H e I) usando os seguintes aumentos 150, 500 e 2000 vezes.

5.2.1.2. Testes de desempenho

Os testes de desempenho foram realizados através de isotermas de sorção em uma faixa de concentração de 40 a 200 mg/L (ppm) de Hg e utilizando o modelo de Langmuir. Os pontos experimentais, representados por (•), foram ajustados ao modelo utilizando-se o método dos mínimos quadrados com o auxílio do software

STATISTICA®, através do método Simplex, representados por (—) e assim foram obtidas a capacidade máxima adsorvida e a constante de adsorção.

Para uma posterior comparação a amostra de HapN₁ também foi novamente avaliada e a isoterma levantada é mostrada na Figura 5.12 onde, com o ajuste, foi possível obter o valor de q_{max} de 20,4 mg Hg/g Hap e a constante de adsorção, K igual a 2,6 x 10⁻² L/g Hap. É importante registrar que nesta isoterma o ajuste foi de R=0,91 e que o primeiro ponto experimental está na faixa de 15 ppm o que prejudica a determinação e confiabilidade do valor de K.

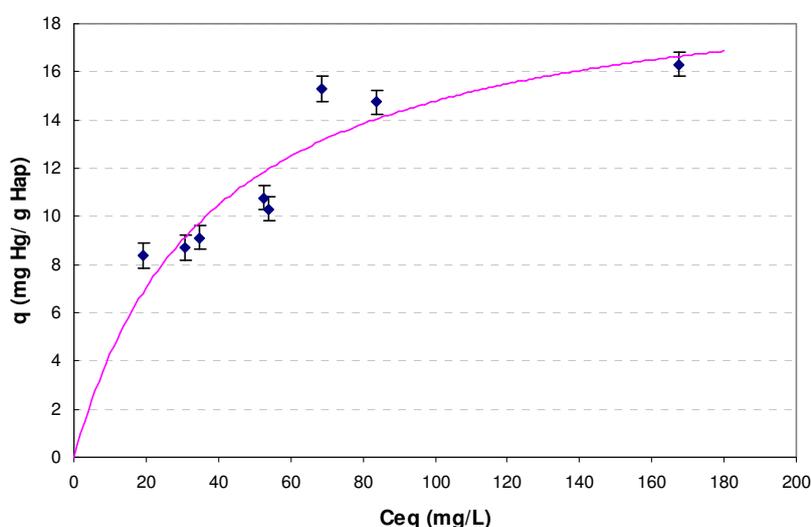


Figura 5.12 – Isotherma de sorção de mercúrio utilizando como adsorvente amostra HapN₁

O desempenho na remoção de mercúrio dos adsorventes preparados com deposição de ouro é mostrado nas Figuras 5.13 e 5.14. Para a amostra 0,5% Au/HapN₁, Figura 5.13, foram obtidos valores de q_{max} de 21,2 mg Hg/g Hap e a K igual a de 1,4 x 10⁻² L/g Hap. Como o erro experimental destes testes foi calculado como sendo ± 0,5 mg Hg/g Hap, a quantidade máxima adsorvida obtida para a amostra 0,5% Au/HapN₁ é equivalente a da hidroxiapatita sem ouro, HapN₁, e a variação da constante de adsorção não seria significativa. Este resultado indica que a incorporação de baixos teores de Au, altamente dispersos, não modificou de forma expressiva o desempenho do adsorvente precursor.

A Figura 5.14 apresenta os resultados dos ensaios com a amostra 1% Au/HapN₁. Foram obtidos valores de q_{max} de 16,4 mg Hg/g Hap e K de 0,118 L/g, observando se

assim uma redução da capacidade máxima adsorvida e um aumento considerável da constante de adsorção, mostrando a grande afinidade do ouro com o mercúrio, o que não foi observado com o teor menor. Este resultado indica que a afinidade do mercúrio com ouro aumenta com o aumento do teor metálico do adsorvente, e com sua menor dispersão, provavelmente porque os maiores agregados de ouro facilitam a diluição do mercúrio necessária para formação da amálgama.

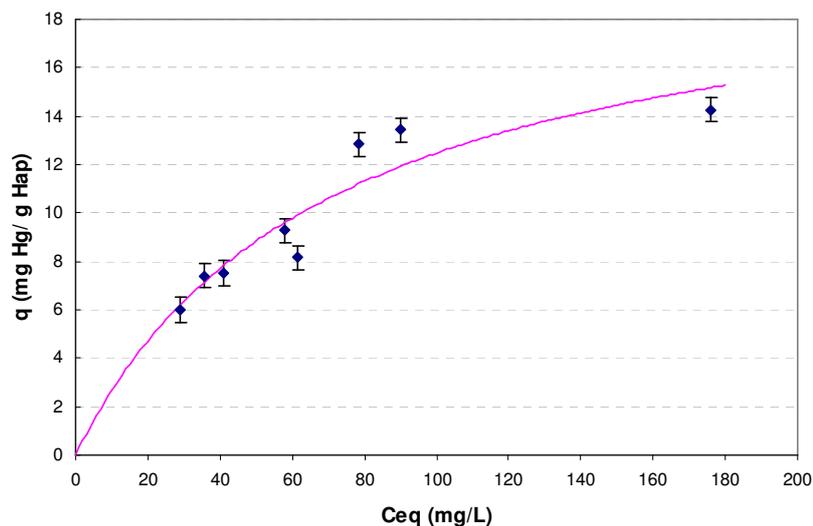


Figura 5.13 - Isoterma de sorção de mercúrio utilizando como adsorvente amostra 0,5% Au/HapN₁

Para uma melhor análise, os resultados obtidos estão compilados na Tabela 5.10, que registra, também a capacidade máxima adsorvida normalizando por superfície específica o que é um indicativo da maior ou menor quantidade de sítios de adsorção por unidade de superfície específica.

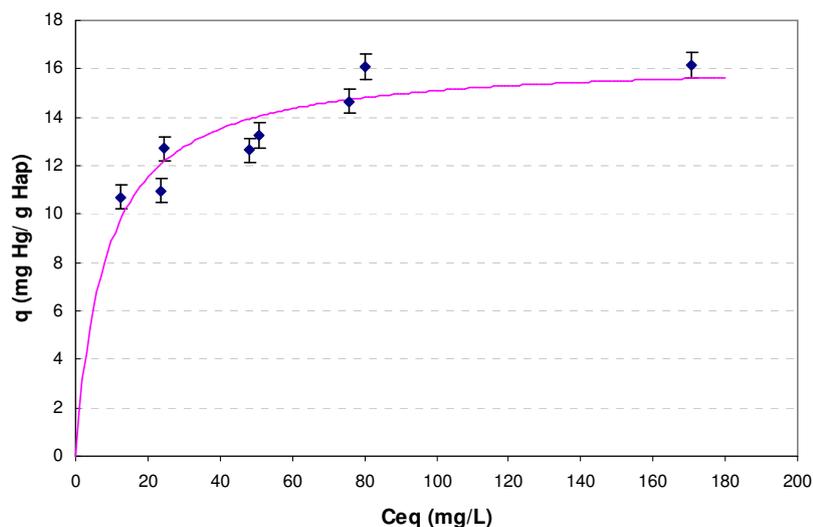


Figura 5.14 - Isoterma de sorção de mercúrio utilizando como adsorvente amostra 1% Au/HapN₁

Tabela 5.10 – Capacidades máximas e constantes de adsorção obtidas com Au

Amostra	Razão Ca/P	Qmax ±0,5 (mg Hg/ g Hap)	Qmax ±0,015 (mg Hg/ m² Hap)	K ±0,014 (L/g)
HapN ₁	1,60	20,4	0,53	0,026
0,5%Au/HapN ₁	1,60	21,2	0,70	0,014
1%Au/HapN ₁	1,60	16,4	0,44	0,118

A análise da Tabela 5.10 mostra que a incorporação de ouro na amostra 0,5%Au/HapN₁ não se refletiu numa mudança significativa no desempenho do adsorvente. Este resultado é bem retratado nos valores da constante de adsorção e da capacidade máxima adsorvida, normalizado por g quanto por m². Já na amostra 1%Au/HapN₁, foi observada uma maior afinidade com o mercúrio que pode ser explicada pelo maior teor de ouro, na forma de agregados, o que facilita a formação da amálgama, confirmado pela não redução específica. Esta modificação, no entanto, não resultou numa maior capacidade de remoção por grama de material. Pode-se sugerir que a deposição de Au encobriu sítios de adsorção da Hap, originando apenas uma mudança da qualidade dos sítios disponíveis.

5.2.2. Modificações com Cobre

As modificações por cobre levam em conta a afinidade deste metal com o mercúrio e a possibilidade de formação de sulfetos de cobre que reagem com o mercúrio formando sulfeto de mercúrio insolúvel na superfície da hidroxiapatita. Assim, o cobre foi escolhido por sua capacidade de formar amálgama com mercúrio e de ser transformado um sulfeto de cobre incorporado na hidroxiapatita. O sulfeto de cobre, de coloração preta, forma-se quando o óxido de cobre entra em contato com H₂S, conforme a equação (1):



É importante registrar que dependendo das condições usadas para a sulfetação e da localização do cobre, sua maior ou menor acessibilidade na estrutura da hidroxiapatita, pode-se esperar diferentes graus de sulfetação e, portanto variações da concentração de sulfeto nas amostras, assim como diferenças na localização destes sulfetos na estrutura da hidroxiapatita.

Deve-se também levar em conta que, em meio aquoso, o cobre pode ser reduzido a óxido de cobre (I) e formar $\text{Cu}(\text{OH})_2$, comportamento observado em carvão ativado [HUANG et al, 2006], e que afeta sua capacidade de reação com H_2S . Outro fator que deve ser considerado é que a sulfetação de um material pode gerar vários compostos estáveis de enxofre, como visto em por FENG et al, 2006, que observaram a formação de enxofre elementar, sulfeto, sulfato e enxofre orgânico durante a sulfetação de carvão ativado.

Assim espera-se que diferentes métodos de preparação levem a obtenção de diferentes amostras de adsorventes.

É também muito importante registrar que a caracterização de materiais é bastante difícil pelo seu alto potencial de envenenamento de amostras de sólidos inorgânicos e de contaminação de unidades de testes e equipamentos de caracterização.

Para uma posterior comparação da influência do método de preparação nas propriedades dos adsorventes e no seu desempenho, a introdução do cobre foi realizada pelos métodos de troca iônica, impregnação seca e co-precipitação. Todos adsorventes com cobre sofreram calcinação, com o objetivo de decompor o nitrato proveniente do sal precursor e subsequente formação do óxido de cobre, e também sulfetação a 300°C .

Uma vez que tratamentos térmicos potencialmente provocam a redução da superfície específica dos precursores, uma amostra de hidroxiapatita sem cobre foi também submetida ao tratamento térmico para avaliação comparativa deste efeito.

Tabela 5.11 – Propriedades Texturais da hidroxiapatita usada como suporte

Amostras	Superfície Específica (m²/g)	Volume (cm³/g)	dp (Å)
HapN ₂	36,9	0,31	204
HapN ₂ calc	22,7	0,14	179

As propriedades texturais da HapN₂ pura e após tratamento térmico (300°C) são apresentadas na Tabela 5.11, que mostram que estes adsorventes sintetizados são sólidos tipicamente mesoporosos (20<dp<250). O valor de superfície específica para HapN₂calc está dentro da faixa esperada, observando-se uma diminuição da superfície específica para a amostra submetida ao tratamento térmico. Resultado esperado pela ocorrência de fenômenos de sinterização do material que provocam um crescimento da partícula de hidroxiapatita, com a conseqüente diminuição da superfície e volumes específicos e aumento do diâmetro médio do poro. Fenômeno observado na literatura para hidroxiapatita a partir de 150°C.

5.2.2.1. Cobre adicionado por troca iônica

◆ Caracterização

A hidroxiapatita com cobre trocado apresentou coloração azul claro, característico da presença de cobre. A razão Ca/P e teor de cobre da hidroxiapatita modificada, Cu_ncalc/HapN₂, determinados por fluorescência de Raios-X são apresentados na Tabela 5.12, juntamente com a composição química calculada. Foi obtido um adsorvente com teor de cobre, 1,47 %, superior ao valor nominal e a razão Ca/P sofreu modificação comprovando que o cobre foi trocado pelo cálcio.

Os difratogramas obtidos para HapN₂, HapN₂calc e Cu_ncalc/HapN₂, são apresentados na Figura 5.15 e mostram que os adsorventes preparados são cristalinos, sem segregação de fases. Com base no banco de dados ICDD-PDF-09-0432, observa-se

que as amostras têm estrutura hexagonal, característica da hidroxiapatita, comprovada pela presença dos planos característicos deste material.

Tabela 5.12 – Composição Química do adsorvente preparado por troca iônica

Amostras	Razão Ca/P	Teor de Cobre %	Composição Química
HapN ₂	1,63	-	Ca _{9,8} (PO ₄) _{5,8} (HPO ₄) _{0,2} (OH) _{1,8}
HapN ₂ calc	1,63	-	---
Cu _n calc/HapN ₂	1,54	1,47%	---

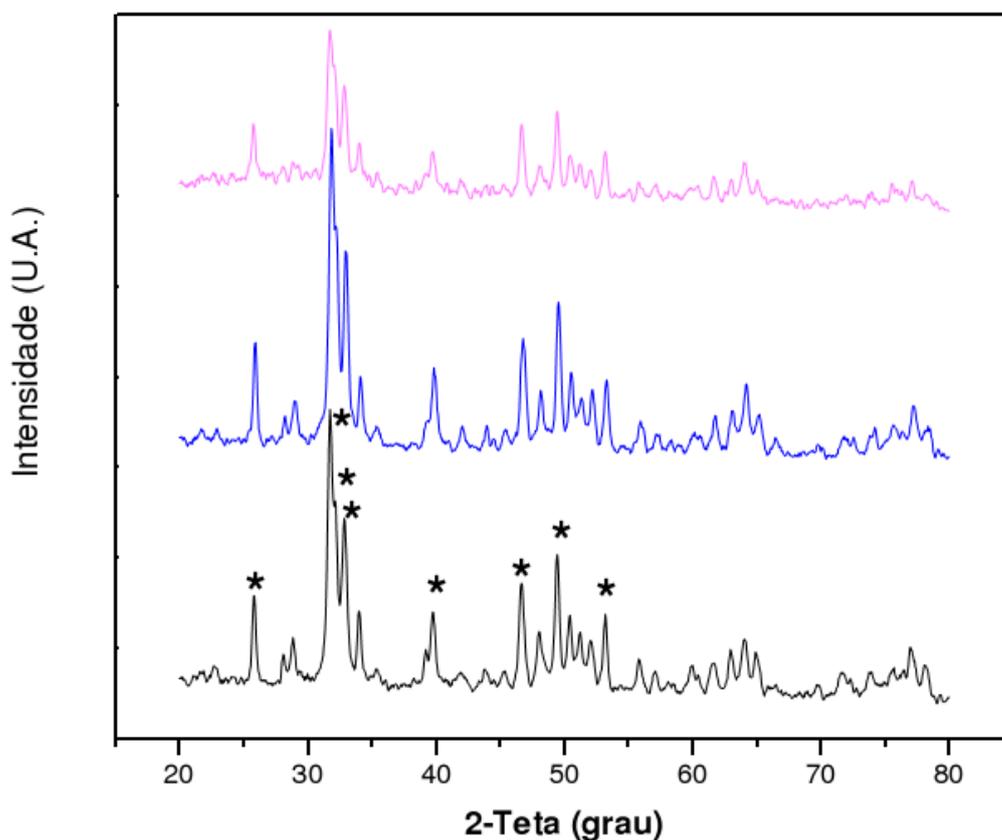


Figura 5.15- Difratogramas do adsorvente preparado por troca iônica com planos típicos da hidroxiapatita identificados por (*): HapN₂ (linha preta), HapN₂calc (linha azul) e Cu_ncalc/HapN₂ (linha vermelha).

Não foram observadas alterações significativas na estrutura das três amostras, resultado esperado, devido ao baixo teor de Cu incorporado e a dificuldade de detecção usando difração de Raios-X utilizando lâmpada de cobre. Uma vez que usamos um método de preparação adequado, que foi detectada presença de cobre na análise química e que há uma vasta literatura registrando a alta capacidade da troca da Hap podemos esperar a incorporação do cobre iônico na estrutura cristalina da hidroxiapatita. É também importante ressaltar que devido às limitações da difração de Raios-X acima registradas, dificilmente poderíamos identificar uma fase segregada de CuO, indicativa de uma deposição de cobre sobre a Hap.

A sulfetação, usando uma corrente de H₂S, foi realizada a uma temperatura de 300°C, objetivando evitar uma nova redução da superfície específica e eliminar traços de nitrato do sal precursor.

Registro da literatura mostra que, para carvão ativado, a sulfetação em temperaturas altas (400 a 600°C) produz um material com uma distribuição mais uniforme do que os materiais preparados em temperaturas baixas (25 a 150°C) [FENG et al, 2006a].

Após a sulfetação, o adsorvente apresentou coloração marrom, observando-se uma variação da cor a partir de 12 horas de preparação, chegando a uma coloração resultante bege após 24 horas. Para realização do teste de desempenho, foi utilizado o adsorvente logo após a sulfetação e subsequente resfriamento da amostra para temperatura ambiente.

◆ Testes de desempenho

Os testes de desempenho foram realizados em uma faixa de 40 a 225 mg/L (ppm) de mercúrio, na forma de isoterma de sorção. Os ajustes e os parâmetros foram determinados utilizando a mesma metodologia dos adsorventes modificados com ouro. Os testes com HapN₂, realizados para comparação, são mostrados na Figura 5.16, onde foram obtidos valores de q_{max} de 19,6 mg Hg/g Hap e a constante de adsorção de 7×10^{-2} L/g Hap.

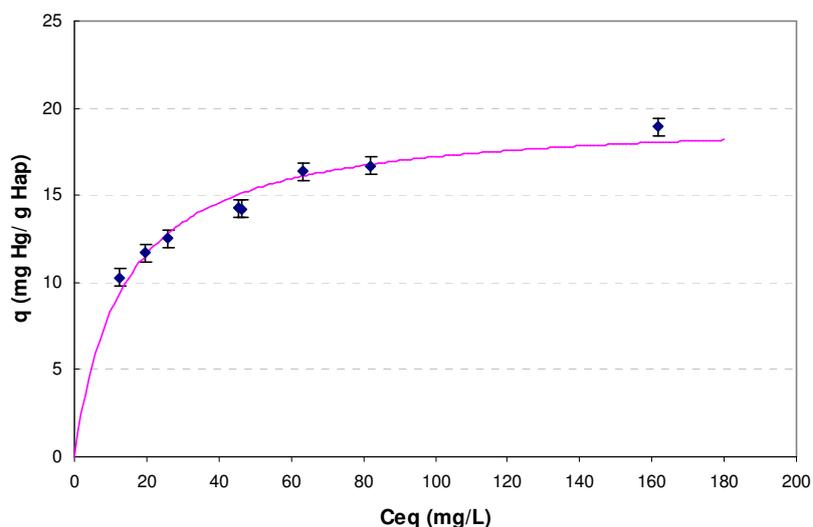


Figura 5.16 - Isotherma de sorção de mercúrio utilizando como adsorvente amostra HapN₂

A Figura 5.17 apresenta os resultados dos ensaios com HapN₂calc como adsorvente, onde foi possível obter o valor de q_{max} de 15,8 mg Hg/g Hap e de K igual a 6×10^{-2} L/g Hap. A variação da constante de adsorção não foi significativa, considerando-se que não ocorreu alteração da afinidade do mercúrio com adsorvente, resultado que poderia ser observado, já que a calcinação promove a alteração da distribuição dos planos de difração expostos [RESENDE et al., 2006]. Entretanto, o valor da capacidade máxima sofreu uma redução de aproximadamente 19% quando comparada com a HapN₂, resultado esperado devido ao tratamento térmico, que gerou a sinterização do material acarretando à redução da superfície específica.

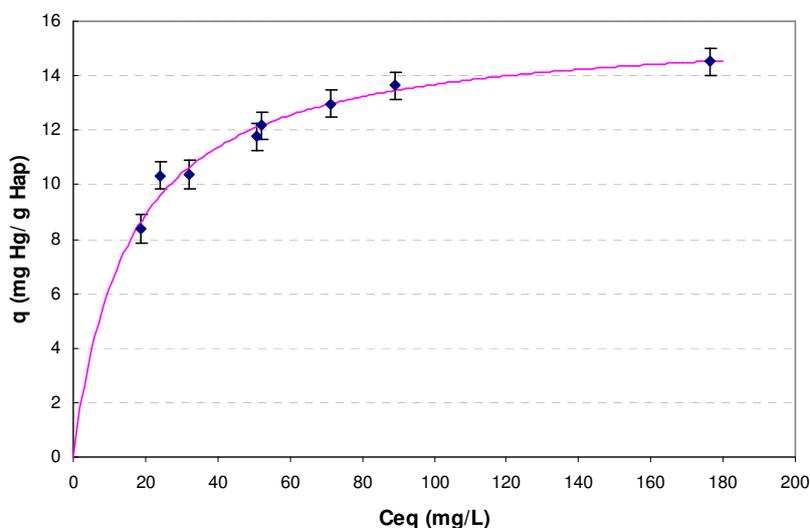


Figura 5.17 - Isotherma de sorção de mercúrio utilizando como adsorvente amostra HapN₂calc

Este teste, realizado para avaliar a influencia da redução da superfície específica no desempenho do adsorvente precursor, será base de comparação para as amostras modificadas por cobre e sulfetadas. É importante registrar que usamos esta amostra como base de comparação porque, para evitar contaminação do equipamento ASAP 2000 *Micromeritics*, não foram determinados as propriedades texturais dos materiais sulfetados.

Para avaliar se a presença de cobre adicionado por troca iônica aumenta a afinidade do mercúrio pelo adsorvente foram testadas as amostras de hidroxiapatita somente trocada com cobre, $Cu_t\text{ncalc}/\text{HapN}_2$, e esta amostra calcinada para decomposição de traços de nitrato proveniente do sal precursor, Cu_t/HapN_2 .

Os resultados dos experimentos com $Cu_t\text{ncalc}/\text{HapN}_2$, apresentados na Figura 5.18, possibilitaram a estimação dos valores de q_{max} e K de 15,5 mg Hg/g Hap e 3×10^{-2} L/g Hap, respectivamente. Observa-se que a incorporação de Cu^{2+} na hidroxiapatita provocou uma redução da quantidade máxima adsorvida e da constante de adsorção.

Para a amostra Cu_t/HapN_2 , também vista na Figura 5.18, observa-se o mesmo comportamento e os valores de 13,2 mg Hg/g Hap e 2×10^{-2} L/g Hap foram obtidos. A redução na capacidade máxima, ao se comparar com a amostra não calcinada, $Cu_t\text{ncalc}/\text{HapN}_2$, é justificada pela diminuição de superfície específica, devido ao tratamento térmico aplicado.

Os resultados de sorção do adsorvente sulfetado, CuS_t/HapN_2 , são apresentados na Figura 5.19. Os valores de q_{max} de 22,4 mg Hg/g Hap e K de 11×10^{-2} L/g Hap, mostram um aumento significativo dos parâmetros avaliados, se comparados com os valores obtidos para a amostra precursora, $Cu_t\text{ncalc}/\text{HapN}_2$. Isto é explicado pela afinidade do sulfeto em reagir com o mercúrio e formar um composto sólido, insolúvel e o menos volátil dos compostos de mercúrio.

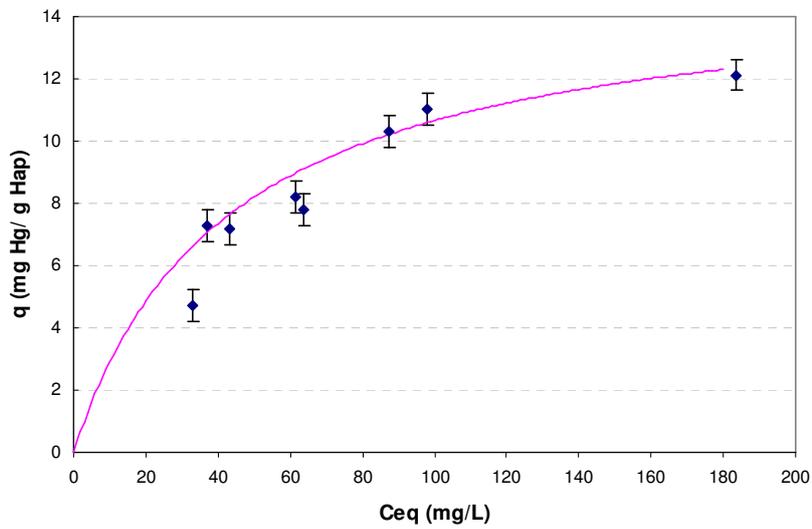
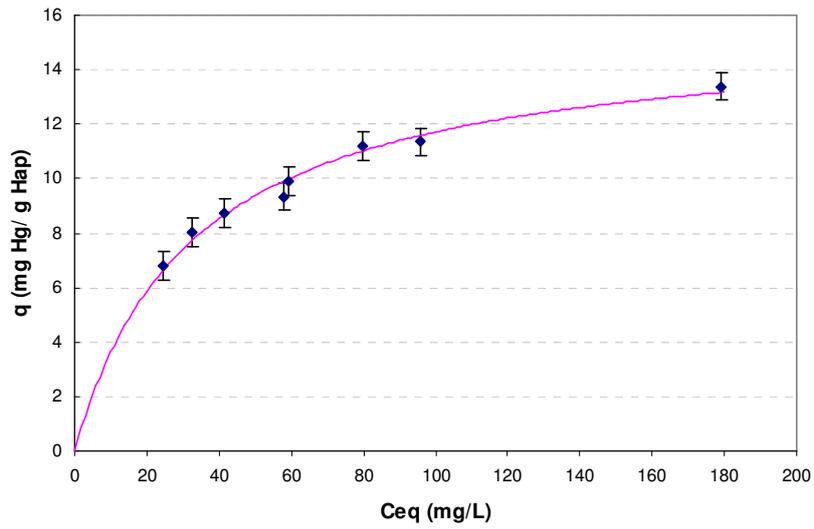


Figura 5.18 - Isotermas de sorção de mercúrio utilizando como adsorventes amostra Cu₇ncalc/HapN₂ e Cu₇/HapN₂

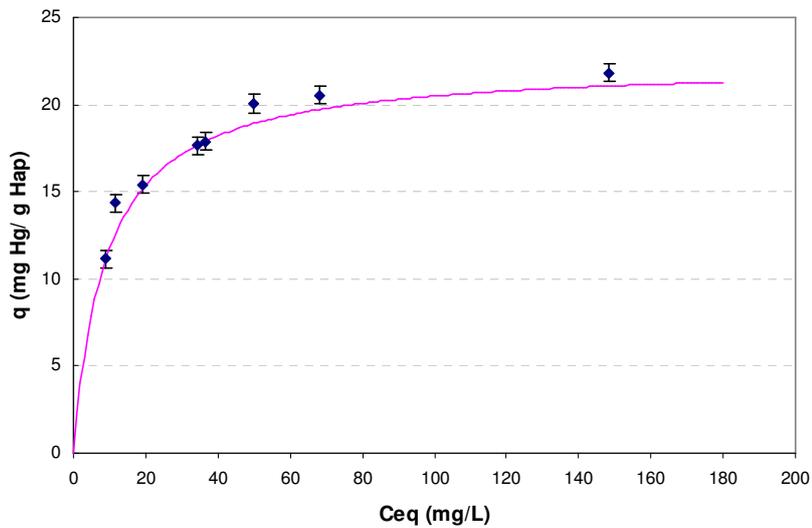


Figura 5.19 - Isoterma de sorção de mercúrio utilizando como adsorvente amostra CuS₇/HapN₂

A Tabela 5.13 apresenta um sumário dos resultados obtidos, possibilitando uma análise comparativa do desempenho destes adsorventes e a avaliação da qualidade dos sítios ativos, através da análise dos valores de q_{max} normalizados por superfície específica.

Tabela 5.13 - Capacidades máximas e constantes de adsorção obtidas com cobre trocado

Amostra	Razão Ca/P	$Q_{max} \pm 0,5$ (mg Hg/g Hap)	$Q_{max} \pm 0,015$ (mg Hg/m² Hap)	$K \pm 0,014$ (L/g)
HapN ₂	1,63	19,6	0,5	7×10^{-2}
HapN ₂ calc	1,63	15,8	0,7	6×10^{-2}
Cu _i ncalc/HapN ₂	1,54	15,5	0,7	3×10^{-2}
Cu _i /HapN ₂	1,54	13,2	0,6	2×10^{-2}
CuS _i /HapN ₂	1,54	22,4	1,0	11×10^{-2}

Os resultados mostram que a modificação com cobre altera pouco a capacidade de adsorção máxima, mas diminui os valores das constantes de adsorção, sugerindo uma modificação na densidade eletrônica dos sítios PO₄²⁻ de superfície, responsáveis pela adsorção de mercúrio, como visto em REIS, 2003.

No entanto, as modificações incorporadas na HapN₂, troca iônica e sulfetação, promovem uma mudança significativa no desempenho. Observa-se um acréscimo de cerca de 15% na capacidade máxima adsorvida, mesmo com uma redução da superfície específica após as etapas de calcinação e sulfetação. Comparando-se com os valores obtidos para a amostra calcinada, HapN₂calc, verifica-se o expressivo aumento de 42% na remoção de mercúrio.

É muito importante salientar que a modificação com cobre seguida da sulfetação também se mostrou eficiente no aumento da afinidade do mercúrio com o adsorvente. O aumento da capacidade máxima observado mesmo para uma amostra com redução considerável da superfície específica, mostra uma boa rota de modificação destes

adsorventes já que a otimização da etapa de troca e de sulfetação pode minimizar as alterações de superfície específica e otimizar a etapa de sulfetação.

Por exemplo, a simples mudança do sal precursor utilizado, substituição de nitrato de cobre para o acetato de cobre permite o uso de temperaturas mais baixas para eliminação de traços do anion do sal precursor, realizada a 110°C [CHOUDARY et al, 2004], o mesmo para avaliação da temperatura ótima de sulfetação do adsorvente.

5.2.2.2. Cobre adicionado por impregnação seca

◆ Caracterização

A mesma hidroxiapatita precursora, HapN₂, usada para as modificações por troca iônica, foi usada para esta etapa de modificação por impregnação seca. Após a impregnação, a hidroxiapatita com cobre incorporado também apresentou coloração azul claro, característica da presença de cobre. A razão Ca/P e o teor de cobre foram determinados por fluorescência de Raios-X. A razão Ca/P obtida após a impregnação foi de 1,65, confirmando a impregnação. Já o teor de cobre da hidroxiapatita modificada, Cu_{imp}ncalc/HapN₂, foi de 1,05%, praticamente igual ao valor nominal o que é um resultado característico do método de impregnação seca.

O adsorvente preparado por impregnação e calcinado, Cu_{imp}/HapN₂, sofreu sulfetação conforme o procedimento, CuS_{imp}/HapN₂ observando-se a mesma variação de coloração que ocorreu com o adsorvente modificado por troca iônica.

A Figura 5.20 mostra os difratogramas da HapN₂ (em preto) e da amostra Cu_{imp}ncalc/HapN₂ (em rosa). A análise dos difratogramas mostra que os dois adsorventes são cristalinos, sem segregação de fases e os planos característicos observados são somente da hidroxiapatita (ICDD-PDF-09-0432). Não são identificados os picos característicos de cobre, fato justificado pelo baixo teor de metal.

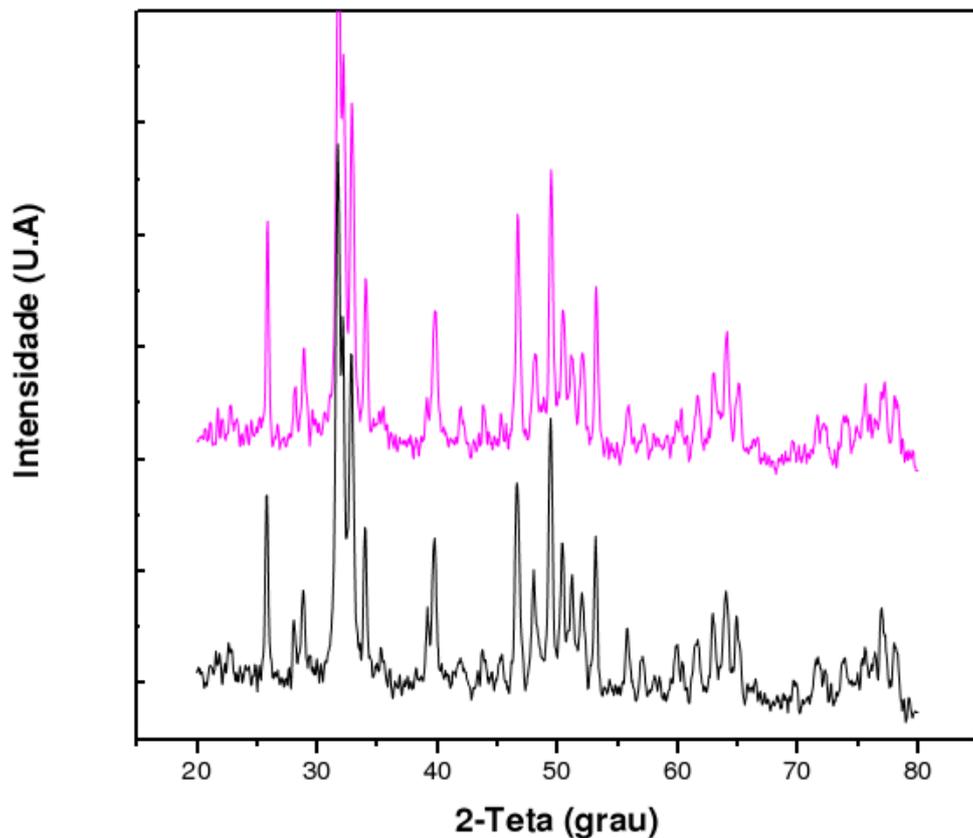


Figura 5.20- Difratomogramas do adsorvente preparado por impregnação: HapN₂ (linha preta) e Cu_{imp}ncalc/HapN₂ (linha rosa).

◆ Testes de desempenho

Foram testados o adsorvente preparado por impregnação e calcinado a 300°C, Cu_{imp}/HapN₂, e o resultante da sulfetação, CuS_{imp}/HapN₂. Na Figura 5.21 são apresentados os testes com Cu_{imp}/HapN₂, onde foi possível estimar os valores de q_{max} e K de 17,4 mg Hg/g Hap e 8×10^{-2} L/g Hap, respectivamente.

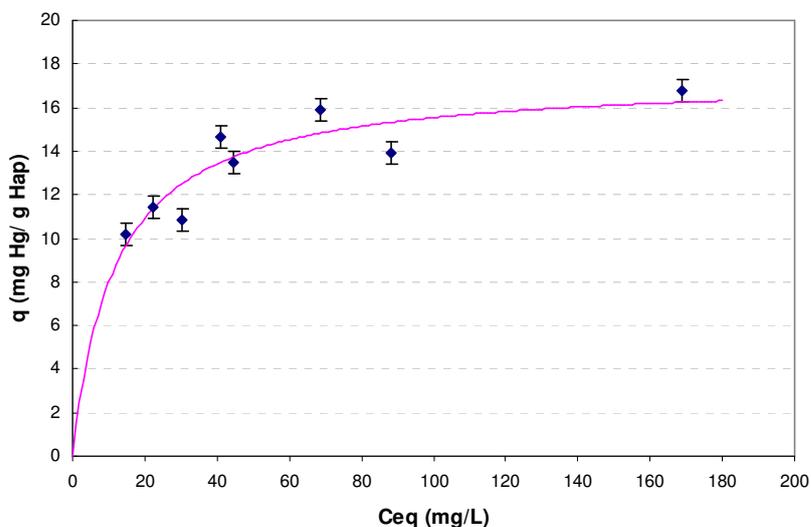


Figura 5.21- Isotherma de sorção de mercúrio utilizando como adsorvente amostra Cu_{imp}/HapN₂

A partir dos dados apresentados na Figura 5.22 foram obtidos valores de q_{max} de 21,5 mg Hg/g Hap e a constante de adsorção de 17×10^{-2} L/g Hap para o adsorvente sulfetado.

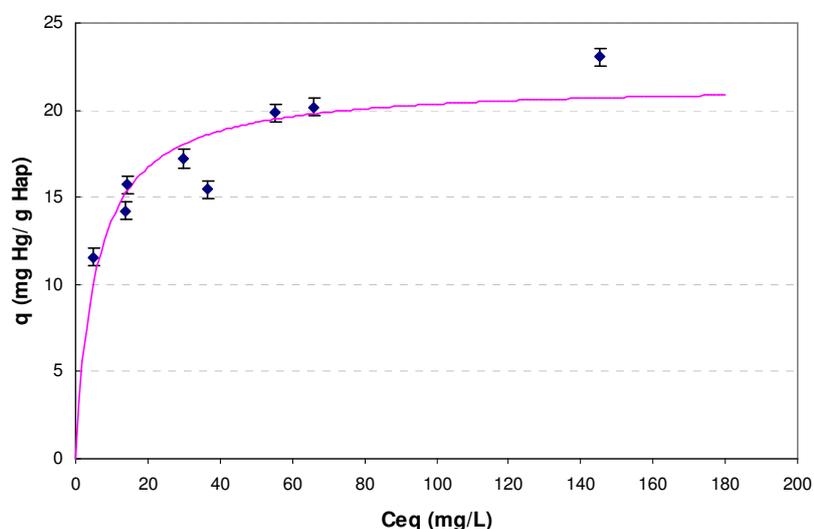


Figura 5.22- Isoterma de sorção de mercúrio utilizando como adsorvente amostra $CuS_{imp}/HapN_2$

A Tabela 5.14 compila os resultados dos precursores, adsorvente impregnado e adsorvente sulfetado, permitindo avaliar comparativamente os resultados de desempenho.

Tabela 5.14 - Capacidades máximas e constantes de adsorção obtidas com cobre impregnado

Amostra	Razão Ca/P	$Q_{max} \pm 0,5$ (mg Hg/ g Hap)	$Q_{max} \pm 0,015$ (mg Hg/ m ² Hap)	$K \pm 0,014$ (L/g)
HapN ₂	1,63	19,6	0,5	7×10^{-2}
HapN ₂ calc	1,63	15,8	0,7	6×10^{-2}
$Cu_{imp}/HapN_2$	1,65	17,4	0,8	8×10^{-2}
$CuS_{imp}/HapN_2$	1,65	21,5	1,0	17×10^{-2}

Observa-se pequenas mudanças na quantidade máxima adsorvida e um expressivo aumento na constante de adsorção, mostrando claramente a modificação na qualidade dos sítios de adsorção. A manutenção dos valores de quantidade máxima

adsorvida pode ser interpretada como uma substituição de sítios disponíveis: os agregados de óxido de cobre cobrem alguns sítios fosfatos mantendo um número de sítios de adsorção semelhantes, mas com diferenças marcantes na sua natureza química e, portanto na força de interação. No entanto, quando se analisa a quantidade máxima adsorvida observa-se um expressivo resultado; a quantidade normalizada por m^2 é o dobro da calculada para o adsorvente precursor, mostrando mais uma vez que se estas modificações forem obtidas sem minimização de superfície específica, tem-se um aumento da quantidade máxima adsorvida com uma interação expressivamente maior entre adsorvente-metal.

5.2.2.3. Cobre adicionado por co-precipitação

◆ Caracterização

Na incorporação de cobre à hidroxiapatita usando o método de co-precipitação, foi usado nitrato de cobre como sal precursor e após a precipitação, a amostra foi seca e calcinada, conforme descrito na parte experimental.

A análise do material contendo Cu por co-precipitação por adsorção de nitrogênio a 77 K mostrou que material resultante era um sólido mesoporoso com uma superfície específica de $81,7 m^2/g$ e um volume específico de $0,35 cm^3/g$. É importante ressaltar o alto valor de superfície específica obtido, superior o obtido para Hap pura, após a etapa de calcinação. Este resultado pode ser creditado a incorporação de um cátion maior na rede cristalina e as mudanças no pH da solução inicial. Resultado semelhante foi relatado por WAKAMURA et al, 1998, que observaram que ao preparar uma hidroxiapatita com cobre por co-precipitação a análise de DRX mostrou que o material resultante perdeu cristalinidade quando comparado com a Hap pura.

A análise de fluorescência de Raios-X mostrou que o material possui uma razão Ca/P de 1,62 e um teor de cobre de 2,6%. Durante a sulfetação foi observado o mesmo comportamento descrito para as amostras anteriormente descritas.

◆ Testes de desempenho

Foram testados nesta etapa, a hidroxiapatita com cobre co-precipitado após calcinação, $\text{Cu/Hap}_{\text{cop}}$, e este mesmo material após sulfetação, $\text{CuS/Hap}_{\text{cop}}$. Na Figura 5.23 é mostrado o teste com $\text{Cu/Hap}_{\text{cop}}$ onde foi possível obter um q_{max} de 32,6 mg Hg/g Hap e a constante de adsorção de 3×10^{-2} L/g.

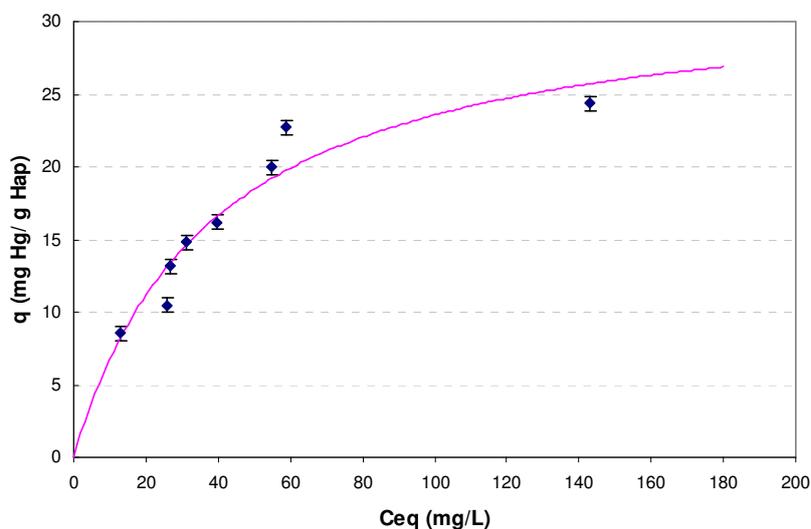


Figura 5.23 - Isoterma de sorção de mercúrio utilizando como adsorvente amostra $\text{Cu/Hap}_{\text{cop}}$.

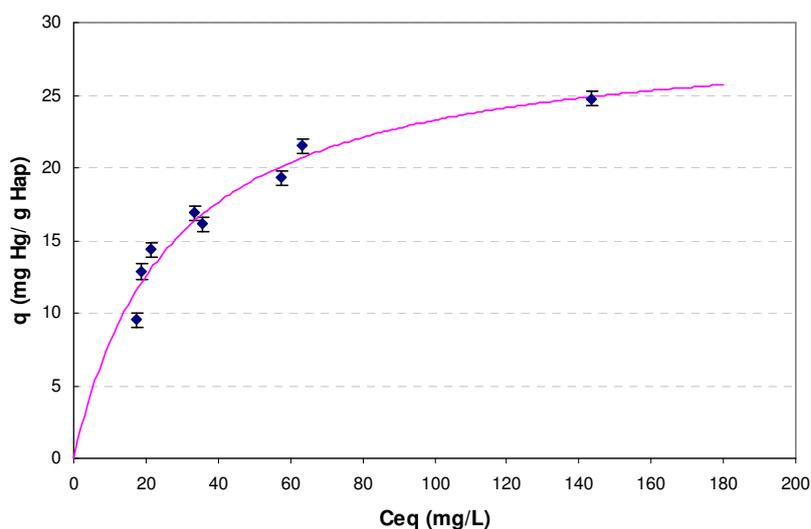


Figura 5.24- Isoterma de sorção de mercúrio utilizando como adsorvente amostra $\text{CuS/Hap}_{\text{cop}}$.

Os testes realizados com CuS/Hap_{cop} são mostrados na Figura 5.24 sendo obtidos no ajuste os valores de q_{max} de 29,6 mg Hg /g Hap e a constante de adsorção 4 x 10⁻². Este resultado evidencia um comportamento similar para a amostra após a etapa de sulfetação. Pode-se sugerir que no material co-precipitado o cobre está incorporado na rede cristalina da Hap, a sulfetação é dificultada e as condições usadas não permitiram a sua sulfetação ou apenas propiciaram uma sulfetação parcial.

Tabela 5.15 - Capacidades máximas e constantes de adsorção obtidas com cobre co-precipitado

Amostra	Razão Ca/P	Q _{max ±0,5} (mg Hg/g Hap)	Q _{max±0,015} (mg Hg/m ² Hap)	K ±0,014 (L/g)
HapN ₂	1,63	19,6	0,5	7x10 ⁻²
HapN ₂ calc	1,63	15,8	0,7	6x10 ⁻²
Cu/Hap _{cop}	1,62	32,6	0,4	3x10 ⁻²
CuS/Hap _{cop}	1,62	29,6	0,4	4x10 ⁻²

5.2.3. Cinética de Remoção

Foi avaliado o comportamento da remoção de mercúrio em função do tempo durante 72 horas. Foram testados três adsorventes: HapN₂, 0,5%Au/HapN₁ e CuS_i/HapN₂, para cada material testado foi utilizado 8 frascos com 0,5 g de adsorvente em 500 mL de solução com concentração inicial de mercúrio de 215 mg/L (ppm), que foram retirados do shaker no tempo determinado. A Figura 5.25 mostra a variação de comportamento dos adsorventes testados.

No comportamento obtido para a HapN₂ observa-se uma cinética em duas etapas, primeiro uma complexação rápida na superfície e em segundo a difusão do mercúrio na estrutura da hidroxiapatita, semelhante ao visto em REIS, 2003. A mudança de mecanismo pode ser observada no gráfico para tempos superiores a 24 horas. Este comportamento também foi visto por COMARI et al, 2008, na remoção de cobre, mas

observada por volta de 10 horas de remoção, sendo atribuída a segunda etapa a troca iônica do Cu^{2+} com o Ca^{2+} .

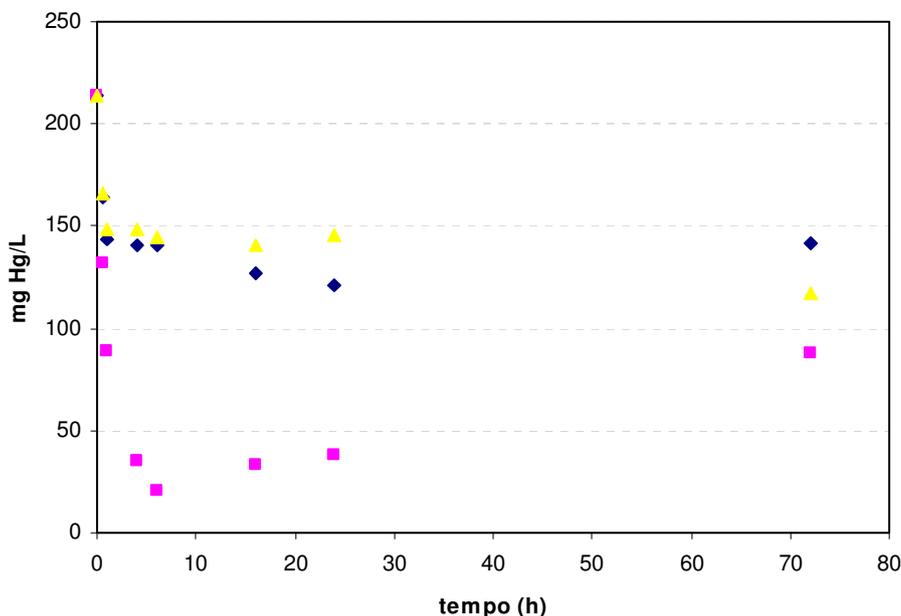


Figura 5.25 – Cinética de Sorção de mercúrio em HapN₂ (amarelo), 0,5% Au/HapN₁ (azul) e CuS_t/HapN₂ (rosa).

No caso da amostra com ouro, se observou apenas o primeiro comportamento, associado à complexação na superfície. Observa-se também uma tendência inversa; uma tendência de liberação de mercúrio para a solução a partir de 72 horas. A alta instabilidade das pequenas partículas de ouro é largamente reportada na literatura. As partículas podem sofrer alterações no número de oxidação, podendo ser reduzidas ou oxidadas ou ainda sofrer uma expressiva agregação, de acordo com as condições do meio. Assim, esta liberação pode ser atribuída às modificações nos sítios de sorção de ouro ou em sítios de hidroxiapatita que tenham sua densidade eletrônica modificada pela deposição de ouro.

Durante os testes com a amostra sulfetada, foi observada uma variação da coloração do adsorvente em suspensão após 12 horas de contato, a mesma variação vista após a sulfetação em contato com o ar. Na análise dos resultados obtidos foi verificada uma remoção inicial maior do que a vista para a hidroxiapatita pura, um aumento de 177% na remoção.

Também foi visto um comportamento diferente a partir de 10 horas, onde uma parte do mercúrio adsorvido retorna a solução, neste caso retorna 35% do adsorvido anteriormente em até 72 horas de remoção. Este comportamento juntamente com a mudança de coloração mostra que a sulfetação ocorreu de forma ineficiente, formando sulfetos instáveis que em presença de água reagem liberando mercúrio para solução. É importante, portanto ressaltar que uma maior capacidade de sorção, nem sempre é acompanhada de uma fixação efetiva e que estes dois parâmetros devem sempre ser analisados conjuntamente para otimização do desempenho de um adsorvente.

5.2.4. Fixação do Mercúrio

Os adsorventes utilizados no estudo cinético foram submetidos a um processo de aquecimento em estufa à vácuo a 150°C durante 2 horas e analisados por fluorescência de Raios-X para determinação de teor de mercúrio após o tratamento térmico.

Foi determinado o teor de mercúrio para assim verificar a porcentagem de mercúrio fixado. Também foram determinados os teores de cobre ou ouro e a razão Ca/P. Estes testes experimentais permitiram a determinação da quantidade de mercúrio que permaneceu fixado no adsorvente após tratamento térmico, o acompanhamento da razão Ca/P durante a etapa de sorção, e o acompanhamento dos teores de Au e Cu presentes no adsorvente durante todo processo de sorção.

A partir do balanço de massa entre a massa de mercúrio adsorvida e a obtida na análise do adsorvente pós-tratamento térmico, mercúrio fixado, se obtém a massa de mercúrio liberada durante o aquecimento, mercúrio volatilizado. É importante salientar que para evitar contaminações no espectrômetro de fluorescências de Raios-X, a massa inicial de mercúrio adsorvida é a obtida a partir do balanço de massa da solução. Os resultados completos obtidos para estes experimentos estão apresentados nos Anexos.

Os resultados obtidos para avaliação da fixação do mercúrio na estrutura da hidroxiapatita estão ilustrados na Figura 5.26, onde foi plotado o teor de mercúrio presente nas amostras após tratamento térmico, e a relação Ca/P do adsorvente após a sorção, versus tempo de sorção. Observa-se que há uma pequena perda de cálcio logo após o contato da hidroxiapatita com a solução devido a uma dissolução preferencial, fenômeno amplamente discutido na literatura [REICHERT & BINNER, 1996], e ou a liberação de cálcio por um fenômeno de troca iônica. Observa-se que a razão Ca/P se mantém constante após este tempo inicial, um indicativo que o fenômeno que ocorre é a dissolução preferencial não-estequiométrica do cálcio superficial.

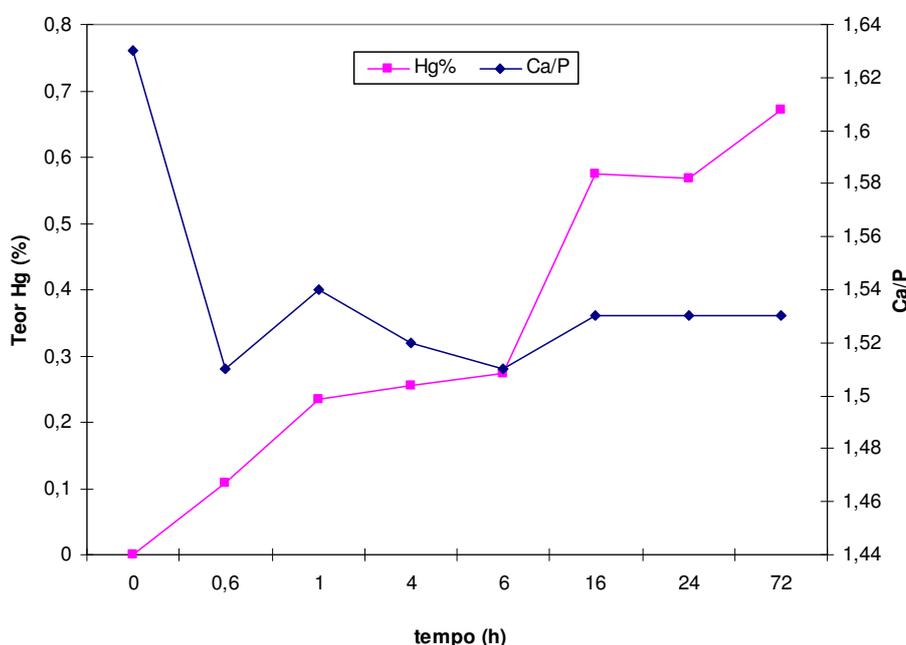


Figura 5.26 – Variação do teor de mercúrio e Ca/P em HapN₂

Quanto ao mercúrio, se observa o mesmo comportamento visto em REIS, 2003, para hidroxiapatita não-estequiométrica, onde o teor de mercúrio fixado no adsorvente aumentou com o tempo de contato com a solução.

Após o balanço de massa, foi determinada a percentagem de mercúrio fixada, sendo possível verificar um aumento da parcela fixada com um maior tempo de contato, comportamento registrado na Figura 5.27.

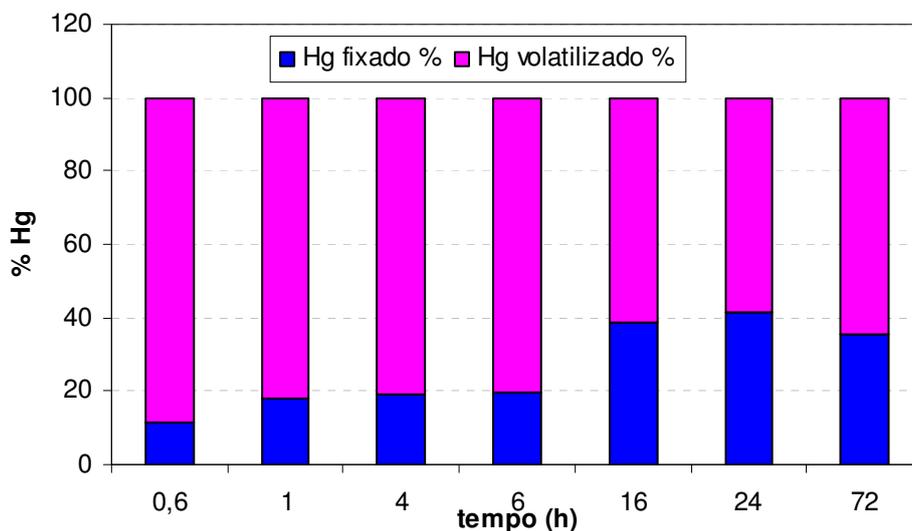


Figura 5.27 – Comportamento do mercúrio na fixação em HapN₂.

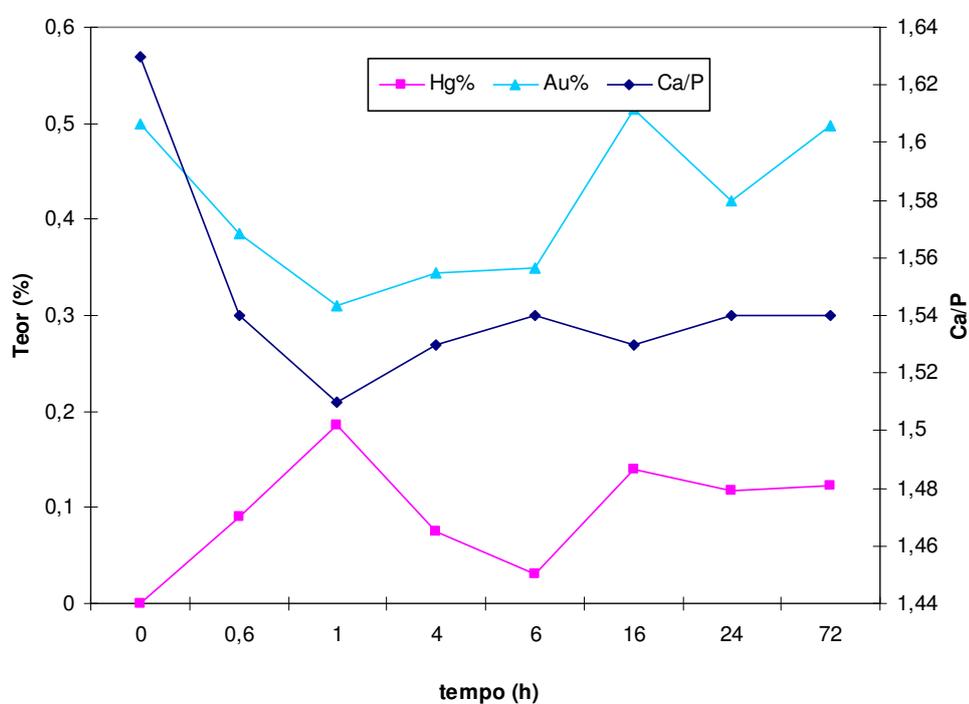


Figura 5.28 - Variação do teor de mercúrio, ouro e Ca/P em 0,5% Au/HapN₁

Para os adsorventes com ouro analisados após cinética, Figura 5.28, foi observada a mesma variação da razão Ca/P visto com HapN₂. O teor de ouro não teve mudanças significativas, mostrando que o ouro depositado pela técnica de deposição por plasma frio permaneceu estável na superfície da hidroxiapatita quando em contato com a solução de mercúrio mesmo por um longo tempo. Os resultados obtidos para o teor de mercúrio fixado permitiram determinar que neste caso o mercúrio se ligou preferencialmente ao ouro e não ao sítio fosfato como ocorreu com a hidroxiapatita

pura, já que após o aquecimento observa-se sua liberação, comportamento típico das amálgamas. O balanço de massa confirmou tal mecanismo, pois uma pequena porcentagem do mercúrio removido se manteve fixado na hidroxiapatita, como visto na Figura 5.29.

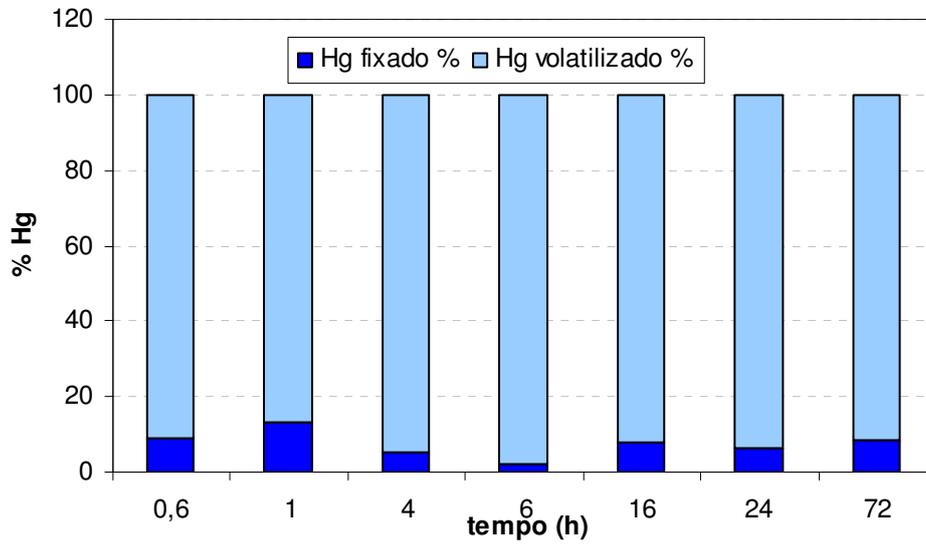


Figura 5.29 - Comportamento do mercúrio na fixação em 0,5% Au/HapN₁

Os resultados obtidos para o adsorvente modificado com cobre por troca iônica sulfetado são mostrados na Figura 5.30, onde pode se observar que a razão Ca/P se comportou de modo semelhante dos outros adsorventes e o teor de cobre se manteve constante durante a remoção.

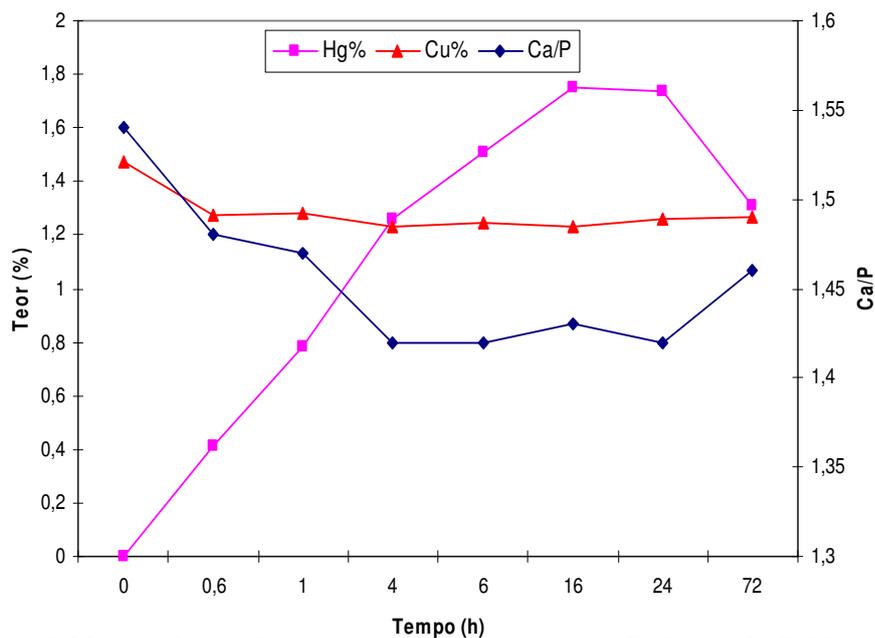


Figura 5.30 - Variação do teor de mercúrio, cobre e Ca/P em CuS₄/HapN₂.

Na análise dos resultados obtidos de mercúrio presente no adsorvente, $\text{CuS}_7/\text{HapN}_1$, foi observado um comportamento semelhante ao observado com HapN_2 em até 16 horas, um aumento significativo de mercúrio no adsorvente com um maior tempo de contato, porém depois se observa um decréscimo onde uma parcela do mercúrio volta à solução. É importante ressaltar que para este caso a quantidade fixada é muito maior devido à maior capacidade de remoção deste adsorvente e que no período após 16 horas, o mercúrio sorvido e fixado foi próximo a 50% do mercúrio que continuou no adsorvente, como visto na Figura 5.31, que compara a parcela fixada e volatilizada durante a variação do tempo.

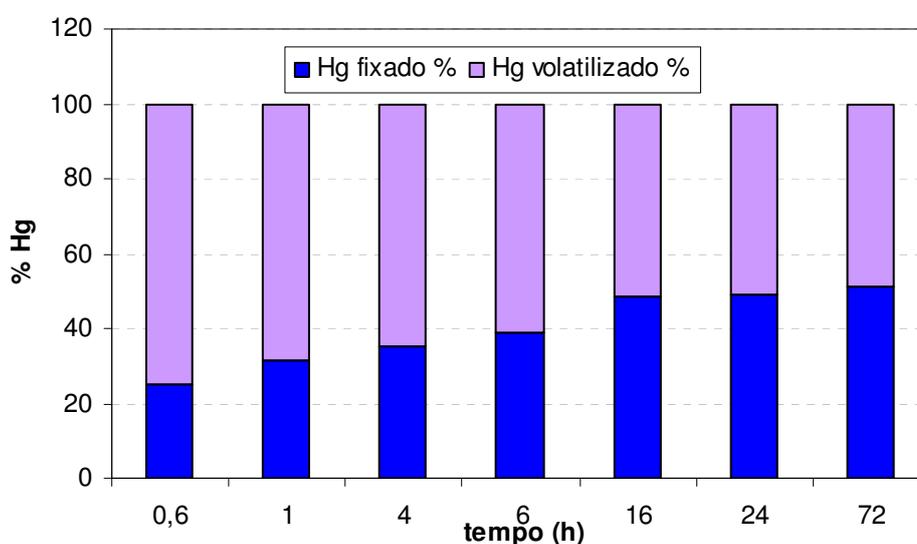


Figura 5.31 – Comportamento do mercúrio na fixação em $\text{CuS}_7/\text{HapN}_2$

5.3. PARTE 3 – Modelo Estrutural da Sorção

Inicialmente foram estudados a monetita e a hidroxiapatita estequiométrica ($\text{Ca/P} = 1,67$) e não estequiométrica ($\text{Ca/P} = 1,62$). Obteve-se valores de capacidade máxima adsorvida (q_{max}) de 5,8; 18,4 e 16,2 mg /g respectivamente e observou-se uma maior capacidade de fixação para as Haps estequiométrica e não estequiométrica.

Numa segunda etapa foram preparadas diferentes hidroxiapatitas não estequiométricas ($\text{HapN}_1 - \text{Ca/P} = 1,60$, $\text{HapN}_2 - \text{Ca/P} = 1,63$) e hidroxiapatitas modificadas por incorporação de Au, de Cu e sulfetação dos materiais modificados com cobre. Depositou-se ouro metálico por plasma frio e o cobre (1-2%) incorporado por

troca iônica, impregnação e co-precipitação. Posteriormente, as diferentes hidroxiapatitas modificadas com cobre foram sulfetadas para obtenção $\text{CuS}_x/\text{Hap}_x$. Os desempenhos obtidos assim como os ajustes obtidos estão sumarizados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 – Desempenho dos adsorventes desenvolvidos

Amostra	Razão Ca/P	Superfície Específica (m²/g)	Q_{max} ±0,5 (mg Hg/ g Hap)	Q_{max}±0,015 (mg Hg/ m² Hap)	K ±0,014 (L/g)	R
Mon	1,03	0,60	5,8	9,8	3×10^{-2}	0,9236
HapN ₁	1,60	38,9	20,4	0,5	3×10^{-2}	0,9137
0,5%Au/HapN ₁	1,60	30,4	21,2	0,7	1×10^{-2}	0,9332
1%Au/HapN ₁	1,60	37,0	16,4	0,4	12×10^{-2}	0,9350
HapN ₂	1,63	36,9	19,6	0,5	7×10^{-2}	0,9726
HapN ₂ calc	1,63	22,7	15,8	0,7	6×10^{-2}	0,9854
Cu _t /HapN ₂	1,65	22,7	13,2	0,6	2×10^{-2}	0,8300
Cu _{imp} /HapN ₂	1,54	22,7	17,4	0,8	8×10^{-2}	0,8955
Cu/Hap _{cop}	1,62	81,7	32,6	0,4	3×10^{-2}	0,9589
CuS _t /HapN ₂	1,65	22,7	22,4	1,0	11×10^{-2}	0,9575
CuS _{imp} /HapN ₂	1,54	22,7	21,5	1,0	17×10^{-2}	0,8506
CuS/Hap _{cop}	1,62	81,7	29,6	0,4	4×10^{-2}	0,9745

Os adsorventes com ouro apresentam uma capacidade de adsorção semelhante a hidroxiapatitas precursora e a afinidade do mercúrio em relação ao adsorvente não foi modificada, comparativamente, para a amostra 1%Au/HapN₁ foi obtida uma maior constante de adsorção.

De modo geral observou-se para as hidroxiapatita modificadas com cobre um aumento na q_{max} (32,6 mg/g) para Cu/Hap_{cop} motivado pelo expressivo aumento da sua superfície específica e para os adsorventes sulfetados obteve se maiores valores de q_{max} (22,4; 21,5 e 29,6 mg/g) e da constante de adsorção para as amostras modificadas por troca e impregnação.

A avaliação cinética mostrou para a hidroxiapatita pura um mecanismo em duas etapas, primeiro uma complexação rápida na superfície seguido da difusão na estrutura da hidroxiapatita. Para 0,5%Au/HapN₁ e CuS_t/HapN₂ observa-se apenas a rápida complexação na superfície. No entanto, para a amostra CuS_t/HapN₂, que apresenta maior capacidade de remoção, após 16 horas ocorre uma liberação do mercúrio.

No estudo de fixação encontrou-se valores de 8% para 0,5%Au/HapN₁, 41% para HapN₂ e 51% para CuS_t/HapN₂. Estes resultados mostram que a modificação com cobre sulfetado promove um melhor desempenho no que se refere aos dois parâmetros de desempenho avaliados, capacidade máxima e fixação do mercúrio.

Com base nos resultados obtidos, foram construídos modelos das estruturas da hidroxiapatita e das hidroxiapatitas modificadas com cobre e sulfeto durante a sorção do mercúrio. A estrutura usada como base foi a hidroxiapatita obtida por WILSON et al, 1999, através do refinamento da estrutura cristalográfica de uma amostra sintética.

Os modelos das estruturas foram construídos para elaborar modelos qualitativos que representassem os diferentes fenômenos de sorção, possibilitando a visualização da estrutura e, suas modificações com o desempenho na sorção.

As Figuras, a seguir apresentam as estruturas dos adsorventes precursores e os modelos de estrutura após a sorção com Hg. Os elementos que compõem as estruturas são representados conforme a seguinte descrição: Ca – roxo, P – azul, O – cinza, OH – marrom, Hg – vermelho, Cu – verde e S – amarelo.

A Figura 5.32 representa a hidroxiapatita pura e a hidroxiapatita após a sorção do mercúrio, mostrando que o mercúrio adsorve no sítio fosfato e uma menor parcela de mercúrio entra na estrutura por difusão.

A Figura 5.33 representa primeiramente as modificações sofridas pela hidroxiapatita e em seguida a sorção de mercúrio. Observa-se que a troca iônica do cobre pelo cálcio ocorreu na superfície e próximo dela, posicionando posteriormente o sulfeto na mesma região. Neste caso, o mercúrio sorvido também reage no sulfeto formando o sulfeto de mercúrio.

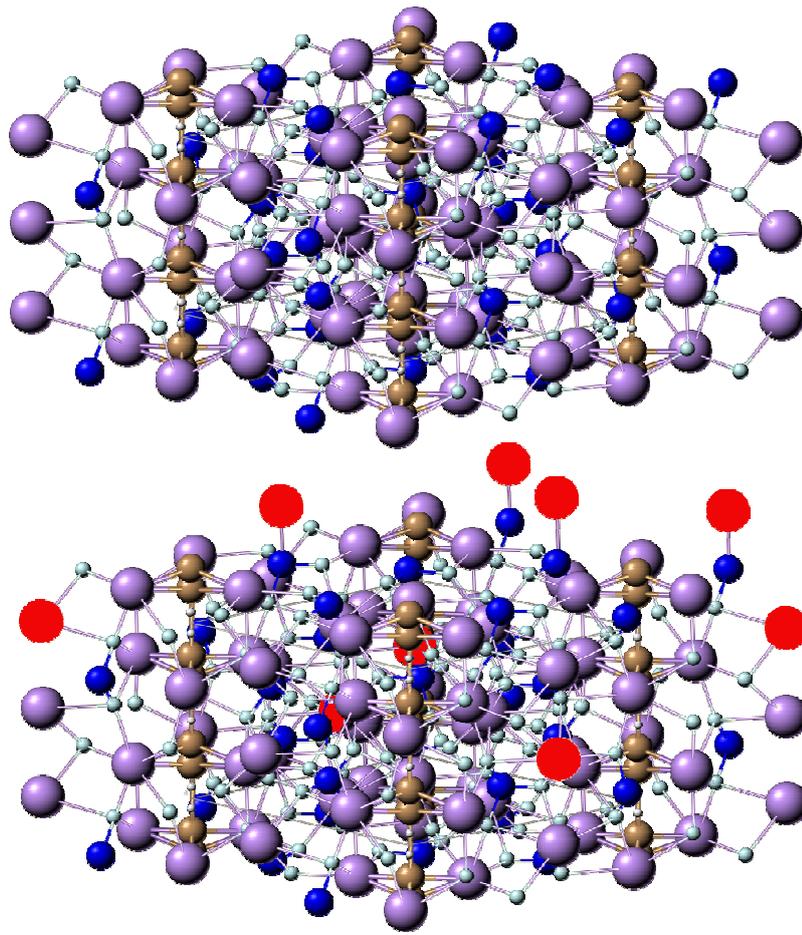


Figura 5.32 – Estruturas representativas da sorção de mercúrio em hidroxiapatita - Ca – roxo, P – azul, O – cinza, OH – marrom, Hg – vermelho.

A representação da estrutura da hidroxiapatita modificada através da impregnação do cobre é apresentada na Figura 5.34. Observa-se a formação de uma fase segregada de CuO na superfície da hidroxiapatita. A formação do CuS é representada seguida da sorção do mercúrio que se posiciona de forma semelhante ao observado para a hidroxiapatita modificada por troca iônica.

Na Figura 5.35 são apresentadas as estruturas da hidroxiapatita preparada por co-precipitação. Nota-se a diferença da posição do cobre, no caso de co-precipitação o cobre aparece na superfície e no interior do sólido de forma dispersa, já na troca iônica somente na superfície e próximo dela.

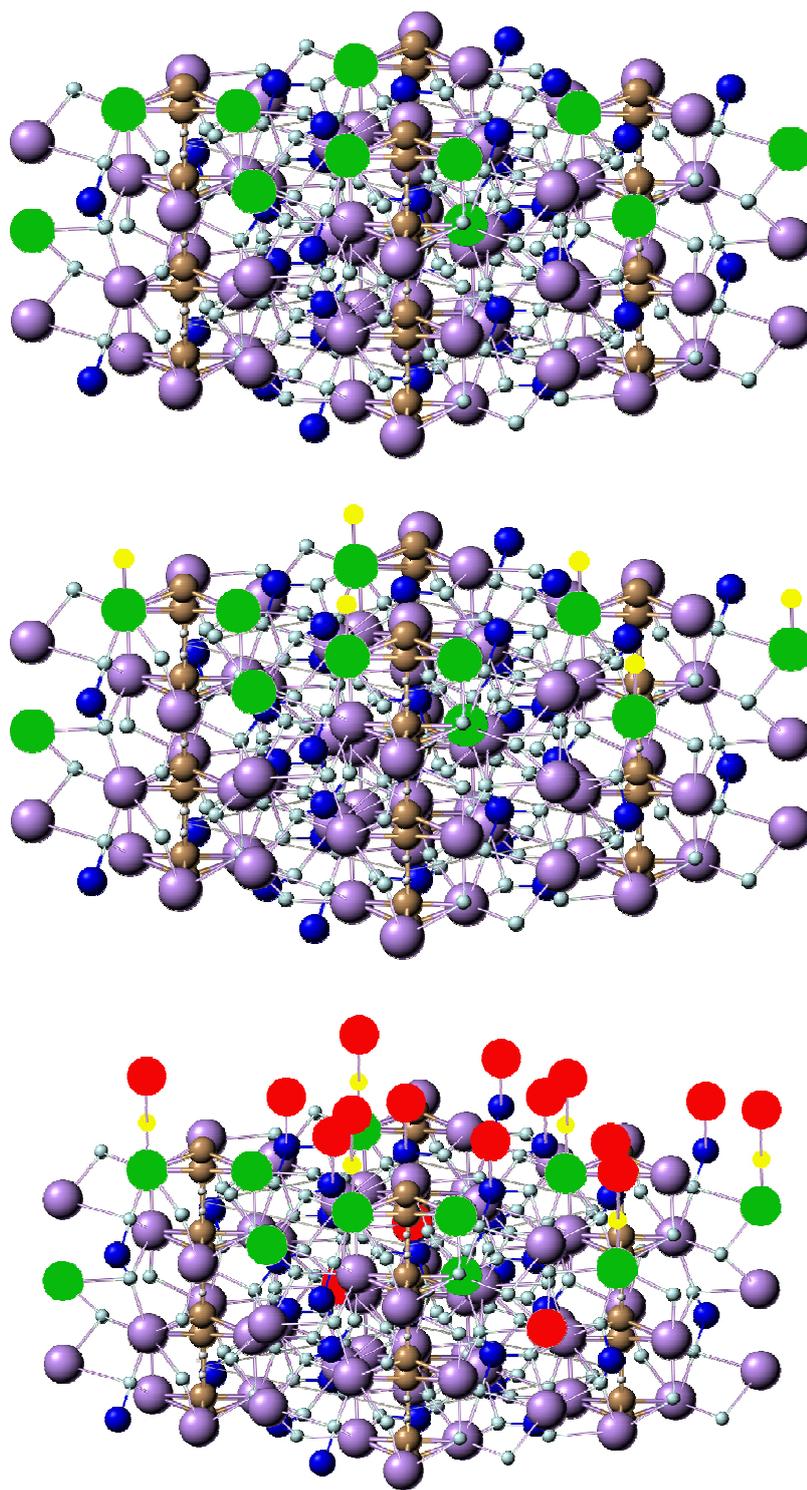


Figura 5.33 – Estruturas representativas da sorção de mercúrio em hidroxiapatita modificada com cobre trocado e sulfetado - Ca – roxo, P – azul, O – cinza, OH – marrom, Hg – vermelho, Cu – verde e S – amarelo.

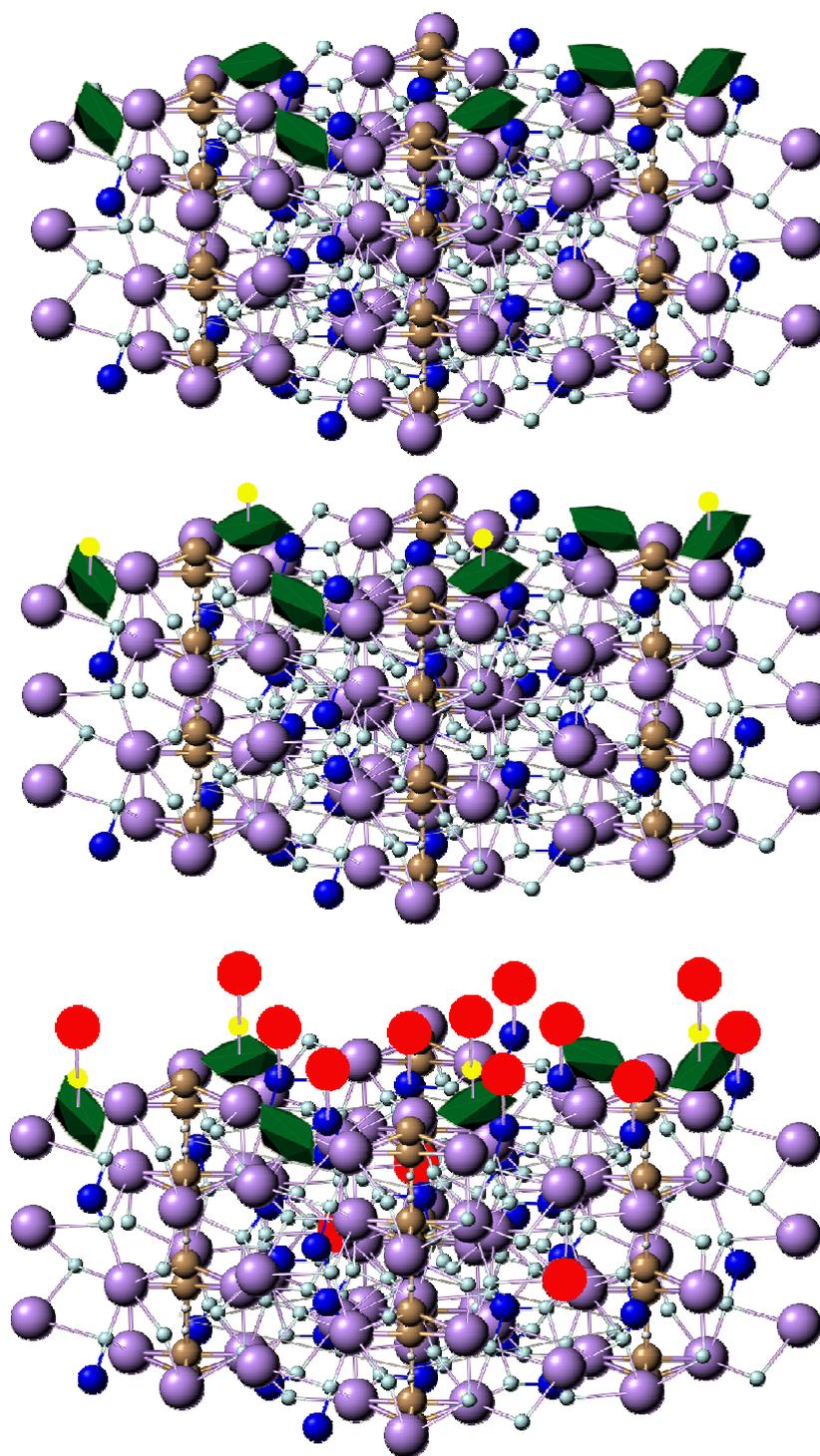


Figura 5.34 – Estruturas representativas da sorção de mercúrio em hidroxiapatita modificada com cobre impregnado e sulfetado - Ca – roxo, P – azul, O – cinza, OH – marrom, Hg – vermelho, CuO – verde e S – amarelo.

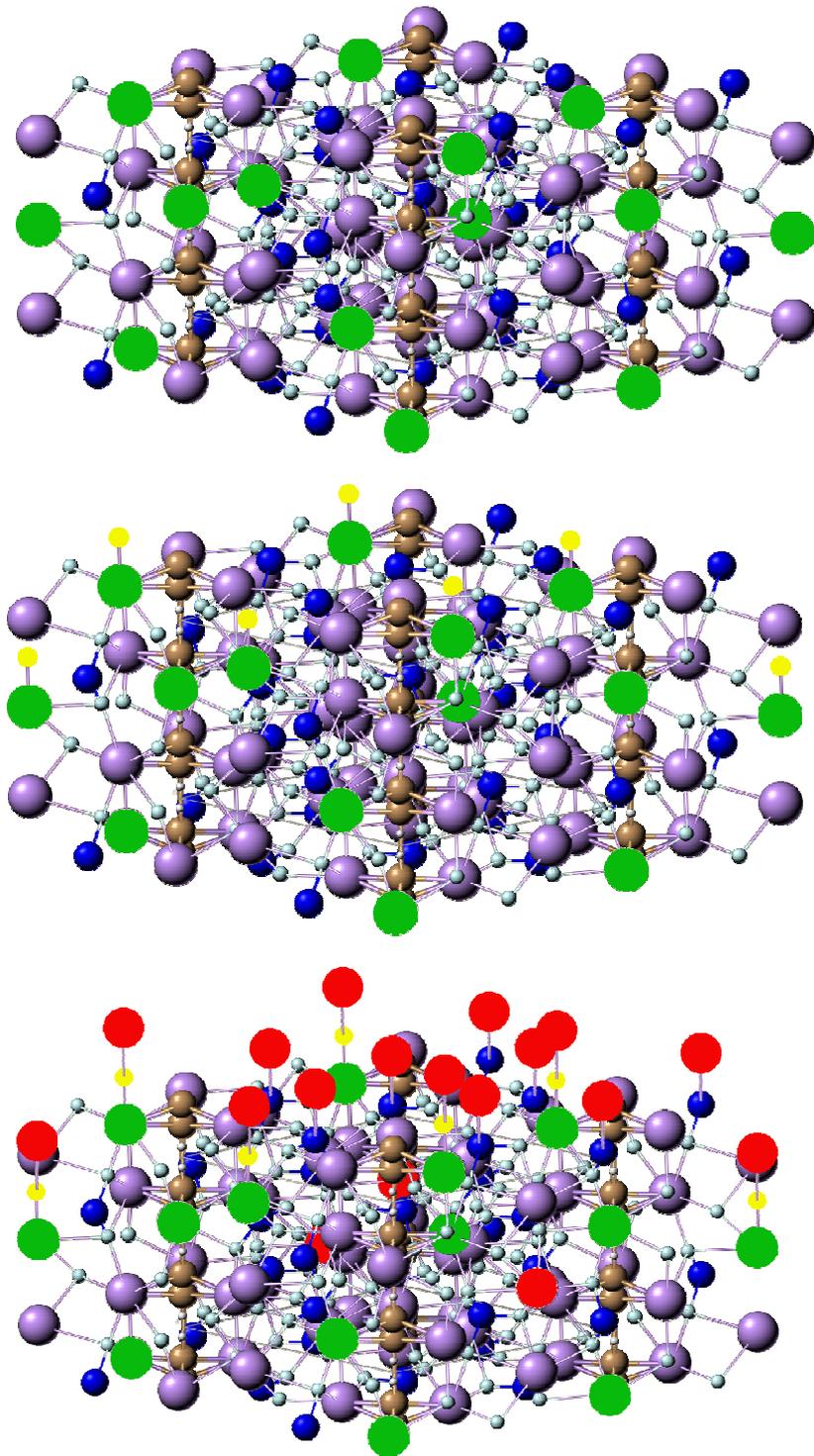


Figura 5.35 – Estruturas representativas da sorção de mercúrio em hidroxiapatita modificada com cobre co-precipitado e sulfetado - Ca – roxo, P – azul, O – cinza, OH – marrom, Hg – vermelho, Cu – verde e S – amarelo.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido permitiu concluir que os adsorventes apatíticos apresentam um grande potencial para o desenvolvimento de adsorventes específicos para mercúrio, porque além de apresentarem uma boa capacidade de sorção, são adsorventes com estrutura definida que podem ser modificados modularmente permitindo o controle e caracterização das modificações e, conseqüentemente, o estudo dos fenômenos de sorção.

Na primeira parte do trabalho foi avaliado o desempenho dos adsorventes, monetita, hidroxiapatita estequiométrica e não estequiométrica, para seleção do melhor material que será modificado com a introdução de promotores para aumentar afinidade mercúrio-adsorvente. Os materiais testados, nesta fase, se mostraram bons adsorventes de mercúrio presente em soluções aquosas e o comportamento da adsorção na faixa estudada é regular e se ajusta a uma isoterma típica de Langmuir, sendo observado nos resultados que os adsorventes apatíticos possuem um melhor desempenho quando comparados com a monetita em relação a massa de adsorvente, mas quando observado por área o resultado se inverte e que os resultados para Hap (18,4 mg Hg/g Hap) e HapN (16,2 mg Hg/g Hap) estão bem próximos dos obtidos na literatura. Já na avaliação da fixação do mercúrio indica uma diferença no comportamento dos adsorventes. A monetita não fixa o mercúrio na sua estrutura, após a remoção o mercúrio pode ser recuperado devido a regeneração do adsorvente.

A utilização da hidroxiapatita como adsorvente em sistemas para remoção de mercúrio já imobiliza o metal de forma segura, evitando o perigo de armazenagem e a necessidade de um tratamento pós-remoção.

As modificações realizadas nas hidroxiapatitas geraram materiais que removeram de forma eficiente o mercúrio e se comportaram de maneira diferente nos testes de desempenho e fixação. As modificações seguiram dois caminhos, primeiro foi

adicionado ouro metálico na superfície da hidroxiapatita por sputtering e o segundo caminho foi adicionar cobre (troca iônica, impregnação e coprecipitação) e sulfeto por reação de sulfetação.

As amostras modificadas com ouro formaram amálgama com o mercúrio, não fixando eficientemente o mercúrio. Já as amostras com cobre e sulfeto removeram e fixaram mais esse metal. Assim conclui-se que a modificação com cobre sulfetado promove um melhor desempenho no que se refere aos dois parâmetros de desempenho avaliados, capacidade máxima e fixação de mercúrio.

O estudo da cinética mostrou para a hidroxiapatita um mecanismo em duas etapas, primeiro uma complexação rápida na superfície seguido da difusão na estrutura da hidroxiapatita. As hidroxiapatita com ouro apresentou somente a primeira etapa. Já nos testes com a amostra sulfetada foi observado comportamento semelhante ao da hidroxiapatita pura até 12 horas de contato, mas com um aumento na remoção de 117%, ocorrendo em paralelo à liberação de uma parcela de mercúrio, 35% do total adsorvido, para a solução.

6.2. SUGESTÕES

Desenvolver o método de preparação para aumentar a superfície do material precursor e assim aumentar a capacidade máxima de remoção por peso.

Estudar a superfície dos adsorventes modificados, como por exemplo, a caracterização por TPR e XPS para compreender melhor os mecanismos de sorção.

Realizar testes de dessorção nas amostras com ouro para avaliar a fixação em temperatura ambiente e confirmar a formação de amálgama mercúrio-ouro.

Fazer testes de remoção com os adsorventes preparados de mercúrio em hidrocarbonetos como petróleo e gás natural.

Estudar a estabilidade do adsorvente usado, como testes de dessorção com água, meio ácido e temperatura acima de 100°C antes e depois do tratamento térmico para verificar se a fixação foi realmente efetiva.

Estudar a sulfetação, avaliando a quantidade de enxofre, temperatura e tempo de reação, reações e distribuição de enxofre que ocorrem na superfície e a especiação (enxofre elementar, enxofre orgânico e sulfato).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY; Toxicological Profile for Mercury”, em: www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46-c3.pdf

AMBROSINE, R. F.; ANDERSON, R. A.; FORNOFF, L.; MANCHANDA, K. D.; 1978; “Seletive adsorption of mercury from gas streams”, US Patent 4.101.631.

ANVISA: www.anvisa.gov.br

APLIQUIM: www.apliquim.com.br

ARIZA, J. L. G.; MORALES, E.; SÁNCHEZ-RODAS, D.; GIRÁLDEZ, I.; 2000; “Stability of Chemical Species in Environmental Matrices”; *Trends in Analytical Chemistry*, v. 19, pp. 200-209.

ARNICH, N.; LANHERS, M.; LAURENSOT, F.; PODOR, R.; MONTIEL, A.; BURNEL, D.; 2003; “In Vitro and in Vivo Studies of Lead Immobilization by Synthetic Hydroxyapatite”; *Environmental Pollution*, v. 124, pp. 139-149.

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

AZEVEDO, F. A.; 2003; “Toxicologia do Mercúrio”; São Paulo, InterTox.

AZEVEDO, A.; 1993; “Dinâmica Ambiental e Riscos do Mercúrio”; *Tecbahia - Revista Baiana de Tecnologia de Camaçari*, v.1 (1), pp. 32-48

BADROUR, L.; SADEL, A.; ZAHIR, M.; KIMAKH, L.; EL HAJBI, A.; 1998; “Synthesis and Physical and Chemical Characterization of $\text{Ca}_{10-x}\text{Ag}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}$ apatites”; *Annales de Chimie Science des Matériaux*, v.23, pp. 61-64.

BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P. P.; 1951; “ The Determination of Pore, Volume and Area Distributions in Porous Substances, I. Computations from Nitrogen Isotherms”; *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, pp. 373-380.

BERRY, E. E.; 1967; “The Structure and Composition of some Calcium-deficient Apatites”; *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 29, pp. 1585-1590.

BLOOM, N.S.; 2000; “Analysis and stability of mercury speciation in petroleum hydrocarbons”; *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, v.366, pp.438-443.

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

BUDINOVA, T.; PETROV, N.; PARRA, J.; BALOUTZOV, V.; 2008; “Use of on Activated Carbon from Antibiotic Waste for the Removal of Hg(II) from Aqueous Solution”, *Journal of Environmental Management*, v.88, pp. 165-172.

CAMARA, V. M.; SILVA, A. P., PIVETTA, F.; 1996; “Estudo dos níveis de exposição e efeitos à saúde por mercúrio metálico em uma população urbana de Poconé, Mato Grosso, Brasil”, *Caderno de Saúde Pública*, v.12, pp.69-77.

CHANG, L.; YEN, Y.; CHEN, Y.; 2008; “Preferencial oxidation of CO in hydrogen stream over nano-gold catalysts prepared by photodeposition method”; *International Journal of Hydrogen Energy*, v.33, pp.1965-1974.

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

CHEN, X.; WRIGHT, J.V.; CONCA, J.L.; 1997a; “Evaluation of Heavy Metal Remediation Using Mineral Apatite”; *Water, Air and Soil Pollution*, v. 98, pp. 57-78.

CHIARLE, S.; RATTO, M.; ROVATTI, M.; 2000; “Mercury Removal from Water by Ion Exchange Resins Adsorption”, v. 34, pp. 2971-2978.

CHILOV, S.; 1975; “Determination of Small Amounts of Mercury”, *Talanta*, v. 22, pp. 205-232.

CHOUDARY, B.M.; SRIDHAR, C.; KANTAM, M. L.; SREEDHAR, B.; 2004; “Hydroxyapatite supported copper catalyst for effective three-component coupling”, *Tetrahedron Letters*, v.45, pp. 7319-7321.

COADE, R.; COLDHAM, D.; 2006; “The Interaction of Mercury and Aluminium in Heat Exchangers in a Natural Gas Plants”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, v. 83, pp. 336-342.

COLOMBO, P.; KALB, P. D.; HEISER, J. H.; 1997; “Process for the encapsulation and stabilization of radioactive, hazardous and mixed wastes”, U.S. Patent 5,678,234.

CROSS, J.B.; DODWELL, G.W.; JOHNSON, M.M.; SUGHRUE, E.L.; YAO, J.; 2006; “Mercury Removal Sorbent”, WO Patent. 2006096376.

DARNELL, G.S.; 1996; “Sulfur polymer cement, a final waste form for radioactive and hazardous wastes. Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes: 3rd Volume, T. Michael Gilliam and C.C. Wiles, Eds.

DEGNAN, T.F.; LECOORS, S.M.; 2000; “Mercury Removal in Petroleum Crude Using Sulfur Compounds and Adsorption”, WO Patent. 0069991.

DESHKAR, A.M.; BOKADE, S.S.; DARA, S.S.; 1990; “Modified Hardwickia Binata Bark for Adsorption of Mercury (II) from Water”; *Water Research*, v. 24, pp.1011-1016.

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

EL FEKI, H.; SAVARIAULT, J. M.; BEN SALAH, A.; 1999; “ Structure Refinements by the Rietveld Method of Partially Substituted Hydroxyapatite: $\text{Ca}_9\text{Na}_{0.5}(\text{PO}_4)_{4.5}(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{OH})_2$ ”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 287, pp. 114-120.

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

ESTADÃO; 2004; acessado em 2005:

<http://busca.estadao.com.br/ciencia/noticias/2004/nov/05/168.htm>

EYSINK, G. G. J.; PÁDUA, H. B.; MARTINS, M. C.; 1988; “Presença do Mercúrio no Ambiente”; *Ambiente*, v.2, pp 43-50.

FEEMA; 1979; “Manual do Meio Ambiente: Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras”, Rio de Janeiro, AGGS.

FENG, W.; BORGUET, E.; VIDIC, R. D.; 2006; “Sulfurization of a carbon surface for vapor phase mercury removal – I: Effect of temperature and sulfurization protocol”, *Carbon*, v. 44, pp. 2990-2997.

FENG, W.; BORGUET, E.; VIDIC, R. D.; 2006a; “Sulfurization of a carbon surface for vapor phase mercury removal – II: Sulfur forms and mercury uptake”, *Carbon*, v. 44, pp. 2998-3004.

FERNANE, F.; MECHERRI, M.O.; SHARROCK, P.; HADIOUI, M.; LOUNICI, H.; FEDOROFF, M.; 2008; “Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxylapatite particles”, *Materials Characterization*, v.59, pp. 554-559.

FERREIRA, J. R.; BERGAMIN, F. O. H.; KRUG, J. F.; MENEZES, N. A.; HANSEN, P. E.; JORGENSEN, S. S.; 1979; “Mercury in Water and Fish from the São Vicente Estuary near Santos, Brazil” *Ambio*, v.8, pp. 210-213.

FREITAS, J. S.; SALOMÃO, G. C.; GOMES, M. F. T. ; 2000; “Remoção de Íons Metálicos de Soluções Aquosas, por Apatitas Sintéticas, usando o Método de Troca Iônica”; *Eclética Química*, v.25.

FUNDERBURK, R. E.; 1992; “Immobilization of elemental mercury”, EmTech Environmental Services, Inc.

FURUTA et al.; 1990; “Method for Mercury from a Liquid Hydrocarbon”; U.S. Patent 4.946.596.

GHODBANE, I.; HAMDAR, O.; 2008; “Removal of Mercury (II) from aqueous media using Eucalyptus Bark: Kinetic and Equilibrium studies”, *Journal of Hazardous Materials* – article in press.

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

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

HUANG, C.; CHEN, C.; CHU, S.; 2006; “Effect of Moisture on H₂S Adsorption by Copper Impregnated Activated Carbon”, *Journal of Hazardous Materials B*, v.136, pp. 866-873.

HSDB- HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK; 2005; “Mercury in: Tomes Cps System; Toxicology, occupational medicine and environmental series”: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

IDAKIEV, V.; TABAKOVA, T.; NAYDENOV, A.; YUAN, Z.; SU, B.; 2005; “Gold catalysts supported on mesoporous zirconia for low-temperature water-gas shift reaction”; *Applied Catalysis B: Environmental*, v.63, pp. 178-186.

ISHIKAWA, K.; DUCHEYNE, P.; RADIN, S.; 1993; “Determination of the Ca/P ratio in Calcium- deficient Hydroxyapatite using X-ray Diffraction Analysis”; *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.4, pp. 165-168.

JEANJEAN, J.; VICENT, U.; FEDEROF, M.; 1994; “Structural Modification os Calcium Hydroxyapatite Induct by Sorption of Cadmiun Ions”; *Journal of Solid State Chemistry*, v.108, pp. 68.

JEANJEAN, J.; McGRELLIS, J.; ROUCHAUD, J. C.; FEDEROFF, M.; RONDEAU, A.; PEROCHEAU, S.; DUBIS, A.; 1996, “A Crystallographic Study of the Sorption of cadmium on Calcium Hydroxyapatites: Incidence of Cationic Vacancies”; *Journal of Solid State Chemistry*, v. 126, pp. 195-201.

JUANG, H. Y.; HON, M. H.; 1996; “Effect of Calcination on Sintering of Hydroxyapatite”; *Biomaterials*, v.17 (21), pp.2059-2064.

JUN, J.H.; LEE, T.; LIM, T.H.; NAM, S.; HONG, S.; YOON, K.J.; 2004; “ Nickel-calcium phosphate/hydroxyapatite catalysts for partial oxidation of methane to syngas: characterization and activation”; *Journal of Catalysis*, v.221, pp. 178-190.

KALB, P.D.; ADAMS, J.W.; MILIAN, L.W.; PENNY, G.; BROWER, J.; LOCKWOOD, A.; 1999; “Mercury bakeoff: technology comparison for the treatment of mixed waste mercury contaminated soils at BNL”, Presented at Waste Management '99, acessado em 2004: <http://tech.inel.gov/documents/iwts/ab.pdf>

KARPOV, A. S.; NUSS, J.; JANSEN, M.; KAZIN, P. E.; TRETYAKOV, Y. D.; 2003; “Synthesis, Crystal Structure and properties of Calcium and Barium Hydroxyapatites Containing Copper Ions in Hexagonal Channels”, *Solid State Sciences*, v. 5, pp. 1277-1283.

KEHRIG, H. A.; MALM, O.; MOREIRA, I.; 1998; “Mercury in the widely consumed fish *Micropogonias furnieri* from four main Brazilian estuaries”, *Science Total Environmental*, v. 213, pp. 263-271.

KRESTOU, A.; XENIDIS, A.; PANIAS, D.; 2004; “Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by hydroxyapatite”, *Minerals Engineering*, v.17, pp. 373-381.

KRISHNAN, E R; 1993; “Recovery of Metals from Sludges and Wastewaters” , *Noyes Data Corp.* (ndc).

KÜHL, G.; NEBERGALL, W.H.; 1993; “Hydrogenphosphat und Carbonatapatite”; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 324(5-6), pp. 313-320.

LACERDA, L.D.; 1997; “Contaminação por Mercúrio no Brasil: Indústria vs garimpo”, *Química Nova*, v.20, pp. 196-199.

LACERDA, L.D.; MARINS, R.V.; 1997; “Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining”; *Journal of Geochemical Exploration*, v. 58, pp. 223-229.

LACERDA, L.D.; 2003; “Updating Global Mercury Emissions from Small-scale Gold Mining and Assessing its Environmental Impacts”, *Environmental Geology*, v.23, PP. 308-314.

LACERDA, L.D.; SANTOS, A.F.; MARINS, R.V.; 2007; “Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil”; *Química Nova*, v. 30(2), pp. 366-369.

LACERDA, F.K.; FERREIRA, W.A.; SALIM, V.M.M.; ROSSI, A. M.; 1998; “Estudo da Remoção de Íons Zn^{2+} de Soluções Aquosas pela Sorção em Hidroxiapatitas”; 120º Congresso Brasileiro de Engenharia Química – Cd Rom T336.

LEVLIN, M.; IKÄVALKO, E.; LAITINEN, T.; 1999; “Adsorption of mercury on gold and silver surfaces”; *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, v.365, pp. 577-586.

LIAN, H.; JIA, M.; PAN, W.; LI, Y.; ZHANG, W.; JIANG, D.; 2005; “Gold-base catalysts supported on carbonate for low-temperature CO oxidation”; *Catalysis Communications*, v.6, pp. 47-51.

LUO, Z.; HU, C.; ZHOU, J.; CEN, K.; 2006; “Stability of Mercury on Three Activated Carbon Sorbents”; *Fuel Processing Technology*, v.87, pp. 679-685.

LUSVARDI, G.; MALAVASI, G.; MENABUE, L.; SALADINI, M.; 2002; “Removal of cadmium ion by means of synthetic hydroxyapatite”; *Waste Management*, v.22, pp. 853-857.

MAGARELLI, G.; FOSTIER, A.H.; 2005; “Quantificação de Fluxos de Mercúrio gasoso na Interface Solo/Atmosfera Utilizando Câmara de Fluxo Dinâmica: Aplicação na Bacia do Rio Negro”, *Química Nova*, v.28, PP. 968-974.

MARINS, R. V.; LACERDA, L. D.; PARAQUETTI, H. H. M.; PAIVA, E. C.; VILLAS-BOAS, R. C.; 1998; “Geochemistry of Mercury in Sediments of a Subtropical Coastal Lagoon, Sepetiba Bay, Southeastern Brazil”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.61, pp. 57-64.

MARINS, R. V.; 1990; “Determinação de Mercúrio por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio em Amostras Ambientais”; *CETEM*.

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

McNAMARA, J. D.; 1994; “Product/ Process/ Application for Removal of Mercury from Liquid Hydrocarbon”; U.S. Patent 5.336.835.

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

MEYER, B. R.; HAGEN, W.; MEDEIROS, C.; 1998; "Mercury in northeastern Brazilian mangrove area, a case study: potencial of the mangrove oyster *Crassostrea rhizophorae* as bioindicator for Hg"; *Marine Biology*, v.131, pp. 113-121.

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

MIEDANER, M.M.; MIGDISOV, A. A.; WILLIAMS-JONES, A.E.; 2005; "Solubility of Metallic Mercury in Octane, Dodecane and Toluene at Temperatures Between 100°C and 200°C", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, pp. 5511-5516.

MITRA, S.; 1986; "Mercury in the Ecosystem"; Trans Tech Publications.

MIYAKE, M.; WATANABE, K.; NAGAYAMA, Y.; NAGASAWA, H.; SUZUKY, T.; "Synthetic Carbonate Apatites as Inorganic Cation Exchangers", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 86 (12), pp. 2303-2306.

MONTEAGUDO, J. M.; ORTIZ, M. J.; 2000; " Removal of Inorganic Mercury from Mine Waste Water by Ion Exchange", *Journal Chemical Technology and Biotechnology* v.75, pp. 767-772.

MOREIRA, J.C.; PIVETTA, M.; 1997; "Global Mercury Pollution and the Role of Gold Mining: An overview", *Water, Air, Soil Pollut*, v.97, pp. 112-116.

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

NAMASIVAYAM, C.; PERIASAMY, K.; 1993; "Bicarbonate-Treated Peanut Hull Carbon for Mercury (II) Removal from Aqueous Solution"; *Water Research*, v.27, pp. 1663-1668.

NAMASIVAYAM, C.; SENTHILKUMAR, S.; 1997; "Recycling of Industrial Solid Waste the Removal of Mercury (II) by Adsorption Process"; *Chemosphere*, v. 34 (2), pp. 357-375.

NAVARRO, R. R.; SUMI, K.; FUJII, N.; MATSUMURA, M.; 1996; "Mercury Removal from Wastewater using Porous Cellulose Carrier Modified with Polyethyleneimine", *Water Research*, v.30, pp. 2488-2494.

OPRE, Z.; GRUNWALDT, J.; MACIEJEWSKI, M.; FERRI, D.; MALLAT, T.; BALKER, A.; 2005; "Promoted Ru-hydroxyapatite: designed structure for the fast and highly selective oxidation of alcohols with oxygen", *Journal of Catalysis*, v.230, pp. 406-419.

PACYNA, E.G.; PACYNA, J.M.; STEENHUISEN, F.; 2006; "Global Anthropogenic Mercury Emission Inventory for 2000", *Atmospheric Environment*, v.40, pp. 4048-4063.

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

PEREGO, G.; 1998; "Characterization of Heterogeneous Catalysts by X ray Diffraction Techniques"; *Catalysis Today*, v. 41, pp. 251-259.

PON-ON, W.; MEEJOO, S.; TANG, I.; 2008; "Substitution of Manganese and Iron into Hydroxyapatite: Core/Shell Nanoparticles", *Materials Research Bulletin*, v.43, pp. 2137-2144.

QICHAO, W.; ZHIBO, L.; 2005; "Method for extracting and condensing methyl mercury from gasoline by using mercapto cotton", CN Patent 1670022.

REICHERT, J.; BINNER, J. G. P.; 1996; “An Evaluation of Hydroxyapatite-based Filters for Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions”; *Journal of Materials Science*, v.31, pp. 1231-1241.

REIS, P. C.; RESENDE, N. S.; ALVES, T. L. M.; SALIM, V. M. M.; 2002; “Estudo da Remoção de Íons Hg^{2+} de Soluções Aquosas pela Sorção em Hidroxiapatitas”, Anais do 4o Encontro Brasileiro de Adsorção, Rio de Janeiro.

REIS, P. C.; RESENDE, N. S.; ALVES, T. L. M.; SALIM, V. M. M.; 2004; “Estudos do Mecanismo de Sorção de Mercúrio em Hidroxiapatita”, V Encontro Brasileiro de Adsorção, Anais do V Encontro Brasileiro de Adsorção, Natal.

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

RESENDE, N.S.; NELE, M.; SALIM, V.M.M.; 2006; “Effects of Anion Substitution on the Acid Properties of Hydroxyapatite”, *Thermochimica Acta*, v.451, pp. 16-21.

RÍO, J.A.G; MORANDO, P. J.; CICERONE, D.S.; 2004; “Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite”; *Journal of Environmental Management*, v.71, 169-177.

RÍO, J.A.G; SANCHEZ, P.; MORANDO, P. J.; CICERONE, D.S.; 2006; “Retention of Cd, Zn and Co on hydroxyapatite filters”, *Chemosphere*, v.64(6), pp. 1015-1020.

RIO, S.; DELEBARRE, A.; 2003, “Removal of Mercury in Aqueous Solution by Fluidized Bed Plant Fly Ash”, *Fuel*, v.82, pp. 153-159.

RITTER, J.A.; BIBLER, J.P.; 1992; “Removal of Mercury from Wastewater: Large-Scale Performance of an Ion Exchange Process”, *Water Science Technology*, v. 25, pp. 165-172.

ROUSSEL; BOITIAUX, P.; COSYNS, J.; 1990; “Process for Elimination of Mercury and Possibly Arsenic in Hydrocarbons” U.S. Patent 4.911.825.

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

SEN, A.K.; DE, A.K.; 1987; “Adsorption of Mercury (II) by Coal Fly Ash”; *Water Research*, v. 21, pp.885-888.

SHASHKOVA, I.L.; RAT’KO, A.I.; KITIKOVA, N.V.; 1999; “Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Alkaline-Earth Metal Phosphates”; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.160, pp. 207-215.

STEPAN, D. J.; FRALEY, R. H.; HENKE, K. R.; GUST, H. M.; HASSETT, D. J.; CHARLTON, D. S.; SCHMIT, C. R.; 1993; “A Review of Remediation Technologies Applicable to Mercury Contamination at Natural Gas Industry Sites”, *Gas Research Institute Topical Report*.

STIPP, S. L.; HOHELLA, M. F.; PARKS, G. A.; LECKIE, J. O.; 1992; “Cd²⁺ Uptake by Calcite, Solid-state Diffusion and the Formation of Solid-solution: Interface Processes Observed with near-Surface Sensitive Techniques (XPS, LEED, AES)”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, pp. 1941-1954.

SURGIER, A.; La VILLA, F.; 1978; “Process for Removing Mercury from a Gas or a Liquid by Absorption on a Copper Sulfide Containing Solid Mass”, US Patent: 4.094.777.

SUGIYAMA, S.; NITTA, E.; HAYASHI, H.; MOFFAT, J.B.; 1999; “Alkene Selectivity Enhancement in the Oxidation of Propane on Calcium-Based Catalysts” *Catalysis Letters*, v. 59 (1), pp. 67-72.

SUGIYAMA, S.; ICHII, T.; FUJISAWA, M.; KAWASHIRO, K.; TOMIDA, T.; SHIGEMOTO, N.; HAYASHI, H.; 2003; “ Heavy metal immobilization in aqueous

solution using calcium phosphate and calcium hydrogen phosphates”; *Journal of Colloid and Interface Science*, v.259, pp. 408-410.

SVENSSON, M.; ALLARD, B.; DÜKER, A.; 2006; “Formation of HgS – mixing HgO or elemental Hg with S, FeS or FeS₂”; *Science of the Total Environment*, v.368, pp.418-423.

TAKEUCHI, Y.; SUZUKI, T.; ARAI, H.; 1988; “A Study of Equilibrium and Mass Transfer in processes for Removal of Heavy-metal Ions by Hydroxyapatite”; *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 21 (1), pp. 98-100.

TAKEUCHI, Y.; ARAI, H.; 1990; “Removal of Coexisting Pb²⁺, Cu²⁺ Cd²⁺ Ions from Water by Addition of Hydroxyapatite Powder”; *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 23 (1), pp. 75-80.

U.S. EPA; 1994; “Mercury and Arsenic Wastes”; Noyes Data Corp.(ndc).

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

VAISMAN, A. G.; LACERDA, L. D; 2003; “Estimated Heavy Metal Emissions to the Atmosphere due to projected Changes in the Brazilian energy Generation Matrix”; *Regional Environmental Change*, v.3, pp. 140-145.

VERDE, A.M. L.; 1996; “Uma Adaptação do Método de Redução Seletiva de ‘Magos’ aplicado a Especificação de Mercúrio em Peixes por Espectroscopia de Absorção Atômica pela Técnica do Vapor Frio” – *Tese de Doutorado / PUC*.

VEITH, G.M.; LUPINI, A.R.; PENNYCOOK, S. J.; OWNBY, G.W.; DUDNEY, N. J.; 2005; “Nanoparticles of gold on γ -Al₂O₃ produced by dc magnetron sputtering”; *Journal of Catalysis*, v.231, pp. 151-158.

WAGH, A. S.; SINGH, D.; JEONG, S. Y.; 2000; “Mercury Stabilization in Chemically Bonded Phosphate Ceramics” *Energy Technology Division – Argonne National Laboratory (ANL)*.

WAKAMURA, M.; KANDORI, K.; ISHIKAWA, T.; 2000; “Surface Structure and Composition of Calcium Hydroxyapatites Substituted with Al(III), La(III) and Fe(III) Ions”, v. 164, pp. 297-305.

WAKAMURA, M.; KANDORI, K.; ISHIKAWA, T.; 1998; “Surface Composition of Calcium Hydroxyapatite Modified with Metal Ions”, *Colloids and Surfaces*, v. 142, pp. 107-116.

WEBMINERAL: webmineral.com/data/monetite.shtml

WHITEHURT, D.D.; YAN, T.Y.; “Reactive Adsorbent and Method for Removing Mercury from Hydrocarbon Fluids” U.S.Patent 5401393.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION; “Elemental Mercury and Inorganic Mercury Compounds”, acessado em 2007;
www.who.int/entity/ipcs/publications/cicad/en/cicad50.

WILHELM, S.M.; 2001; “Estimate of Mercury Emissions to the Atmosphere from Petroleum”; *Environmental Science & Technology*, v.35, pp.4704-4710.

WILHELM, S. M.; 2000; “Generation and Disposal of Petroleum Processing Waste that Contains Mercury”; *Environmental Progress* v.18 (2), pp. 130-143.

WILHELM, S. M.; 1999a; “Design Mercury Removal Systems for Liquid Hydrocarbons”; *Hydrocarbon Processing*, v. abril, pp. 61-71.

WILHELM, S. M.; BLOOM, N.; 2000; “Mercury in Petroleum”; *Fuel Processing Technology* v.63, pp.1-27.

WILSON, R.M.; ELLIOTT, J.C.; DOWKER, S.E.P; 1999; “Rietveld Refinement of the Crystallographic Structure of Human Dental”, *American Mineralogist*, v.84, pp. 1406-1414.

WINAND, L.; 1962; “Séparation de Mélanges Ortho-Pyrophosphate sur Échangeur Anionique”, *Journal of Chromatography*, v. 7, pp. 400-404.

WO, J.H.; PARK, J.Y.; LEE, T.G.; 2007; “Mercury Emissions from Automobiles using Gasoline, Diesel, and LPG”, *Atmospheric Environment*, v.41, pp. 7547-7552.

WU, L.; FORSLING, W.; SCHINDLER, P.W.; 1991; “Surface Complexation of Calcium Minerals in Aqueous Solution: 1. Surface Protonation at Fluorapatite—Water Interfaces”, *Journal of Colloid Interface Science*, v. 147, pp. 178-185.

XU, Y.; SCHWARTZ, F. W.; 1994; “Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on Hydroxyapatite Surfaces”, *Environmental Science Technology*, v. 28, pp.1472-1480.

YALLOUZ, A. V.; 1997; “Estudo de Parâmetros Experimentais visando a Construção de um Sistema Simples para a Determinação Semi-quantitativa de Mercúrio em Peixes” - *Tese de Doutorado / PUC*.

YAN, W.; PETKOV, V.; MAHURIN, S.M.; OVERBURY, S.H.; DAI, S.; 2005;” Powder XRD analysis and catalysis characterization of ultra-small gold nanoparticles deposited on titania-modified SBA-15”; *Catalysis Communications*, v.6, pp. 404-408.

YAN, T. Y. ; 1996; “Mercury Removal from Oil by Reactive Adsorption”; *Ind.. Eng. Chemical Research*,v. 35, pp. 3697-3701.

YAN, T. Y.; 1991; “Removal of Mercury from Natural Gas and Liquid Hydrocarbons utilizing Silver on Alumina Adsorbent”; U.S. Patent 5.053.209.

YAN, T. Y.; 1990; “Method for Removing Mercury from Hydrocarbon Oil by High Temperature Reactive”, US Patent 4.909.926.

YAN, T.Y.; 1987; “Removal of Mercury from Natural Gas and Liquid Hydrocarbons Utilizing Downstream Guard Chabmer”, US Patent 4.709.118.

YARDIN, M. F.; BUDINOVA, T.; EKINCI, E.; PETROV, N.; RAZVIGOROVA, M.; MINKOVA, V.; 2003; "Removal of Mercury (II) from Aqueous Solution by Activated Carbon Obtained from Furfural", *Chemosphere*, v.52, pp. 835-841.

ZAHN, D.; HOCHREIN, O; 2008; "On the Composition and Atomic Arrangement of Calcium-deficient Hydroxyapatite: An ab-initio Analysis", *Journal of Solid State Chemistry*, in press.

ZHU, K.; YANAGISAWA, K.; SHIMANOUCI, R.; ONDA, A.; KAJIYOSHI, K.; 2006; "Preferential occupancy of metal ions in the hydroxyapatite solid solutions synthesized by hydrothermal method", *Journal of the European Ceramic Society*, v.26, pp. 509-513.

8. ANEXOS

ANEXO 1

Ficha da Hidroxiapatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$]

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)	I(f)	I(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

Ficha da Monetita [CaPO₃(OH)]

PDF#09-0080: QM=Indexed; d=Guinier; I=Other/Unknown

Radiation=CuKα1 Lambda=1.54056 Filter=

Calibration= d-Cutoff=50.0 I/Ic(RIR)=

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

ICDD Grant-in-Aid (1957)

Triclinic - Powder Diffraction, P-1 (2) Z=4 mp=

Cell=6.906x8.577x6.634<93.99x91.5x127.6> Pearson=aP28 Density(c)=2.920

Density(m)=2.900 Mwt=136.06 Vol=309.40 F(30)=25.6(0.026,45)

Ref= MacLennan, Beevers. Acta Crystallogr., 8 579 (1955)

Strong Line: 2.96/X 3.35/8 3.37/7 2.94/4 2.72/4 3.13/2 2.75/2 1.85/2 1.73/2 3.33/2

NOTE: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II 660. Dehydrated Ca H P O₄ !2 H₂ O.

To replace 1-653.

Weilite is the As analogue.

d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	n ²	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d
6,740	14,0	6,0	0	1	0	1	13,125	6,562	0,0742	0,9322
5,430	4,0	2,0	1	0	0	1	16,311	8,155	0,0921	1,1571
4,990	4,0	2,0	0	-1	1	2	17,760	8,880	0,1002	1,2592
4,480	2,0	1,0	0	1	1	2	19,801	9,900	0,1116	1,4025
4,380	4,0	3,0	-1	0	1	2	20,258	10,129	0,1142	1,4345
4,270	4,0	3,0	-1	2	0	5	20,785	10,393	0,1171	1,4715
4,030	4,0	3,0	1	0	1	2	22,038	11,019	0,1241	1,5591
3,700	4,0	3,0	1	-2	1	6	24,032	12,016	0,1351	1,6982
3,480	14,0	12,0	-1	2	1	6	25,576	12,788	0,1437	1,8055
3,370	70,0	61,0	0	2	0	4	26,426	13,213	0,1484	1,8644
3,350	75,0	66,0	-2	2	0	8	26,586	13,293	0,1493	1,8756
3,330	16,0	14,0	-2	1	0	5	26,749	13,375	0,1502	1,8868
3,300	10,0	9,0	0	0	2	4	26,997	13,498	0,1515	1,9040
3,130	20,0	19,0	-1	-1	1	3	28,493	14,247	0,1597	2,0074
3,100	6,0	6,0	0	-1	2	5	28,775	14,387	0,1613	2,0268
2,986	2,0	2,0	-2	2	1	9	29,899	14,949	0,1674	2,1042
2,958	100,0	100,0	-1	1	2	6	30,188	15,094	0,1690	2,1241
2,937	35,0	35,0	-1	0	2	5	30,409	15,205	0,1702	2,1393
2,912	4,0	4,0	2	-1	1	6	30,677	15,338	0,1717	2,1577
2,881	8,0	8,0	0	2	1	5	31,015	15,508	0,1736	2,1809
2,867	4,0	4,0	1	1	1	3	31,170	15,585	0,1744	2,1916
2,843	2,0	2,0	0	1	2	5	31,440	15,720	0,1759	2,2101
2,763	10,0	11,0	-1	3	0	10	32,375	16,188	0,1810	2,2740
2,754	20,0	21,0	-2	3	0	13	32,484	16,242	0,1816	2,2815
2,721	35,0	38,0	1	0	2	5	32,889	16,445	0,1838	2,3091
2,581	4,0	5,0	2	-3	1	14	34,728	17,364	0,1937	2,4344
2,532	4,0	5,0	-1	2	2	9	35,422	17,711	0,1975	2,4815
2,499	16,0	19,0	0	-2	2	8	35,906	17,953	0,2001	2,5143
2,489	2,0	2,0	-1	-1	2	6	36,055	18,028	0,2009	2,5244
2,443	2,0	2,0	2	0	1	5	36,758	18,379	0,2047	2,5719
d(A)	I(f)	I(v)	h	k	l	n ²	2-Theta	Theta	1/(2d)	2pi/d
2,411	2,0	2,0	-2	1	2	9	37,264	18,632	0,2074	2,6060

2,351	4,0	5,0	2	-2	2	12	38,251	19,126	0,2127	2,6726
2,305	10,0	13,0	1	2	0	5	39,045	19,523	0,2169	2,7259
2,287	2,0	3,0	2	-1	2	9	39,365	19,683	0,2186	2,7473
2,251	16,0	21,0	0	3	0	9	40,021	20,011	0,2221	2,7913
2,242	6,0	8,0	0	2	2	8	40,189	20,094	0,2230	2,8025
2,234	10,0	13,0	1	1	2	6	40,339	20,169	0,2238	2,8125
2,216	4,0	5,0	1	-3	2	14	40,681	20,341	0,2256	2,8354
2,199	12,0	16,0	0	0	3	9	41,010	20,505	0,2274	2,8573
2,189	4,0	5,0	-3	2	1	14	41,206	20,603	0,2284	2,8703
2,160	12,0	16,0	0	-1	3	10	41,784	20,892	0,2315	2,9089
2,139	6,0	8,0	-2	4	0	20	42,214	21,107	0,2338	2,9374
2,117	8,0	11,0	3	-3	1	19	42,674	21,337	0,2362	2,9680
2,105	4,0	6,0	1	2	1	6	42,929	21,465	0,2375	2,9849
2,089	6,0	8,0	1	-1	3	11	43,275	21,637	0,2393	3,0077
2,070	4,0	6,0	-2	3	2	17	43,692	21,846	0,2415	3,0354
2,032	6,0	9,0	-1	3	2	14	44,553	22,276	0,2461	3,0921
2,013	2,0	3,0	1	-2	3	14	44,996	22,498	0,2484	3,1213
1,996	6,0	9,0	-1	-2	2	9	45,401	22,700	0,2505	3,1479
1,986	6,0	9,0	-3	4	0	25	45,642	22,821	0,2518	3,1637
1,959	2,0	3,0	2	1	1	6	46,308	23,154	0,2552	3,2073
1,936	2,0	3,0	-1	-1	3	11	46,890	23,445	0,2583	3,2454
1,915	16,0	25,0	-3	2	2	17	47,436	23,718	0,2611	3,2810
1,885	2,0	3,0	-3	4	1	26	48,238	24,119	0,2653	3,3333
1,869	6,0	9,0	-2	-1	2	9	48,678	24,339	0,2675	3,3618
1,850	20,0	32,0	3	-2	2	17	49,211	24,605	0,2703	3,3963
1,835	4,0	6,0	-3	1	2	14	49,640	24,820	0,2725	3,4241
1,799	6,0	10,0	1	2	2	9	50,703	25,352	0,2779	3,4926
1,792	4,0	7,0	-3	0	1	10	50,915	25,458	0,2790	3,5062
1,772	2,0	3,0	0	3	2	13	51,532	25,766	0,2822	3,5458
1,755	6,0	10,0	1	1	3	11	52,068	26,034	0,2849	3,5802
1,738	4,0	7,0	1	3	0	10	52,616	26,308	0,2877	3,6152
1,725	20,0	34,0	3	-1	2	14	53,044	26,522	0,2899	3,6424
1,703	2,0	3,0	2	1	2	9	53,784	26,892	0,2936	3,6895
1,691	6,0	10,0	-2	5	0	29	54,196	27,098	0,2957	3,7157
1,684	6,0	11,0	-2	3	3	22	54,440	27,220	0,2969	3,7311
1,679	6,0	11,0	0	-4	1	17	54,616	27,308	0,2978	3,7422
1,667	4,0	7,0	-4	2	0	20	55,042	27,521	0,2999	3,7692
1,652	6,0	11,0	-3	0	2	13	55,585	27,793	0,3027	3,8034
1,643	6,0	11,0	0	-1	4	17	55,916	27,958	0,3043	3,8242
1,620	2,0	4,0	-1	0	4	17	56,781	28,391	0,3086	3,8785
1,609	6,0	11,0	-2	5	1	30	57,205	28,603	0,3108	3,9050

ANEXO 2

Hidroxiapatita

Amostras	Massa do adsorvente (g)	% Hg no adsorvente	Razão Ca/P	Tempo de contato (h)	Cinicial (mg/L)	Ceq (mg/L)	Massa de Hg adsorvido (mg)	q (mg Hg/g Hap)	Massa de Hg fixado (mg)	Massa de Hg Volatilizado (mg)	% Hg fixado	% Hg volatilizado
Hap0	-	0	1,63	0	214,32	214,32	-	-	-	-	0	0
Hap1	0,5082	0,109	1,51	0,6	214,32	165,86	4,846	9,54	0,554	4,292	11,43	88,57
Hap2	0,5008	0,235	1,54	1	214,32	148,91	6,541	13,06	1,177	5,364	17,99	82,01
Hap3	0,4998	0,255	1,52	4	214,32	148,26	6,606	13,22	1,274	5,332	19,29	80,71
Hap4	0,4993	0,274	1,51	6	214,32	144,23	7,009	14,04	1,368	5,641	19,52	80,48
Hap5	0,4957	0,574	1,53	16	214,32	140,7	7,362	14,85	2,845	4,517	38,65	61,35
Hap6	0,502	0,568	1,53	24	214,32	145,59	6,873	13,69	2,851	4,022	41,49	58,51
Hap7	0,5074	0,672	1,53	72	214,32	117,56	9,676	19,07	3,410	6,266	35,24	64,76

CuS/Hap

Amostras	Massa do adsorvente (g)	% Hg no adsorvente	% Cu no adsorvente	Razão Ca/P	Tempo de contato (h)	Cinicial (mg/L)	Ceq (mg/L)	Massa de Hg adsorvido (mg)	q (mg Hg/g Hap)	Massa de Hg fixado (mg)	Massa de Hg Volatilizado (mg)	% Hg fixado	% Hg volatilizado
CuS0	-	0	1,47	1,54	0	214,32	214,32	0	-	-	-	-	-
CuS1	0,5007	0,414	1,275	1,48	0,6	214,32	131,9	8,242	16,46	2,073	6,169	25,15	74,85
CuS2	0,5025	0,784	1,282	1,47	1	214,32	88,44	12,588	25,05	3,940	8,648	31,30	68,70
CuS3	0,4995	1,263	1,232	1,42	4	214,32	34,72	17,96	35,96	6,309	11,651	35,13	64,87
CuS4	0,5023	1,506	1,242	1,42	6	214,32	20,17	19,415	38,65	7,565	11,850	38,96	61,04
CuS5	0,5008	1,75	1,23	1,43	16	214,32	32,85	18,147	36,24	8,764	9,383	48,29	51,71
CuS6	0,5009	1,736	1,257	1,42	24	214,32	37,85	17,647	35,23	8,696	8,951	49,28	50,72
CuS7	0,4962	1,307	1,266	1,46	72	214,32	88,06	12,626	25,45	6,485	6,141	51,36	48,64

Au_{0,5}

Amostras	Massa do adsorvente (g)	% Hg no adsorvente	% Au no adsorvente	Razão Ca/P	Tempo de contato (h)	Cinicial (mg/L)	Ceq (mg/L)	Massa de Hg adsorvido (mg)	q (mg Hg/g Hap)	Massa de Hg fixado (mg)	Massa de Hg Volatilizado (mg)	% Hg fixado	% Hg volatilizado
Au0	0	0	0,5	1,63	0	214,32	214,32	0	0,00	0,000	0,000	0,00	0,00
Au1	0,4907	0,091	0,386	1,54	0,6	214,32	164,05	5,027	10,24	0,447	4,580	8,88	91,12
Au2	0,5011	0,185	0,311	1,51	1	214,32	143,5	7,082	14,13	0,927	6,155	13,09	86,91
Au3	0,5002	0,075	0,345	1,53	4	214,32	140,14	7,418	14,83	0,375	7,043	5,06	94,94
Au4	0,4997	0,03	0,35	1,54	6	214,32	140,97	7,335	14,68	0,150	7,185	2,04	97,96
Au5	0,5	0,139	0,515	1,53	16	214,32	127,18	8,714	17,43	0,695	8,019	7,98	92,02
Au6	0,5	0,118	0,42	1,54	24	214,32	121,3	9,302	18,60	0,590	8,712	6,34	93,66
Au7	0,5011	0,123	0,498	1,54	72	214,32	142	7,232	14,43	0,616	6,616	8,52	91,48

