

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS**

THAMARA MACHADO DE OLIVEIRA RUELLAS

**USO DE HIDROXIAPATITA PARA ADSORÇÃO DO ÍON Mn^{2+} E POSTERIOR
ESTUDO DE LIBERAÇÃO PARA APLICAÇÃO COMO FERTILIZANTE.**

Poços de Caldas/MG

2020

THAMARA MACHADO DE OLIVEIRA RUELLAS

**USO DE HIDROXIAPATITA PARA ADSORÇÃO DO ÍON Mn^{2+} E POSTERIOR
ESTUDO DE LIBERAÇÃO PARA APLICAÇÃO COMO FERTILIZANTE.**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tania Regina Giraldi.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Elaine Cristina Paris.

Poços de Caldas/MG

2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

Ruellas, Thamara Machado de Oliveira.

R921u Uso de hidroxiapatita para adsorção do íon Mn^{2+} e posterior estudo de liberação para aplicação como fertilizante / Thamara Machado de Oliveira Ruellas. – Poços de Caldas/MG, 2020.
135 f. –

Orientador(a): Tania Regina Giraldi.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2020.

Bibliografia.

1. Hidroxiapatita. 2. Manganês. 3. Íons metálicos. 4. Adsorção. 5.
Fertilizantes minerais. I. Giraldi, Tania Regina . II. Título.

CDD – 620.11

THAMARA MACHADO DE OLIVEIRA RUELLAS

USO DE HIDROXIAPATITA PARA ADSORÇÃO DO ÍON Mn^{2+} E POSTERIOR ESTUDO DE LIBERAÇÃO PARA APLICAÇÃO COMO FERTILIZANTE.

A Banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 10 de julho de 2020.

Prof^a. Dr^a. Tania Regina Giraldi

Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG)

Prof. Dr. Roberto Bertholdo

Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG)

Dr^a. Ariadne Missoni Brondi

Instituição: Grupo CIMED



Documento assinado eletronicamente por **Ariadne Missoni Brondi, Usuário Externo**, em 27/07/2020, às 19:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Bertholdo, Professor do Magistério Superior**, em 27/07/2020, às 21:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tânia Regina Giraldi, Professor do Magistério Superior**, em 28/07/2020, às 07:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0350502** e o código CRC **FFB0263F**.

Dedico este trabalho a Deus e à minha família,
pelo apoio e zelo constantes em minha
formação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus, pois a fé nos leva a lugares que a razão muitas vezes não alcança.

Aos meus pais, Alúcio e Sandra, pelo apoio e zelo em minha formação acadêmica e de caráter, e por acreditarem que o melhor caminho é através da educação e da honestidade.

À minha irmã, Tamiris, e à minha sobrinha, Beatriz, pelo apoio e amor constantes, que sempre me incentivam a tentar ser uma pessoa melhor.

Ao meu companheiro e melhor amigo, Eduardo, por sempre estar ao meu lado e me incentivar a nunca desistir.

À minha orientadora e fiel amiga, Tania, que me acompanha desde o início da graduação, pelo aprendizado constante, dedicação e pela fidelidade em ser cada vez melhor como pessoa e professora.

À minha coorientadora, Elaine, pelos ensinamentos e oportunidades.

Aos meus amigos, que muitas vezes são minha família, e estão sempre ao meu lado, me incentivando.

Aos meus professores e colegas de laboratório, pelos ensinamentos e parcerias.

À UNIFAL-MG, ao CNPq, à UFSCAR e à EMBRAPA Instrumentação Agropecuária de São Carlos, que tornaram possível este trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Por fim, agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a construção desta dissertação.

RESUMO

O manganês é um elemento essencial aos organismos vivos em baixas quantidades, uma vez que participa de algumas sínteses proteicas, de funcionamentos enzimáticos e por ser cofator de diversas enzimas. Também é um micronutriente necessário para as plantas, sendo utilizado como fertilizante. Entretanto, em altas quantidades, pode ocasionar sérios problemas à saúde humana, tais como síndromes neurológicas, alteração de tamanho de recém-nascidos, entre outros. Sua forma bivalente Mn^{2+} , estável em solução e altamente solúvel, apresenta grande potencial poluente. Dessa forma, é importante investigar maneiras eficazes de retirar os íons Mn^{2+} do meio aquoso visando a diminuição do efeito nocivo de sua presença no meio. Atrelado ao efeito maléfico do excesso de Mn^{2+} em águas residuárias, existe o efeito benéfico deste íon quando utilizado como fertilizante. Dessa forma, o foco de estudo desta dissertação é o de utilizar hidroxiapatita comercial e hidroxiapatita sintetizada pelo método da coprecipitação na adsorção de íons Mn^{2+} . A escolha da hidroxiapatita como adsorvente foi feita com base em seu potencial adsorptivo e de seu uso como fertilizante. Posteriormente, ambas as hidroxiapatitas, juntamente com o íon adsorvido, tiveram seu potencial de uso como fertilizante avaliado pelo estudo da liberação dos íons Mn^{2+} e fosfato em um meio que simula o solo. Sendo assim, a presente dissertação estuda a retirada de Mn^{2+} de um meio onde a presença do íon produz efeitos maléficos e procura redirecioná-lo positivamente ao agronegócio. As caracterizações das hidroxiapatitas foram satisfatórias, sobretudo para a hidroxiapatita coprecipitada, que apresentou maior área superficial (60,40 m^2/g) do que a hidroxiapatita comercial (40,61 m^2/g), além de maior pureza de acordo com a análise de DRX, FTIR e análise térmica. Os ensaios de adsorção de íons Mn^{2+} foram realizados próximos ao ponto isoelétrico. A microscopia de transmissão (MET) revelou menores tamanhos médios de partícula para a hidroxiapatita coprecipitada (13,32 nm), com formato esférico, do que para a hidroxiapatita comercial (22,60 nm), com formato de bastonete. Os resultados de adsorção de íons Mn^{2+} obtidos são promissores, apresentando um perfil de adsorção favorável para ambas as hidroxiapatitas, com capacidade máxima de adsorção de 14,07 mg/g para a hidroxiapatita comercial e de 27,93 mg/g para a hidroxiapatita coprecipitada, ajustados ao modelo de Langmuir para temperatura ambiente, pH 7, 30 minutos de contato e 2,5 g/L de hidroxiapatita. O estudo de liberação em meio de ácido cítrico 2% (m/v) a

40°C obteve também resultados positivos, com liberação de manganês e fósforo para ambas as hidroxiapatitas, sendo que os resultados para a hidroxiapatita coprecipitada foram superiores, uma vez que apresentou maior liberação de macronutriente (fósforo) e menor de micronutriente (manganês) no período estudado de cinco dias. De forma geral, ambas as hidroxiapatitas comercial e coprecipitada apresentaram resultados favoráveis, oferecendo uma possível alternativa de redirecionamento de íons Mn^{2+} , em conjunto com a hidroxiapatita, como fontes de micronutriente e macronutriente na área dos fertilizantes minerais.

Palavras-chave: Hidroxiapatita. Manganês. Íons metálicos. Adsorção. Fertilizantes minerais.

ABSTRACT

Manganese is an essential element for organisms in low quantities, as it participates in some protein synthesis, enzymatic functioning and as a cofactor of several enzymes. It is also a necessary micronutrient for plants, used as fertilizer. However, in high concentrations, can cause serious human health problems, such as neurological syndromes, newborn size changes, among others. Its bivalent solution-stable and highly soluble Mn^{2+} form has great pollutant potential. Thus, it is important to investigate effective ways to remove Mn^{2+} ions from the aqueous medium to reduce the harmful effect of their presence in the medium. Linked to the harmful effect of excess Mn^{2+} in wastewater, there is the beneficial effect of this ion when used as fertilizer. Thus, the focus of this dissertation study is to use commercial hydroxyapatite and hydroxyapatite synthesized by the coprecipitation method in the adsorption of Mn^{2+} ions. Selecting hydroxyapatite as adsorbent was based on its adsorptive potential and its use as a fertilizer. Subsequently, hydroxyapatite, with the adsorbed ion, had its potential as a fertilizer evaluated by studying the release of Mn^{2+} and phosphate ions in a medium that simulates the soil. Thus, the present dissertation studies the removal of Mn^{2+} from a medium where the presence of the ion produces harmful effects and aims to redirect it positively to agribusiness. The hydroxyapatites characterizations were satisfactory, especially for the coprecipitated hydroxyapatite, which had a larger surface area ($60.40 \text{ m}^2/\text{g}$) than the commercial hydroxyapatite ($40.61 \text{ m}^2/\text{g}$), in addition to greater purity according to the analysis of DRX, FTIR and thermal analysis. The Mn^{2+} adsorption tests were carried out close to the isoelectric point. Transmission microscopy (MET) revealed smaller average particle sizes for the coprecipitated hydroxyapatite (13.32 nm), with spherical shape, than for the commercial hydroxyapatite (22.60 nm), with rod shape. The results of adsorption of Mn^{2+} ions are promising, presenting a favorable adsorption profile for both hydroxyapatites, with a maximum adsorption capacity of 14.07 mg/g for the commercial hydroxyapatite and 27.93 mg/g for the coprecipitated hydroxyapatite, adjusted to the Langmuir model for room temperature, pH 7, 30 minutes of contact and 2.5 g/L of hydroxyapatite. The release study in citric acid medium 2% (m/v) at 40°C also obtained positive results, with the release of manganese and phosphorus for both hydroxyapatites, with better results for the coprecipitated hydroxyapatite, since it showed greater release of macronutrient (phosphorus) and less of micronutrient (manganese) in the period

studied of five days. In general, both commercial and coprecipitated hydroxyapatites showed favorable results, offering a possible alternative to redirect Mn^{2+} ions, along with hydroxyapatite, as sources of micronutrient and macronutrient in the area of mineral fertilizers.

Keywords: Hydroxyapatite. Manganese. Metallic ions. Adsorption. Mineral fertilizers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema representativo da adsorção	25
Figura 2 – Formatos principais das isotermas de adsorção.....	28
Figura 3 – Estrutura hexagonal da HAP	36
Figura 4 – Estrutura monoclinica da HAP	36
Figura 5 – Figura esquemática dos planos cristalinos da estrutura hexagonal da HAP	37
Figura 6 – Estrutura hexagonal da HAP ao longo do eixo c	38
Figura 7 – Disposição dos tetraedros dos grupos fosfatos na célula unitária hexagonal da HAP	39
Figura 8 – Diagrama Pourbaix de predominância do manganês a 25°C, calculado com o programa HSC para uma concentração de Mn^{2+} de 0,1 mol/L	45
Figura 9 – Fluxograma da sequência metodológica para o trabalho	50
Figura 10 – Fluxograma da síntese de HAP por coprecipitação	52
Figura 11 – Esquema geral para a sequência de ensaios de adsorção	59
Figura 12 – Esquema geral dos ensaios de adsorção para cada amostra	60
Figura 13 – Curva analítica padrão para os íons Mn^{2+}	61
Figura 14 – Esquema geral para os ensaios de liberação.....	65
Figura 15 – Esquema geral para as análises de quantificação de fósforo	68
Figura 16 – Perfil gráfico para a curva analítica padrão do fósforo.....	69
Figura 17 – Curva analítica padrão para o fósforo	70
Figura 18 – Difractogramas obtidos para as amostras de HAP comercial e HAP coprecipitada	73
Figura 19 – Refinamento de Rietveld e estrutura obtidos para a HAP comercial.....	74
Figura 20 – Refinamento de Rietveld e estrutura obtidos para a HAP coprecipitada	75
Figura 21 – Comparação entre tamanhos de cristalitos por Scherrer e Williamson- Hall para ambas as HAPs	77
Figura 22 – Comparação entre tamanhos de cristalitos e microdeformação pelo método de Williamson-Hall para ambas as HAPs	78
Figura 23 – Espectros na região do infravermelho das amostras de HAP comercial e de HAP coprecipitada	79
Figura 24 – Isotermas de adsorção de N_2 para as HAPs comercial e coprecipitada	83
Figura 25 – Linearização do modelo BET para as HAPs comercial e coprecipitada.	84

Figura 26 – Valores de potencial zeta de acordo com o pH para a HAP comercial e para a HAP coprecipitada	86
Figura 27 – Análise térmica (TGA e DSC) para a HAP comercial	88
Figura 28 – Análise térmica (TGA e DSC) para a HAP coprecipitada	89
Figura 29 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as HAPs comercial e coprecipitada	92
Figura 30 – Histogramas de distribuição de tamanho de partículas para as HAPs comercial e precipitada	93
Figura 31 – Efeito do pH na adsorção de íons Mn^{2+} para as HAPs comercial e coprecipitada	95
Figura 32 – Efeito da concentração de partículas para as HAPs comercial e coprecipitada na adsorção de íons Mn^{2+}	97
Figura 33 – Efeito do tempo (estudo cinético) na adsorção de íons Mn^{2+} para as HAPs comercial e coprecipitada	100
Figura 34 – Ajustes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a cinética da HAP comercial	103
Figura 35 – Ajustes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a cinética da HAP coprecipitada	104
Figura 36 – Efeito da concentração inicial de Mn^{2+} na adsorção para as HAPs comercial e coprecipitada	107
Figura 37 – Isotermas de adsorção de Mn^{2+} para as HAPs comercial e coprecipitada	108
Figura 38 – Ajustes para as isotermas de Langmuir e Freundlich para a HAP comercial	110
Figura 39 – Ajustes para as isotermas de Langmuir e Freundlich para a HAP coprecipitada	111
Figura 40 – Ensaio de liberação de Mn^{2+} adsorvido em HAP comercial e HAP coprecipitada em meio de ácido cítrico 2%(m/v) a 40°C	115
Figura 41 – Ensaio de liberação de fósforo proveniente de HAP comercial e HAP coprecipitada em meio de ácido cítrico 2%(m/v) a 40°C	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais tipos de metais pesados em despejos industriais.....	22
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos processos de remoção de metais pesados.....	24
Tabela 3 – Características associadas a cada tipo de isoterma de adsorção.....	29
Tabela 4 – Estados Oxidativos do Manganês	43
Tabela 5 – Reagentes utilizados	51
Tabela 6 – Dados para a curva analítica padrão para a absorção atômica	61
Tabela 7 – Dados para a curva analítica padrão no UV-Vis para o fósforo	70
Tabela 8 – Parâmetros de rede e volume refinados para ambas as HAPs.....	75
Tabela 9 – Dados obtidos para os métodos de Scherrer e Williamson-Hall para ambas as HAPs.....	76
Tabela 10 – Números de onda aproximados e atribuições aos grupos químicos prováveis para cada banda de absorção no infravermelho.....	81
Tabela 11 – Dados de área superficial (BET), volume e tamanho médio de poros (BJH) para as amostras de HAP comercial e coprecipitada.....	82
Tabela 12 – Comparação de área superficial específica da HAP com outros trabalhos na literatura.....	85
Tabela 13 – Dados de perda de massa (%) em faixas de temperaturas específicas para as HAPs comercial e coprecipitada	91
Tabela 14 – Resultados obtidos para o ensaio de variação de pH para as HAPs comercial e coprecipitada	94
Tabela 15 – Resultados obtidos para o ensaio de variação de partículas para as HAPs comercial e coprecipitada	96
Tabela 16 – Resultados obtidos para o ensaio de variação de tempo (estudo cinético) para as HAPs comercial e coprecipitada	99
Tabela 17 – Resultados obtidos para o ensaio de variação de tempo (estudo cinético) em função da capacidade de adsorção para as HAPs comercial e coprecipitada	101
Tabela 18 – Resultados cinéticos obtidos para os ajustes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a HAP comercial	102
Tabela 19 – Resultados obtidos para o ensaio de variação de concentração inicial de Mn^{2+} para as HAPs comercial e coprecipitada.....	106

Tabela 20 – Parâmetros obtidos para os ajustes das isothermas de Langmuir e Freundlich utilizando pH 7, 30 min e 2,5 g/L para as HAPs comercial e coprecipitada	112
Tabela 21 – Resultados obtidos para a liberação de Mn ²⁺ em meio de ácido cítrico 2%(m/v) a 40°C para as HAPs comercial e coprecipitada	114
Tabela 22 – Resultados obtidos para a liberação de fósforo em meio de ácido cítrico 2%(m/v) a 40°C para as HAPs comercial e coprecipitada	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEA	Agência Europeia do Ambiente
ANA	Agência Nacional de Águas
ATP	<i>Adenosine TriPhosphate</i> (Trifosfato de Adenosina)
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> (Reflectância Total Atenuada)
BET	Área Superficial pelo Método de Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Tamanho de Poros pelo Método de Barret, Joyner e Halenda
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAM	Drenagem Ácida de Minas
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DEMA	Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar
DNA	<i>Deoxyribonucleic Acid</i> (Ácido Desoxirribonucleico)
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i> (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama)
FGV	Fundação Getúlio Vargas
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier)
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> (Largura à Meia Altura)
GEI-SA	Grupo de Economia da Infraestrutura & Soluções Ambientais da FGV
HAP	Hidroxiapatita
HAPs	Hidroxiapatitas
IMGA	Instituto Mineiro de Gestão das Águas
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> (Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó)
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão

RNA	<i>Ribonucleic Acid</i> (Ácido Ribonucleico)
rpm	Rotações Por Minuto
β -TCP	Beta Fosfato Tricálcico
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UNIFAL-MG	Universidade Federal de Alfenas
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
VESTA	<i>Visualization for Eletronic and Structural Analysis</i> (Visualização para Análise Eletrônica e Estrutural)
W-H	Williamson-Hall
ZP	<i>Zeta Potential</i> (Potencial Zeta)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVO GERAL	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	POLUIÇÃO DAS ÁGUAS E OS METAIS PESADOS	21
3.2	ADSORÇÃO.....	25
3.2.1	Equilíbrio e Isotermas de Adsorção	27
3.2.1.1	Isoterma de Langmuir.....	30
3.2.1.2	Isoterma de Freundlich.....	31
3.2.2	Modelos Cinéticos para a Adsorção	32
3.2.2.1	Modelo de Pseudo-Primeira Ordem	34
3.2.2.2	Modelo de Pseudo-Segunda Ordem	34
3.3	A HIDROXIAPATITA	35
3.3.1	Estrutura	36
3.3.2	Síntese de HAP por Coprecipitação	40
3.4	O MANGANÊS	41
3.5	LIBERAÇÃO DE FÓSFORO E MANGANÊS COMO FERTILIZANTES MINERAIS.....	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	SEQUÊNCIA METODOLÓGICA	49
4.2	MATERIAIS UTILIZADOS	50
4.3	SÍNTESE DE HAP POR COPRECIPITAÇÃO	51
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS HAPS COMERCIAL E SINTETIZADA	53
4.4.1	Difratometria de Raios X (DRX)	53
4.4.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	55
4.4.3	Análise de Área Superficial (BET) e Tamanho de Poros (BJH)	55
4.4.4	Potencial Zeta (ZP)	57
4.4.5	Análise Térmica (TGA e DSC)	57
4.4.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	58
4.5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE Mn^{2+} USANDO HAPS COMERCIAL E SINTETIZADA.....	58
4.5.1	Ensaio Variando pH	62

4.5.2	Ensaio Variando Concentração de Partículas	63
4.5.3	Ensaio Variando Tempo de Contato (Estudo Cinético)	63
4.5.4	Ensaio Variando Concentração de Íons Mn²⁺ (Isoterma de Adsorção)	63
4.6	ENSAIOS DE LIBERAÇÃO USANDO HAPS COMERCIAL E SINTETIZADA	64
4.6.1	Ensaio de Liberação de Mn²⁺	65
4.6.2	Ensaio de Liberação de Fósforo	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1	CARACTERIZAÇÕES DAS HAPS COMERCIAL E SINTETIZADA	72
5.1.1	Difratometria de Raios X (DRX)	72
5.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	79
5.1.3	Análise de Área Superficial (BET) e Tamanho de Poros (BJH)	82
5.1.4	Potencial Zeta (ZP)	86
5.1.5	Análise Térmica (TGA e DSC)	87
5.1.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	91
5.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE MN²⁺ USANDO HAPS COMERCIAL E SINTETIZADA	94
5.2.1	Ensaio Variando pH	94
5.2.2	Ensaio Variando Concentração de Partículas	96
5.2.3	Ensaio Variando Tempo de Contato (Estudo Cinético)	98
5.2.4	Ensaio Variando Concentração de Íons Mn²⁺ (Isoterma de Adsorção)	105
5.3	ENSAIOS DE LIBERAÇÃO USANDO HAPS COMERCIAL E SINTETIZADA	113
5.3.1	Ensaio de Liberação de Mn²⁺	113
5.3.2	Ensaio de Liberação de Fósforo	116
6	CONCLUSÕES	120
	REFERÊNCIAS	122

1 INTRODUÇÃO

De acordo com dados da Agência Nacional de Águas de 2017, estima-se que 45% dos esgotos domésticos brasileiros ainda não são tratados, ou seja, são lançados diretamente em corpos receptores sem tratamento prévio (ANA, 2017). Além disso, um estudo feito na região metropolitana de São Paulo pelo Grupo de Economia da Infraestrutura e Soluções Ambientais (GEI-SA) da Fundação Getúlio Vargas (FGV) apresentou dados alarmantes acerca do despejo ilegal de efluentes industriais, cujo potencial poluidor é cerca de sete vezes maior do que o do esgoto doméstico. O estudo mostrou que cerca de 28% do total de efluentes produzidos pelas 58373 indústrias analisadas eram descartados ilegalmente. Considerando o potencial poluidor destes efluentes, isso seria equivalente a todo o esgoto doméstico produzido por uma cidade de 11,9 milhões de habitantes, superior à população da capital paulista (GEI-SA, 2014). Estima-se que o despejo ilegal de efluentes industriais ocorra em todo o país, o que, associado aos dados de tratamentos dos esgotos domésticos, traz à tona uma reflexão acerca do cenário preocupante de poluição hídrica no Brasil decorrente dos despejos residenciais e industriais.

Acerca da poluição hídrica, um dos processos de grandes impactos é o da drenagem ácida de minas (DAM), que decorre da lixiviação de minerais da matriz rochosa provocados pelo ambiente ácido em condições de extrações de minérios na presença de enxofre e bactérias. É considerado um problema constante em minas de extrações (SICUPIRA, 2014). Um dos focos desse processo está em Poços de Caldas (MG), onde o sítio de mineração de urânio está em fase de descomissionamento (SANTOS et al., 2011) com a presença de diversos metais pesados.

Um dos metais encontrados comumente em águas e efluentes dessas atividades de mineração, sobretudo devido às características das rochas e solo do Estado de Minas Gerais é o manganês. Após o acidente com a barragem da Samarco Mineração, o Rio Doce atingiu concentrações de manganês de 1000 mg/L, segundo dados do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IMGA, 2016). Além disso, em minerações com processos de drenagens ácidas, a concentração de manganês atinge valores acima de 100 mg/L (DUARTE, 2009).

O manganês é um elemento químico cujo papel é essencial aos organismos por suas associações à síntese de proteínas, ao funcionamento enzimático e por ser cofator de diversas enzimas (TAKEDA, 2003). Entretanto, a quantidade necessária

deste elemento químico na dieta humana é muito baixa, e, em concentrações elevadas, pode ocasionar síndromes neurológicas com sintomas similares ao mal de Parkinson (GUILARTE, 2010; TAKEDA, 2003). Também se sugerem implicações na diminuição do tamanho de recém-nascidos (RAHMAN, 2015). Em meio aquoso, apresenta-se usualmente em sua forma bivalente, Mn^{2+} , mais estável e de grande solubilidade, considerado poluente por suas propriedades organolépticas (TAFFAREL et al., 2009).

Em vista disso, o Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, estabelece que o limite para o descarte de manganês em efluentes seja de 1 mg/L, e que o pH deva situar-se entre 5 e 9 para o descarte. Para corpos receptores de classe 1, cuja água destina-se ao consumo humano, após desinfecção, esse limite é mais rigoroso, sendo de 0,1 mg/L de manganês total (CONAMA, 2006; CONAMA, 2011; SILVA et al., 2012). Já o Ministério da Saúde estabelece que a concentração máxima deste íon seja de 0,4 mg/L para águas de consumo humano (BRASIL, 2011).

Diversos tratamentos que promovam a remoção de metais pesados em efluentes de forma eficaz são almejados e alguns dos métodos tradicionais para esse fim que podem ser mencionados são os de permuta iônica, precipitação química, nanofiltração e osmose reversa (GE et al., 2012).

O método mais comum para a remoção de manganês de efluentes industriais é através da oxidação, seguida por sua precipitação e separação sólido-líquido. Entretanto, essa técnica apresenta algumas desvantagens, como a ineficiência do processo caso os metais estejam complexados, limitações com relação à concentração remanescente do metal devido à solubilidade e a quantidade grande de lodo que pode ser gerada, além da necessidade de uma etapa posterior para que haja a remoção dos sólidos, bem como um processo de clarificação da água (MADEIRA, 2003).

A partir disso, métodos eficazes capazes de otimizar o processo de descomissionamento de efluentes com presença de íons manganês, bem como métodos alternativos para este mesmo fim, são altamente almejados. Nesse contexto, um método que vem apresentando crescimento significativo nos últimos anos é a adsorção, por sua eficácia e economia na remoção de metais a partir de soluções aquosas (GUPTA et al., 2012a; PURKAYASTHA et al., 2014).

Diversos materiais podem ser utilizados como adsorventes, como carvão ativado (ÜÇER et al., 2006), zeólitos naturais (ERDEM et al., 2004; SHAVANDI et al.,

2012), diferentes tipos de óxidos (GRANADOS-CORREA et al., 2012; LIN et al., 2010; XIN et al., 2012), entre outros. Um destes materiais é a hidroxiapatita (HAP), cuja vantagem está na constatação de que sua estrutura é tolerante à substituições iônicas por vários íons metálicos, o que torna sua utilização altamente favorável na remoção de metais pesados em meios aquosos (KEMIHA et al., 2014; SHARROCK et al., 2013; WANG et al., 2016).

A HAP é um fosfato de cálcio de fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e razão Ca/P igual a 1,67. Pode apresentar duas estruturas principais: a monoclinica e a hexagonal, sendo que, para temperaturas maiores de 250°C, a HAP inicialmente cristalizada na forma monoclinica, menos estável, sofre uma transição de fase para sua forma hexagonal (BONAN et al., 2014; LOPES et al., 2015; NISHIYAMA et al., 2016).

A HAP pode ser obtida tanto através de fontes encontradas na natureza, como ossos animais, cascas de ovos e conchas, como obtida em laboratório, seja por métodos químicos secos, como a síntese por combustão, seja por métodos químicos úmidos, tais como os processos hidrotermais, a coprecipitação, a síntese sol-gel, entre outros (BONAN et al., 2014; NISHIYAMA et al., 2016). A HAP é um material de ampla aplicação, por sua elevada biocompatibilidade, boa capacidade de adsorção e alta estabilidade (BONAN et al., 2014; WANG et al., 2016). Graças às propriedades de permutações iônicas em sua estrutura, bem como sua capacidade em se ligar a moléculas orgânicas de tamanhos distintos, a HAP tem atraído grande atenção nas últimas décadas em pesquisas relativas à adsorção (BARKA et al., 2012).

Infere-se, ainda, que a HAP, após a adsorção de íons manganês, poderia ser uma fonte de nutrientes satisfatória para a aplicação como fertilizante mineral, uma vez que seria fonte de um macronutriente, o fósforo, e de um micronutriente, o manganês, ambos essenciais para o crescimento e metabolismo das plantas (REETZ, 2017).

Em vistas dessas observações, o objetivo do presente trabalho é o de utilizar nanopartículas de HAPs comercial e sintetizada pelo método de coprecipitação para adsorção do íon Mn^{2+} em solução aquosa. Posteriormente, ensaios de liberação serão realizados para analisar o potencial de colaboração da HAP, após a adsorção, nas concentrações de manganês e fósforo (componente da HAP), em meio reacional adequado, para a aplicação do material como fertilizante mineral.

2 OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho são enunciados nesta seção.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral é o de sintetizar nanopartículas de HAP e avaliar o seu potencial, comparativamente à HAP comercial, na adsorção do íon Mn^{2+} em meio aquoso, bem como sua liberação como fertilizante mineral.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- a) Caracterizar as HAPs comercial e sintetizada por Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), análise de área superficial (BET) e tamanho de poros (BJH), Potencial Zeta (ZP), Análise Termogravimétrica (TGA) e de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- b) Avaliar as capacidades adsorptivas das HAPs comercial e sintetizada para o íon Mn^{2+} realizando um estudo variando-se: pH, concentração de partículas de HAP, tempo (estudo cinético) e concentração de íons Mn^{2+} (isoterma de adsorção);
- c) Relacionar as características cristalinas e estruturais de ambas as HAPs comercial e sintetizada aos seus respectivos desempenhos na adsorção dos íons Mn^{2+} ;
- d) Realizar ensaios de liberação de fósforo e íons Mn^{2+} a partir das HAPs comercial e sintetizada com íons já adsorvidos em meio que mimetiza sua atuação como fertilizante mineral.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será discutida a revisão bibliográfica que suporta o presente trabalho.

3.1 POLUIÇÃO DAS ÁGUAS E OS METAIS PESADOS

Atualmente, uma das maiores preocupações acerca do meio ambiente é a poluição, de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos industriais e residenciais. A poluição pode ser definida como qualquer interferência de origem física, química ou biológica que ocasione modificações nos ciclos biológicos dos seres vivos, causando alterações na composição da fauna e da flora do meio (AGUIAR et al., 2002). Um tipo de poluição cujas consequências podem ser alarmantes é a poluição aquática. Neste tipo de poluição, pode haver alterações nas características físico-químicas e biológicas das águas, alterando sua qualidade, podendo chegar a um quadro de impossibilidade de uso para consumo humano (FELLENBERG, 1980).

Nesse contexto, a poluição hídrica no Brasil possui dados alarmantes: estima-se que cerca de 45% dos esgotos domésticos e altas quantidades de despejos industriais ilegais, com alto potencial poluidor, sejam lançados diretamente em corpos d'água sem nenhum tipo de tratamento prévio, de acordo com estudos da FGV (GEISA, 2014) e dados da Agência Nacional de Águas de 2017 (ANA, 2017).

Acredita-se que o aumento da contaminação da água, sobretudo em efluentes com presença de metais pesados, deve-se em grande parte à expansão do setor industrial com o aumento do crescimento populacional (FERREIRA et al., 2012). Na tabela 1 abaixo é possível observar os metais pesados de maior ocorrência em despejos industriais.

Tabela 1 – Principais tipos de metais pesados em despejos industriais

Indústrias	Metais
Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Eletrodeposição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento de metais	Cu, Zn, Mn
Geração de energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Operações especiais	Hg, Au e outros

Fonte: Adaptado de SOUSA, 2007.

O tratamento de águas que contenham metais pesados é dificultado ao passo que alguns deles, cujas principais fontes são provenientes de efluentes industriais, de mineração e de lavouras, são substâncias altamente tóxicas aos seres vivos em concentrações acima do limite que os organismos são capazes de metabolizá-las, não sendo majoritariamente compatíveis com tratamentos biológicos de efluentes existentes. Por este motivo, bem como diversos outros, é importante que efluentes contendo esses metais não sejam descartados na rede pública para serem tratados em conjunto com o esgoto doméstico (AGUIAR et al., 2002).

O efeito nocivo de uma substância considerada tóxica está sempre aliado à sua concentração no organismo. Embora muitos metais sejam essenciais para permitir o funcionamento normal de rotas metabólicas no organismo, a maioria dos metais pesados, se ingeridos em concentrações altas, são venenos acumulativos no organismo dos seres vivos. Isso torna os efluentes com grandes quantidades de metais pesados altamente tóxicos. Sendo assim, diferentemente de alguns poluentes orgânicos, os metais pesados não são biodegradáveis e normalmente não possuem maneiras naturais de serem metabolizados ou decompostos pelos seres vivos (GE et al., 2012). A melhor maneira de se promover a remoção dos íons dessas substâncias é diretamente em sua geração, ou seja, nas indústrias ou atividades que lançam esses poluentes. Caso isso fosse promovido com eficácia, grande parte da contaminação de águas naturais e subsequente acumulação do metal na cadeia alimentar seria evitada (AKLIL et al., 2004).

A resolução nº 375 foi criada pelo CONAMA com o intuito de regulamentar as condições e padrões de lançamento de efluentes, fornecendo uma referência para que as empresas se adequassem aos requisitos mínimos para o lançamento de um

efluente tratado para um corpo d'água (águas doce, salobra e salina). O CONAMA prevê que os efluentes de qualquer fonte poluidora devam somente ser lançados direta ou indiretamente em corpos d'água após devido tratamento que siga os padrões e exigências enumerados na resolução e em outras normas que possam ser aplicadas no contexto (CONAMA, 2006; CONAMA, 2011).

Embora altas quantidades de metais pesados sejam preocupantes, mesmo em concentrações menores, os cátions de metais pesados, ao serem lançados em corpos receptores como rios mares e lagoas, podem trazer enorme prejuízo. Isso acontece pelo efeito conhecido por amplificação biológica: como os compostos não integram o ciclo metabólico dos organismos vivos, eles ficam armazenados e sua concentração é cada vez mais ampliada nos seres que integram a cadeia alimentar do ecossistema (RUPP, 1996).

Além disso, a capacidade autodepurativa das águas é afetada por metais pesados devido à ação tóxica que eles exercem sobre os micro-organismos, alterando, assim, a recuperação de águas que precisem de mecanismos de decomposição de materiais orgânicos que nelas são lançados. Conseqüentemente, pode haver um aumento na DBO, em um processo de eutrofização (FELLENBERG, 1980; GABARDO, 2007).

O tratamento para remoção de metais pesados presentes em efluentes pode ser realizado a partir de diversos processos e grande esforços têm sido dedicados no estudo da remoção eficaz destes íons metálicos. Os métodos tradicionais incluem troca iônica, precipitação, nanofiltração e osmose reversa (GE et al., 2012). Na troca iônica, à medida que a solução contendo metais pesados passa por uma coluna de cátions, os íons metálicos são permutados por íons de hidrogênio na resina (FU et al., 2011). Podem-se citar como permutadores de cátions mais comuns as resinas fortemente ácidas dos grupos ácidos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) e as resinas fracamente ácidas dos grupos de ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) (SIU et al., 2016). Na precipitação, os íons positivos dos metais interagem com substâncias químicas adicionadas para formar precipitados insolúveis, que são subseqüentemente separados por sedimentação ou filtração. Os processos convencionais desse tipo são através da precipitação utilizando hidróxidos e sulfureto (FRANCO et al., 2015; FU et al., 2011). Na nanofiltração são utilizadas membranas com poros menores de 1 nm, o que requer operações com faixas de pressões de 10-50 bar (ZHU et al., 2014). As membranas utilizadas nesse processo permitem reter espécies neutras com faixas de massa molar

entre 200 a 300 g/mol e rejeitar íons inorgânicos através de um mecanismo de exclusão por tamanho associado às interações eletrostáticas entre os íons e a membrana carregada (CUI et al., 2014). O método da osmose reversa consiste em purificar a água baseando-se no desenvolvimento de membranas tecnológicas para este fim. Diversos tipos de membranas são usados neste processo, como a celulose, a poliamida e o poliéster (GUPTA et al., 2012b). Vários fatores, tais como os coeficientes de partição dos solutos e a energia livre de interação entre a membrana e a água são parâmetros importantes na remoção de poluentes através deste processo (ÇIMEN et al., 2014). Embora existam diversas técnicas de tratamento de águas residuais com enfoque em remoção de íons metálicos, entende-se que todas possuem vantagens e desvantagens. Um levantamento destas vantagens e desvantagens pode ser visto na tabela 2.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos processos de remoção de metais pesados

Método	Vantagens	Desvantagens
Troca iônica	Alta capacidade de tratamento; Alta eficiência de remoção; Cinética rápida.	Resina de custo elevado; Poluição secundária.
Precipitação química	Operação simples; Baixo custo.	Geração de rejeitos; Altas concentrações; Ajustes de pH.
Osmose inversa	Fácil operação; Não produz rejeito.	Difícil remoção efetiva; Difícil manutenção.
Nanofiltração	Grandes volumes; Simplicidade de operação.	Alta incrustação; Alto custo operacional.

Fonte: Adaptado de SILVA, 2010.

O descarte adequado de resíduos químicos produzidos pelas tecnologias de tratamentos convencionais, devido a sua grande quantidade, torna o processo de tratamento de alto custo. Além disso, na maioria das vezes, apresentam baixa eficiência e geram grandes volumes de lodo químico, sobretudo quando os metais estão em baixas concentrações. Algumas técnicas como a coagulação ainda podem se tornar fonte secundária de contaminação (ALPATOVA et al., 2004). Resumidamente, as principais desvantagens dos tratamentos convencionais consistem nos custos da disposição final do lodo, na quantidade de energia consumida e nos produtos químicos necessários (CARMONA et al., 2005).

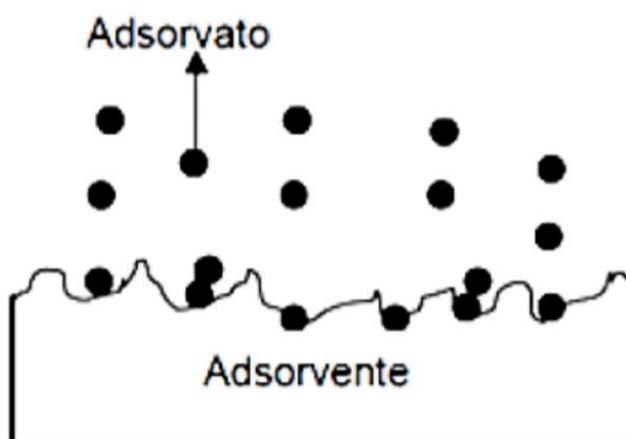
Assim, entende-se que, embora os tratamentos para efluentes com metais pesados tenham melhorado, ainda existem muitas limitações e desvantagens nos métodos de tratamento convencionais. Para tanto, diversos estudos e o desenvolvimento de novas tecnologias para a purificação das águas é uma busca essencial e constante no mundo atual.

Nesse contexto, um método que vem apresentando crescimento significativo nos últimos anos para esse fim é a adsorção, por sua eficácia e economia na remoção de metais a partir de soluções aquosas (GUPTA et al., 2012a; PURKAYASTHA et al., 2014).

3.2 ADSORÇÃO

Como visto previamente, a adsorção é um método que vem sendo estudado atualmente, sobretudo por sua eficácia e por ser relativamente econômico para a remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas (GUPTA et al., 2012a; PURKAYASTHA et al., 2014). A adsorção pode ser descrita como sendo um fenômeno que ocorre em uma interface sólido-líquido ou sólido-gás, onde se verifica a eficácia que alguns sólidos (adsorventes) apresentam em reter em sua superfície substâncias específicas (adsorvatos) presentes no meio (BASTOS, 2015; FRANCO et al., 2015; LAKHERWAL, 2014; LIU, 2014). O esquema desta interação pode ser visto na figura 1.

Figura 1 – Esquema representativo da adsorção



Fonte: FRANCO (2015, p. 105).

Podem-se listar algumas vantagens de se utilizar o processo de adsorção na retenção de partículas que devem ser removidas do meio, tais como o baixo custo, em geral, dos materiais adsorventes, a sua relativa fácil disponibilidade, a simplicidade de operação quando comparada a outros processos, a possibilidade de reutilização do adsorvente, a gama de operabilidade de adsorção em diferentes valores de pH com materiais distintos, além de ambientalmente favorável (RAO et al., 2010).

A adsorção pode ser classificada em dois tipos, de acordo com a natureza das forças envolvidas, que podem ser a adsorção física (fisissorção) ou a adsorção química (quimissorção) (BASTOS, 2015; FRANCO et al., 2015; NASCIMENTO et al., 2014). Nesse âmbito, a magnitude da energia de ativação pode fornecer importantes informações acerca do tipo de adsorção ocorrida (ZOU et al., 2006). Para o primeiro tipo, a adsorção física ou fisissorção, a interação é mais fraca, sendo um processo reversível com energias de ativação usualmente entre 5 kJ.mol^{-1} e 20 kJ.mol^{-1} . No segundo tipo, a adsorção química ou quimissorção, a interação é normalmente mais forte, mais específica e envolve o compartilhamento de elétrons, com valores de energia de ativação usualmente superiores a 40 kJ.mol^{-1} (BASTOS, 2015; NASCIMENTO et al., 2014; NOLLET et al., 2003).

Os fatores e parâmetros que alteram a eficiência de um processo de adsorção são diversos, entre eles o pH, a temperatura, a concentração de adsorvato, o tempo de contato, o tamanho de partícula do adsorvente e as características acerca da natureza dos adsorventes utilizados (GUPTA et al., 2012b). Entre os fatores que alteram os parâmetros da adsorção com relação às características dos adsorventes, podem ser citados a área superficial, o tamanho de poros, a densidade, os grupos funcionais que estão presentes na superfície dos sólidos adsorventes e a hidrofobicidade. Com relação ao adsorvato, podem ser citados a polaridade, o tamanho da molécula, a solubilidade e as características de acidez e basicidade (NASCIMENTO et al., 2014).

Os parâmetros de análise e entendimento dos mecanismos de adsorção englobam principalmente o estudo do equilíbrio (isotermas) e a cinética, com os modelos para ambos estes parâmetros descritos a seguir.

3.2.1 Equilíbrio e Isotermas de Adsorção

Em um processo de adsorção, com o passar do tempo, a concentração de adsorvato diminui até um momento em que tende a um valor constante. Não se observa, assim, a partir desse ponto, variação de concentração do adsorvato com o tempo, o que indica que a quantidade adsorvida está em equilíbrio com a quantidade desorvida (CECHINEL, 2013). Esse estado atingido é conhecido por equilíbrio de adsorção, e seu estabelecimento se deve à distribuição do soluto entre a superfície do sólido e o líquido, sendo que, para líquidos, é expressa em termos de concentração (SEADER et al., 2011).

As isotermas de adsorção são utilizadas para descrever as relações de equilíbrio entre a quantidade de um elemento adsorvido e a quantidade restante deste elemento na solução final, quantificando a adsorção de íons em estruturas porosas (OLSEN et al., 1957). Além disso, são úteis ao se comparar a capacidade de adsorção de diferentes adsorventes para um determinado tempo de equilíbrio.

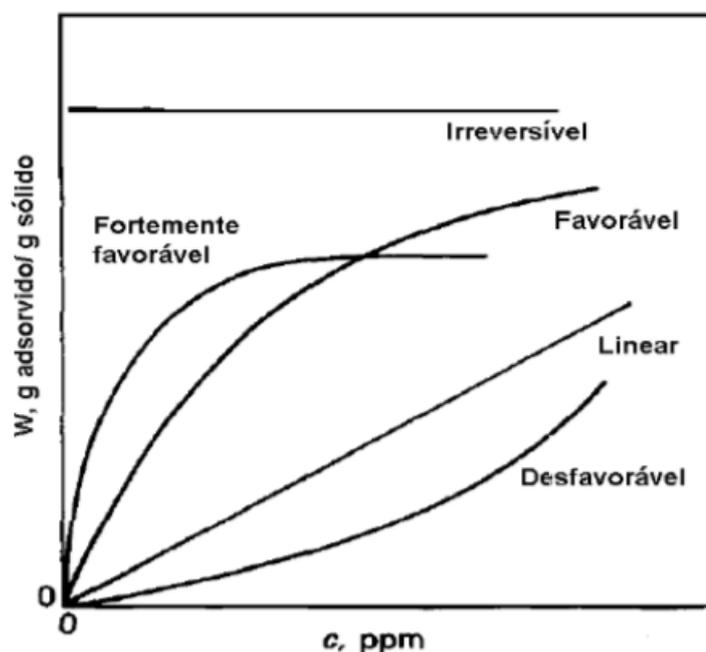
Diversas equações foram desenvolvidas para se descrever as isotermas de adsorção, com destaques para Langmuir, Freundlich, BET e Redlich-Peterson. Para processos de tratamento de efluentes, na representação de equilíbrio nos processos de adsorção, os modelos mais utilizados são as isotermas de Langmuir e Freundlich (CECHINEL, 2013), que serão mostrados posteriormente.

Quantitativamente, para se avaliar a adsorção através das isotermas, coloca-se o adsorvente em contato com a solução que contém o adsorvato até que o equilíbrio seja atingido. Depois disso, isola-se o líquido e obtém-se a concentração de equilíbrio em solução (C_e), dada em mg/L, e a quantidade de material adsorvido (q_e), dada em mg/g. Os gráficos estruturados a partir desses dados são as isotermas, as quais podem ser de diversas formas, e são capazes de fornecer informações importantes acerca do processo de adsorção. Elas podem apresentar a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma certa temperatura (PERRY, 1998). A viabilidade econômica da aplicação do adsorvente para um determinado processo de adsorção também pode ser monitorada (CECHINEL, 2013).

Diferentes formatos para a isoterma podem ser obtidos, e sua forma está relacionada à dependência do tipo de adsorção que é realizada (química ou física), das características físico-químicas do adsorvato e das propriedades do sistema

(NASCIMENTO et al., 2014; SILVA, 2010). A figura 2 mostra os principais formatos para as isotermas de adsorção.

Figura 2 – Formatos principais das isotermas de adsorção



Fonte: MCCABE et al. (1998, p. 801).

A partir da figura 2, podem ser identificadas quatro formas para a isoterma: linear, favorável, desfavorável e irreversível. No caso da isoterma linear, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio para o adsorvato na fase líquida. Para o caso favorável, onde a isoterma assume um formato côncavo para baixo, há uma capacidade de remoção com relação ao processo de adsorção, mesmo para quantidades menores de adsorvato. Para o caso desfavorável, com formato de concavidade para cima, a capacidade de remoção só é satisfatória em altas concentrações de adsorvato. Para o caso irreversível, a isoterma apresenta um comportamento constante que independe da concentração e é um caso limite das isotermas favoráveis, ou seja, para concentrações muito baixas de adsorvato, são obtidas excelentes capacidades de remoção (NASCIMENTO et al., 2014; SILVA, 2010; SILVA, 2013; ZHAO et al., 2011).

Um levantamento acerca das características para identificar a viabilidade econômica da aplicação de um determinado adsorvente para um processo de

adsorção a partir dos formatos das isotermas de adsorção pode ser visualizado na tabela 3.

Tabela 3 – Características associadas a cada tipo de isoterma de adsorção

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

Fonte: Adaptado de LAVARDA, 2010.

É possível calcular a quantidade de íons do adsorvato que foi adsorvida por unidade de massa de material adsorvente (q) através da equação 1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) V}{m} \quad (1)$$

Onde C_i é a concentração inicial do adsorvato, em mg/L; C_e é a concentração final de adsorvato ou concentração no equilíbrio, em mg/L; V é o volume da solução, em L e m é a massa utilizada de material adsorvente, em g.

Como mencionado anteriormente, existem diversos modelos matemáticos que são utilizados para descrever as isotermas, com um grande destaque para as equações de Langmuir e Freundlich, por permitirem prever a capacidade máxima de adsorção do material e por conseguirem demonstrar o comportamento que os dados

experimentais apresentam (COSTA et al., 2015; GHASEMI et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2014; SILVA et al., 2014). Esses dois modelos serão discutidos a seguir.

3.2.1.1 Isoterma de Langmuir

Uma das equações modelo mais utilizadas para a adsorção é a de Langmuir, e ela tem como base algumas determinações: que a adsorção é limitada a uma cobertura em monocamada, que os sítios da superfície são todos iguais, energeticamente equivalentes, e cada sítio é capaz de acomodar somente um átomo ou molécula adsorvido, e que a capacidade que uma molécula possui em ser adsorvida em um determinado local independe da sua ocupação ou interação com os sítios vizinhos (COSTA et al., 2015; GANESAN et al., 2013; GE et al., 2012; NASCIMENTO et al., 2014; RUTHVEN, 1984; SILVA et al., 2014; ZAWANI et al., 2009). A equação de Langmuir é descrita pela relação que está explicitada na equação 2:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

onde q_e é a quantidade de íon adsorvido no sólido na condição de equilíbrio, em mg/g; q_{max} é a capacidade máxima ou efetiva de adsorção, em mg/g; K_L é a constante de Langmuir com relação à energia de adsorção, em L/mg e C_e é a concentração da espécie em solução no equilíbrio, em mg/L.

Rearranjando a equação 2 de Langmuir para sua forma linear, a fim de se conseguir determinar os valores de K_L e q_{max} (NASCIMENTO et al., 2014), temos a equação 3:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (3)$$

Pode-se definir o formato das isotermas de adsorção a partir do cálculo de um fator adimensional, conhecido por parâmetro de equilíbrio (R_L). Esse fator pode ser

definido e calculado através da equação 4, estruturada com bases em parâmetros essenciais fornecidos através da isoterma de Langmuir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L q_{max}} \quad (4)$$

A partir do parâmetro calculado, R_L , aponta-se que a isoterma é do tipo desfavorável quando o parâmetro de equilíbrio é maior que 1 ($R_L > 1$), do tipo linear para quando o parâmetro é igual a 1 ($R_L = 1$), irreversível para quando o parâmetro for igual a zero ($R_L = 0$) e favorável para quando o parâmetro fica entre 0 e 1 ($0 < R_L < 1$).

Como a isoterma de Langmuir é apenas um modelo teórico, ela apresenta diversas restrições. Os dados experimentais para adsorção em multicamadas ou de adsorção envolvendo mais de um tipo de ligação (iônica e covalente) não são ajustados corretamente pelo modelo.

3.2.1.2 Isotherma de Freundlich

Os primeiros modelos matemáticos capazes de relacionar a quantidade de espécies adsorvidas e a concentração das espécies na solução com características empíricas foram os de Freundlich. Este modelo considera a heterogeneidade que o sólido tem em sua superfície, e que a adsorção ocorre em locais que possuem diferenças energéticas. O modelo de Freundlich também pode ser aplicado para a adsorção de mais de uma camada (BARKA et al., 2012; COSTA et al., 2015; GANESAN et al., 2013; GHASEMI et al., 2014). A equação para este modelo é expressa pela equação 5:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

onde q_e é a quantidade de espécies adsorvidas no sólido na condição de equilíbrio, em mg/g; C_e é a concentração de espécies em solução no equilíbrio, em

mg/L; K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, em mg/g e $1/n$ é a constante que está relacionada à heterogeneidade da superfície.

Aplicando-se os logaritmos na equação 5, podemos obter a forma linearizada deste modelo, que é frequentemente utilizada, e pode ser vista na equação 6:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

Assim, para que os parâmetros K_F e $1/n$ sejam determinados a partir da regressão, o gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$ fornece um coeficiente angular igual a $1/n$ e um coeficiente linear igual a $\log K_F$ (FEBRIANTO et al., 2009).

De modo geral, para este modelo, a adsorção pode ser considerada favorável quando n (constante de Freundlich) tem valores entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Entretanto, caso o valor de $1/n$ for igual a 1, isso indica uma adsorção linear, em que as energias são iguais para todos os sítios. Sendo assim, para valores de n entre 1 e 10 a isoterma é favorável; para valores de n menores que 1, é desfavorável e, para valores de n iguais a zero, é irreversível (BORYS et al., 2016; DABROWSKI, 1999; GONÇALVES et al., 2019).

Suas limitações são relativas a dados de concentrações muito elevadas e muito baixas, devido à incapacidade em prever dados de equilíbrio de adsorção em faixas de concentrações extremamente elevadas e, para concentrações muito baixas, a equação também não é reduzida à expressão de adsorção linear. Porém, para faixas de concentrações moderadas, a equação pode ser usada satisfatoriamente para o ajuste de dados (COONEY, 1999).

3.2.2 Modelos Cinéticos para a Adsorção

Os modelos cinéticos são utilizados para fornecer informações acerca da velocidade da remoção do soluto em função das características físico-químicas do adsorvente, do adsorvato e do sistema experimental. Para sistemas sólido-líquido, a cinética deve ser considerada nos estudos, uma vez que determina a viabilidade da utilização do material como adsorvente. O processo de adsorção depende do tempo

e conhecer a taxa de adsorção, ou a velocidade da reação, é de suma importância para a avaliação do adsorvente na remoção do poluente (ZAWANI et al., 2009).

O processo de adsorção de espécies sobre adsorventes porosos pode ser resumido em quatro etapas de transporte principais. Na primeira etapa, há transporte de solutos pelo fluxo por convecção e de dispersão através de interstícios do leito de adsorção. Na segunda etapa, há transporte externo de solutos na interface a partir do fluxo de massa para o perímetro exterior da partícula do adsorvente através de uma fina película, conhecida por camada limite. Na terceira etapa, há transporte interno de soluto na interface por difusão em poros inativos completos de fluido das partículas do adsorvente. Por fim, na quarta etapa, há difusão superficial ao longo da superfície interna da partícula porosa adsorvente (SEADER et al., 2011).

A velocidade de adsorção é normalmente definida por uma ou mais destas etapas explicitadas. De forma geral, o comportamento difusivo do adsorvato é dividido em duas etapas principais: a difusão rápida na camada limite e a difusão dos solutos dentro dos poros da estrutura do adsorvente. A última difusão ocorre em velocidades menores que a primeira difusão, pela maior resistência interna difusiva. Para soluções aquosas, a última etapa é predominante na transferência de massa e, por isso, adsorventes com menores áreas superficiais normalmente apresentam cinéticas de adsorção mais rápidas que adsorventes de grandes áreas superficiais (CECHINEL, 2013) embora adsorventes de áreas superficiais maiores sejam normalmente mais eficazes na quantidade adsorvida.

Existem diversos modelos aplicáveis para a cinética da reação e para o mecanismo de controle do processo de adsorção, que envolvem a reação química, o controle da difusão e a transferência de massa (GANESAN et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2014). De acordo com a literatura, os modelos mais usados para esse fim são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem e, para bons ajustes de dados cinéticos, o mecanismo de adsorção é bem definido. A cinética ainda possibilita a determinação da quantidade de soluto que é retirada de uma solução de acordo com o tempo (GANESAN et al., 2013; GHASEMI et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2014; SILVA, A., 2015; SILVA, M., 2015).

3.2.2.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

A equação de velocidade de adsorção mais utilizada para a adsorção de solutos em uma solução líquida é o modelo de pseudo-primeira ordem dada pela equação de Lagergren (GHASEMI et al., 2014; SILVA et al., 2014; SILVA, M., 2015). O modelo de pseudo-primeira ordem pode ser visto na equação 7:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (7)$$

Aplicando as condições de contorno e integrando de $t = 0$ a $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtemos a equação 8:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (8)$$

Onde q_e é a quantidade de espécie adsorvida por unidade de massa adsorvente, em mg/g; q_t é a quantidade de espécie adsorvida em função do tempo, em mg/g e k_1 é a constante de velocidade para a reação.

De forma geral, a equação de Lagergren é adequada para os primeiros 20 a 30 minutos de contato entre o adsorvato e o adsorvente. O valor da constante de velocidade, k_1 , depende da concentração inicial do adsorvato, que se diferente de um sistema para outro, e, normalmente, este valor diminui com o aumento da concentração inicial de adsorvato (GUPTA et al., 2012a).

3.2.2.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem está relacionado com a capacidade de adsorção do adsorvente. Conforme este modelo, considera-se que a quantidade de sítios ativos na superfície do adsorvente seja diretamente proporcional à taxa de adsorção do adsorvato. Fatores como a quantidade de adsorvato presente na superfície do adsorvente e quantidade de adsorvato no equilíbrio podem alterar a velocidade da reação (KHURANA et al., 2016; SILVA, 2013; SILVA et al., 2014). O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser visto na equação 9:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Integrando a equação 9 e rearranjando os termos, sua forma linearizada é obtida, e pode ser vista na equação 10:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

onde q_e é a quantidade de adsorvato retido no sólido na condição de equilíbrio, em mg/g; q_t é a quantidade de adsorvato retido no tempo t , em mg/g; k_2 é a constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem, em g min/mg.

Através da equação 10, fazendo-se o gráfico de t/q_t versus t , os valores de q_e e k_2 podem ser encontrados através do coeficiente angular, que equivale a $1/q_e$ e o coeficiente linear, que equivale a $1/k_2 q_e^2$.

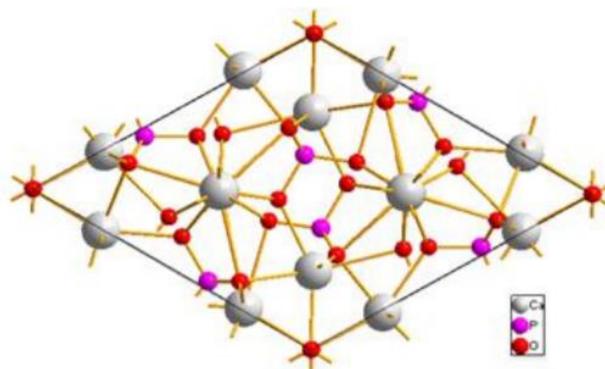
3.3 A HIDROXIAPATITA

O monohidroxiortofosfato de pentacálcio (ELLIOTT, 1994), também conhecida como hidroxiapatita (HAP), é um fosfato de cálcio de fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, cuja razão estequiométrica em mol específica de Ca/P é de 1,67 (BEST et al., 2008; SMITH et al., 2012). Embora esta seja a proporção estequiométrica, ela pode ser formada em diversas outras proporções, sendo que a HAP deficiente em cálcio é uma de suas formas mais comuns, sendo convertida para um material termodinamicamente mais estável. A HAP possui diversas aplicações nas áreas médica e odontológica, uma vez que é um dos constituintes do osso. Entretanto, pode ser usada para diversas outras aplicações, como para adsorção de corantes (SRILAKSHMI et al., 2016), para sistemas de liberação controlada de fármacos (LI et al., 2016), para suporte em cromatografia (PINTO et al., 2014), para catálise (BOUKHA et al., 2016), entre outros. Estruturalmente, a HAP pode se apresentar em sua forma hexagonal ou em sua forma monoclinica, que serão apresentadas a seguir.

3.3.1 Estrutura

Como previamente mencionado, existem duas estruturas principais para a HAP: a hexagonal e a monoclínica. A conformação hexagonal da HAP pode ser vista na figura 3, possuindo parâmetros de rede iguais a $a = b = 0,9432$ nm, $c = 0,6881$ nm e $Z = 1$, e pertence ao grupo espacial $P6_3/m$ (BOANINI et al., 2010).

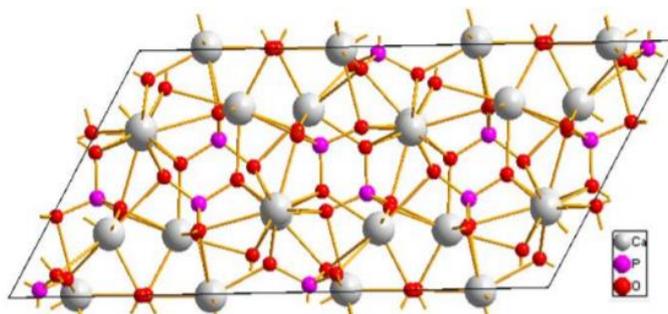
Figura 3 – Estrutura hexagonal da HAP



Fonte: ARAÚJO (2016, p. 8).

A segunda conformação é a monoclínica, que ocorre quando há deslocamento de hidroxilas, ocasionando uma deformação na rede. O grupo espacial é o $P2_1/b$ (BOANINI et al., 2010) e possui parâmetros de rede iguais a $a = 0,9421$ nm, $b = 2a$ e $c = 0,6881$ nm (ELLIOTT, 1994). Essa conformação pode ser visualizada na figura 4.

Figura 4 – Estrutura monoclínica da HAP

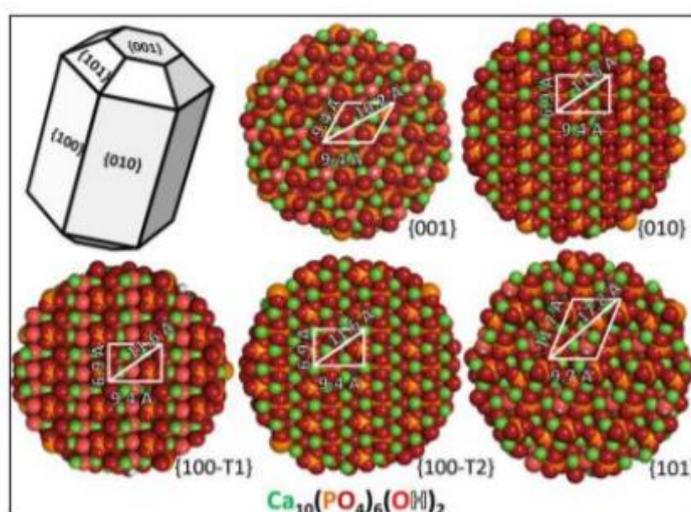


Fonte: ARAÚJO (2016, p. 8).

Embora a conformação monoclínica exista, ela se desestabiliza muito facilmente, fazendo com que apenas a fase hexagonal tenha importância prática (BOANINI et al., 2010).

Dessa forma, as faces principais dos cristais da estrutura hexagonal da HAP podem ser descritas pelos planos $\{010\}$, $\{101\}$ e $\{010\}$, e, nos extremos, pelos planos terminais $\{100\text{-T1}\}$, $\{001\text{-T2}\}$ (MASICA et al., 2010). A figura 5 descreve essas observações.

Figura 5 – Figura esquemática dos planos cristalinos da estrutura hexagonal da HAP

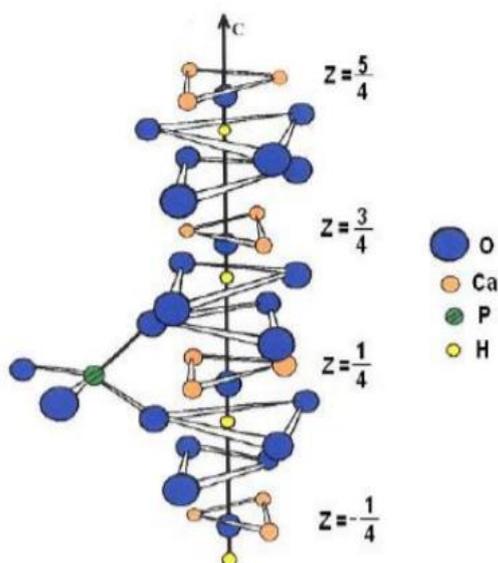


Fonte: MASICA et al. (2010, p. 14).

Existem 10 íons cálcio na estrutura da célula unitária hexagonal da HAP, mas há duas formas distintas de coordenação para o cálcio, originando 2 sítios não equivalentes, em que quatro átomos pertencem ao sítio I (Ca I) e outros seis átomos pertencem ao sítio II (Ca II) (BOANINI et al., 2010). O eixo c está alinhado paralelamente aos íons cálcio no sítio I, que estão coordenados por seis átomos de oxigênio dos tetraedros do grupo fosfato e com outros três oxigênios, posicionados paralelamente aos canais de hidroxilas. As alterações nas interações entre metal-oxigênio podem modificar toda a estrutura (BOANINI et al., 2010). Perpendicularmente à direção c da estrutura, estão os íons cálcio do sítio II em triângulos equiláteros, cercados por sete oxigênios relativamente afastados (PEREIRA, 2014). Vê-se, também, que os átomos de Ca (II) estão dispostos de forma a simular a formação de um hexágono perpendicular ao eixo c, devido à sobreposição de dois triângulos

equiláteros (BOANINI et al., 2010; ELLIOTT, 1994). A organização destes sítios pode ser observada na figura 6.

Figura 6 – Estrutura hexagonal da HAP ao longo do eixo c

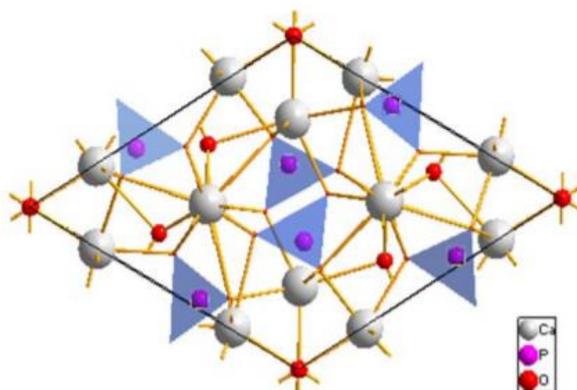


Fonte: Adaptado de ELLIOTT, 1994.

Assim, observa-se que nessa estrutura da HAP existem dois sítios de cálcio distintos, o que implica diversas alterações nas propriedades estruturais dependendo do sítio ocupado pelo cátion de uma impureza (HEIMANN, 2013).

Estruturalmente, também é possível observar que os tetraedros dos grupos PO_4^{3-} se arranjam de forma que dois tipos de canais perpendiculares ao plano de base sejam formados. Os grupos fosfatos são constituídos por quatro átomos de oxigênio, onde dois estão situados em planos perpendiculares à direção do plano c e os outros dois paralelos a esta mesma direção (BOANINI et al., 2010). Esse arranjo pode ser observado na figura 7

Figura 7 – Disposição dos tetraedros dos grupos fosfatos na célula unitária hexagonal da HAP



Fonte: ARAÚJO (2016, p. 10).

Os íons Ca^{2+} , PO_4^{3-} e OH^- presentes na estrutura da HAP permitem que existam substituições em seus lugares por outros grupos. As substituições isomórficas nestes íons podem afetar diversas características, como os parâmetros de rede, a morfologia dos cristais, a solubilidade, a cristalinidade, as propriedades espectrais de absorção no infravermelho e a estabilidade térmica. As trocas catiônicas podem ser realizadas a partir de íons bivalentes, tais como o Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , entre outros, incluindo também alguns outros íons que não são bivalentes, como o Al^{3+} , Na^+ e K^+ . As trocas aniônicas são feitas a partir das posições de fosfatos e hidroxilas, sendo importantes as substituições da hidroxila por F^- e Cl^- , e a substituição do grupo fosfato por CO_3^{2-} , AsO_4^{3-} e VO_4^{3-} (BOANINI et al., 2010). A substituição mais comum é a aniônica do grupo fosfato pelo CO_3^{2-} , formando a carboapatita, foco de inúmeras sínteses, uma vez que possui aplicações promissoras em enxertos e suportes ósseos (LALA et al., 2013), sendo compatível com a HAP biológica, também carbonatada.

Embora as substituições alterem diversos parâmetros, vale ressaltar que as características críticas da HAP e algumas propriedades como morfologia, superfície específica, volume e diâmetro de poros, propriedades mecânicas, estabilidade térmica e permeabilidade das superfícies estão relacionadas diretamente com o método de síntese (AMER et al., 2013; SADAT-SHOJAI et al., 2013).

3.3.2 Síntese de HAP por Coprecipitação

Existem diversos procedimentos e rotas para se obter a HAP descritas na literatura. Embora muito distintas, as metodologias, bem como o conhecimento básico de cada uma delas, são destinadas ao aprimoramento e escolha das propriedades desses materiais (AHMED et al., 2014). Para tanto, diversas rotas são utilizadas, sendo que as principais são: coprecipitação (AMER et al., 2013; DONGDONG et al., 2013), síntese hidrotermal (EARL et al., 2006; LIN et al., 2011; NEIRA et al., 2008), sol-gel (KALITA et al., 2007; LIU et al., 2001; OWENS et al., 2016), spray-pirólise (CHO et al., 2013; HONDA et al., 2013) e síntese a partir de fontes biológicas (LOMBARDI et al., 2011; MONDAL et al., 2010; TRINKUNAITE-FELSEN et al., 2014).

A rota de síntese utilizada no presente trabalho foi a de coprecipitação, pela escala laboratorial e elevados potenciais de pureza e cristalinidade, discutidos posteriormente. Nesta rota, quando se adicionam os reagentes precursores na solução, há uma supersaturação relativa elevada, onde a velocidade de formação de novos núcleos é preponderante à velocidade de crescimento das partículas, o que resulta na formação de um precipitado finamente cristalino ou coloidal (HARRIS, 2005).

Porém, caso a supersaturação relativa seja mantida a níveis baixos, a velocidade de crescimento, havendo a deposição de material sobre as partículas que já estão presentes, pode prevalecer sobre a velocidade de nucleação. Para esse caso, um precipitado formado por cristais grandes é obtido, e os fatores que exercem maior influência sobre esse crescimento são a agitação, a temperatura e a concentração das soluções (SCHMALL, 2011).

Na síntese da HAP por coprecipitação, alguns parâmetros são seguidos para a reação de coprecipitação, como pH alcalino, agitação contínua, adição gradual dos precursores mantendo a razão molar Ca/P e o tempo de maturação. Uma das vantagens deste método para a HAP é a variedade de temperaturas reacionais que podem ser utilizadas, variando de valores de temperatura ambiente a valores próximos à ebulição da água. Entretanto, a temperatura baixa é preferível (AMER et al., 2013; DONGDONG et al., 2013).

Outro parâmetro que deve ser controlado na síntese de HAP por coprecipitação é a atmosfera, uma vez que, caso não haja este controle, o processo de síntese favorece a incorporação do CO_3^{2-} à estrutura da HAP. Essa incorporação ocorre pois,

quanto maior o pH da síntese e menor a temperatura, maior é a dissolução de CO_2 do ar no meio reacional, ocasionando um aumento na incorporação de CO_3^{2-} na estrutura da HAP, o que faz com que a razão Ca/P tenda a aumentar para valores superiores a 1,67, produzindo uma HAP carbonatada, o que, de acordo com a aplicação, pode ser favorável, já que esse sólido possui características similares às do tecido ósseo e dentário (AMINZARE et al., 2013). Para o presente trabalho, a HAP carbonatada não será o foco.

A partir da síntese pelo método de coprecipitação é possível se obter partículas com alta cristalinidade se comparada aos outros métodos, e o benefício disso é relativo, uma vez que depende da aplicação e dos parâmetros desejados. No entanto, uma das principais desvantagens da síntese por coprecipitação é o longo tempo reacional (AHMED et al., 2014; SADAT-SHOJAI et al., 2013), sobretudo durante o período de maturação e adição de reagentes, o que dificulta a produção de grandes quantidades a partir desse método (DONGDONG et al., 2013).

3.4 O MANGANÊS

A concentração do manganês na crosta terrestre é de aproximadamente 0,098% em massa, largamente distribuído em solos, sedimentos, água e materiais biológicos (SIERRA et al., 1998). Embora não seja encontrado comumente em sua forma elementar, ele pode ser encontrado em mais de 100 minerais, e foi identificado pela primeira vez em 1774. No mesmo ano, este elemento também foi isolado como metal livre através da redução do dióxido de manganês com carbono (GERBER et al., 2002). Embora esteja presente em diversos tipos de minérios, o principal minério usado para a obtenção do manganês é a pirolusita (MnO_2), sendo este o minério mais comum e de ampla ocorrência (DANA, 1974). O manganês, assim como grande parte dos metais, possui vasto uso na indústria, sobretudo na fabricação de ligas especiais. É também utilizado em indústrias de vidros, cerâmicas, corantes e tintas. Efluentes industriais provenientes de usinas de galvanização, em geral, contém níveis significativos dos íons manganês (MEENA et al., 2005).

Biologicamente, o manganês possui papel essencial aos organismos vivos por ser um elemento traço associado à síntese de proteínas, ao funcionamento enzimático e sendo cofator de enzimas como a descarboxilase, hidrolase e quinase (TAKEDA,

2003). A suplementação deste íon na dieta humana não é necessária, uma vez que níveis adequados já são fornecidos em uma dieta normal. A deficiência do elemento em humanos é rara (GERBER et al., 2002) e, em níveis elevados, pode provocar distúrbios de funcionamento cerebral, desenvolvendo uma síndrome neurológica irreversível similar à síndrome de Parkinson (TAKEDA, 2003). Em meio aquoso, é encontrado normalmente na sua forma mais estável e de grande solubilidade, de íons bivalentes Mn^{2+} , sendo considerado poluente por suas propriedades organolépticas (TAFFAREL et al., 2009).

A toxicidade do manganês em altas concentrações para o ser humano tem sido estudada recentemente, confirmando sua associação à doença com sintomas semelhantes ao mal de Parkinson, como mencionado, sobretudo em usuários de drogas e pacientes com cirrose hepática (GUILARTE, 2010). Também é sugerido que elevadas concentrações do íon possam gerar recém-nascidos de tamanho inferior aos da média populacional (RAHMAN, 2015). Além disso, um problema comum com relação a elevadas concentrações de manganês em águas de abastecimento é o de aparecimento de manchas escuras em roupas e louças que entram em contato com essas águas (SLY, 1990).

O manganês é comumente encontrado em águas e efluentes de atividades de mineração, de ambos metais ferrosos e não ferrosos, pelas características das rochas e do solo do Estado de Minas Gerais. Após o acidente com a barragem da Samarco Mineração, por exemplo, o Rio Doce chegou a ter concentrações de manganês de 1000 mg/L, segundo dados do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IMGA, 2016). Em minerações envolvendo metais não ferrosos, em drenagens ácidas, a concentração de manganês pode chegar a valores acima de 100 mg/L (DUARTE, 2009).

O processo de drenagem ácida de minas (DAM) decorre da oxidação natural de alguns minerais com enxofre quando entram em contato com água e oxigênio, normalmente na presença de bactérias, fazendo com que o ambiente se torne de elevada acidez, promovendo a lixiviação de minerais da matriz rochosa. É um problema constante em minas de cobre, zinco, níquel, ouro, urânio e carvão, entre outras (SICUPIRA, 2014). Um foco muito importante deste processo, no Brasil, é no Planalto de Poços de Caldas (MG), onde atividades de lavra, beneficiamento e tratamento químico de minério de urânio foram encerradas em 1995. O sítio de mineração, atualmente, está em fase de descomissionamento (SANTOS et al., 2011).

O CONAMA estabelece, através da resolução de nº 430/2011, que o limite para o descarte de manganês em efluentes seja de 1 mg/L, e que o pH deva situar-se entre 5 e 9 para o descarte. Caso o corpo receptor seja de classe 1, cuja água destina-se ao consumo humano, após desinfecção, esse limite é mais rigoroso, sendo de 0,1 mg/L de manganês total (CONAMA, 2006; CONAMA, 2011; SILVA et al., 2012). Já o Ministério da Saúde estabelece, através da portaria 2914 de 2011, que a concentração máxima deste íon seja de 0,4 mg/L para águas de consumo humano (BRASIL, 2011).

O manganês é considerado o terceiro metal de transição de maior abundância na crosta terrestre, antecedido apenas por ferro e titânio. Assim como acontece normalmente com os metais de transição, os compostos de manganês podem apresentar uma grande variedade de estados de oxidação, desde o Mn^{7+} até o Mn^{1-} (SEILER et al., 1994). Esses diferentes estados de oxidação para o manganês, bem como os compostos típicos para cada estado, são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Estados Oxidativos do Manganês

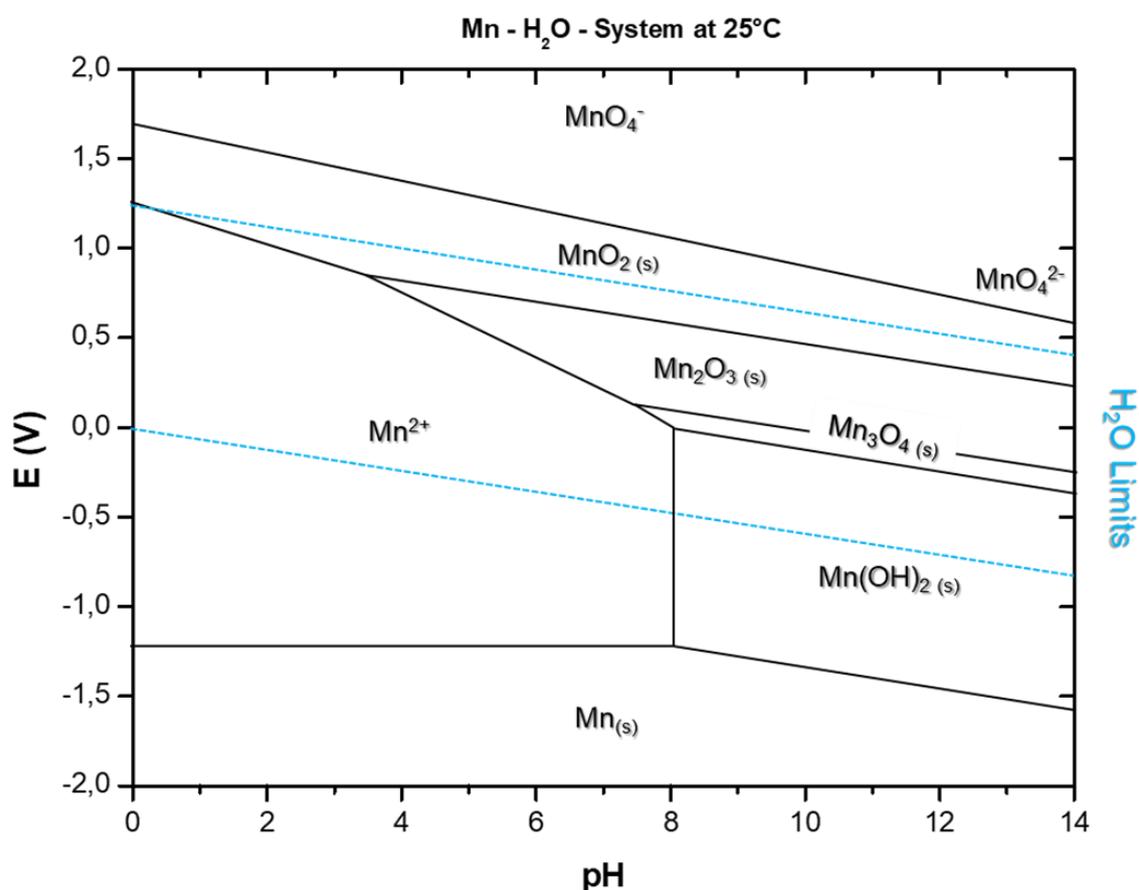
Estados de Oxidação	Compostos Típicos
7+	$KMnO_4$; $[MnO_3Cl]$
6+	K_2MnO_4 ; $[MnO_2Cl_2]$
5+	K_3MnO_4 ; $[MnOCl_3]$
4+	MnO_2 ; MnF_4
3+	Mn_2O_3 ; MnF_3
2+	MnO ; MnF_2
1+	$[Mn(CO)_5Cl]$
0	$[Mn_2(CO)_{10}]$
1-	$Na[Mn(CO)_5]$

Fonte: Adaptado de SEILER et al., 1994.

Ainda que existam diversos estados de oxidação para o manganês, nem todos os estados são comumente encontrados na natureza, sendo os mais comuns os estados 2+, 3+ e 4+. Alguns estados oxidativos como o 5+, 6+ e 7+ não são encontrados naturalmente, uma vez que são fortemente oxidados. Os compostos de estado 1+ e menores são normalmente estabilizados por complexações organometálicas (SEILER et al., 1994).

A figura 8 corresponde ao diagrama de Pourbaix do manganês em ambiente aquoso. Esse tipo de diagrama pode ser utilizado para mapear as condições diversas de potencial e pH sob as quais as espécies são termodinamicamente estáveis em solução aquosa. Nessa figura, as linhas contínuas delimitam os limites entre as áreas de estabilidade das espécies e as linhas tracejadas incluem a região prática de estabilidade da água com relação à oxidação ou à redução (DUARTE, 2009; HEM et al., 1983; YI et al., 2017). É possível observar que no topo do diagrama estão os compostos fortemente oxidantes em toda a faixa de pH, como ocorre com o permanganato (MnO_4^-). Analogamente, as espécies redutoras estão presentes na parte inferior do diagrama (DUARTE, 2009; HEM et al., 1983). O diagrama também mostra a predominância do manganês em estados de oxidação 2+, 3+ e 4+, como mencionado anteriormente, na faixa de estabilidade da água. Observa-se que o manganês pode ser encontrado na forma de íons, como Mn^{2+} e MnO_4^- , ou na forma precipitada, como $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_2O_3 e MnO_2 . Vale ressaltar, ainda, que o manganês também pode formar diversos outros compostos como carbonatos, fosfatos, sulfetos, entre outros (QUEIROZ, 2013).

Figura 8 – Diagrama Pourbaix de predominância do manganês a 25°C, calculado com o programa HSC para uma concentração de Mn^{2+} de 0,1 mol/L



Fonte: Adaptado de YI et al., 2017 e DUARTE, 2009.

A maneira mais comum de remoção do manganês de efluentes industriais, gerados principalmente pelas atividades minero-metalúrgicas, como visto previamente, é através da oxidação e precipitação na forma predominante de Mn(OH)_2 seguida por separação sólido/líquido. Para este processo de oxidação, o uso de agentes oxidantes fortes é necessário, tais como o permanganato de potássio, hipoclorito ou ozônio. Alternativamente, também pode-se usar o íon carbonato, resultando na formação de carbonato de manganês (MnCO_3) em meios alcalinos (SILVA et al., 2012). Entretanto, essa técnica mais comum apresenta algumas desvantagens, como a ineficiência do processo caso os metais estejam complexados, limitações com relação à concentração remanescente do metal devido à solubilidade e a quantidade grande de lodo que pode ser gerada. É importante observar que, caso seja necessária uma concentração residual de manganês (após a precipitação) muito baixa, a tentativa de precipitação apenas na forma de hidróxido se torna altamente

inviável, como visto na figura 8, sendo neste caso necessário que outros métodos sejam empregados (TEIXEIRA et al., 2010). Outra desvantagem que também pode ser citada é a de necessitar de uma etapa posterior para que haja a remoção dos sólidos, bem como um processo de clarificação da água (MADEIRA, 2003).

Em Poços de Caldas, por exemplo, o processo requer uma quantidade significativa de cal e gera grande quantidade de precipitado, o que resulta em elevados custos operacional e ambiental. Além disso, a precipitação só ocorre em altos valores de pH, de aproximadamente 10, necessitando, assim, de uma correção de pH para que o efluente possa ser descartado.

Em vista dessas colocações, métodos capazes de otimizar o processo de descomissionamento de efluentes com presença de íons manganês, bem como métodos alternativos para este mesmo fim, são altamente almejados. Nesse contexto, a adsorção de metais desses efluentes tem se mostrado eficiente em condições menos alcalinas do que as utilizadas para a precipitação. A adsorção também permite a remoção de cátions metálicos, mesmo complexados, e fornece teores finais de metais muito inferiores aos da precipitação, já que não envolve os mesmos problemas com relação à solubilidade. Outras vantagens são a de possibilitar uma redução de lodo, e relativo baixo custo caso não seja necessária a regeneração do adsorvente (MADEIRA, 2003).

Diversos estudos envolvendo a adsorção de íons manganês podem ser mencionados. Um exemplo é o estudo de adsorção feito por Sicupira et al. (2014), onde a remoção de manganês utilizando carvão de osso foi investigada, e foram observados carregamentos da ordem de 20 mg/g do sólido em condições de equilíbrio e soluções monoelementares (SICUPIRA et al., 2014). A adsorção utilizando zeólitas também tem aparecido em diversas pesquisas, devido ao baixo custo e alta disponibilidade, competindo com métodos de adsorção em carvão ativado (BIN JUSOH et al., 2005) ou de bioadsorção (AL-WAKEEL et al., 2015). Ates et al. realizou um estudo envolvendo a adsorção de íons Mn^{2+} em zeólitas reportando que, ao utilizar uma amostra de zeólita natural de área superficial de 62,4 m²/g tratada com soluções de sulfato de alumínio, houve uma redução de área superficial para 37,4 m²/g. Todavia, a adsorção de manganês elevou-se de 7,68 mg/g para 25,1 mg/g de sólido após tratamento (ATES et al., 2014). Estudos posteriores de Ates et al., utilizando amostras de zeólita com 1,5 mol/L de NaOH, resultou em maior carregamento da

zeólita, de 66,1 mg/g para o manganês, após ajuste de dados à isoterma de Langmuir (ATES et al., 2016).

3.5 LIBERAÇÃO DE FÓSFORO E MANGANÊS COMO FERTILIZANTES MINERAIS

Existem 17 nutrientes essenciais, de modo geral, para o crescimento da maioria das plantas. Três destes nutrientes conseguem ser adquiridos através do ar e da água: o carbono (C), o hidrogênio (H) e o oxigênio (O). Outros três nutrientes são considerados macronutrientes primários, de fornecimento através do solo, cuja deficiência e remoção pelas culturas devem ser repostas através de fertilizantes: o nitrogênio (N), o fósforo (P) e o potássio (K). Existem alguns macronutrientes secundários, tais como enxofre (S), cálcio (Ca), e magnésio (Mg) que são requeridos em menores quantidades para nutrição das plantas. E, por fim, os micronutrientes, que são aqueles que, embora exigidos em menores quantidades, tem funções essenciais como catalisadores nos processos metabólicos e importantes para o crescimento e desenvolvimento de culturas, como o boro (B), ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), molibdênio (Mo), cloro (Cl) e níquel (Ni). Conhecer de forma adequada a importância, a fonte, a quantidade, a época e a localização e aplicação de cada nutriente é de suma importância para o manejo e otimização da produção das culturas (REETZ, 2017).

No presente trabalho, dois nutrientes serão destacados: o macronutriente fósforo (P), que é obtido através da HAP e o micronutriente manganês (Mn), liberado no meio após adsorção na superfície da HAP. A importância destes nutrientes é considerável: o fósforo é um dos constituintes do ATP, participando dos principais processos de energia tais como a fotossíntese, além de ser um constituinte da estrutura molecular do DNA e RNA, responsáveis pela transmissão genética. A deficiência do fósforo em culturas é altamente limitante na produção agrícola mundial, uma vez que pode comprometer o desenvolvimento, a produção de sementes ou restringir o crescimento da planta, de forma irrecuperável durante o desenvolvimento (HAYGARTH et al., 1999). O manganês, embora necessário em quantidades consideravelmente menores por ser um micronutriente, é também essencial para o metabolismo das plantas. A deficiência de manganês, mais comum em solos alcalinos, pode ocasionar estrias necróticas nas plantas que podem evoluir, em casos

severos, a uma total perda da cor verde nas folhas, tornando-a uniformemente clorótica. Nas regiões afetadas, podem aparecer manchas necróticas que produzem estrias contínuas de tecidos mortos em plantas de cana-de-açúcar (TOKESHI, 1991).

A utilização da HAP obtida por coprecipitação na aplicação como fertilizante já foi investigada na literatura (BALA et al., 2014; GIROTO et al., 2015; LIU et al., 2015; MONTALVO et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2013;). Estudos de Bala et al. com HAPs em suspensão de diâmetro de 15 a 30 nm mostraram um aumento de germinação e crescimento do grão de bico, em comparação ao controle sem adição de fósforo (BALA et al., 2014). Outros estudos por Liu et al. (2015) mostraram que a utilização de uma suspensão de nanopartículas de carboximetilcelulose/HAP, com diâmetro de 15 a 30 nm, aumentou em 30% o crescimento das plantas de soja em comparação com o uso de um fertilizante de fósforo comercial (LIU et al., 2015). Outros estudos baseados em microrganismos na melhora de solubilidade de minerais também foram estudados com melhoras na fixação de nutrientes (CABELLO et al., 2005; CHIEN et al., 1990; CHIEN et al., 2009; GOENADI et al., 2000; NARSIAN et al., 2000; YADAV et al., 2017), embora o tratamento seja consideravelmente mais oneroso e trabalhoso.

Vale ressaltar que o grupo apatita possui baixa solubilidade em água, além de caráter básico. Sendo assim, sua aplicação deve ser feita preferencialmente em solos ácidos ou em concentração controlada de fungos e bactérias para melhorar sua solubilização (RAJAN et al., 1996; WELCH et al., 2002). Outro fator que influencia exponencialmente a solubilidade é o tamanho de partículas, uma vez que o aumento da solubilidade varia de forma exponencial com a diminuição do tamanho das nanopartículas, conforme a teoria de Ostwald-Freundlich (VILLIERS et al., 2008). Essas observações são essenciais para a execução deste trabalho, uma vez que serão o foco da liberação de fósforo (pela solubilização da HAP) e de manganês (adsorvido na HAP), permitindo o uso da HAP como fertilizante particulado (com íons adsorvidos) como fonte de macro (P) e micronutriente (Mn).

Portanto, em vista dos conhecimentos expostos nesta seção de revisão, visa-se utilizar a HAP comercial e a HAP sintetizada pelo método de coprecipitação para se adsorver íons Mn^{2+} em solução aquosa, e posteriormente estudar a liberação de fósforo e de manganês a partir do material com íons adsorvidos. Os materiais e métodos utilizados para esta execução serão discutidos a seguir.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão explicitados os materiais e métodos desenvolvidos no presente trabalho.

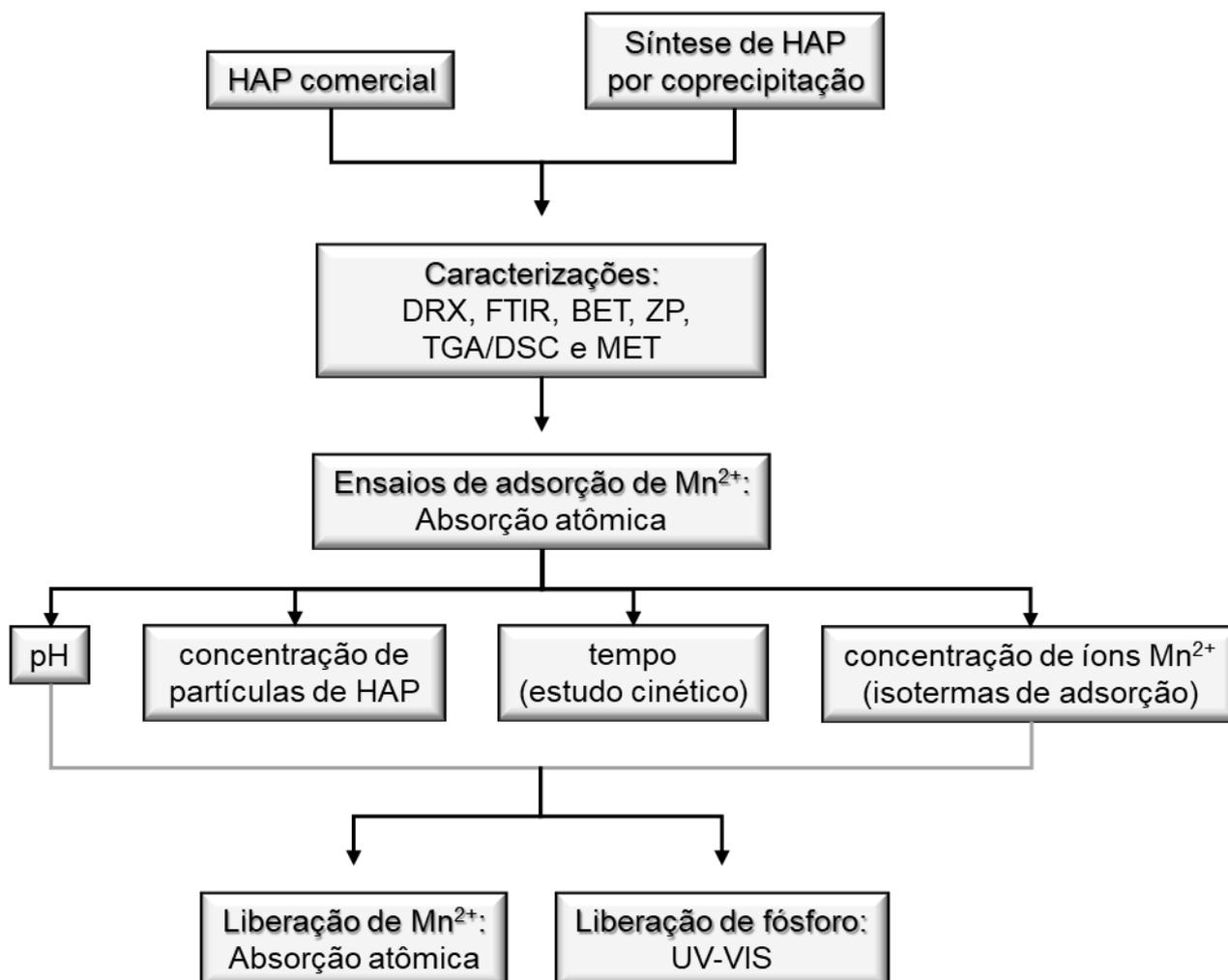
4.1 SEQUÊNCIA METODOLÓGICA

A sequência experimental utilizada para este trabalho pode ser vista no modelo esquemático da figura 9. As partículas de HAP sintetizadas por coprecipitação, bem como as partículas de HAP de origem comercial foram primeiramente caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR), isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (BET), potencial zeta (ZP), análise térmica (TGA e DSC) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Depois disso, foram realizados ensaios para avaliar a capacidade adsortiva das HAPs comercial e sintetizada para os íons Mn²⁺ e se determinar a melhor condição para essa adsorção. Para isso, foram realizados estudos variando pH, concentrações das partículas de HAP, tempo de contato (estudo cinético) e concentração de íons Mn²⁺ (isotermas de adsorção). Nessa etapa, a quantificação dos íons Mn²⁺ iniciais e remanescentes na solução foi obtida por espectrometria de absorção atômica (FAAS).

Por fim, foram realizados ensaios de liberação das HAPs com íons Mn²⁺ adsorvidos em meio de ácido cítrico 2% (m/v). Para a liberação, a técnica de quantificação para os íons Mn²⁺ em solução foi a de espectrometria de absorção atômica e para as quantificações de fósforo foi a de complexação, conhecida por técnica do azul de molibdênio, descrita posteriormente, que, em conjunto com a espectroscopia UV-Vis, foi capaz de concluir a quantificação para o fósforo liberado em solução.

Figura 9 – Fluxograma da sequência metodológica para o trabalho



Fonte: Do autor (2020).

4.2 MATERIAIS UTILIZADOS

Os reagentes utilizados neste trabalho podem ser vistos na tabela 5 a seguir. Para todos os casos, os reagentes foram utilizados sem nenhum tipo de processamento ou purificações adicionais.

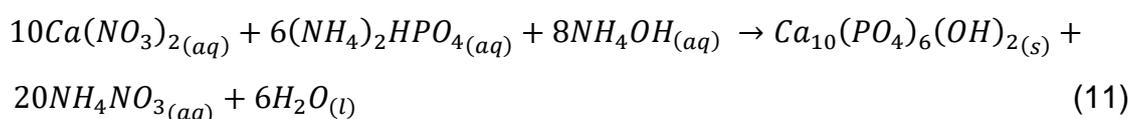
Tabela 5 – Reagentes utilizados

Reagente	Marca	Pureza (%)
Acetato de Manganês II Tetrahidratado	Sigma-Aldrich	98
Ácido Cítrico Anidro	Sigma-Aldrich	99,5
Ácido L-Ascórbico	Proquimios	99,7
Ácido Nítrico	Synth	65
Ácido Sulfúrico	Êxodo	99,8
Fosfato de Amônio Bibásico	Synth	98
Hidroxiapatita	Sigma-Aldrich	90
Hidróxido de Amônio	Synth	27
Molibdato de Amônio	Qhemis	82
Nitrato de Cálcio Tetrahidratado	Synth	99
Padrão de Fósforo Para ICP 1000 mg/L	Sigma-Aldrich	-
Tartarato de Antimônio e Potássio	Synth	99

Fonte: Do autor (2020).

4.3 SÍNTESE DE HAP POR COPRECIPITAÇÃO

A síntese da HAP foi realizada por meio da coprecipitação por via úmida. Todas as sínteses foram realizadas na EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, em São Carlos (SP). Os reagentes utilizados nesta síntese foram: nitrato de cálcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), fosfato de amônio bibásico ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) e hidróxido de amônio (NH_4OH). Também foi utilizado nitrogênio para borbulhamento no meio reacional. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada previamente fervida. A síntese foi realizada baseando-se no método desenvolvido por Hayek e Newesely (HAYEK et al., 1963), em temperatura ambiente. A reação para a obtenção de HAP a partir desse método pode ser observada na equação 11 abaixo:

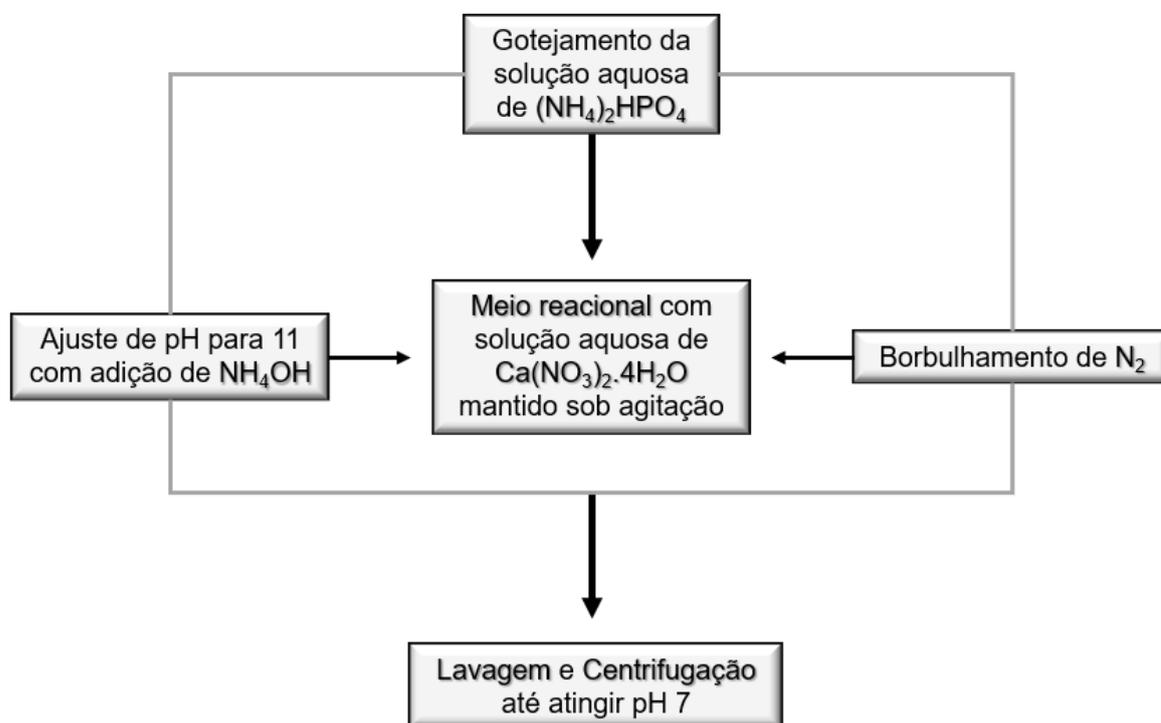


Para a obtenção de 1g de HAP a partir desse método, foram utilizadas duas soluções: uma contendo 2,8g de nitrato de cálcio tetrahidratado em 43 mL de água

deionizada e a outra contendo 1,6g de fosfato de amônio bibásico em 20 mL de água deionizada. Após a completa solubilização de ambas, a solução de nitrato de cálcio foi transferida para o meio reacional (balão de três bocas), e a solução de fosfato de amônio bibásico foi transferida para uma bureta para ser gotejada. O meio reacional foi mantido sob borbulhamento de N_2 , para garantir uma atmosfera inerte e a eliminação de gases solubilizados que pudessem alterar a síntese.

O fluxograma que representa esta síntese pode ser visualizado na figura 10. Cada seta que aponta para o meio reacional representa uma entrada do balão, sendo as entradas laterais representadas também lateralmente no fluxograma.

Figura 10 – Fluxograma da síntese de HAP por coprecipitação



Fonte: Do autor (2020).

O pH foi inicialmente ajustado para 11 com a adição de hidróxido de amônio (NH_4OH). Ressalta-se que o gotejamento da solução de fosfato à solução de nitrato foi feito de forma lenta, com uma velocidade de aproximadamente 0,5 mL/min, o que representa uma taxa aproximada de 10 gotas/min, sob agitação constante do meio reacional e mantida à temperatura ambiente.

Obteve-se, então, ao término da síntese, um precipitado branco (HAP). Este precipitado foi então centrifugado a 12.000 rpm por 10 minutos e lavado com água destilada até atingir o pH de aproximadamente 7. Então, foi realizada uma ressuspensão do produto em etanol, seguida por secagem em estufa com circulação de ar a 80°C.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS HAPS COMERCIAL E SINTETIZADA

Os métodos e materiais utilizados para as caracterizações das HAP comercial e sintetizada serão explicitados nesta seção.

4.4.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A caracterização dos pós de HAP comercial e coprecipitada por DRX foi utilizada para confirmar a formação do material esperado, no caso da HAP coprecipitada, e para analisar o material, para o caso da HAP comercial. Além disso, foram obtidos dados sobre as fases presentes em cada uma das HAPs, além de outros parâmetros. Os difratogramas de raios X das HAP comercial e sintetizada foram obtidos em equipamento Shimadzu® modelo XRD-6000, alocado na EMBRAPA, com a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite, com 30kV em corrente de filamento de 30mA. Os dados foram coletados em um intervalo de variação angular entre 10° e 80°, com passo de 0,02° e velocidade de varredura em modo contínuo de 0,5°/min.

Os difratogramas obtidos foram refinados usando o método Rietveld (RIETVELD, 1967; RIETVELD, 1969) através do software FullProf Suite (CARVAJAL, 1993; KINAST, 2000). A forma do pico foi modelada usando a aproximação de Thompson-Cox-Hastings com a variação independente das contribuições das formas Gaussiana e Lorentziana (THOMPSON et al., 1987). Para realizar o refinamento estrutural, o *background* foi ajustado usando interpolação linear entre os pontos de *background* previamente selecionados. Posteriormente, foram refinados os seguintes parâmetros: fator de escala, parâmetros de célula unitária, desvio do ponto zero,

parâmetros de perfil de pseudo-Voigt (incluindo FWHM), parâmetros de assimetria de pico, fatores de ocupação e fator de temperatura isotrópico geral.

Existem diversos indicadores estatísticos utilizados para estimar a qualidade do ajuste de Rietveld. De forma geral, o indicador numérico R_{wp} (%) mede a qualidade do ajuste entre os dados observados e os dados calculados, sendo aceitável o refinamento caso sua variação esteja de 15 a 30%. Outros indicadores são o R_{Bragg} (%), que diz respeito à qualidade do ajuste entre as intensidades integradas observadas e calculadas e o R_{exp} ou R_p (%), que mede a qualidade das intensidades que foram calculadas (ARAÚJO et al., 2005). Para este trabalho, dois parâmetros principais serão utilizados para avaliar a qualidade do ajuste do refinamento: a faixa do R_{wp} (%), que deve estar entre 15 e 30% (ARAÚJO et al., 2005) e o fator de qualidade do ajuste (S), que deve ser próximo de 1, apresentado na equação 12 abaixo (PEIXOTO, 2011):

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (12)$$

O tamanho de cristalito foi estimado inicialmente através da equação de Scherrer, apresentada na equação 13, em que D é o tamanho de cristalito em nm, k é uma constante que varia com a forma da partícula, que foi adotada como 0,94; λ é o comprimento de onda dos raios X em nm, β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade do difratograma, em radianos, e θ é o ângulo de Bragg, em radianos (RAHMAN et al., 2013).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (13)$$

Posteriormente, o tamanho de cristalito também foi estimado através do modelo de Williamson-Hall, apresentado na equação 14, uma vez que este modelo é considerado uma ampliação do modelo de Scherrer e leva em consideração que o alargamento do pico é uma combinação de duas contribuições: o tamanho do cristalito e as deformações da rede (VENKATESWARLU et al., 2010). Para esta equação, λ é o comprimento de onda dos raios X em nm, β é a largura a meia altura, em radianos,

θ é o ângulo de Bragg, em radianos, D é o tamanho de cristalito, em nm, k é o fator de forma do cristalito, adotado também como 0,94 e ε é a microdeformação da rede (VENKATESWARLU et al., 2010; WILLIAMSON et al., 1953). A partir dos coeficientes linear (k/D) e angular ($4\varepsilon/\lambda$) é possível obter os valores para a microdeformação ε e para o tamanho de cristalito D .

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (14)$$

Os gráficos das análises foram feitos a partir dos dados de refinamento do software FullProf Suite e dos dados obtidos para as fases, e a imagem da estrutura da HAP foi obtida a partir do software VESTA versão 3.4.0 (Visualization for Electronic and Structural Analysis).

4.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada com a finalidade de se verificar a presença de espécies na amostra e como ferramenta complementar para se confirmar a obtenção da HAP através da análise dos grupos típicos das HAPs, em conjunto com a técnica de DRX. As análises de FTIR foram obtidas a partir de um equipamento da Agilent® modelo Cary 630 FTIR Spectrometer, na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas, em modo de reflectância total atenuada (ATR) com varreduras entre 4000 a 650 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.3 Análise de Área Superficial (BET) e Tamanho de Poros (BJH)

As medidas de área superficial e de tamanho de poros foram obtidas a partir da fisissorção de nitrogênio utilizando os métodos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938) e Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRETT et al., 1951), respectivamente. Para estas análises, um equipamento da Micromeritics® modelo

Gemini VII Surface Area and Porosity foi utilizado, alocado na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas, com o objetivo de se obter medidas de área superficial, volume e tamanho de poros para as amostras analisadas. Aproximadamente 500 mg das amostras foram submetidas a uma pré-secagem por 2 horas a 300°C a vácuo em equipamento da Micromeritics® modelo Vap Prep 061 (*Sample Degas Dystem*), também na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas. A etapa de pré-secagem foi importante para se assegurar que o material estivesse seco e livre de impurezas adsorvidas antes das análises.

O método de BET e as discussões do trabalho foram baseadas na equação de BET, explicitada na equação 15 a seguir (ALLEN, 1981), em que P é a pressão absoluta, em $mmHg$, V é a quantidade adsorvida, em cm^3/g e P_0 é a pressão de saturação, em $mmHg$.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1) P}{V_m c P_0} \quad (15)$$

A partir da linearização de $P/V(P_0 - P)$ por P/P_0 , a partir da equação 15, é possível obter os coeficientes linear $((c - 1)/V_m c)$ e angular $(1/V_m c)$, sendo c uma constante capaz de descrever a isoterma e V_m é a capacidade ou volume da monocamada, em cm^3/g . A partir de V_m , é possível utilizar a equação 16 a seguir para calcular a área superficial específica S , em m^2/g , das amostras, em que N é o Número de Avogadro ($6,023 * 10^{23}$ moléculas/gmol), σ é a área ocupada por uma molécula de adsorvato, usualmente considerada como $16,2 * 10^{-20} m^2$ para o nitrogênio, M_v é o volume molecular, considerado como $22410 cm^3/gmol$ (ALLEN, 1981).

$$S = \frac{N\sigma V_m}{M_v} \quad (16)$$

Considerando estes valores, para o nitrogênio, a equação pode ser simplificada para a equação 17 (ALLEN, 1981).

$$S = 4,35V_m \quad (17)$$

Os valores de volume de poros e diâmetro médio de poros foram calculados pelo software do equipamento Micromeritics® modelo Gemini VII Surface Area and Porosity utilizando o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH), para as curvas de adsorção. Para o volume acumulativo de poros, a faixa utilizada foi de 17 Å a 3000 Å.

4.4.4 Potencial Zeta (ZP)

As medidas de potencial zeta das suspensões de HAPs comercial e sintetizadas foram realizadas neste trabalho com o intuito de se avaliar a estabilidade das suspensões (nível de estabilização das cargas do sistema) de ambas as HAPs comercial e sintetizada, dentro da faixa de pH desejada. As análises foram realizadas em instrumento da Malvern® modelo Zetasizer Nano, com autotitulado aclopado da Malvern® modelo MPT-2 localizado no campus sede da UNIFAL-MG em Alfenas. As análises foram feitas a partir de suspensões com 1mg/mL de amostras em água deionizada. A curva foi realizada do pH inicial da solução, por volta de 6,5 até valores de pH em torno de 10.

4.4.5 Análise Térmica (TGA e DSC)

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada neste trabalho para identificar variações de massa e estabilidade térmica, bem como a identificação de possíveis resíduos de síntese nas amostras. A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi utilizada para monitorar os eventos de troca de calor, tanto endotérmicos quanto exotérmicos. As medidas foram realizadas de forma simultânea em equipamento da Jupiter® modelo STA 449 F3, na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas, utilizando-se uma faixa de temperatura de 20° a 1000°C e uma taxa de aquecimento padrão de 10°C/min. A amostra foi colocada em cadinho de alumina e o gás de purga utilizado foi o ar sintético, com fluxo padrão de 100mL/min.

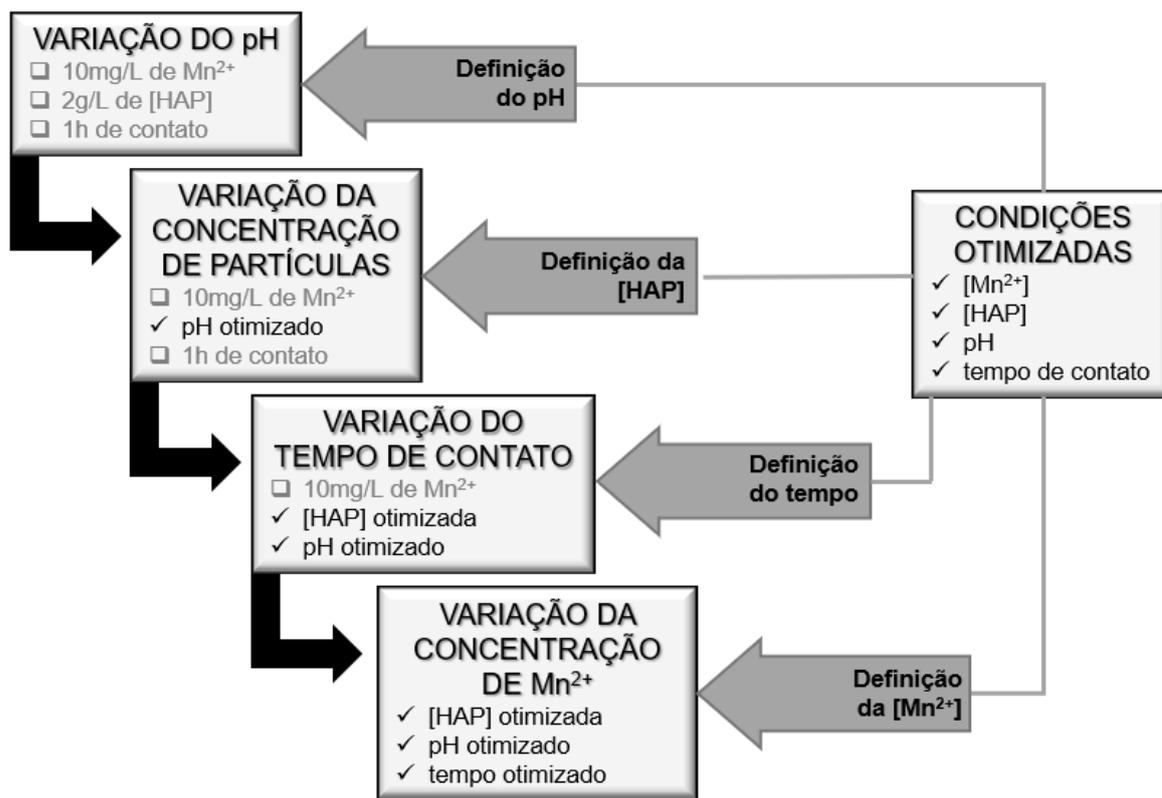
4.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada neste trabalho para realizar análises da forma e do tamanho das partículas dos pós para ambas as HAPs comercial e coprecipitada. As análises foram realizadas em equipamento da Tecnai™ modelo G2 20 no laboratório de caracterização estrutural (LCE) do Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMA/UFSCar), em parceria com a EMBRAPA.

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE Mn^{2+} USANDO HAPS COMERCIAL E SINTETIZADA

Após as caracterizações dos pós de HAP comercial e sintetizada, foram realizados ensaios para se avaliar as capacidades destes materiais em adsorver íons Mn^{2+} em solução. Para tanto, estudos variando pH, concentração de partículas, tempo e concentração de íons Mn^{2+} foram realizados, conforme mostra a figura 11, para se determinar a melhor condição para a adsorção.

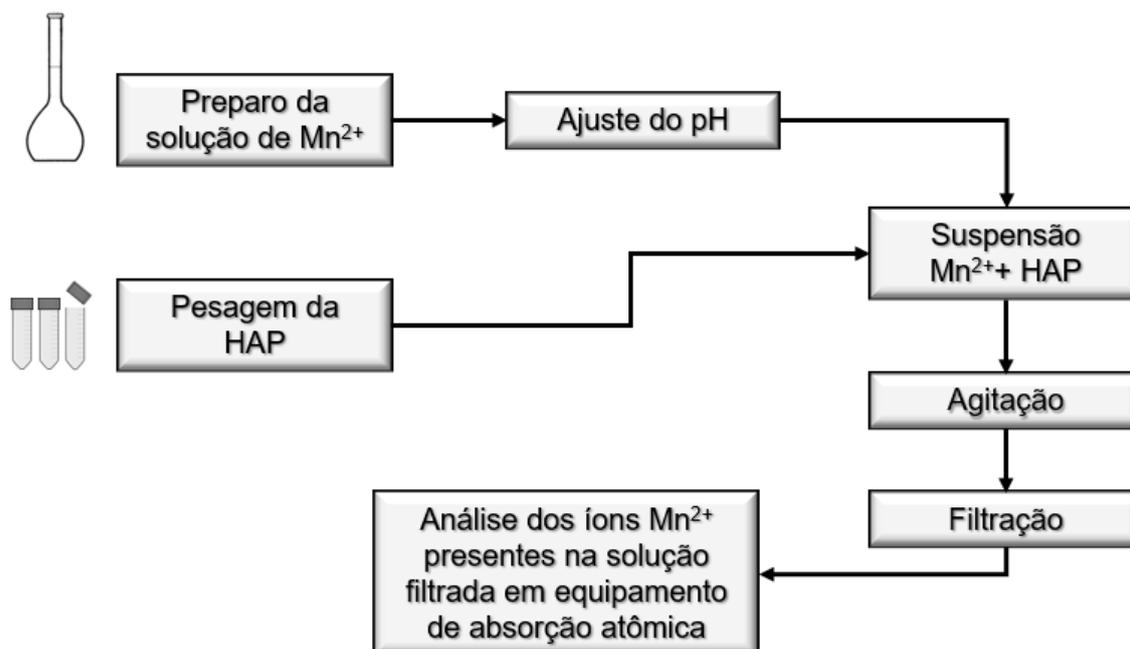
Figura 11 – Esquema geral para a sequência de ensaios de adsorção



Fonte: Do autor (2020).

As especificações laboratoriais para cada uma das etapas serão explicitadas posteriormente. Um fluxograma padrão para todos os ensaios pode ser visto na figura 12, onde, para todos eles, a preparação das amostras se deu da mesma maneira. Primeiramente, as amostras foram pesadas em balança analítica Shimadzu® modelo AY220 e transferidas para tubos falcon de 15mL. Em seguida, uma solução com íons Mn^{2+} teve seu pH ajustado em um pHmetro Tecnopon® modelo MPA 210 e as partículas de HAP, comercial ou sintetizada, entraram em contato com a solução. A suspensão foi redirecionada a um agitador de partículas Global Trade® modelo KJ-202 Powder Shaker no modo rápido com um suporte adaptado para os tubos falcon. Depois disso, a suspensão foi filtrada em um filtro seringa com poros de $0,22\mu m$ e a quantidade de íons Mn^{2+} presentes na solução final foi quantificada através das medidas de absorvância em equipamento de absorção atômica Analytik Jena® modelo ContrAA 300. Todos os ensaios foram realizados para ambas as HAP comercial e coprecipitada.

Figura 12 – Esquema geral dos ensaios de adsorção para cada amostra



Fonte: Do autor (2020).

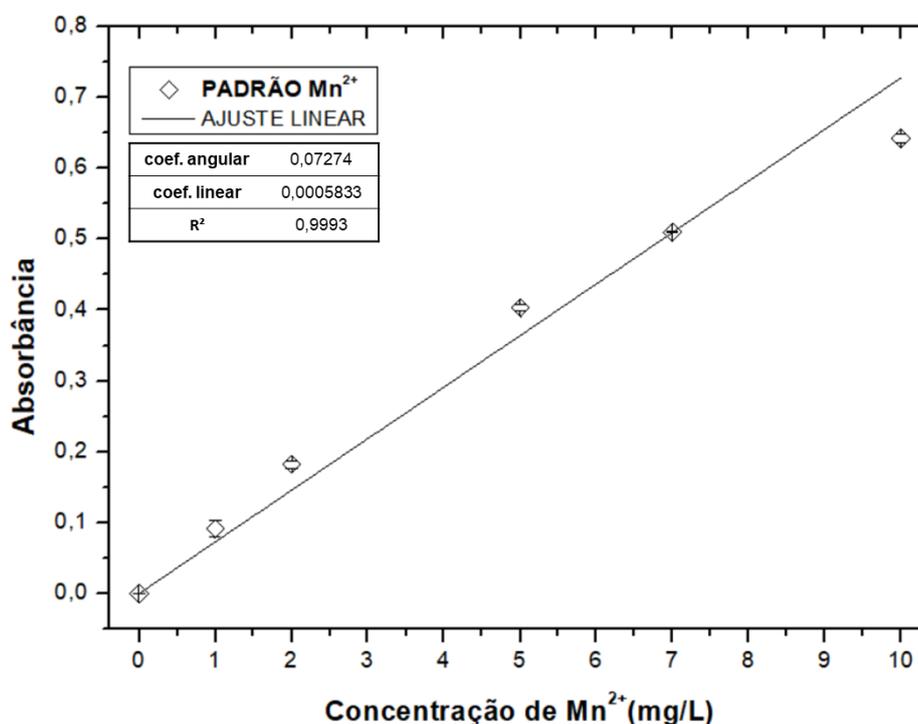
Para analisar os resultados obtidos por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), uma curva de calibração foi feita, a partir de soluções Mn^{2+} de concentrações iguais a 1, 2, 5, 7 e 10 mg/L diluídas a partir de uma solução 30 mg/L pesada em balança analítica. A curva padrão é necessária para se comparar os dados de absorbância obtidos pelas leituras do equipamento e relacioná-las com sua respectiva concentração, de acordo com a lei de Lambert-Beer, que apresenta uma relação linear entre a absorbância e a concentração para soluções com baixas concentrações e radiação incidente monocromática (BEATY et al., 1993). Os dados obtidos de absorbância para as concentrações utilizadas na curva podem ser vistos na tabela 6 a seguir.

Tabela 6 – Dados para a curva analítica padrão para a absorção atômica

Concentração (mg/L)	Absorbância
0	0,00048 ± 0,00020
1	0,09182 ± 0,01154
2	0,18251 ± 0,00562
5	0,40359 ± 0,00452
7	0,51051 ± 0,00066
10	0,64243 ± 0,00590

Fonte: Do autor (2020).

A reta construída a partir dos dados da tabela 6, bem como os valores calculados em sua linearização, podem ser vistos na figura 13.

Figura 13 – Curva analítica padrão para os íons Mn^{2+} 

Fonte: Do autor (2020).

O ajuste para a curva padrão é altamente satisfatório, com $R^2=0,9993$ e o coeficiente linear, de 0,0005833, pode ser aproximado para 0. O coeficiente angular de $0,07274 \text{ L mg}^{-1}$ é uma constante que depende do caminho óptico, em cm, e da

absortividade, em $L\ mg^{-1}\ cm^{-1}$. É possível observar um desvio maior da linearidade da curva para concentrações próximas de 10 mg/L. Para todos os ensaios, a concentração máxima analisada não superou a concentração de 10 mg/L e, para os ensaios para a construção da isoterma, cujas concentrações são mais elevadas, foi realizada uma diluição antes da leitura no equipamento, para se obter os dados coerentemente. Sendo assim, a equação 18 a seguir é capaz de representar a curva padrão para os dados obtidos deste trabalho, onde y é a absorbância e x é a concentração de íons manganês na solução, em mg/L.

$$y = 0,07274x \quad (18)$$

4.5.1 Ensaios Variando pH

Para os ensaios com variação de pH, os valores utilizados de pH foram de 6, 7 e 8, uma vez que, para valores menores do que 5,5 ocorre a solubilização da HAP e, para valores maiores que 8,5, ocorre a precipitação do manganês. Procurou-se, nessa etapa, otimizar o valor de pH dentro dessa faixa, ou seja, ver em qual valor de pH a HAP fornece maiores valores de adsorção.

Sendo assim, foi preparada uma solução 10 mg/L do íon Mn^{2+} a partir do Acetato de Manganês II Tetrahidratado, considerando seus valores de pureza e a massa de água na sua composição. O pH das soluções foram ajustados antes de entrar em contato com a HAP. Todos os ensaios foram realizados em triplicata, totalizando, para os ensaios de pH, 9 amostras e o branco (solução sem o adsorvente).

Para cada uma dessas amostras, foi adicionada uma massa de HAP de 0,0300g em tubos falcon de 15mL, ou seja, uma concentração de partículas de HAP de 2g/L. Depois disso, foi adicionada, para cada uma das amostras, 15 mL de uma solução de Mn^{2+} 10 mg/L, ajustada em valores de pH 6, 7, ou 8, e levados ao agitador. A suspensão foi agitada por 1h. Após percorrido esse tempo, as amostras foram filtradas para se separar a HAP e, juntamente com os padrões de 1, 2, 5, 7, 10, 12 e 15 mg/L foram levadas ao equipamento de absorção atômica para se medir a absorbância de cada solução filtrada. Vale ressaltar que, para todos os ensaios e

leituras, a temperatura foi a ambiente, de aproximadamente 20°C. Essa etapa foi realizada na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas.

4.5.2 Ensaio Variando Concentração de Partículas

Para este ensaio, estabeleceu-se o pH 7 (otimizado na etapa anterior). Nessa etapa, procurou-se otimizar a concentração de HAP. Para tanto, neste ensaio, foram utilizadas as concentrações de 0,5 g/L, 1,0 g/L, 1,5 g/L, 2,0 g/L, 2,5 g/L, 3,0 g/L e 3,0 g/L. Os ensaios foram realizados em triplicata, totalizando 21 amostras e o branco para cada tipo de HAP. Os procedimentos subsequentes seguiram a metodologia já citada: agitação da suspensão por 1h, filtração da suspensão e análise da solução final por absorção atômica.

4.5.3 Ensaio Variando Tempo de Contato (Estudo Cinético)

Para o ensaio variando o tempo de contato, estabeleceu-se, para ambas as HAPs comercial e coprecipitada, que a concentração de partículas adequada foi de 2,5 g/L. Sendo assim, fixando o pH em 7 e a concentração de partículas em 2,5 g/L, variou-se o tempo de contato entre a solução de íons Mn^{2+} e a HAP, com análises para os tempos decorridos de 1, 3, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 min. A análise foi realizada em triplicata. A suspensão foi filtrada e analisada por absorção atômica.

4.5.4 Ensaio Variando Concentração de Íons Mn^{2+} (Isoterma de Adsorção)

Para o último ensaio, foram utilizados valores de pH fixados em 7, concentração de partículas fixada em 2,5 g/L e tempo de contato de 30 min. Para esse ensaio, foram utilizadas soluções de concentrações de íons Mn^{2+} de 10, 15, 20, 50, 75, 100 e 150 mg/L. As análises foram feitas em triplicata. As suspensões foram filtradas e analisadas por absorção atômica.

4.6 ENSAIOS DE LIBERAÇÃO USANDO HAPS COMERCIAL E SINTETIZADA

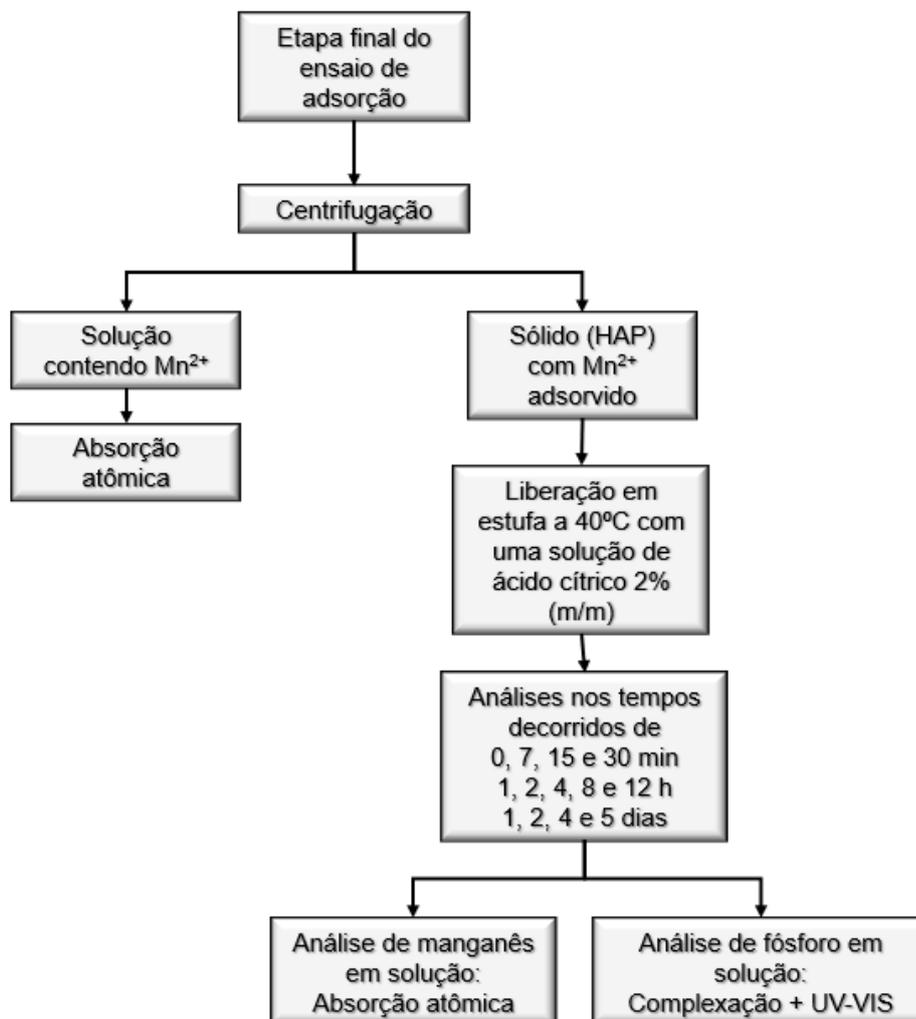
No presente trabalho, o intuito da liberação foi o de avaliar o quanto de fósforo e o quanto de manganês são liberados em solução que mimetize as condições do solo. Para isso, a HAP com manganês adsorvido foi mantida em meio de ácido cítrico 2% (m/v) (MAPA, 2016), e a liberação dos íons fosfato e manganês foram quantificados.

Para tanto, primeiramente, foram realizados ensaios de adsorção de Mn^{2+} em tubos falcon de 15 mL utilizando de 50 mg de HAP e uma concentração de 10 mg/L de solução de Mn^{2+} para todos eles. Vale ressaltar que isso foi feito para as duas HAPs. Após 1h, a mistura foi centrifugada em centrífuga Solab® modelo SL-700 a 3500 rpm por 15 minutos. As análises foram feitas em triplicata. As soluções separadas após a centrifugação foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica.

Após obter os sólidos (HAP) adsorvidos com Mn^{2+} , preparou-se uma solução 2% (m/v) de ácido cítrico anidro (solução extratora) e essa solução foi adicionada nos tubos falcon contendo a HAP, colocadas em estufa Solab® modelo SL100 a 40°C e analisadas depois de percorridos os tempos de 7 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h, 1 dia, 2 dias, 4 dias e 5 dias, baseados em metodologia de liberação descrita na literatura (SCIENA et al., 2019). Depois disso, as análises para estimar a quantidade de fósforo e de manganês foram realizadas. Um esquema resumido para o processo de liberação pode ser visto na figura 14, e os métodos para a quantificação do manganês e do fósforo em solução são explicitados a seguir.

Vale ressaltar que a análise em ácido cítrico foi realizada conforme a Instrução Normativa nº 46 de 22 de novembro de 2016 do Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, a qual prevê que, com relação à solubilidade de nutrientes, aplica-se teor total e teor solúvel em ácido cítrico a 2%, relação 1/100 (m/v), para produtos ou misturas que contenham fonte de potássio insolúveis em água (MAPA, 2016).

Figura 14 – Esquema geral para os ensaios de liberação



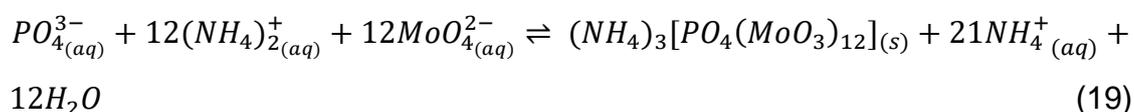
Fonte: Do autor (2020).

4.6.1 Ensaio de Liberação de Mn^{2+}

A quantificação dos íons Mn^{2+} presentes na solução extratora de ácido cítrico após decorrido o tempo de análise desejado, foi feita através de absorção atômica, assim como em todos os outros ensaios já descritos. Como a concentração máxima que poderia estar presente na solução extratora de íons Mn^{2+} era de 10 mg/L (solução original), não houve necessidade de fazer nenhuma diluição para as leituras de íons Mn^{2+} presentes na solução extratora.

4.6.2 Ensaio de Liberação de Fósforo

Em conformidade com as normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e da AEA (Agência Europeia do Ambiente), a técnica mais usada e aceita para a quantificação de fósforo em escalas laboratoriais é a partir da espectrometria UV-Vis pelo método do azul de molibdênio (HANRAHAN et al., 2005; MCLAUGHLIN et al., 2011). Através da técnica do azul de molibdênio (MURPHY et al., 1962), é possível quantificar o fósforo em uma solução a partir de sua complexação com o íon molibdato, formando um precipitado azul. Após a complexação, a quantidade de fósforo presente estará diretamente relacionada com a quantidade de precipitado, pois o fósforo compõe o complexo. A reação para essa complexação pode ser vista através da reação da equação 19.



Na equação 19, o produto obtido é o fosfomolibdênio. Entretanto, este complexo amarelo formado não é adequado para leitura, uma vez que apresenta baixa absorvidade molar. Sendo assim, é necessária a utilização de um agente redutor, o ácido ascórbico, para que os íons Mo^{6+} se reduzam a íons Mo^{5+} , formando assim um complexo de coloração azul, conhecido por azul de molibdênio, de alta absorvidade molar em 880 nm (SANTOS et al., 2007), como representado pela equação 20.



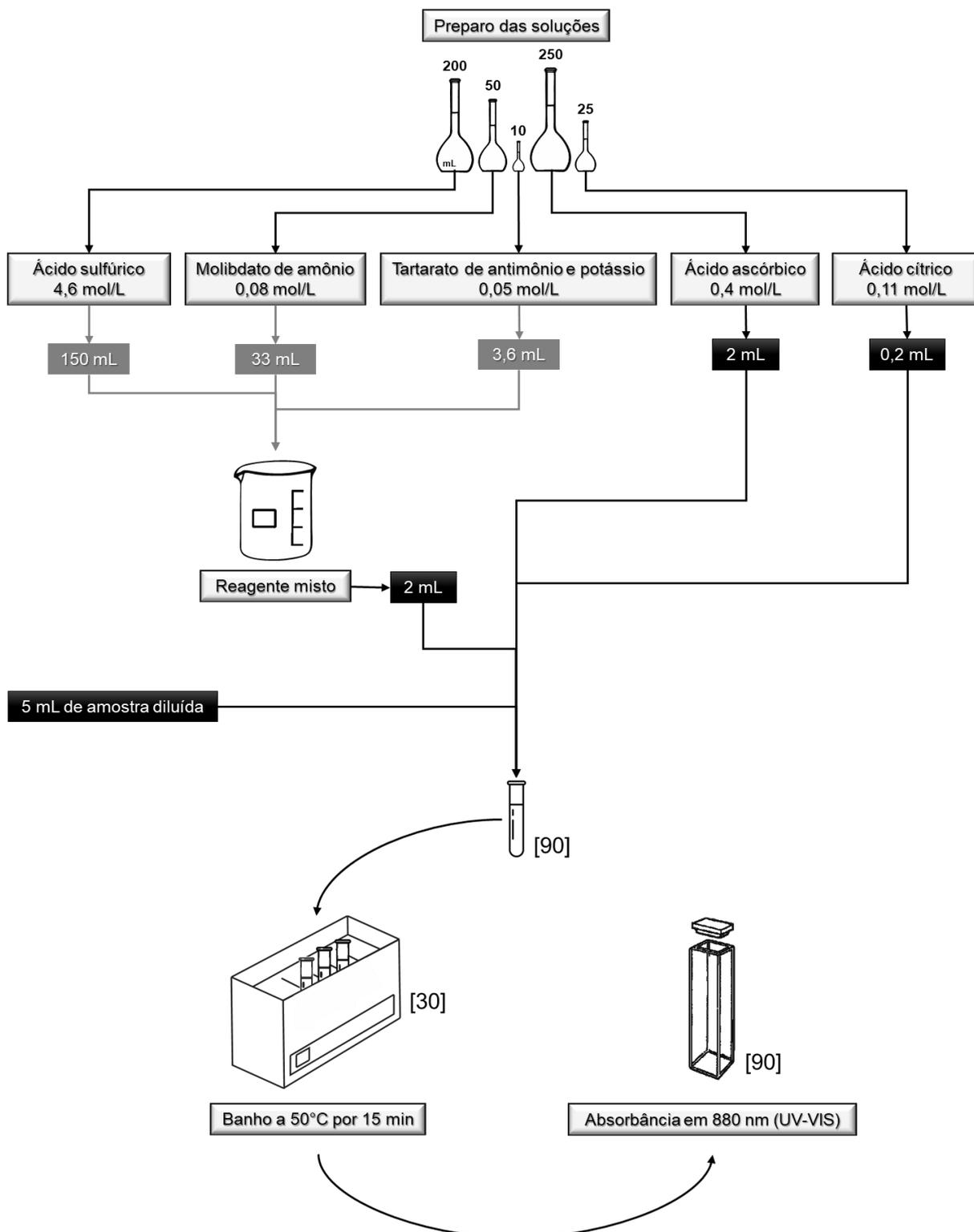
A redução dos íons molibdênio ocorre lentamente. Sendo assim, é necessária a utilização de um catalisador, o tartarato de antimônio e potássio, para que a reação ocorra com maior velocidade. Como mencionado, a quantidade formada do complexo azul de fosfomolibdênio é proporcional à concentração de fosfato na amostra (JARVIE et al., 2002). Assim, a leitura pode então ser realizada em um espectrofotômetro (UV-Vis) utilizando uma cubeta de quartzo. Através da lei de Lambert-Beer, é possível então quantificar a concentração com a absorvância da amostra (JARVIE et al., 2002).

Para este trabalho, após a quantificação de Mn^{2+} presente na solução extratora, a solução foi congelada para a análise posterior da quantificação de fósforo, para cada uma das amostras. Como a concentração de fósforo é mais elevada, alíquotas de 50 μ L foram retiradas das amostras de liberação para cada um dos tempos mencionados. Essas alíquotas foram diluídas para 5 mL, ou seja, diluídas cem vezes para a análise. Para as análises em que a alta concentração de fósforo ocasionou a precipitação, as alíquotas retiradas foram de 25 μ L para os mesmos 5 mL, ou seja, diluídas duzentas vezes. As absorvâncias foram então comparadas aos padrões, que passaram pela mesma metodologia, e as quantidades de fósforo para a liberação de ambas as HAPs comercial e coprecipitada foram quantificadas.

As especificações da metodologia utilizada neste trabalho pela técnica do azul de molibdênio (MURPHY et al., 1962) e descritas a seguir neste parágrafo estão representadas no fluxograma da figura 15. Os números em colchetes representam o número de repetições do procedimento mostrado. Os volumes foram calculados para as análises deste trabalho. Para a quantificação de fósforo por complexação, todos os ensaios foram realizados no mesmo dia, com volume total de reagentes para 90 análises. Foram preparadas inicialmente cinco soluções distintas: 200 mL de solução de ácido sulfúrico 4,6 mol/L; 50 mL de solução de molibdato de amônio 0,08 mol/L; 10 mL de solução de tartarato de antimônio e potássio 0,05 mol/L; 250 mL de solução de ácido ascórbico 0,4 mol/L e 25 mL de solução de ácido cítrico 0,11 mol/L. Para a preparação do reagente misto, foram necessários 150 mL da solução preparada de ácido sulfúrico, 33 mL da solução de molibdato de amônio e 3,6 mL da solução de tartarato de antimônio e potássio. Para cada análise individual em tubo de ensaio, foram preparadas as diluições de cada amostra em 5 mL (diluídas 100 ou 200 vezes, de acordo com a concentração de fósforo que se mantivesse sem precipitação e dentro da curva padrão, que será explicitada posteriormente). Os procedimentos foram repetidos para as análises de liberação, para as análises de curva padrão e para o branco (apenas água). Para cada análise individual, foram adicionados aos tubos de ensaio, com o auxílio de micropipetas, os 5 mL de amostra diluída, 2 mL de reagente misto, 2 mL de ácido ascórbico e 0,2 mL de ácido cítrico, agitados e imediatamente colocados em banho termostatizado NOVATECNICA® pré-aquecido a 50°C por 15 minutos. As leituras foram realizadas a cada 3 amostras, para evitar erros nas leituras de absorvância no UV-Vis, que também foram feitas imediatamente após

a retirada do banho a 880 nm, em espectrofotômetro Cary 60, da Agilent Technologies®.

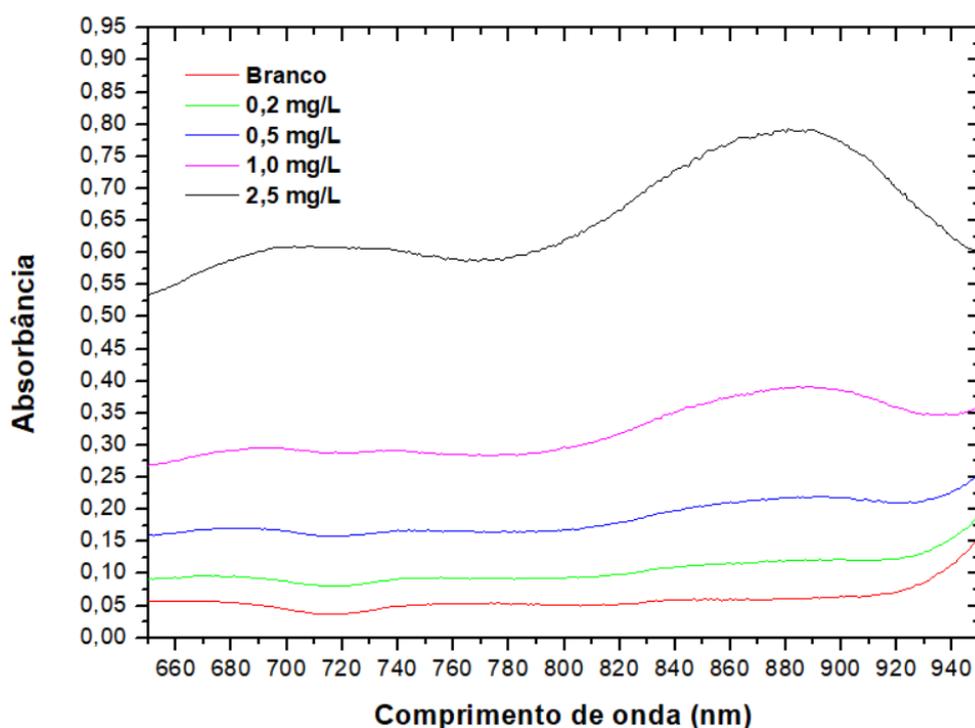
Figura 15 – Esquema geral para as análises de quantificação de fósforo



Fonte: Do autor (2020).

Para analisar os resultados obtidos no UV-Vis, uma curva de calibração foi feita, a partir de soluções de fósforo de concentrações iguais a 0,2; 0,5; 1,0 e 2,5 mg/L (mL/L) a partir de uma solução 1000 mg/L de fósforo e o branco. Novamente, a curva padrão é necessária para se comparar os dados de absorbância obtidos pelas leituras do equipamento e relacioná-las com sua respectiva concentração, como já mencionado para a metodologia da absorção atômica. O perfil gráfico de todas as leituras, bem como para os padrões, foi igual ao apresentado na figura 16 para a concentração de 2,5 mg/L. Em casos em que o perfil se modificou, foi possível verificar precipitação, mesmo que pequena, invalidando o dado obtido e necessitando de maior diluição para o ensaio. No gráfico apresentado, sobretudo para maiores concentrações, é possível notar a presença de duas bandas mais definidas, uma em 880 nm e outra em aproximadamente 716 nm, que é correspondente às transições d-d do íon Mo^{5+} . Como as alterações de concentração são mais acentuadas na banda de 880 nm, ela é a utilizada para se obter os dados de absorbância (SCIENA et al., 2019). Considerando o que foi descrito, todos os dados apresentados na discussão dos resultados seguiram este padrão. Os dados obtidos de absorbância para as concentrações utilizadas para a curva padrão estão apresentados na tabela 7.

Figura 16 – Perfil gráfico para a curva analítica padrão do fósforo



Fonte: Do autor (2020).

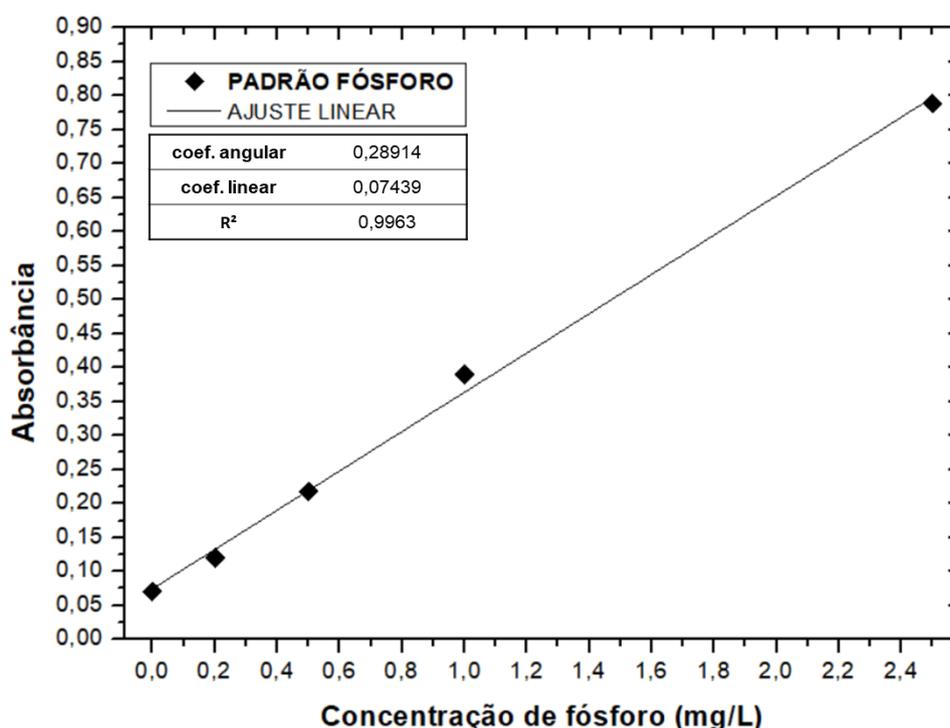
Tabela 7 – Dados para a curva analítica padrão no UV-Vis para o fósforo

Concentração (mg/L)	Absorbância
Branco	0,07089
0,2	0,12000
0,5	0,21784
1,0	0,38962
2,5	0,78801

Fonte: Do autor (2020).

A reta construída a partir dos dados da tabela 7, bem como os valores calculados em sua linearização, podem ser vistos na figura 17.

Figura 17 – Curva analítica padrão para o fósforo



Fonte: Do autor (2020).

O ajuste para a curva padrão é altamente satisfatório, com $R^2=0,9963$ e o coeficiente linear, de 0,07439, pode ser aproximado para 0. O coeficiente angular de $0,28914 \text{ L mL}^{-1}$ é uma constante que depende do caminho óptico, em cm, e da absorvidade, em $\text{L mL}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. É possível observar que a curva é linear para este

trecho de concentração. Para todos os ensaios, a concentração máxima analisada não superou a concentração de 2,5 mg/L e, para os ensaios para a construção dos gráficos de liberação, cujas concentrações são consideravelmente mais elevadas, foi realizada uma diluição antes do ensaio, para se obter os dados coerentemente. Sendo assim, a equação 21 a seguir é capaz de representar a curva padrão para os dados obtidos para este trabalho, onde y é a absorbância e x é a concentração de fósforo em solução, em mg/L.

$$y = 0,28914x \quad (21)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão discutidos nessa seção.

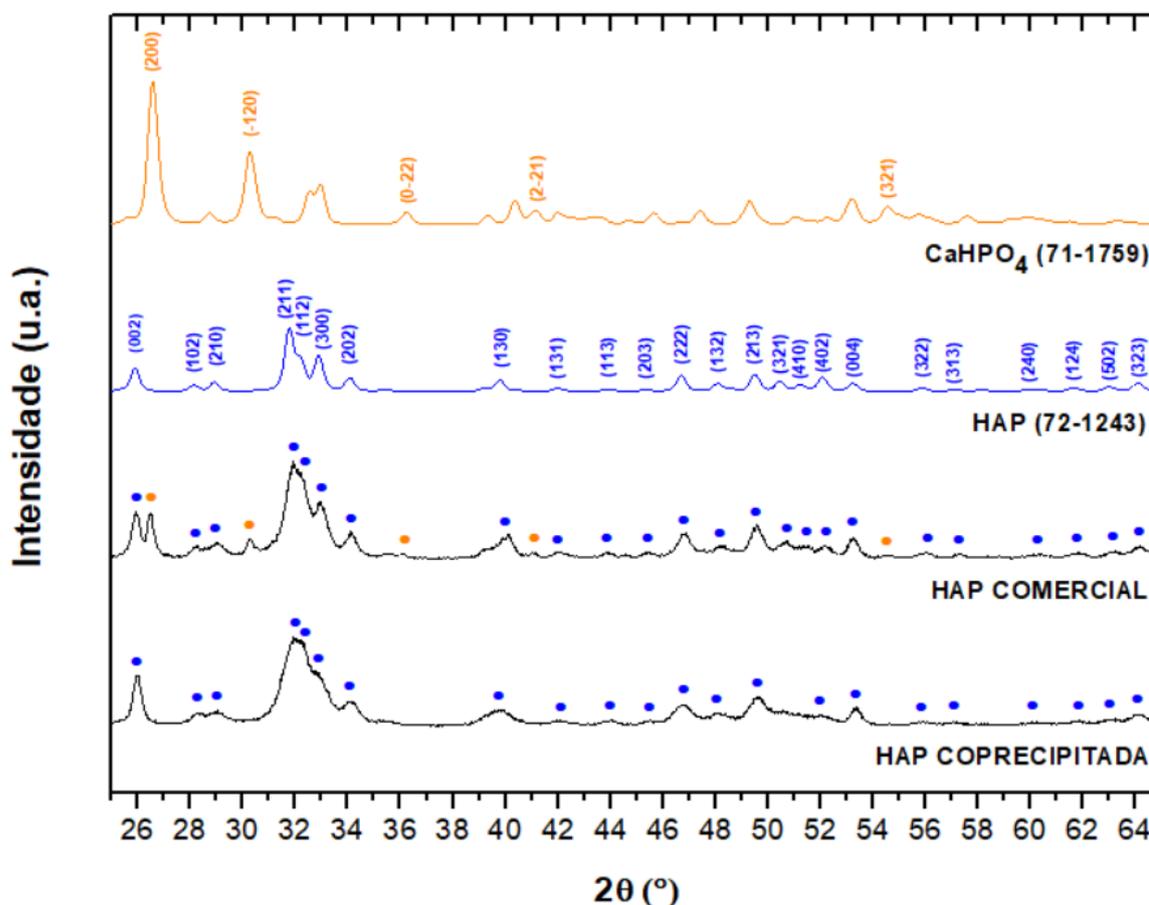
5.1 CARACTERIZAÇÕES DAS HAPS COMERCIAL E SINTETIZADA

As caracterizações para as HAP comercial e coprecipitada serão discutidas nessa seção.

5.1.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Como descrito na metodologia, o DRX foi utilizado para a verificação das fases cristalinas presentes nos materiais em estudo, tanto da HAP comercial quanto da HAP coprecipitada. Na figura 18 podem ser observados os difratogramas obtidos para ambas as HAPs, bem como os difratogramas de referência.

Figura 18 – Difratomogramas obtidos para as amostras de HAP comercial e HAP coprecipitada



Fonte: Do autor (2020).

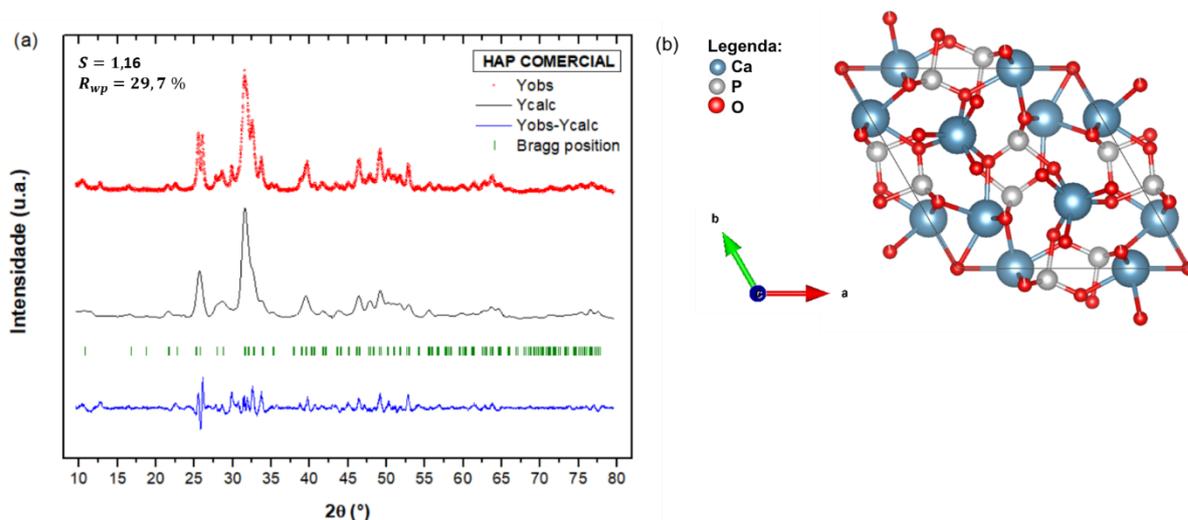
Pode-se inferir, a partir da ficha Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) de número 72-1243 (POSNER et al., 1958), que, para ambos os casos, a HAP de estrutura hexagonal e grupo espacial P63/m está presente. Observa-se, também, pelo DRX, que o grau de pureza das amostras é elevado, considerando a presença de praticamente todos os picos de HAP da ficha 72-1243 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) para ambas as amostras, mostrados em azul.

Entretanto, existem diversos picos presentes na HAP comercial que não pertencem à ficha da HAP. Para o caso da HAP comercial, há formação de uma fase secundária, correspondente ao fosfato bicálcico (CaHPO_4) de grupo espacial P1 da ficha JCPDS 71-1759 (CATTI et al., 1980), representada em laranja. Sendo assim, entende-se que, embora ambas as partículas de HAP comercial e HAP coprecipitada apresentem maior quantidade de picos referente à HAP, o grau de pureza da HAP

coprecipitada é maior, uma vez que há uma segunda fase na HAP comercial. Não houve evidências da presença de uma segunda fase para a HAP coprecipitada.

Conforme descrito na metodologia, foi realizado o refinamento de Rietveld (FullProf) para ambas as amostras de HAPs e obteve-se posteriormente um gráfico para a estrutura (VESTA) a partir dos dados do refinamento. Também foram calculados os valores para o fator de qualidade S e o R_{wp} . Estes valores, bem como o refinamento, para a HAP comercial, podem ser vistos na figura 19 abaixo.

Figura 19 – Refinamento de Rietveld e estrutura obtidos para a HAP comercial



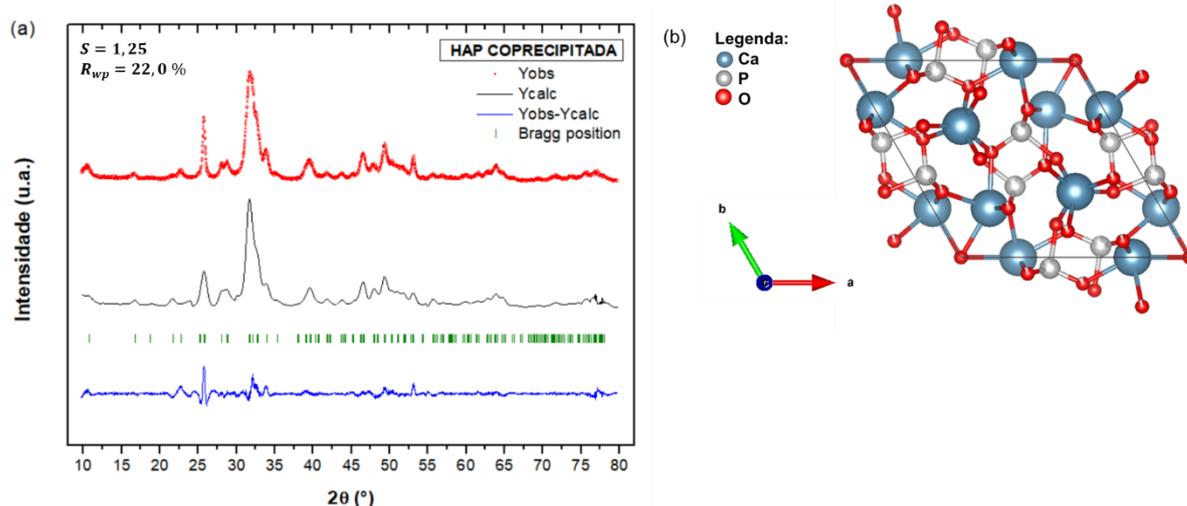
Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Refinamento de Rietveld para a HAP comercial.

b) Estrutura obtida a partir do refinamento para a HAP comercial.

É possível observar que os valores de qualidade de ajuste se encontram dentro da faixa desejada para os parâmetros descritos na metodologia para ambas as HAPs, o que indica que o refinamento foi satisfatório. Embora o fator de qualidade tenha sido próximo de 1 para ambas as amostras, o valor de R_{wp} foi consideravelmente maior, quase no valor limite, para a amostra de HAP comercial, o que pode estar relacionado à presença, mesmo em pouca quantidade, da fase secundária discutida anteriormente. Também pode-se observar que a estrutura obtida para a HAP comercial e para a HAP coprecipitada foram praticamente idênticas entre si e à estrutura apresentada na figura 1 da revisão bibliográfica para a estrutura hexagonal P63/m. O refinamento obtido para a HAP coprecipitada, bem como os valores de ajuste e a estrutura obtida, podem ser vistos na figura 20.

Figura 20 – Refinamento de Rietveld e estrutura obtidos para a HAP coprecipitada



Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Refinamento de Rietveld para a HAP coprecipitada.

b) Estrutura obtida a partir do refinamento para a HAP coprecipitada.

A partir do refinamento, foi possível obter os valores estruturais para ambas as HAPs. Estes valores estão dispostos na tabela 8 a seguir, bem como a comparação dos valores obtidos com os relatados na ficha cristalográfica da HAP (72-1243). Entende-se e (%) como sendo o desvio percentual destes valores.

Tabela 8 – Parâmetros de rede e volume refinados para ambas as HAPs

Amostra	Parâmetro					
	a, b (Å)	e (%)	c (Å)	e (%)	V (Å ³)	e (%)
HAP COMERCIAL	9,4877	0,5871	6,9242	0,6239	539,7830	1,7865
HAP COPRECIPITADA	9,4658	0,3571	6,9020	0,3042	535,5768	1,0151
Ficha cristalográfica 72-1243 (HAP)	9,4320		6,8810		530,14	

Fonte: Do autor (2020).

A partir da tabela 9, é possível observar que os parâmetros obtidos pelo refinamento foram muito próximos ao da ficha cristalográfica utilizada, com erros menores que 1,8% para ambos os casos. As pequenas variações podem indicar que ambas as HAPs são cristalinas. Os dados para a HAP coprecipitada se assemelharam ainda mais aos da ficha cristalográfica. Isso reforça a ideia de que a HAP coprecipitada

foi obtida com maior pureza com relação à comercial. Isso é corroborado por outros trabalhos que obtiveram a HAP pelo método de coprecipitação com elevada pureza e cristalinidade (SANTOS et al., 2004; SCIENA et al., 2019).

Por fim, os valores de FWHM (largura à meia altura) obtidos a partir dos difratogramas de ambas as HAPs foram utilizados para se estimar o tamanho de cristalito D , em nm, através das equações de Scherrer e de Williamson-Hall. Os valores obtidos para estes cálculos, considerando a constante k como sendo 0,94 para ambos os casos, estão dispostos na tabela 9. Para o ajuste por Williamson-Hall, também foi encontrado o valor da microdeformação ϵ da rede, também disposto na tabela.

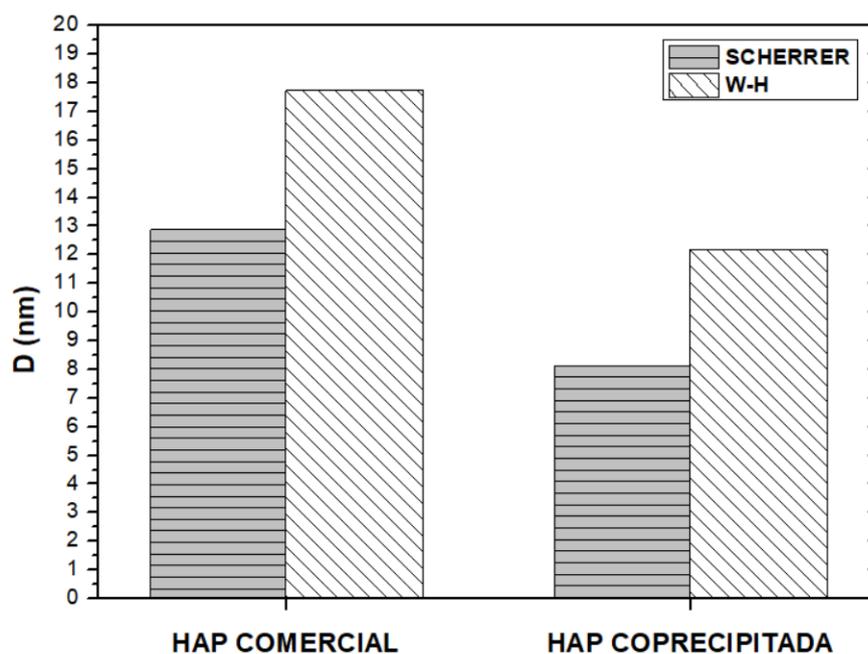
Tabela 9 – Dados obtidos para os métodos de Scherrer e Williamson-Hall para ambas as HAPs

Amostra	Scherrer	Williamson-Hall	
	D (nm)	D (nm)	ϵ (%)
HAP COMERCIAL	12,88	17,73	0,13
HAP COPRECIPITADA	8,14	12,19	0,11

Fonte: Do autor (2020).

Para uma melhor visualização nas diferenças de tamanho de cristalito calculadas, um gráfico comparativo entre os tamanhos de cristalito para ambos os métodos foi construído e pode ser observado na figura 21 a seguir.

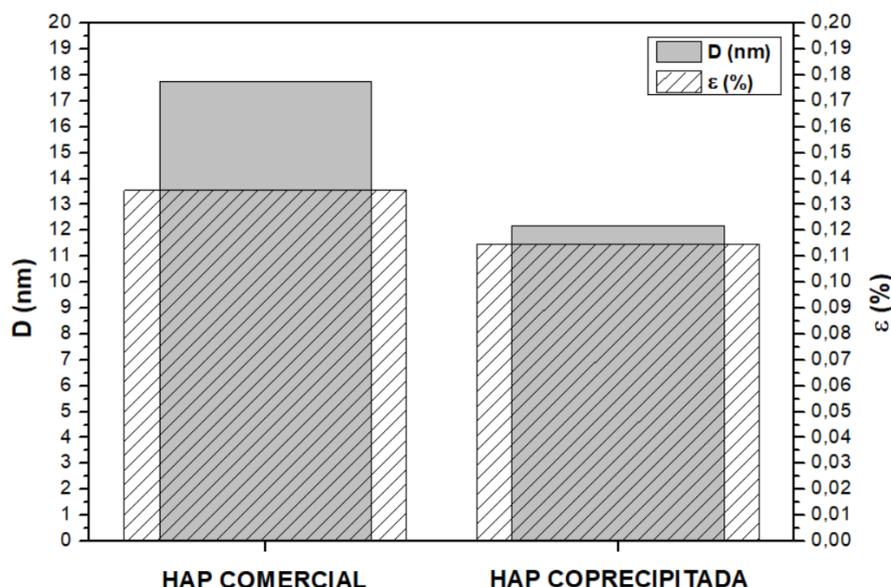
Figura 21 – Comparação entre tamanhos de cristalitos por Scherrer e Williamson-Hall para ambas as HAPs



Fonte: Do autor (2020).

É possível observar, através dos dados dispostos na tabela 9 e da figura 21 que o tamanho de cristalito foi superior para a amostra de HAP comercial em ambos os métodos. Também é possível inferir que o alargamento dos picos ocorre de forma mais intensificada porque as amostras são nanocristalinas, dadas as estimativas anteriores, para ambas as HAPs. Além disso, vê-se, pelo gráfico, que os tamanhos de partículas obtidos por Williamson-Hall foram coerentemente superiores aos obtidos por Scherrer, uma vez que o método por W-H considera também a microdeformação da rede como um dos parâmetros. Como o método W-H produz valores usualmente mais precisos, uma análise gráfica para o tamanho de cristalito e microdeformação por W-H pode ser visto através da figura 22.

Figura 22 – Comparação entre tamanhos de cristalitos e microdeformação pelo método de Williamson-Hall para ambas as HAPs



Fonte: Do autor (2020).

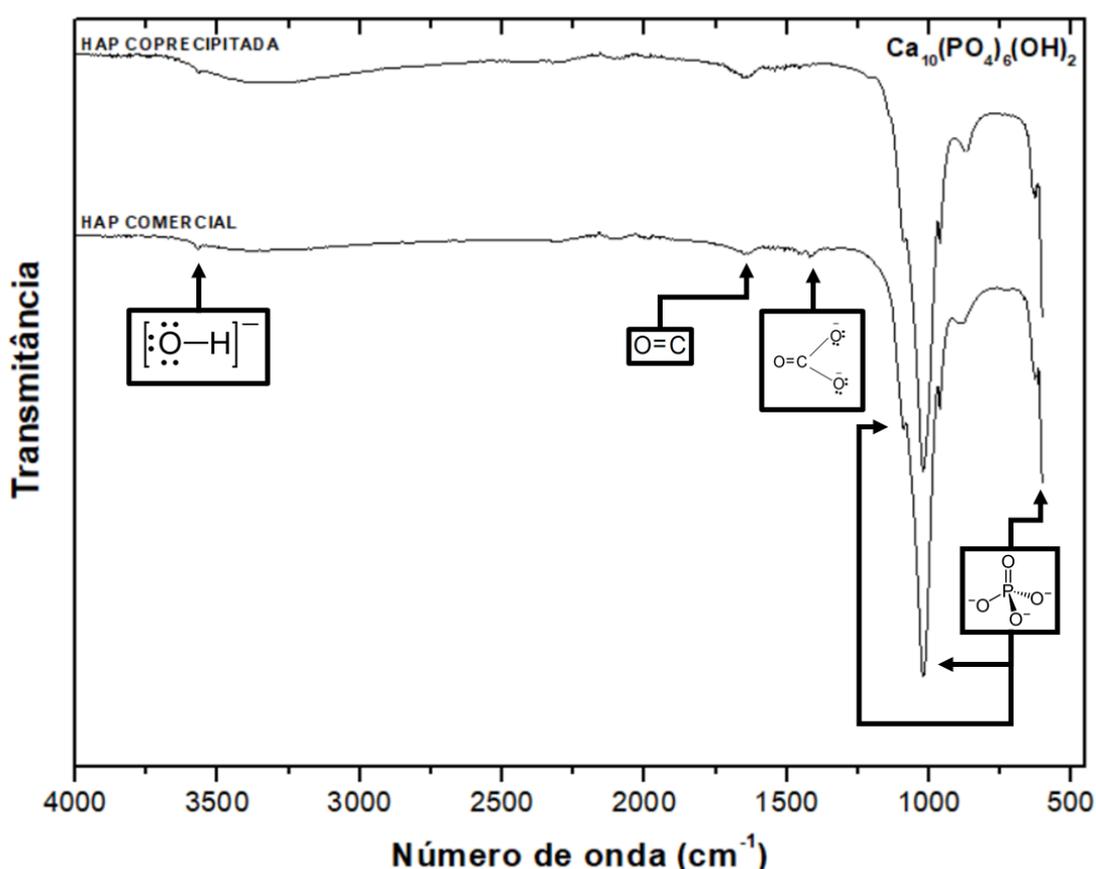
A partir da análise da figura 22 e dos valores dispostos na tabela 9, é possível observar, novamente, a natureza nanocristalina das amostras, com tamanhos de cristalitos maiores para a HAP comercial (18 nm) do que para a HAP coprecipitada (12 nm). Além disso, é possível observar que os valores de microdeformação para a HAP comercial (0,13%) foram também superiores aos da HAP coprecipitada (0,11%), o que pode indicar que a amostra de HAP coprecipitada teve um menor número de defeitos estruturais durante o estágio de síntese, com menos deformações na rede do que no caso da HAP comercial. O valor superior de microdeformação para a HAP comercial também pode estar relacionado à segunda fase encontrada em seu difratograma.

Entende-se, assim, que a obtenção da HAP por coprecipitação se deu de forma satisfatória se comparada à HAP comercial, segundo a análise dos difratogramas, uma vez que apresentou maior grau de pureza (sem fase secundária) e menores valores para o tamanho de cristalito e para a microdeformação.

5.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de HAP coprecipitada e HAP comercial foram analisadas através da técnica de FTIR. Os espectros obtidos para essas amostras podem ser vistos na figura 23.

Figura 23 – Espectros na região do infravermelho das amostras de HAP comercial e de HAP coprecipitada



Fonte: Do autor (2020).

Analisando o espectro exposto na figura 23, é possível verificar que, para ambas as amostras, as características obtidas para a HAP estão coerentes com os dados obtidos na literatura (REHMAN et al., 1997). Algumas bandas são descritas como características do grupo PO_4^{3-} presente na estrutura da HAP: as bandas em 469 cm^{-1} (ν_2 , vibração angular simétrica), as bandas presentes na região entre 660 e 520 cm^{-1} (ν_4 , vibração angular assimétrica), as bandas em 964 cm^{-1} (ν_1 , vibração axial

simétrica) e as bandas na região entre 1100 e 1022 cm^{-1} (ν_3 , vibração axial assimétrica). Vê-se, a partir da figura 23, que, com exceção da banda em 469 cm^{-1} , não visível devido à varredura utilizada por limitações do aparelho, as outras bandas aparecem, sobretudo a banda na faixa de 1022 a 1100 cm^{-1} , para ambas as HAPs, comercial e sintetizada, o que corrobora a presença do grupo fosfato em ambas.

A partir da figura, vê-se uma banda em 3571 cm^{-1} , que confirma a presença de íons hidroxila na rede cristalina da apatita (MOBASHERPOUR et al., 2006), uma vez que é característica de estiramento simétrico do grupo OH (ν_L , modo de oscilação). Isso também ocorre para ambas as HAPs.

Entre os comprimentos de onda de 3500 a 3000 cm^{-1} é reportada a presença de bandas correspondentes aos modos de estiramento do grupo OH das moléculas da água (ν_1 e ν_3). A banda representativa da água é encontrada em ambas as HAPs, sendo que a banda é mais acentuada na HAP coprecipitada, o que indica uma quantidade maior de água na amostra sintetizada do que na comercial. Isso é corroborado pelo estudo que reportou uma banda larga de baixa intensidade para o intervalo de 3400 a 3000 cm^{-1} e correlacionou essa banda a vestígios de água na estrutura da HAP (SLÓSARCZYK et al., 2005).

Por fim, outra banda pode ser visualizada em 1340 cm^{-1} , característica da vibração axial simétrica (ν_3) do grupo CO_3^{2-} (SLÓSARCZYK et al., 2005). Também foi possível observar a presença da banda correspondente à carbonila (C=O) em torno de 1728 cm^{-1} (BRUICE, 2006; PAVIA et al., 2010). A presença destas bandas pode indicar que o carbonato esteja adsorvido na superfície, ou atuando como substituinte na rede da HAP. De acordo com a literatura (LIU et al., 2003), sugere-se que esta banda pode estar associada à adsorção de dióxido de carbono atmosférico durante o processo de síntese. A partir da figura 23, pode-se observar que essa banda só aparece na HAP comercial e não aparece na HAP coprecipitada, o que indica que o processo de síntese da HAP ocorreu em condições adequadas, não favorecendo substituições na estrutura da HAP durante a síntese. Entretanto, os DRXs realizados, mesmo para a HAP comercial, não indicam a presença de fases que contenham o carbonato, o que indica que a quantidade presente seja muito pequena, o que é coerente com a banda mostrada no FTIR, também com pequena intensidade. Entretanto, é possível que a substituição do íon carbonato possa ter ocorrido para a HAP comercial, uma vez que os seus sítios de ocupação são os mesmos sítios para

os íons fosfato, podendo causar um pequeno desvio na estequiometria do material sem alterações no difratograma (ARAUJO, 2006).

A tabela 10 a seguir resume as bandas de absorção no infravermelho, identificadas pela figura 23, bem como seus respectivos números de onda aproximados, grupos químicos prováveis, suas atribuições e referências.

Tabela 10 – Números de onda aproximados e atribuições aos grupos químicos prováveis para cada banda de absorção no infravermelho

Faixa de número de onda (cm ⁻¹)	Grupo químico provável	Atribuição	Referências
520 - 660	v ₄ PO ₄ ³⁻	vibração angular PO ₄ ³⁻	CHEN et al., 2002; GIBSON et al., 1999; PANDA et al., 2003; RAMAY et al., 2003; TRIPATHI et al., 2012.
964	v ₁ PO ₄ ³⁻	vibração axial PO ₄ ³⁻	CHEN et al., 2002; GIBSON et al., 1999; PANDA et al., 2003; RAMAY et al., 2003; SLÓSARCZYK et al., 2005; WAN et al., 2006.
1022 - 1100	v ₃ PO ₄ ³⁻	vibração axial PO ₄ ³⁻	CHEN et al., 2002; GIBSON et al., 1999; PANDA et al., 2003; SLÓSARCZYK et al., 2005.
1340	v ₃ CO ₃ ²⁻	vibração axial CO ₃ ²⁻	LIU et al., 2003; SLÓSARCZYK et al., 2005.
1728	C=O	carbonila	BRUICE, 2006; PAVIA et al., 2010;
3000 - 3500	v ₁ O–H (água) e v ₃ O–H (água)	adsorção da água	GIBSON et al., 1999; PANDA et al., 2003; RAMAY et al., 2003; TRIPATHI et al., 2012.
3571	v _L O–H (hidroxila)	vibração hidroxila estrutural	CHEN et al., 2002; GIBSON et al., 1999; MOBASHERPOUR et al., 2006; PANDA et al., 2003; RAMAY et al., 2003; REHMAN et al., 1997; TRIPATHI et al., 2012.

Fonte: Do autor (2020).

Por fim, pode-se observar que os dados para ambas as HAPs corroboram os dados da literatura para os mesmos materiais, indicando assim a formação da fase correta da HAP tanto para a amostra coprecipitada quanto para a amostra comercial, com destaque, novamente, para o indicativo de maior pureza da amostra coprecipitada.

5.1.3 Análise de Área Superficial (BET) e Tamanho de Poros (BJH)

As análises de BET e BJH para ambas as HAPs forneceram informações acerca da área superficial específica das amostras de HAP comercial e de HAP coprecipitada, além de uma estimativa do tamanho médio de poros e o volume acumulativo de poros para cada amostra. Esses dados podem ser vistos na tabela 11 a seguir.

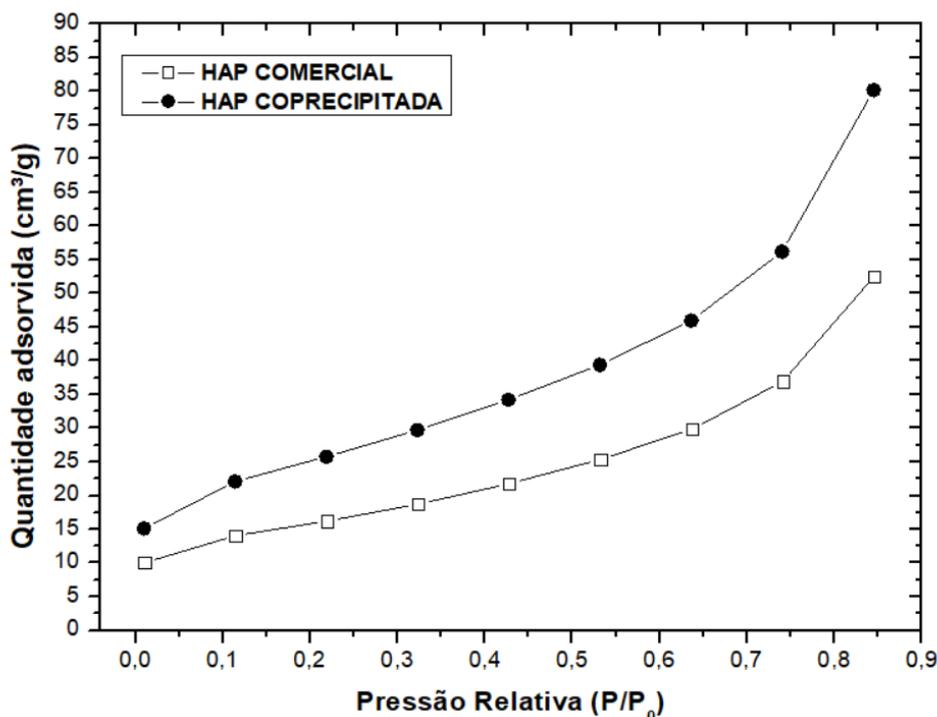
Tabela 11 – Dados de área superficial (BET), volume e tamanho médio de poros (BJH) para as amostras de HAP comercial e coprecipitada

Amostra	Área superficial específica (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Tamanho médio de poros (Å)
HAP COMERCIAL	40,6126 ± 4,3378	0,079825	52,107
HAP COPRECIPITADA	60,3984 ± 7,5655	0,129108	51,522

Fonte: Do autor (2020).

É possível observar, a partir da tabela 11, que o tamanho médio de poros pertence à faixa de 20 a 500 Å, ou seja, os materiais são ambos classificados como sendo mesoporosos, de acordo com a IUPAC. Foi possível construir as isotermas de adsorção de N₂ para ambas as HAPs comercial e coprecipitada. Estas isotermas podem ser vistas na figura 24 a seguir.

Figura 24 – Isotermas de adsorção de N₂ para as HAPs comercial e coprecipitada

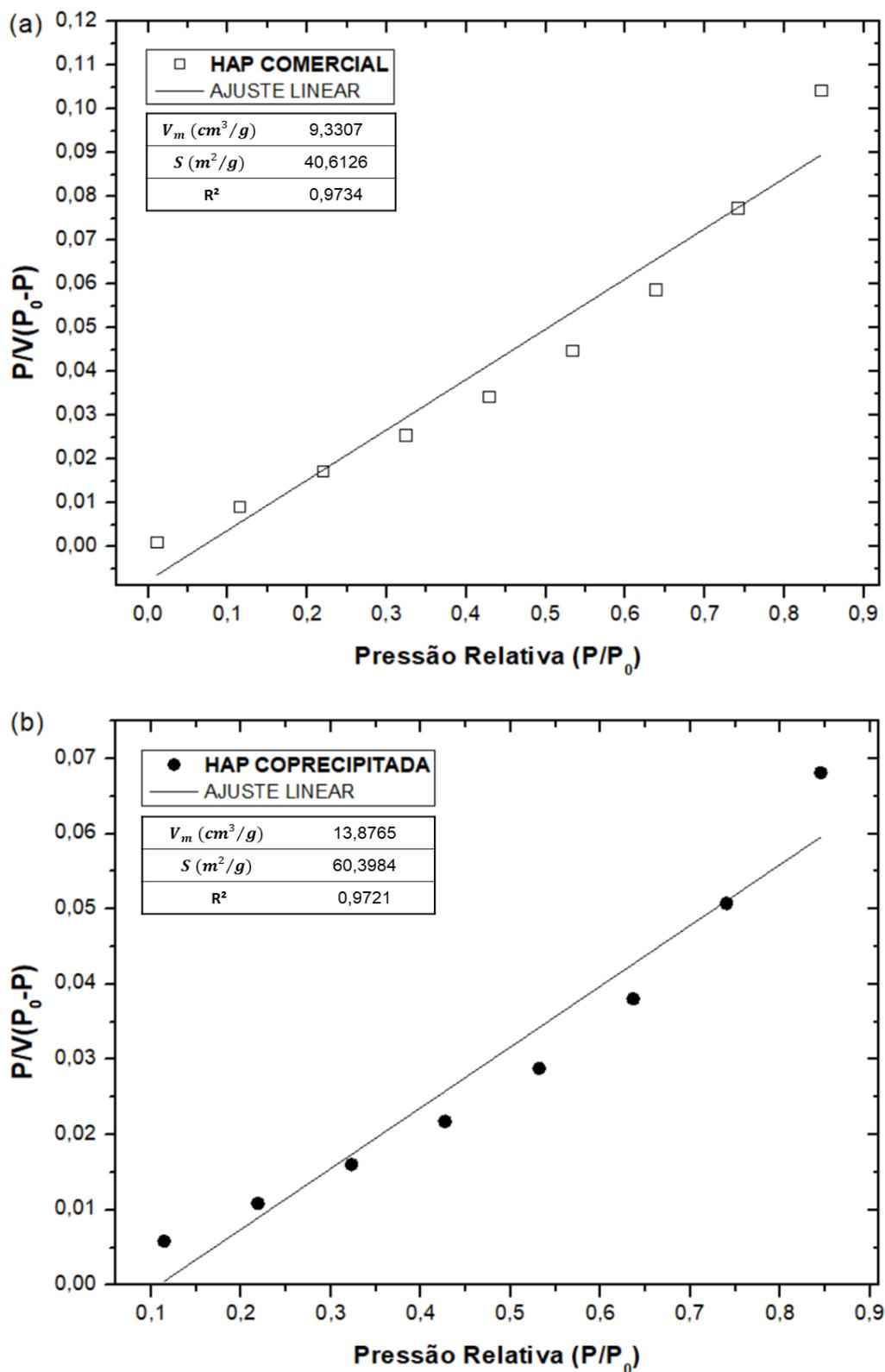


Fonte: Do autor (2020).

É possível observar, através da figura 24, que, para ambas as HAPs, em baixas pressões relativas, a quantidade adsorvida é também baixa. Posteriormente, para maiores pressões relativas, uma pequena alteração de pressão ocasiona uma mudança considerável de quantidade adsorvida. Este tipo de gráfico é condizente com uma isoterma do tipo IV, característica de material mesoporoso a macroporoso (BRUNAUER et al., 1940), o que é corroborado pelos dados mostrados na tabela 11, que apresentou tamanho de poro mesoporoso para ambas as HAPs comercial e coprecipitada.

Como descrito na metodologia, gráficos de $P/V(P_0 - P)$ por P/P_0 foram construídos para ambas as HAPs para se obter o valor de V_m e de área superficial. Estes gráficos, bem como os valores de ajuste (R^2), capacidade da monocamada (V_m) e área superficial específica (S) podem ser vistos na figura 25. Os valores finais coincidem com os valores obtidos pelo software para o modelo BET.

Figura 25 – Linearização do modelo BET para as HAPs comercial e coprecipitada



Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Linearização BET para a HAP comercial.

b) Linearização BET para a HAP coprecipitada.

Pode-se observar, pela figura 25, que os valores de ajuste foram adequados ao modelo. Os dados obtidos para a área superficial específica de ambas as HAPs estão coerentes com outros trabalhos que utilizaram HAP porosa e obtiveram uma área superficial média similar (AGUDELO, 2015; PORSANI et al., 2018; SCIENA et al., 2019) e com área superior a outros (LACERDA et al., 2006; RAMLI et al., 2011; WANG et al., 2008). Estes resultados podem ser vistos na tabela 12 abaixo.

Tabela 12 – Comparação de área superficial específica da HAP com outros trabalhos na literatura

Amostras	Área superficial específica (m²/g)
HAP COMERCIAL	40,6126 ± 4,3378
HAP COPRECIPITADA	60,3984 ± 7,5655
AGUDELO, 2015	67; 40; 66; 47
LACERDA et al., 2006	17,18
PORSANI et al., 2018	44,51
RAMLI et al., 2011	24
SCIENA et al., 2019	52,3
WANG et al., 2008	37,6

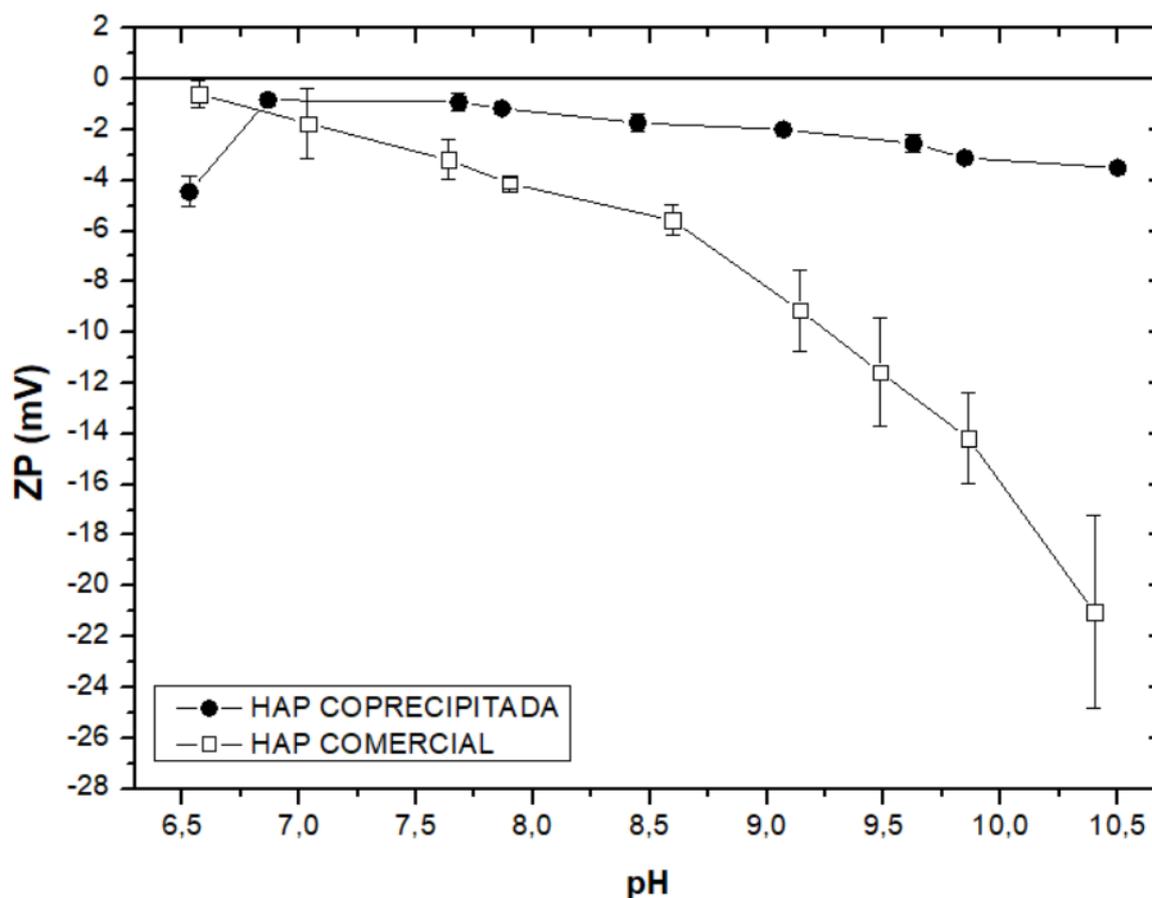
Fonte: Do autor (2020).

Em vista da tabela 11, vê-se ainda que a área superficial específica é maior para a amostra coprecipitada, o que era esperado, uma vez que os parâmetros de síntese são mais controlados. Observa-se, também, que o valor para o volume de poro também foi superior para a HAP coprecipitada, embora o tamanho médio de poros seja similar, o que reforça a ideia de que a síntese interfere na porosidade total da amostra, uma vez que as partículas obtidas por coprecipitação foram menores. Pode-se inferir, assim, a partir das observações feitas, que os valores de área superficial por BET são compatíveis e favoráveis para aplicação em adsorção, para ambas as HAPs, com destaque para a HAP coprecipitada.

5.1.4 Potencial Zeta (ZP)

O potencial zeta foi estudado com o objetivo de se obter informações acerca da estabilidade das suspensões em meio aquoso. Os dados obtidos para as HAPs comercial e coprecipitada podem ser visualizados na figura 26.

Figura 26 – Valores de potencial zeta de acordo com o pH para a HAP comercial e para a HAP coprecipitada



Fonte: Do autor (2020).

A partir do gráfico, é possível observar que a HAP comercial apresenta valores de potencial zeta mais negativos do que a coprecipitada. Isto indica maior estabilidade dessas partículas, especificamente em pH básico. Para se obter uma boa estabilidade de suspensões, é ideal que o ZP seja acima de no mínimo $|20|$ mV (BOTELLA, 2005; ISRAELACHVILI, 1991; PUGH et al., 1994). Já para a HAP coprecipitada, os valores permanecem muito próximos do ponto isoelétrico, em qualquer faixa de pH. Sendo assim, não se forma uma suspensão com alta estabilidade, com as partículas

tendendo a se aglomerarem e a sedimentarem no meio líquido estudado. Isso é coerente com outras pesquisas com HAP que reportam gráficos similares para ZP nessa faixa e pontos próximos ao isoelétrico para a HAP em pHs próximos de 9 (PORSANI et al., 2018; RIBEIRO, 2008), com aglomeração das partículas para a HAP comercial (PORSANI et al., 2018). Essa tendência a aglomeração pode estar associada ao método de síntese empregado, onde nenhum aditivo foi utilizado para que a interação entre as partículas em suspensão fosse diminuída. Alguns aditivos podem estabilizar as partículas no meio e minimizar os efeitos das forças de atração entre as partículas (BERG, 2010; BOTELLA, 2005; ISRAELACHVILI, 1991). A tendência dessas partículas de se aglomerarem é confirmada pelas imagens de MET.

Reiterando, a variação de pH de 6 a 8 baseia-se no fato de que, para valores de pH inferiores a aproximadamente 5,5, a HAP se solubiliza de forma mais acentuada e, para valores de pH maiores que 8,5, ocorre a precipitação do manganês (FREITAS et al., 2000). Sendo assim, é indicado que a variação de pH para este trabalho seja de 6 a 8, faixa de solubilidade extremamente baixa da HAP em água (FULMER et al., 2002), sendo que os valores de pH escolhidos para as análises foram de 6, 7 e 8.

Assim, para este trabalho, em que o pH foi variado apenas de 6 a 8, no caso de ambas as HAPs, os ensaios foram todos realizados próximos do ponto isoelétrico. Pode-se observar, também, que para ambas as HAPs, os valores de ZP são negativos, o que significa que a carga superficial negativa é predominante para as HAPs, sobretudo em valores de pH mais elevados.

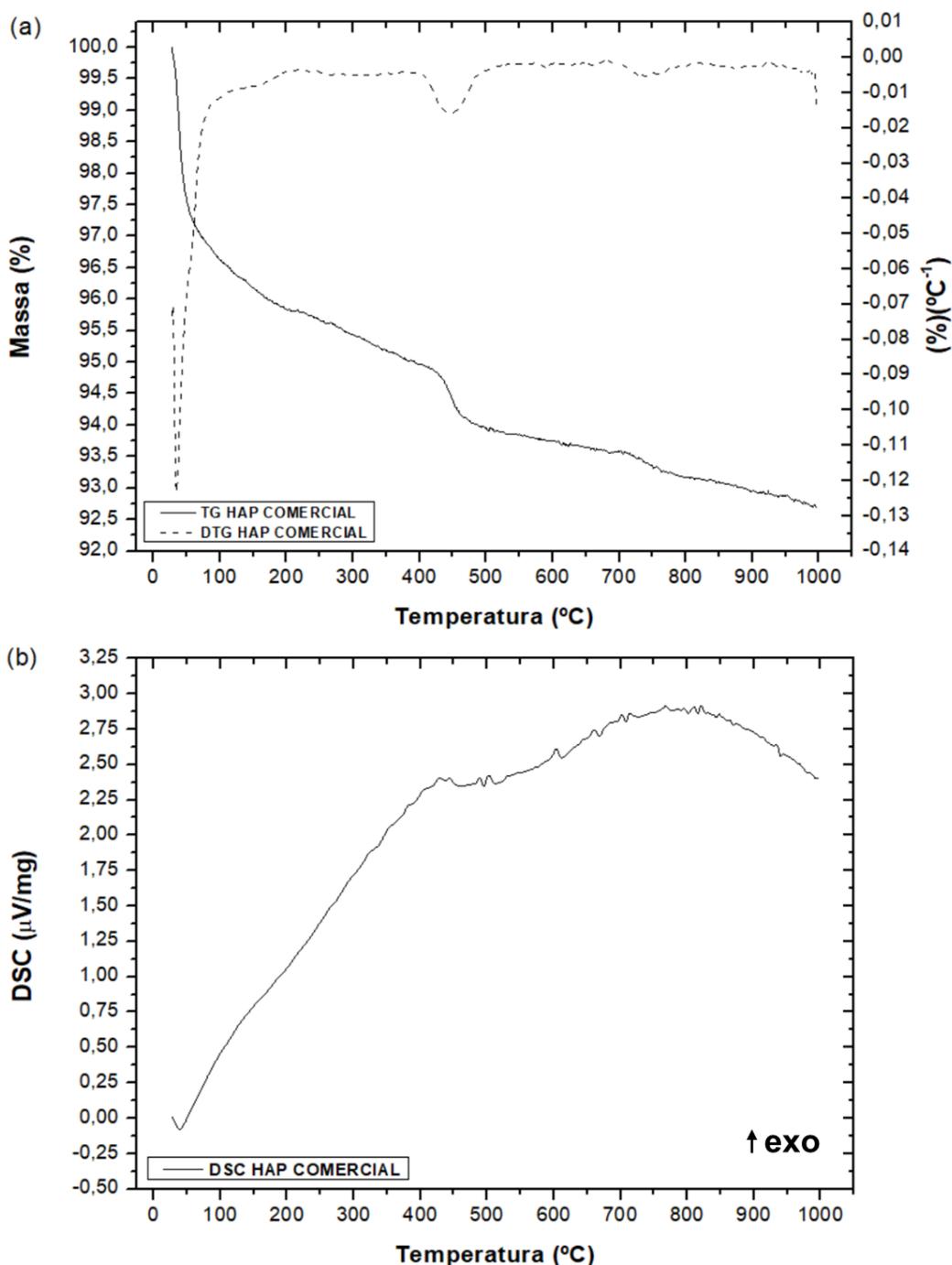
Como, para o objetivo da adsorção, é desejado que a suspensão seja estável, estudos adicionais podem ser feitos utilizando dispersantes, como o silicato de sódio (PORSANI et al., 2018) e até tratamentos térmicos adicionais, para avaliar as mudanças do ZP e obter melhores resultados nesse sentido. Entretanto, assim como todas as outras propriedades, a utilização desses métodos pode variar outros parâmetros que talvez não sejam interessantes para a adsorção.

5.1.5 Análise Térmica (TGA e DSC)

Os resultados obtidos para a análise termogravimétrica (TG/DTG) e para a calorimetria exploratória diferencial (DSC) na faixa de temperatura de 20°C a 1000°C

para a HAP comercial e para a HAP coprecipitada podem ser vistos nas figuras 27 e 28, respectivamente.

Figura 27 – Análise térmica (TGA e DSC) para a HAP comercial

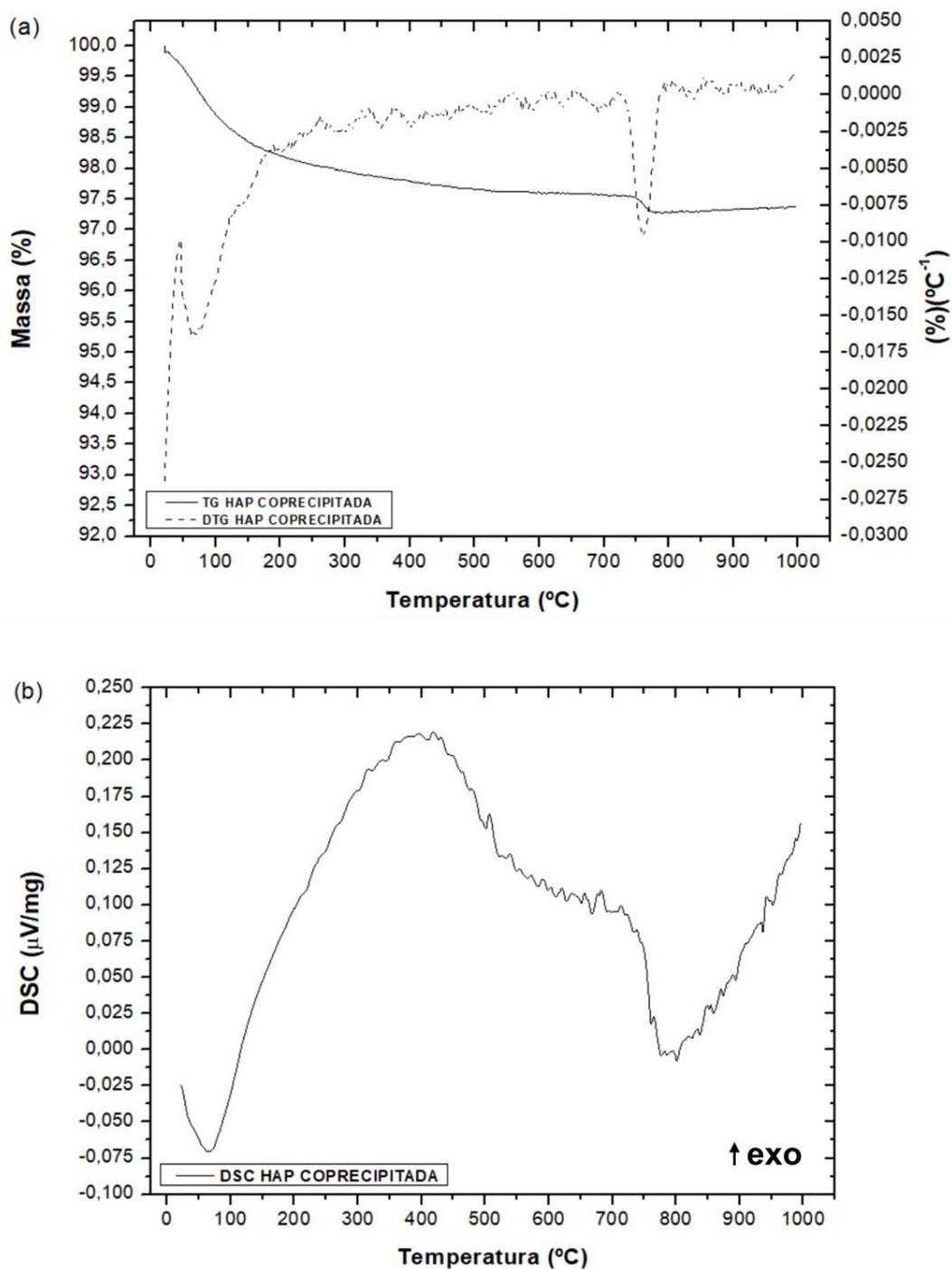


Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Análise termogravimétrica (TG/DTG) para a HAP comercial.

b) Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para a HAP comercial.

Figura 28 – Análise térmica (TGA e DSC) para a HAP coprecipitada



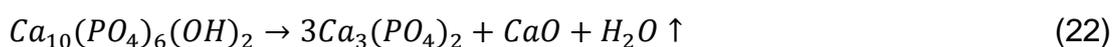
Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Análise termogravimétrica (TG/DTG) para a HAP coprecipitada.

b) Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para a HAP coprecipitada.

É possível observar, primeiramente, que ambas as amostras são termoestáveis, uma vez que a perda de massa total para este intervalo foi de 7,3182% para a HAP comercial e de 3,1039% para a HAP coprecipitada, sendo que a HAP

coprecipitada sofreu uma menor perda de massa. Os valores para as perdas de massa para cada etapa descrita a seguir pode ser visto resumidamente na tabela 13. Parte significativa de perda de massa é observada para ambas as HAPs até 400°C. Esta primeira perda está associada à água, sendo que, até aproximadamente 120°C, essa perda é de água adsorvida, e, até cerca de 450°C, é de perda de água presente na estrutura (*lattice water*) (ELLIOTT, 1994; SUCHANEK et al., 1998). Essa perda de água é percebida para ambas as HAPs, como mencionado, e foi quantificada até 400°C na tabela 13. É possível observar que a HAP comercial apresentou maior quantidade de água adsorvida e na estrutura do que a HAP coprecipitada. O segundo fenômeno de perda de massa associado à HAP diz respeito provavelmente à presença de Ca(OH)₂ ou de CaCO₃. Quando se apresentam como uma fase de impureza nos pós, produzem uma perda rápida e distinta de massa na faixa de 400°C a 450°C (temperatura de decomposição do Ca(OH)₂) e na faixa próxima de 825°C (próxima à temperatura de decomposição de CaCO₃), em oposição a uma contínua perda gradual de peso para HAP carbonatada (SUCHANEK et al., 2002). É possível observar, a partir das figuras 27 e 28, que a HAP comercial apresentou estas fases de impureza; entretanto, a HAP coprecipitada não. Isso reforça os resultados de FTIR e DRX que apresentaram impurezas da HAP comercial, sobretudo relacionada ao carbonato, mas não para a HAP coprecipitada. Por fim, um último evento relatado é o da decomposição da HAP a β-TCP, com evento de perda abrupta de massa por volta de 700°C a 800°C, e alteração no DSC, que pode ser ocasionado por presença de poucas quantidades de impurezas ou de pequenas quantidades não estequiométricas do pó (KUMTA et al., 2005). Essa perda de massa é ocasionada a partir da perda de H₂O de acordo com a reação mostrada na equação 22 abaixo (KIVRAK et al., 1998; KUMTA et al., 2005).



Considerando que o evento para a HAP comercial, na faixa de decomposição da HAP, que é similar à faixa para o CaCO₃, não produziu alterações no DSC, a perda de massa foi associada ao CaCO₃. Já para a HAP coprecipitada, como pode ser observado na figura 28, houve alteração no DSC, sendo então associado ao evento de decomposição da HAP. Entretanto, vale ressaltar que ambos os eventos tiveram muito pouca alteração de massa, como pode ser visto na tabela 13, com variação de

massa da HAP coprecipitada de cerca de 0,3% para a decomposição de HAP para β -TCP e de cerca de 1%, mais acentuada, para as impurezas somadas da HAP comercial. Sendo assim, a análise térmica (TGA e DSC) indica que a HAP coprecipitada é majoritariamente estequiométrica e com poucas impurezas, que não foram evidenciadas, e que a HAP comercial apresentou fases de impurezas que, embora também não muito significativas, foram perceptíveis.

Tabela 13 – Dados de perda de massa (%) em faixas de temperaturas específicas para as HAPs comercial e coprecipitada

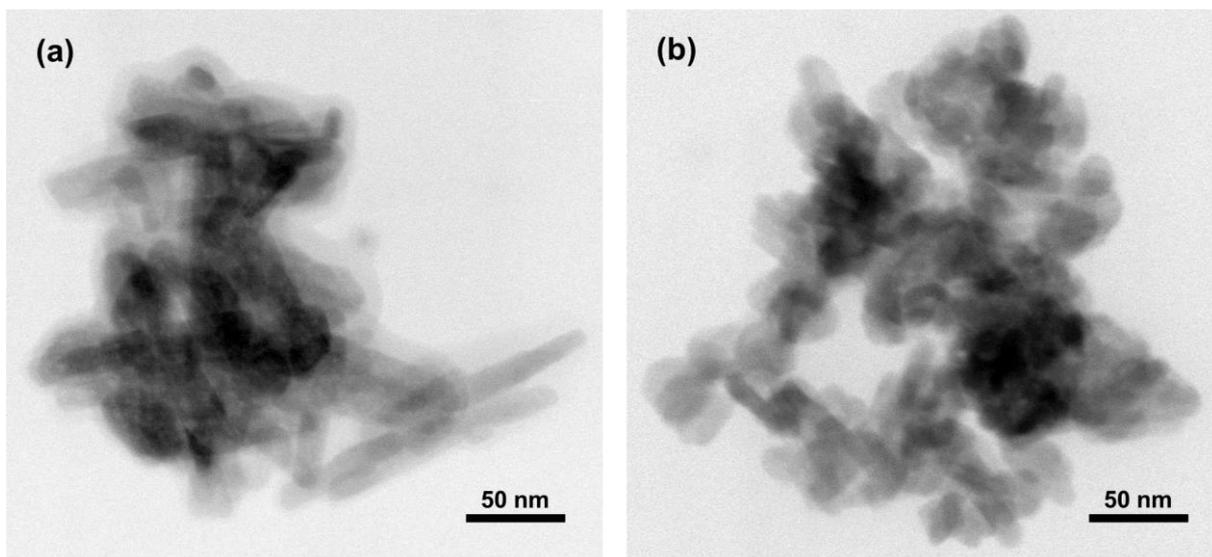
Faixa de temperatura (°C)	Atribuição	Perda de massa (%)	
		HAP COMERCIAL	HAP COPRECIPITADA
20-1000	Perda de massa total	7,3182	3,1039
20-120	Perda de água adsorvida	3,5750	1,3391
120-400	Perda de água na estrutura	1,4629	0,8646
400-450	Impureza (Ca(OH) ₂)	0,5602	-
700-825	Impureza (CaCO ₃)	0,4401	-
700-800	Decomposição da HAP	-	0,2697

Fonte: Do autor (2020).

5.1.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada para ambas as HAPs comercial e coprecipitada com o intuito de verificar a forma das partículas, seu estado de dispersão e seus tamanhos médios. Os resultados obtidos pela microscopia para ambas as HAPs podem ser vistos na figura 29 a seguir.

Figura 29 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as HAPs comercial e coprecipitada



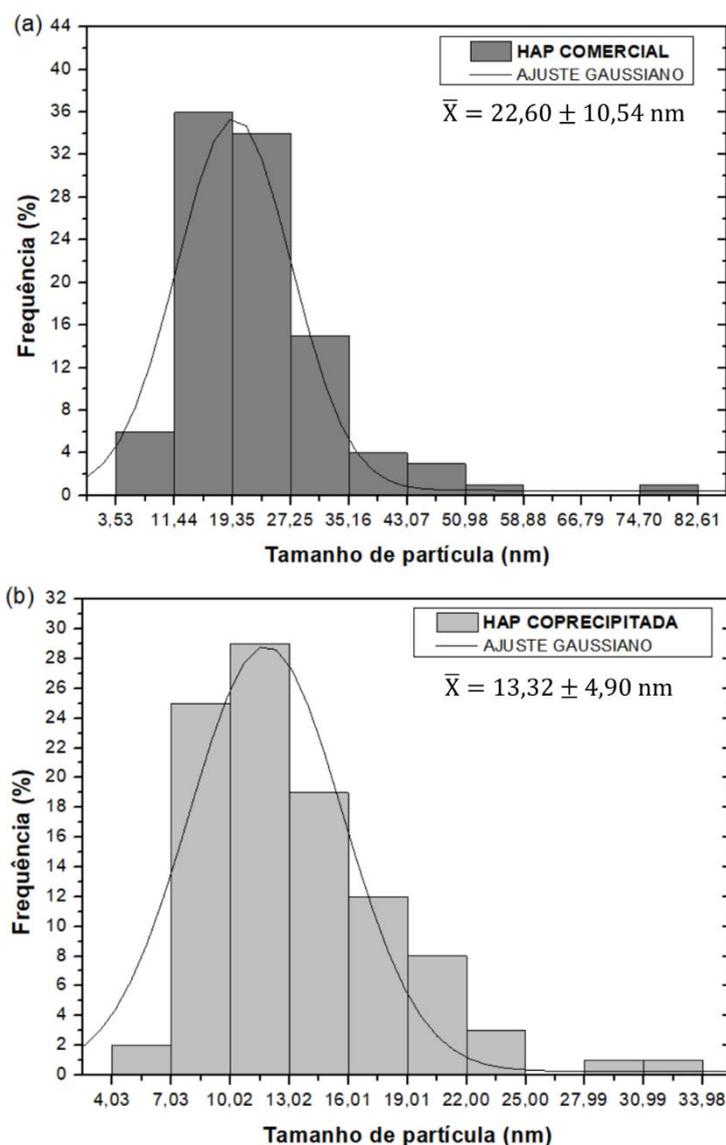
Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a HAP comercial.

b) Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a HAP coprecipitada.

É possível observar, a partir da figura 29, que as partículas para ambas as amostras são nanométricas. Além disso, a forma das partículas da HAP comercial é alongada, na forma de bastonete, e que a forma das partículas da HAP comercial é arredondada, na forma esférica. Também é possível observar que as nanopartículas, para ambas as HAPs, apresentam aglomeração. Os tamanhos de partículas para ambas as HAPs foram estimados e os valores médios, bem como os histogramas de distribuição, podem ser vistos na figura 30.

Figura 30 – Histogramas de distribuição de tamanho de partículas para as HAPs comercial e precipitada



Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Histograma de distribuição para a HAP comercial.

b) Histograma de distribuição para a HAP coprecipitada.

É possível observar, através da figura 30, que o tamanho médio de partículas é maior para a HAP comercial, de $22,60 \pm 10,54$ nm, em comparação ao tamanho médio de partículas para a HAP coprecipitada, de $13,32 \pm 4,90$ nm. O desvio também foi maior para as partículas de HAP comercial, e isso pode estar relacionado à sua forma alongada. Vale ressaltar que os dados obtidos pela microscopia de transmissão corroboram os dados obtidos a partir do cálculo de tamanho de cristalito, em que os tamanhos também foram maiores para a HAP comercial e de dimensão nanométrica,

e também os dados de área superficial, uma vez que partículas esféricas tendem a possuir uma maior área superficial, o que ocorreu para a HAP coprecipitada.

Por fim, é importante considerar que, de forma geral, as caracterizações feitas para ambas as HAPs comercial e coprecipitada indicam que a HAP coprecipitada apresentou maior pureza, maior área superficial e menor tamanho de partículas e cristalitos, se comparada à HAP comercial, atingindo resultados positivos e favoráveis aos ensaios de adsorção e liberação. Essa tendência poderá ser verificada através dos ensaios de adsorção utilizando íons Mn^{2+} , cujos resultados serão discutidos a seguir.

5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE Mn^{2+} USANDO HAPS COMERCIAL E SINTETIZADA

Após as caracterizações das HAP comercial e sintetizada, foram realizados os ensaios de adsorção variando o pH, a concentração de partículas, o tempo e a concentração de íons Mn^{2+} . Os resultados obtidos são discutidos nesta seção.

5.2.1 Ensaios Variando pH

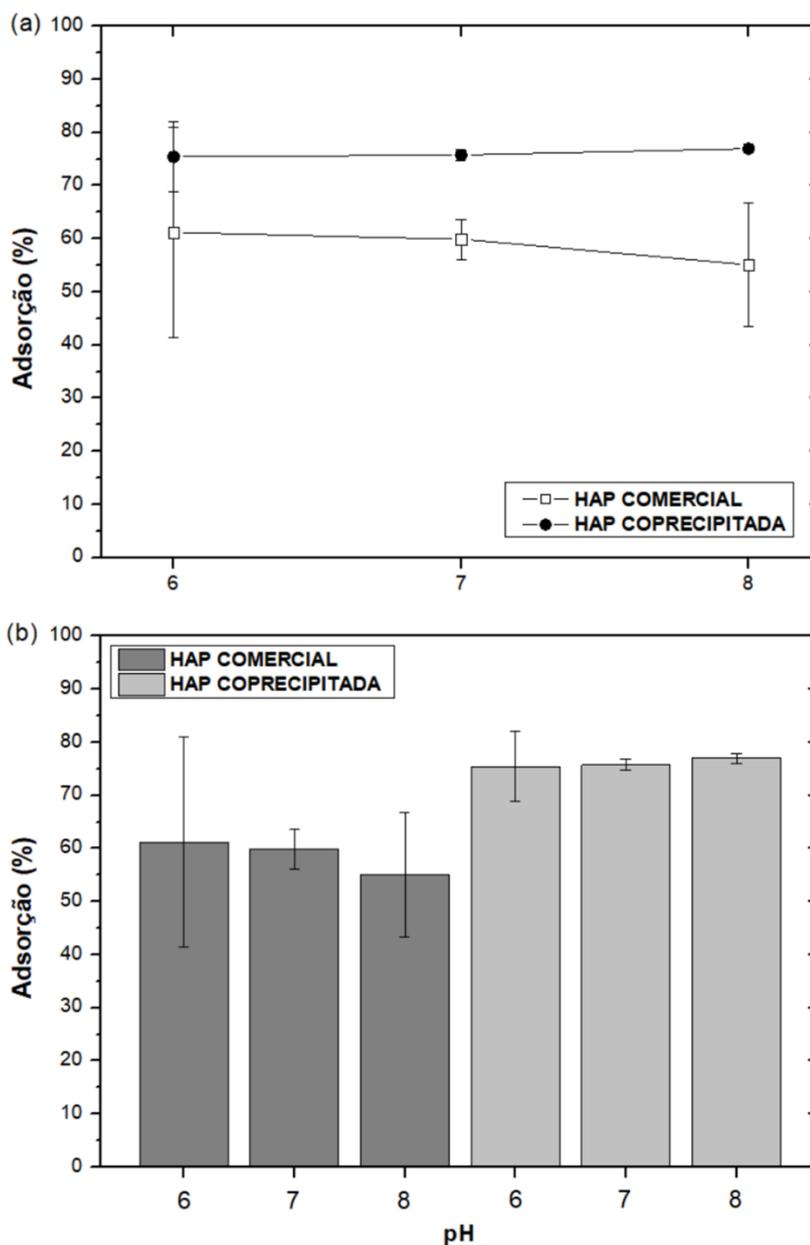
Os resultados obtidos nos ensaios realizados para as HAPs comercial e sintetizada na adsorção de Mn^{2+} variando-se o pH, dentro da faixa explicitada na metodologia, podem ser vistos na tabela 14 e na figura 31.

Tabela 14 – Resultados obtidos para o ensaio de variação de pH para as HAPs comercial e coprecipitada

Amostra	Adsorção (%) \pm desvio (%)		
	pH 6	pH 7	pH 8
HAP COMERCIAL	61,16 \pm 19,77	59,89 \pm 3,74	55,10 \pm 11,72
HAP COPRECIPITADA	75,44 \pm 6,64	75,76 \pm 1,04	76,95 \pm 0,86

Fonte: Do autor (2020).

Figura 31 – Efeito do pH na adsorção de íons Mn^{2+} para as HAPs comercial e coprecipitada



Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Análise em gráfico de linhas.

b) Análise em gráfico de colunas.

Através dos valores apresentados na tabela 14 e nos gráficos da figura 31, é possível inferir que, para ambos os casos, considerando a barra de erros, a mudança de pH não foi significativa para a alteração em valores de adsorção de Mn^{2+} . Isso é corroborado pelo gráfico de ZP, uma vez que, para essa faixa de pH, para ambas as HAPs, os valores de ZP estavam próximos ao ponto isoelétrico e com diferenças não

muito significativas para os valores de pH iguais a 6, 7 e 8, em ambos os casos. Sendo assim, o pH escolhido para dar continuidade ao trabalho foi o pH 7, para ambas as HAPs, uma vez que valores de pH próximos a 6 podem aumentar a solubilização e, para valores maiores que 8,5, pode ocorrer a precipitação do Mn^{2+} , além da motivação do trabalho, em se tratar de efluentes, que devem ser descartados próximos a neutralidade.

Pode-se observar, também, que os valores de adsorção para o experimento realizado com a HAP coprecipitada foram maiores do que para a HAP comercial, o que pode estar relacionado à sua maior área superficial e menor tamanho de partícula. Observa-se, também, que a barra de erros da HAP comercial foi maior, e, em geral, as barras de erros apresentaram variações significativas. Isso pode estar relacionado à existência de aglomerados, confirmados através da microscopia, que alteram os resultados de adsorção, sobretudo para a HAP comercial, que apresentou maiores aglomerados e maiores desvios.

5.2.2 Ensaio Variando Concentração de Partículas

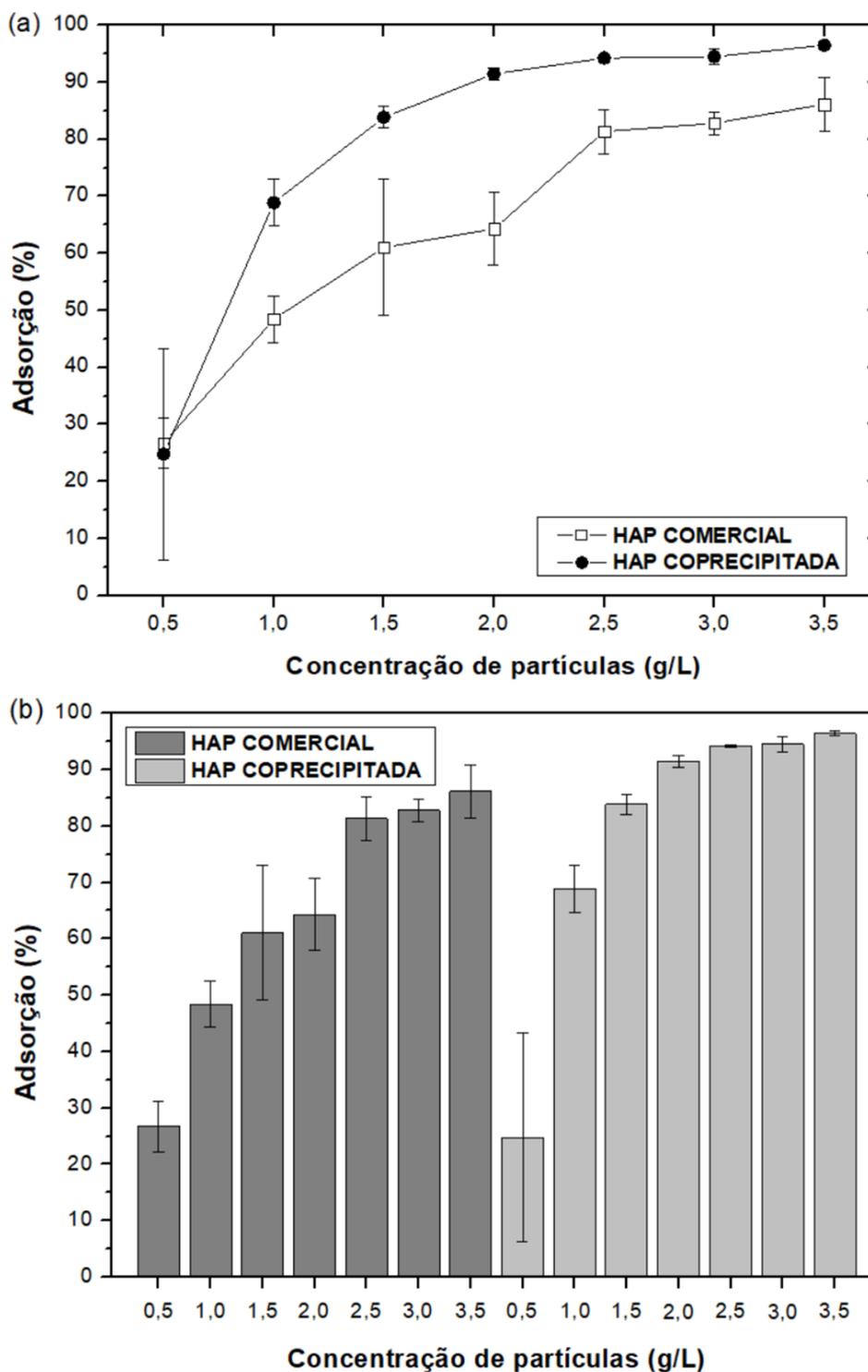
Mantendo o pH em 7, os resultados obtidos para os ensaios utilizando ambas as HAPs comercial e coprecipitada, variando-se a quantidade de adsorvente (partículas), podem ser observados na tabela 15 e na figura 32.

Tabela 15 – Resultados obtidos para o ensaio de variação de partículas para as HAPs comercial e coprecipitada

Amostra	Adsorção (%) ± desvio (%)						
	0,5 g/L	1,0 g/L	1,5 g/L	2,0 g/L	2,5 g/L	3,0 g/L	3,5 g/L
HAP COMERCIAL	26,72 ± 4,49	48,45 ± 4,09	61,05 ± 11,87	64,29 ± 6,35	81,34 ± 3,86	82,80 ± 2,01	86,13 ± 4,63
HAP COPRECIPITADA	24,76 ± 18,52	68,87 ± 4,12	83,84 ± 1,86	91,45 ± 1,07	94,25 ± 0,23	94,50 ± 1,36	96,48 ± 0,33

Fonte: Do autor (2020).

Figura 32 – Efeito da concentração de partículas para as HAPs comercial e coprecipitada na adsorção de íons Mn^{2+}



Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Análise em gráfico de linhas.

b) Análise em gráfico de colunas.

Pode-se observar, a partir dos resultados expostos na tabela 15 e na figura 32, que, para um aumento na concentração de partículas das HAPs comercial e coprecipitada, aumenta-se também a porcentagem de adsorção de íons Mn^{2+} . Entretanto, considerando a barra de erro, ao atingir a concentração de 2,5 g/L, para ambos os casos, a quantidade de Mn^{2+} adsorvida permanece aproximadamente constante a partir desse ponto. Isso pode estar associado ao fato de que as partículas atingiram a saturação. Sendo assim, para os estudos de cinética e isoterma de adsorção, foi selecionada a menor concentração de partículas que obteve os resultados estáveis, ou seja, de 2,5 g/L, para ambas as HAPs comercial e coprecipitada.

Vale ressaltar que, embora o comportamento tenha sido similar para ambas, a quantidade de íons Mn^{2+} adsorvida pela HAP coprecipitada foi maior, corroborando os resultados obtidos no ensaio de pH, em que a HAP coprecipitada também apresentou maiores valores de adsorção.

Os maiores desvios relacionados a baixas concentrações de HAP decorrem da não homogeneidade das partículas, uma vez que, para pequenas quantidades de HAP no meio, os agregados podem afetar consideravelmente a capacidade de adsorção, ocasionando, assim, um desvio maior. Para maiores concentrações de HAP, o desvio tende a ser menor, sobretudo para a HAP coprecipitada.

5.2.3 Ensaio Variando Tempo de Contato (Estudo Cinético)

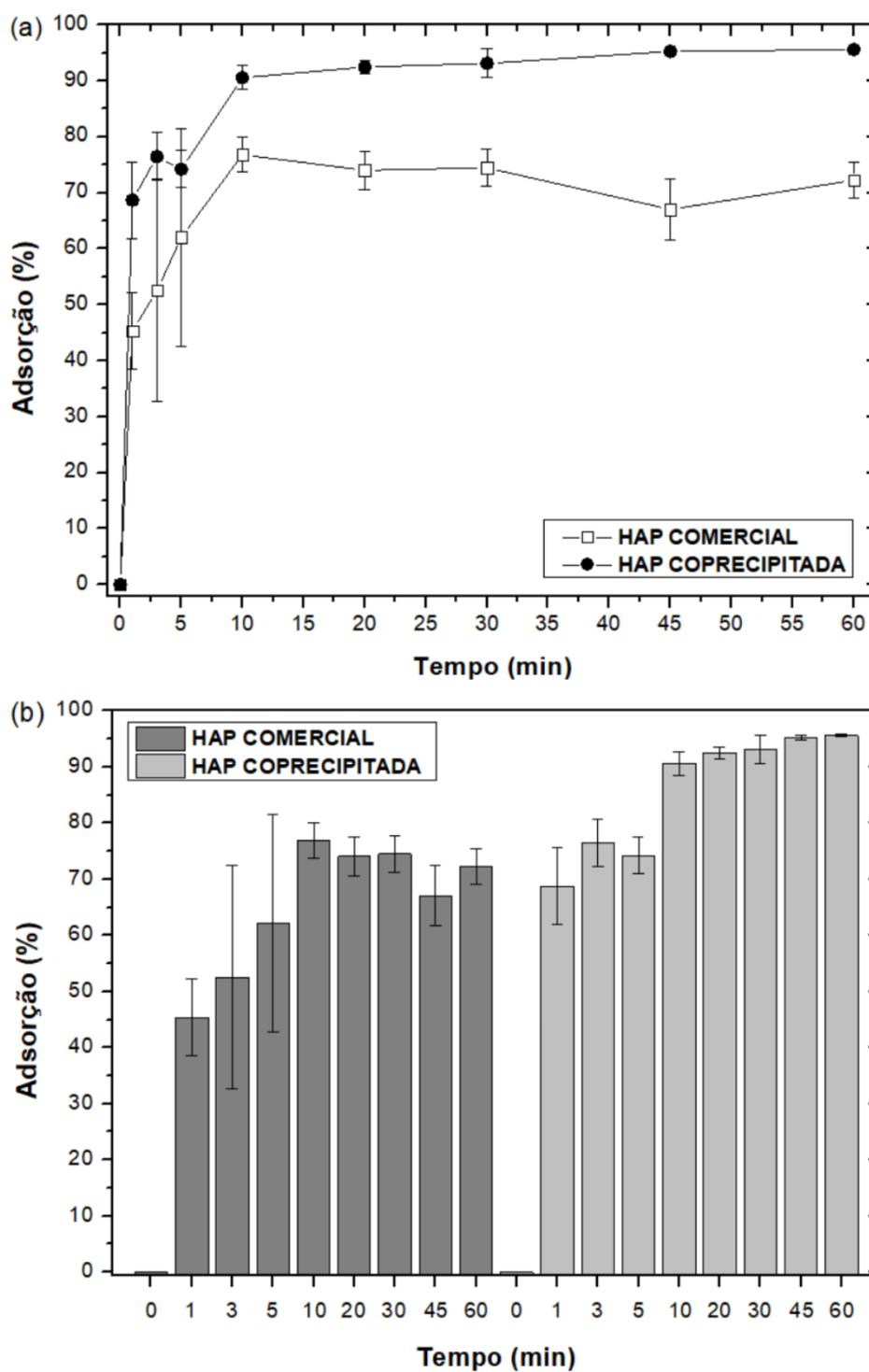
Após os ensaios de pH e concentração de partículas, ficaram estabelecidos os parâmetros de valor de pH igual a 7 e concentração de HAP igual a 2,5 g/L para ambas as HAPs comercial e coprecipitada. Sendo assim, para o estudo cinético, estes parâmetros foram mantidos constantes. Os resultados para os ensaios variando o tempo de contato das partículas podem ser vistos na tabela 16 e na figura 33.

Tabela 16 – Resultados obtidos para o ensaio de variação de tempo (estudo cinético) para as HAPs comercial e coprecipitada

Amostra	Adsorção (%) \pm desvio (%)							
	1 min	3 min	5 min	10 min	20 min	30 min	45 min	60 min
HAP COMERCIAL	45,36 \pm 6,89	52,54 \pm 19,90	62,07 \pm 19,43	76,83 \pm 3,14	74,02 \pm 3,45	74,49 \pm 3,32	67,03 \pm 5,42	72,28 \pm 3,15
HAP COPRECIPITADA	68,69 \pm 6,84	76,45 \pm 4,29	74,23 \pm 3,28	90,58 \pm 2,12	92,45 \pm 1,07	93,13 \pm 2,56	95,27 \pm 0,41	95,59 \pm 0,18

Fonte: Do autor (2020).

Figura 33 – Efeito do tempo (estudo cinético) na adsorção de íons Mn^{2+} para as HAPs comercial e coprecipitada



Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Análise em gráfico de linhas.

b) Análise em gráfico de colunas.

A partir da tabela 16 e da figura 33, pode se observar que o equilíbrio entre adsorção/dessorção foi atingido rapidamente para as partículas de HAP, sendo que, a partir de cerca de 10 min de contato, a porcentagem de adsorção permanece praticamente constante para ambas as HAPs, o que pode ser melhor observado a partir da Figura 33 (a). Sendo assim, pode-se considerar que o tempo necessário para o equilíbrio entre adsorvente e adsorvato é de cerca de 10 minutos para ambas as HAPs comercial e coprecipitada, considerando a barra de erros. Para estes tempos, considerando um pH 7, uma concentração de HAP de 2,5 g/L e uma concentração de 10 mg/L de Mn^{2+} no início, temos que a porcentagem de adsorção foi de $76,83 \pm 3,14\%$ para a HAP comercial e de $90,58 \pm 2,12\%$ para a HAP coprecipitada. Vê-se, para ambos os casos, que o equilíbrio é atingido rapidamente e que, depois de certo tempo, a variação vai se tornando menor até uma tendência de atingir o equilíbrio. Isso pode estar associado à disponibilidade de sítios no início da adsorção, que, com o passar do tempo, são ocupados pelos íons Mn^{2+} , diminuindo a rapidez com que a adsorção ocorre.

A partir dos dados obtidos para o estudo cinético, também é possível obter a capacidade de adsorção (q), em mg/g, para o equilíbrio e para cada um dos tempos. Os dados podem ser vistos na tabela 17. Para estes cálculos, considerou-se a concentração de HAP utilizada para ambos os casos, que foi de 2,5 g/L, e a concentração inicial da solução de Mn^{2+} , que foi de 10 mg/L.

Tabela 17 – Resultados obtidos para o ensaio de variação de tempo (estudo cinético) em função da capacidade de adsorção para as HAPs comercial e coprecipitada

Amostra	Capacidade de adsorção (q), em mg/g \pm desvio, em mg/g							
	1 min	3 min	5 min	10 min	20 min	30 min	45 min	60 min
HAP COMERCIAL	1,81 \pm 0,27	2,10 \pm 0,80	2,48 \pm 0,78	3,07 \pm 0,13	2,96 \pm 0,14	2,98 \pm 0,13	2,68 \pm 0,22	2,89 \pm 0,13
HAP COPRECIPITADA	2,75 \pm 0,27	3,06 \pm 0,17	2,97 \pm 0,13	3,62 \pm 0,08	3,69 \pm 0,04	3,72 \pm 0,10	3,81 \pm 0,02	3,82 \pm 0,01

Fonte: Do autor (2020).

Ajustando os dados para os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, foram obtidos os dados de k (constante de velocidade de reação), o ajuste R^2 para cada um deles, além de q_e (capacidade de adsorção na condição de

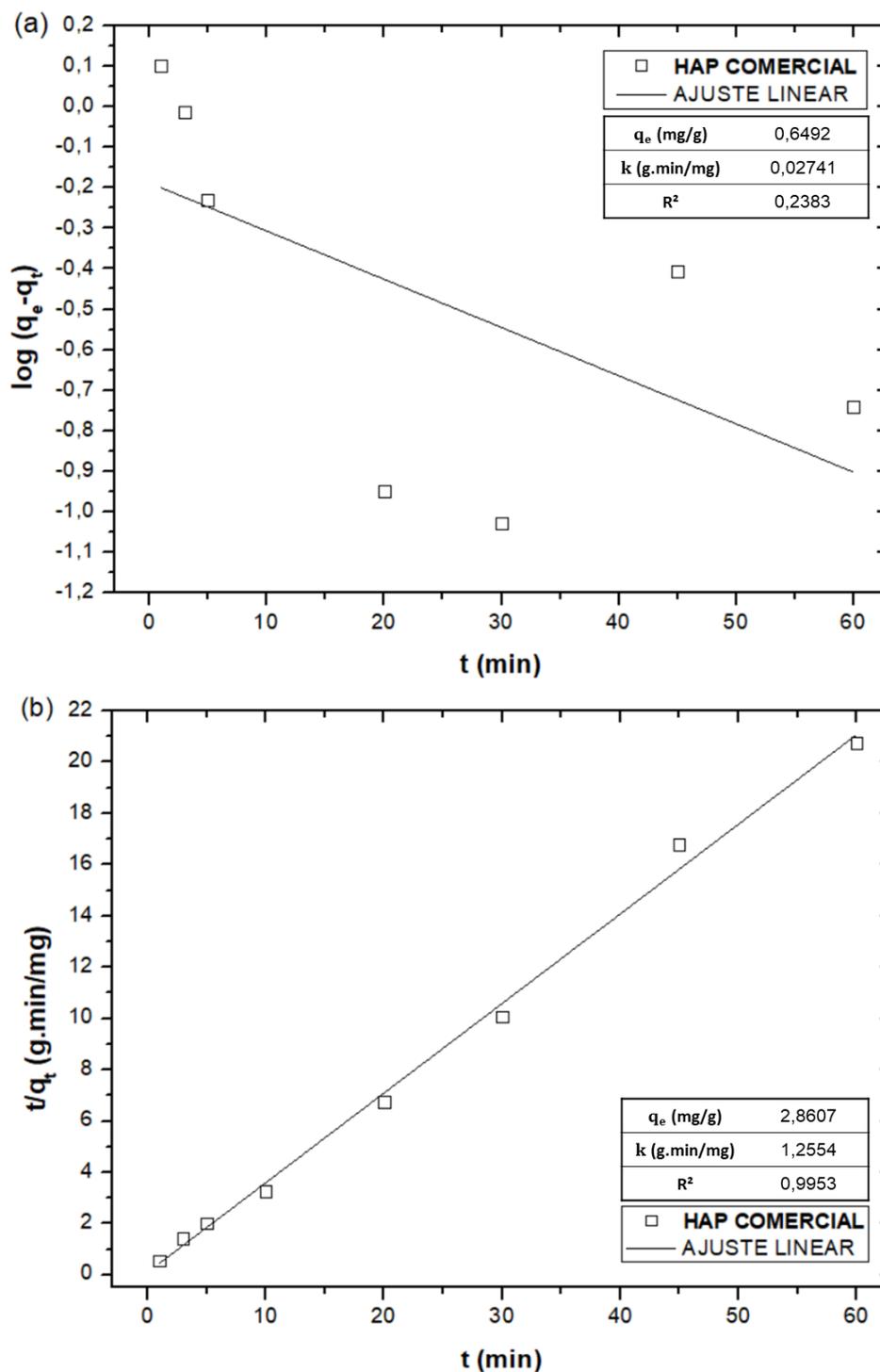
equilíbrio) dispostos na tabela 18. Podem ser observados também, nas figuras 34 e 35, os gráficos obtidos para as HAPs comercial e coprecipitada, respectivamente, bem como os valores de ajuste e parâmetros calculados.

Tabela 18 – Resultados cinéticos obtidos para os ajustes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a HAP comercial

Parâmetro	HAP COMERCIAL		HAP COPRECIPITADA	
	PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	PSEUDO-SEGUNDA ORDEM
q_e (mg/g)	0,6492	2,8607	0,4792	3,8757
k (g.min/mg)	0,02741	1,2554	0,02517	0,2872
R^2	0,2383	0,9953	0,2301	0,9997

Fonte: Do autor (2020).

Figura 34 – Ajustes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a cinética da HAP comercial

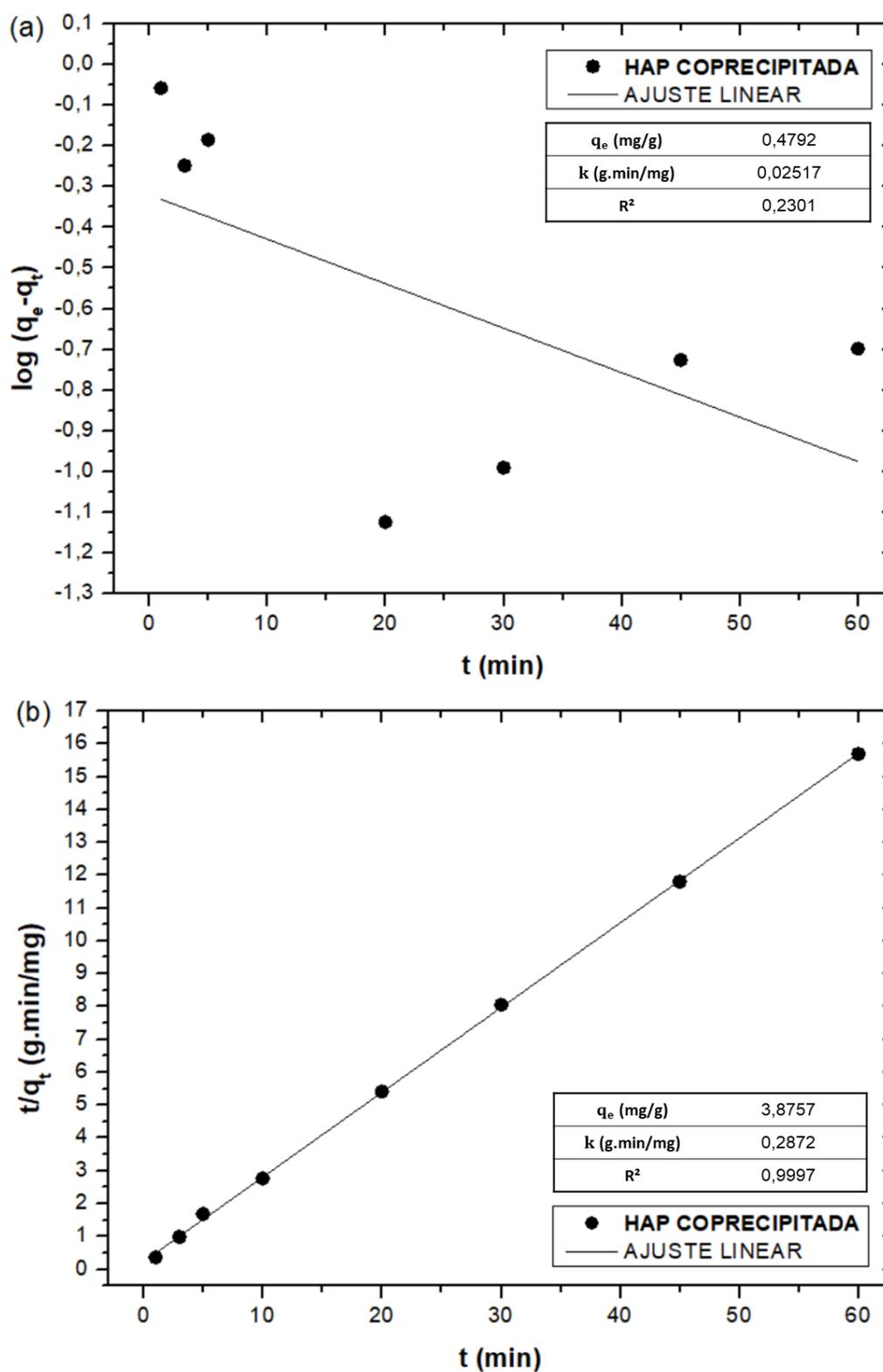


Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

b) Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Figura 35 – Ajustes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a cinética da HAP coprecipitada



Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

b) Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Através da tabela 18 e das figuras 34 e 35, é possível observar que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem não se ajustou adequadamente na análise do estudo de tempo para ambas as HAPs. Para a HAP comercial, com $R^2=0,2383$, valor muito baixo, o valor de q_e ajustado, igual a 0,6492 mg/g, foi muito diferente do valor experimental para o equilíbrio obtido, de 3,0733 mg/g. O mesmo ocorreu para a HAP coprecipitada, com $R^2=0,2301$, ainda menor, com um valor de q_e ajustado igual a 0,4792 mg/g, também muito diferente do valor experimental para o equilíbrio obtido, de 3,6230 mg/g. O ajuste para a cinética de pseudo-segunda ordem foi satisfatório para ambas as HAPs, com valor de $R^2=0,9953$ e q_e ajustado de 2,8607 mg/g para a HAP comercial, com valor de equilíbrio experimental obtido de 3,0733 mg/g, e $R^2=0,9997$ e q_e ajustado de 3,8757 mg/g para a HAP coprecipitada, com valor de equilíbrio experimental obtido de 3,6230 mg/g, sendo ambos os valores calculados para as HAPs próximos aos valores obtidos experimentalmente, sobretudo para a HAP coprecipitada. Sendo assim, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que se adequou melhor aos dados experimentais de ambas as HAPs, com uma velocidade de reação calculada de 1,2554 g.min/mg para a HAP comercial e de 0,2872 g.min/mg para a HAP coprecipitada.

5.2.4 Ensaio Variando Concentração de Íons Mn^{2+} (Isoterma de Adsorção)

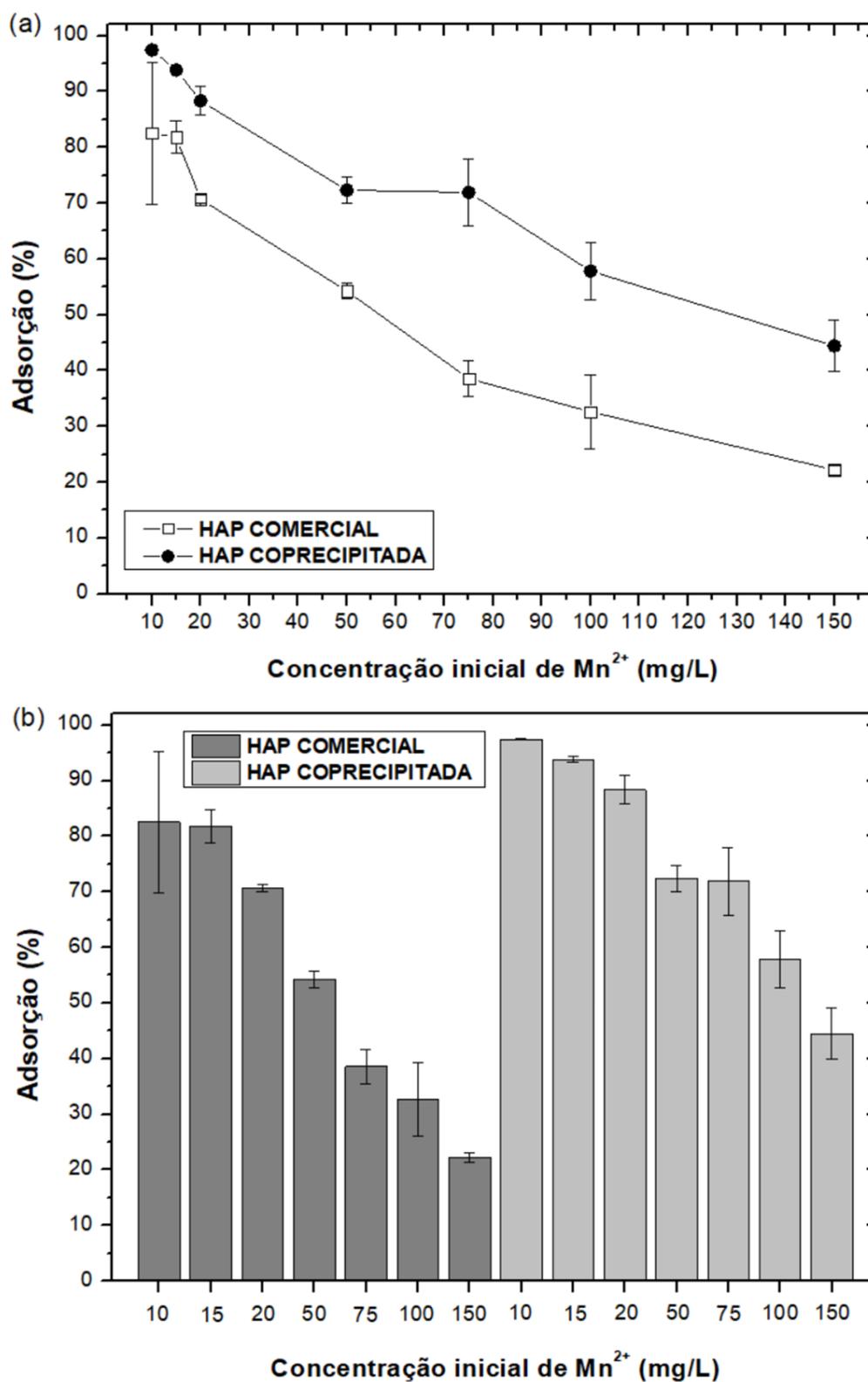
A partir do ensaio variando tempo (cinética), estabeleceu-se o tempo necessário para o equilíbrio. Entretanto, para ambas as HAPs, o tempo médio dentro da zona de estabilização foi de 30 min. Sendo assim, para garantir que todas as amostras estavam no equilíbrio, o estudo da isoterma de adsorção foi realizado utilizando um tempo de contato de 30 min para ambas as HAPs. Os outros parâmetros de pH 7 e concentração de HAP igual a 2,5 g/L foram mantidos para a obtenção das isotermas de ambas as HAPs, estudando-se a concentração de Mn^{2+} . Os resultados obtidos para este ensaio estão dispostos na tabela 19 e na figura 36.

Tabela 19 – Resultados obtidos para o ensaio de variação de concentração inicial de Mn^{2+} para as HAPs comercial e coprecipitada

Amostra	Adsorção (%) \pm desvio (%)						
	10 mg/L	15 mg/L	20 mg/L	50 mg/L	75 mg/L	100 mg/L	150 mg/L
HAP COMERCIAL	82,57 \pm 12,73	81,79 \pm 2,94	70,72 \pm 0,68	54,24 \pm 1,47	38,55 \pm 3,14	32,61 \pm 6,63	22,20 \pm 0,86
HAP COPRECIPITADA	97,45 \pm 0,10	93,83 \pm 0,51	88,33 \pm 2,57	72,33 \pm 2,35	71,91 \pm 6,06	57,84 \pm 5,18	44,44 \pm 4,63

Fonte: Do autor (2020).

Figura 36 – Efeito da concentração inicial de Mn^{2+} na adsorção para as HAPs comercial e coprecipitada



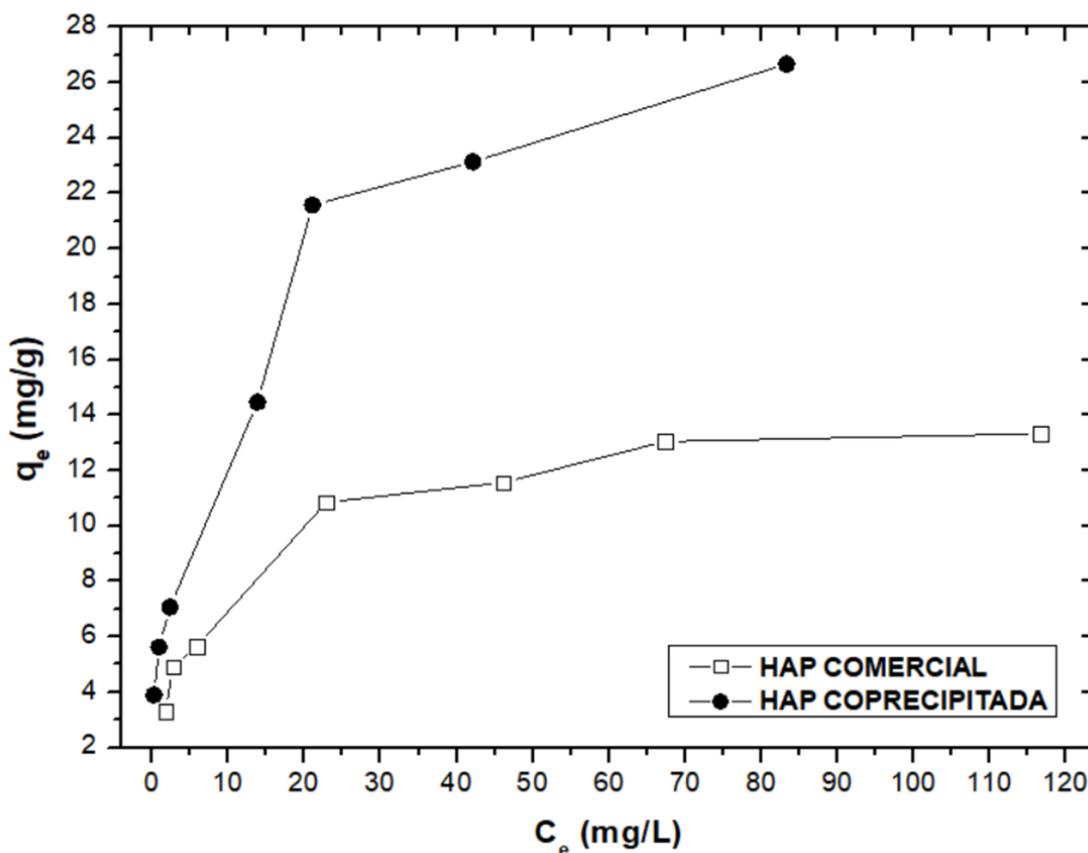
Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Análise em gráfico de linhas.

b) Análise em gráfico de colunas.

A partir dos resultados dispostos na tabela 19 e na figura 36, é possível observar que, à medida que se aumenta a concentração inicial da solução de Mn^{2+} , a adsorção fica praticamente constante para poucas variações, e então diminui gradualmente. Isso pode estar relacionado à quantidade de sítios disponíveis na HAP. Conforme o aumento da concentração de Mn^{2+} , chega um momento em que todos os sítios estão ocupados, impossibilitando a adsorção em monocamadas. No entanto, ao converter esses valores para q_e , é possível visualizar que há um aumento da capacidade de adsorção. A partir dos dados obtidos para este estudo, é possível obter os dados para as diferentes concentrações iniciais de Mn^{2+} em função da capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , em mg/g, e da concentração final na solução após o equilíbrio, C_e , em mg/L, para se construir as isotermas de adsorção para ambas as HAPs comercial e coprecipitada. Os gráficos construídos para as isotermas a partir dos resultados pode ser observado na figura 37.

Figura 37 – Isotermas de adsorção de Mn^{2+} para as HAPs comercial e coprecipitada

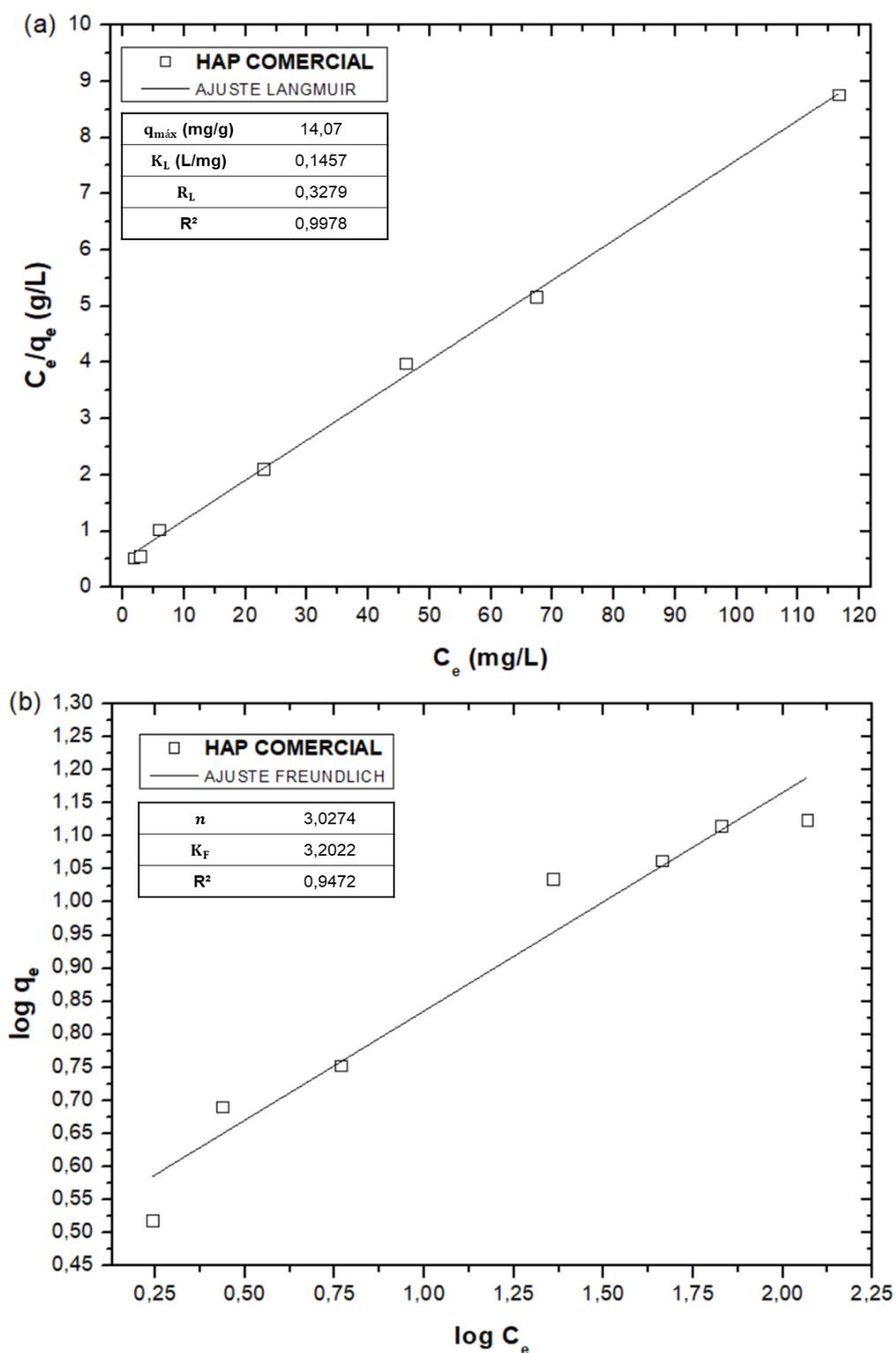


Fonte: Do autor (2020).

A partir da figura 37, é possível observar, a partir de ambos os formatos côncavos, que a adsorção de Mn^{2+} para ambas as HAPs comercial e coprecipitada seguem perfis de adsorção favorável, segundo os gráficos de McCabe et al., 1998. Também é possível ver que a altura do gráfico para a HAP coprecipitada é maior, o que indica uma maior capacidade de adsorção no equilíbrio, que é coerente com os resultados dos outros ensaios, em que a HAP coprecipitada teve adsorções superiores à HAP comercial.

Para comprovar o mecanismo envolvido na adsorção, os dados foram ajustados de acordo com as isotermas de Langmuir e Freundlich. Os gráficos obtidos para os dois ajustes para a HAP comercial podem ser vistos na figura 38 e os gráficos para a HAP coprecipitada podem ser vistos na figura 39. Os valores para os parâmetros obtidos de ambas as HAPs podem ser vistos na tabela 20.

Figura 38 – Ajustes para as isotermas de Langmuir e Freundlich para a HAP comercial

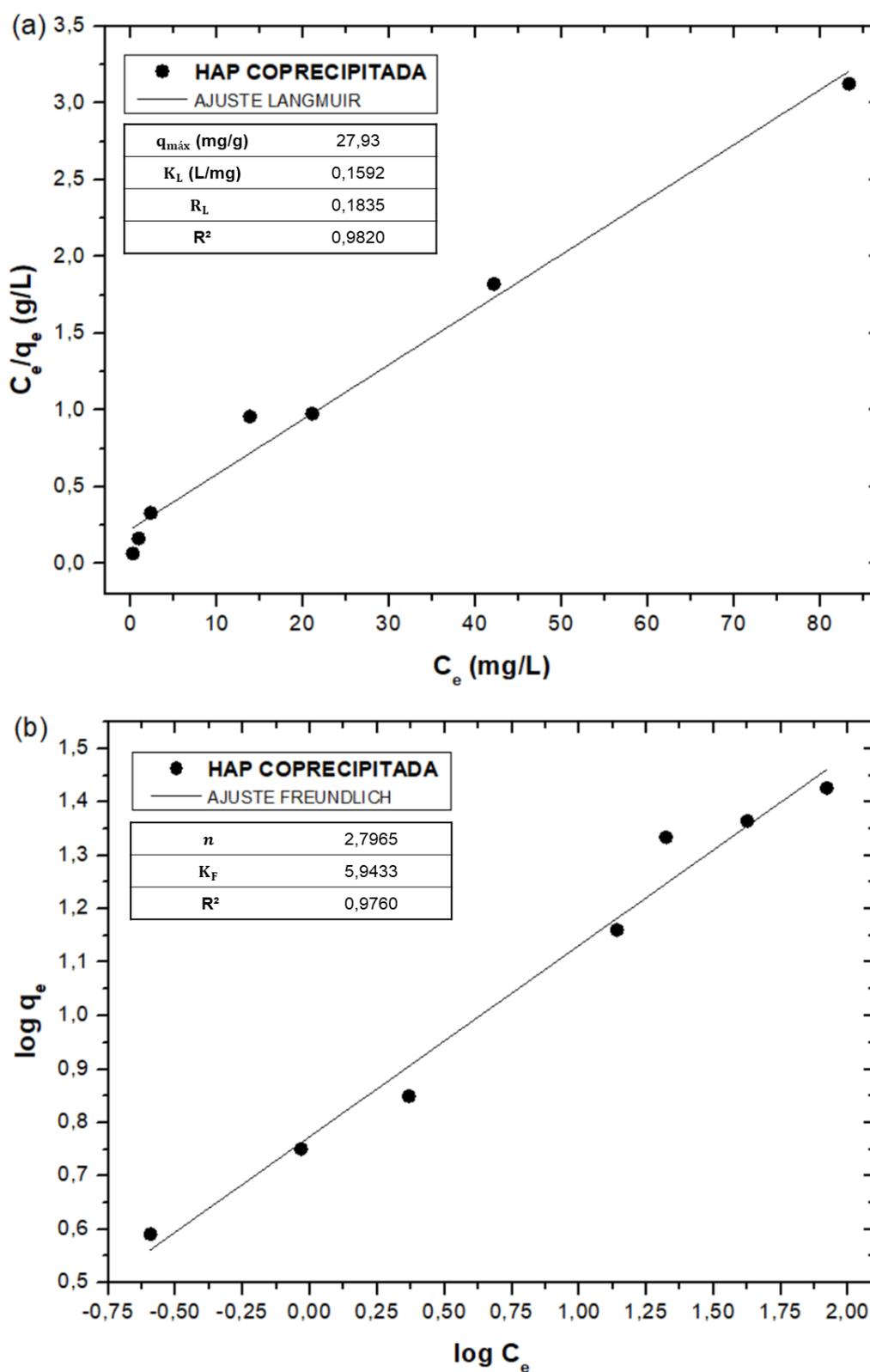


Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Ajuste da isoterma de Langmuir para a HAP comercial.

b) Ajuste da isoterma de Freundlich para a HAP comercial.

Figura 39 – Ajustes para as isotermas de Langmuir e Freundlich para a HAP coprecipitada



Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Ajuste da isoterma de Langmuir para a HAP coprecipitada.

b) Ajuste da isoterma de Freundlich para a HAP coprecipitada.

Tabela 20 – Parâmetros obtidos para os ajustes das isotermas de Langmuir e Freundlich utilizando pH 7, 30 min e 2,5 g/L para as HAPs comercial e coprecipitada

Modelo	Parâmetros	Amostra	
		HAP COMERCIAL	HAP COPRECIPITADA
Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	14,07	27,93
	K_L (L/mg)	0,1457	0,1592
	R_L	0,3279	0,1835
	R ²	0,9978	0,9820
Freundlich	n	3,0274	2,7965
	K_F	3,2022	5,9433
	R ²	0,9427	0,9760

Fonte: Do autor (2020).

A partir dos dados da tabela 20 e das figuras 38 e 39, é possível observar que o melhor ajuste para ambas as HAPs comercial e coprecipitada foi obtido para o modelo de Langmuir, com uma capacidade de adsorção máxima de 14,07 mg/g para a HAP comercial e 27,93 mg/g para a HAP coprecipitada, o que é condizente com os valores experimentais obtidos. O valor para R_L também é coerente com o gráfico das isotermas, uma vez que, para valores de R_L entre 0 e 1, a isoterma de Langmuir é considerada favorável, como visto na seção 4.5.1.1. O mesmo acontece para o ajuste de Freundlich, em que valores de n entre 1 a 10 também são obtidos para isotermas consideradas favoráveis. Sendo assim, a partir de ambos os modelos e das figuras 38 e 39, a adsorção é considerada favorável para a HAP.

O melhor ajuste obtido para ambas as HAPs comercial e coprecipitada foi para a isoterma de Langmuir, como mencionado, com bons ajustes de 0,9978 para a HAP comercial e 0,9820 para a HAP coprecipitada. Sendo assim, podemos inferir que a adsorção em ambas as HAPs se dá de forma química (quimissorção) e em monocamadas (GONÇALVES et al., 2019), de forma coerente com o modelo e com dados da literatura (REICHERT et al., 1996; XU et al., 1994), que apontam que, de fato, a interação que ocorre para a HAP é a quimissorção, predominantemente, devido à forte interação dos íons metálicos que ocorre na superfície da HAP e com o mecanismo de troca iônica discutido na revisão bibliográfica.

Com relação a outros trabalhos na literatura, é adequado comparar os resultados de capacidade máxima obtidos adsorventes consolidados na remoção de

manganês, como o carvão ativado e as zeólitas. Ates et al. (2014) removeu manganês com zeólita natural e tratada com sulfato de alumínio, obtendo capacidade de 7,68 mg/g e 25,1 mg/g, respectivamente. Sicupira et al. (2014) também removeu manganês utilizando carvão de osso para efluentes e soluções sintéticas, obtendo remoções de 6,03 mg/g e 26,74 mg/g, respectivamente. O carvão ativado puro, segundo o trabalho de Perilli et al. (2014) removeu 53,7 mg/g de manganês em 6 horas. Considerando estes dados, é possível afirmar que os resultados foram promissores, sobretudo para a HAP coprecipitada, uma vez que foram similares com outros de carvão e zeólita, porém inferiores ao carvão ativado, cuja capacidade de adsorção é alta. A capacidade de redirecionamento desta HAP como fertilizante é também um fator positivo da adsorção, que será discutido na próxima seção.

5.3 ENSAIOS DE LIBERAÇÃO USANDO HAPS COMERCIAL E SINTETIZADA

Após os estudos com relação à adsorção de íons Mn^{2+} para as HAPs comercial e coprecipitada, foi realizado o estudo para avaliar a liberação desses íons em meio propício, com o intuito de estudar esse material como um fertilizante mineral, como descrito na metodologia. Os resultados obtidos são discutidos nesta seção.

5.3.1 Ensaio de Liberação de Mn^{2+}

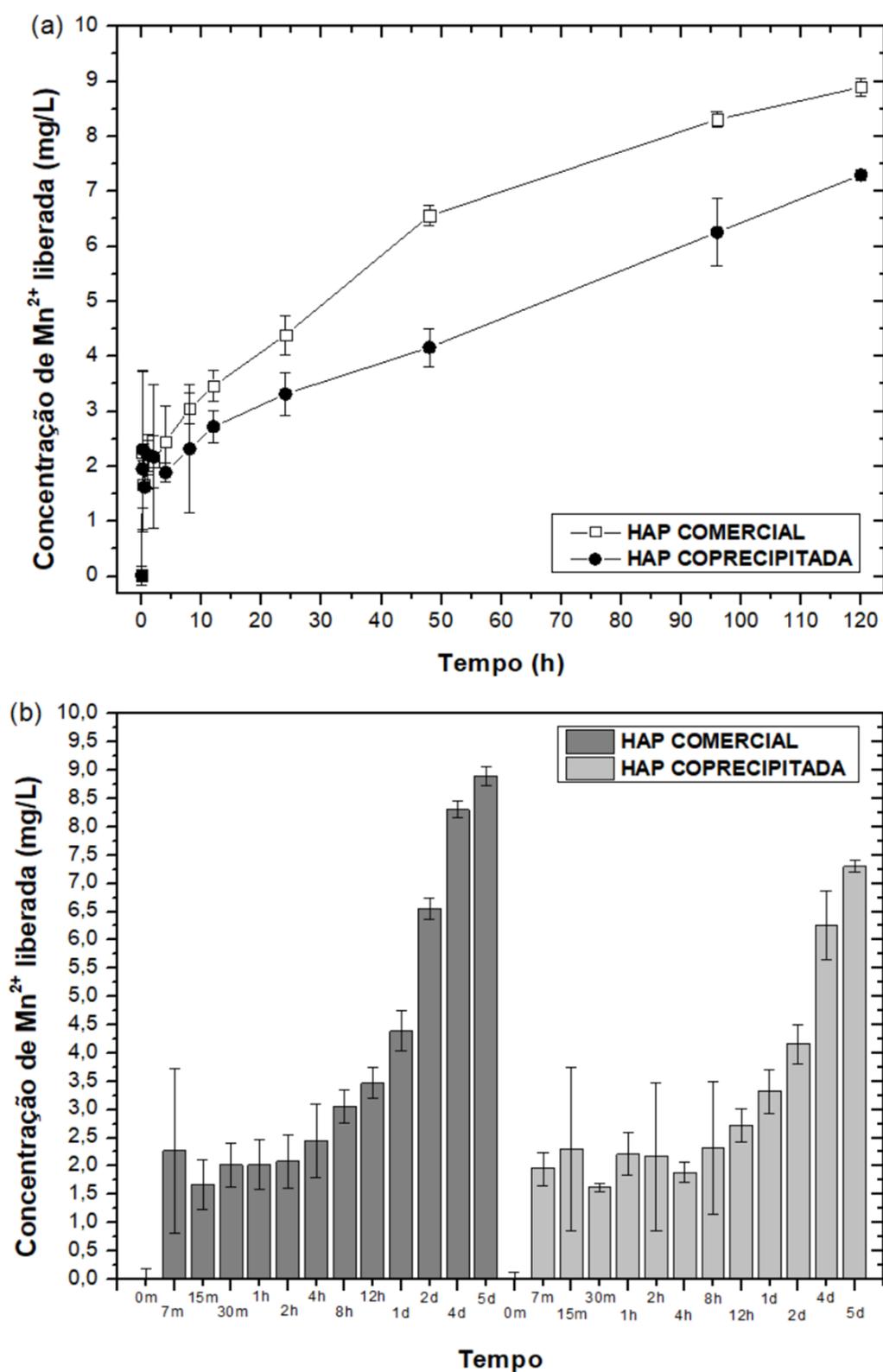
Para a massa de HAP comercial utilizada de 50 mg para esse ensaio, a quantidade adsorvida de Mn^{2+} na HAP comercial foi de $94,25 \pm 1,74\%$. Sendo assim, o total máximo que poderia ser liberada de Mn^{2+} , a partir desse ensaio, seria de $9,42 \pm 0,17$ mg/L, desconsideradas as perdas. As nanopartículas de HAP comercial com Mn^{2+} adsorvido foram misturadas em meio de ácido cítrico 2% (m/v), e mantidas em estufa a $40^{\circ}C$ (SCIENA et al., 2019). O mesmo procedimento foi realizado para a HAP coprecipitada, que teve uma quantidade adsorvida de Mn^{2+} de $92,46 \pm 1,06\%$. O total máximo que poderia ser liberado de Mn^{2+} , a partir do ensaio, seria de $9,23 \pm 0,11$ mg/L, também desconsiderando as perdas. Os resultados obtidos para a liberação de Mn^{2+} , após a adsorção, para ambas as HAPs comercial e coprecipitada podem ser vistos na tabela 21 e na figura 40.

Tabela 21 – Resultados obtidos para a liberação de Mn^{2+} em meio de ácido cítrico 2%(m/v) a 40°C para as HAPs comercial e coprecipitada

Tempo	Liberação de Mn^{2+} (mg/L) \pm desvio (mg/L)	
	HAP COMERCIAL	HAP COPRECIPITADA
0 min	0,0182 \pm 0,174	0,0196 \pm 0,106
7 min	2,27 \pm 1,45	1,96 \pm 0,29
15 min	1,68 \pm 0,44	2,30 \pm 1,45
30 min	2,02 \pm 0,38	1,62 \pm 0,07
1 h	2,02 \pm 0,44	2,21 \pm 0,37
2 h	2,08 \pm 0,48	2,17 \pm 1,31
4 h	2,45 \pm 0,64	1,89 \pm 0,17
8 h	3,05 \pm 0,29	2,32 \pm 1,17
12 h	3,46 \pm 0,27	2,72 \pm 0,29
1 dia	4,39 \pm 0,35	3,32 \pm 0,38
2 dias	6,56 \pm 0,18	4,16 \pm 0,34
4 dias	8,30 \pm 0,14	6,25 \pm 0,61
5 dias	8,90 \pm 0,16	7,30 \pm 0,10

Fonte: Do autor (2020)

Figura 40 – Ensaio de liberação de Mn^{2+} adsorvido em HAP comercial e HAP coprecipitada em meio de ácido cítrico 2%(m/v) a 40°C



Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Análise em gráfico de linhas.

b) Análise em gráfico de colunas.

Pode-se observar, a partir dos resultados obtidos, que a liberação de Mn^{2+} a partir da HAP comercial com Mn^{2+} adsorvido se deu de forma altamente satisfatória, liberando cerca de 94% do que foi adsorvido para a HAP comercial e cerca de 79% para a HAP coprecipitada. Vale considerar que quase todo o Mn^{2+} foi liberado, uma vez que há perdas no processo de centrifugação e, devido às partículas coprecipitadas serem de tamanhos menores, como observado no MET, as perdas para o caso da HAP coprecipitada foram visivelmente maiores na execução do trabalho. É possível notar que a HAP comercial liberou mais satisfatoriamente os íons Mn^{2+} , atingindo maiores concentrações se comparados aos mesmos tempos para a HAP coprecipitada. Vê se, também, que a quantidade de Mn^{2+} está intimamente conectada ao tempo de liberação, atingindo valores próximos do total apenas a partir de 4 dias, em que surge uma maior tendência de estabilização.

5.3.2 Ensaio de Liberação de Fósforo

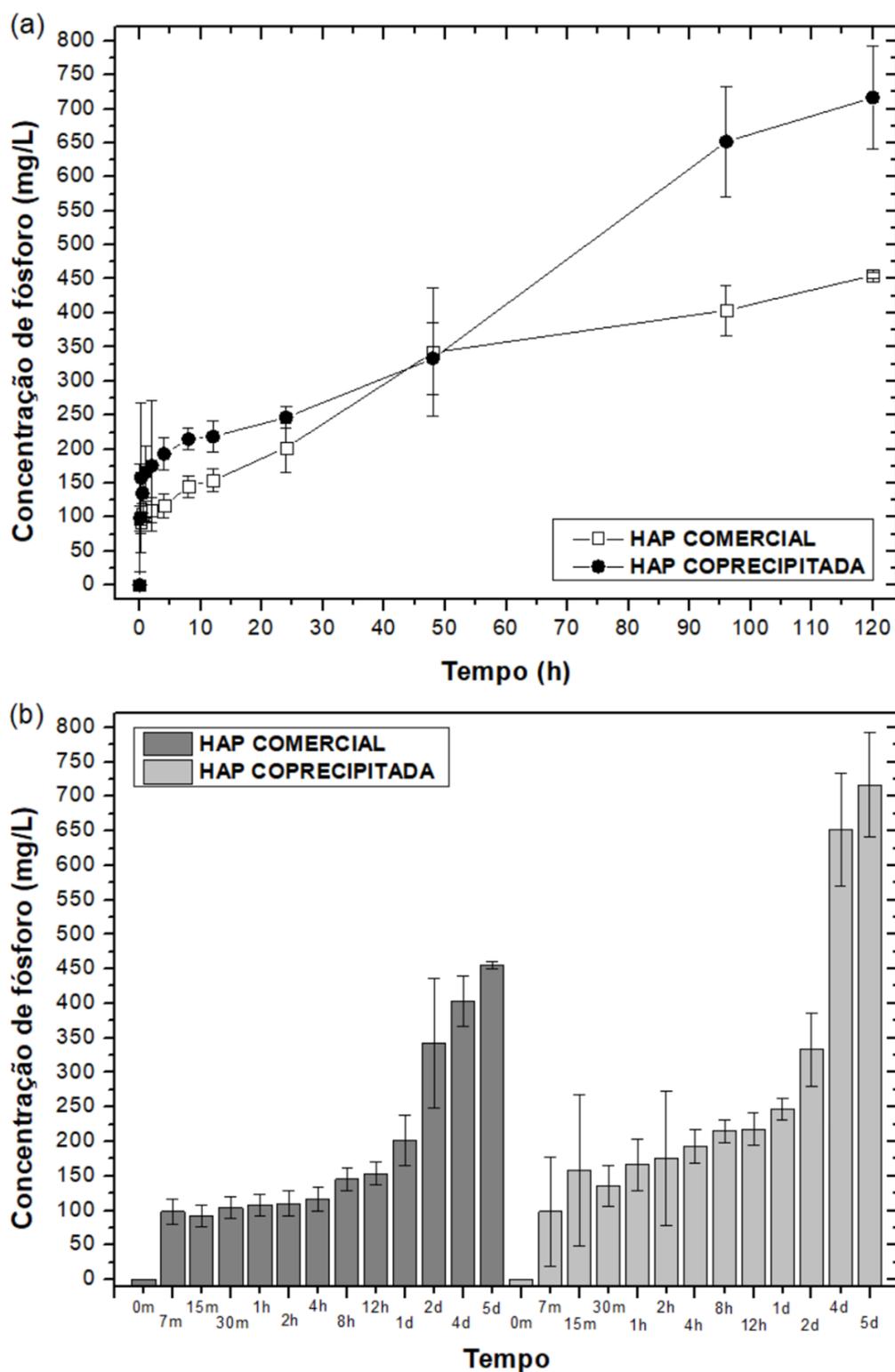
As análises de quantificação de fósforo de acordo com a ABNT também foram realizadas a partir das amostras de liberação, para ambas as HAPs comercial e sintetizada. Os resultados foram comparados à curva padrão de fósforo, como discutido previamente na metodologia. Os resultados obtidos, em mL/L (mg/L), para ambas as HAPs comercial e coprecipitada podem ser vistos na tabela 22 e na figura 41.

Tabela 22 – Resultados obtidos para a liberação de fósforo em meio de ácido cítrico 2%(m/v) a 40°C para as HAPs comercial e coprecipitada

Tempo	Liberação de fósforo (mg/L) ± desvio (mg/L)	
	HAP COMERCIAL	HAP COPRECIPITADA
0 min	0,2445 ± 0,0612	0,2445 ± 0,0612
7 min	98,54 ± 18,61	98,89 ± 79,47
15 min	92,10 ± 15,34	158,10 ± 109,75
30 min	104,35 ± 15,71	135,07 ± 29,65
1 h	108,32 ± 15,38	166,32 ± 37,52
2 h	109,82 ± 18,08	175,55 ± 96,76
4 h	116,76 ± 17,96	192,92 ± 23,78
8 h	145,37 ± 15,84	214,87 ± 15,96
12 h	154,02 ± 16,39	218,19 ± 23,53
1 dia	202,17 ± 36,57	246,77 ± 15,34
2 dias	342,30 ± 93,60	333,31 ± 52,99
4 dias	403,76 ± 36,66	651,64 ± 81,35
5 dias	455,44 ± 4,91	716,59 ± 75,57

Fonte: Do autor (2020)

Figura 41 – Ensaio de liberação de fósforo proveniente de HAP comercial e HAP coprecipitada em meio de ácido cítrico 2%(m/v) a 40°C



Fonte: Do autor (2020).

Legenda: a) Análise em gráfico de linhas.

b) Análise em gráfico de colunas.

É possível observar, através dos valores dispostos na tabela 22 e dos gráficos da figura 41 que ambas as HAPs liberaram grandes quantidades de fósforo. Entretanto, para a concentração analisada para o trabalho, nem todo o fósforo foi solubilizada em 5 dias para ambas as amostras de HAPs comercial e coprecipitada. É também possível observar que a liberação se deu de forma mais eficaz, ou seja, em maiores concentrações, para a HAP coprecipitada. Isso pode estar relacionado com a maior área superficial das partículas esféricas, uma vez que são menores e arredondadas, do que para a HAP comercial, de forma alongada, para uma mesma massa.

É possível ressaltar que, considerando que o fósforo é um macronutriente e o manganês um micronutriente, maiores quantidades de fósforo devem ser liberadas ao meio e menos quantidades de manganês. Sendo assim, o melhor desempenho para o intuito de liberação para o meio agrícola foi da HAP coprecipitada, que também apresentou maior pureza. Entretanto, o desempenho da HAP comercial também se apresentou favorável, com liberações de ambos os nutrientes. Estudos aprofundados acerca de dispositivos para liberação programada da HAP que sofreu adsorção e com concentrações menores de fósforo, adequadas a cada tipo de plantação, são propostas viáveis de continuação para o estudo da liberação.

6 CONCLUSÕES

Entende-se, primeiramente, acerca das caracterizações, que a HAP coprecipitada foi satisfatoriamente sintetizada, uma vez que os difratogramas indicaram que houve a formação da fase cristalina desejada, sem a presença de fases secundárias e com pouca quantidade de HAP não estequiométrica, segundo a análise térmica. Também foi possível constatar a maior área superficial da HAP coprecipitada, que apresentou tamanho de partícula nanométrico, e formato esférico de partícula, enquanto a HAP comercial apresentou nanopartículas na forma de bastonetes.

Com relação à adsorção, foi possível observar que o rendimento da HAP coprecipitada na adsorção de manganês foi superior ao da HAP comercial, o que pode estar relacionado à diferença de área superficial e a pureza do pó, além do formato de partícula. Foi possível estabelecer uma condição otimizada para temperatura ambiente, pH 7, 30 min de tempo de contato, e 2,5g/L de HAP. Também foi possível observar, para ambas as HAPs, que o processo de adsorção foi considerado favorável, sendo que a HAP coprecipitada apresentou maiores capacidades adsorptivas. O melhor modelo ajustado foi o de Langmuir para ambas as HAPs comercial e coprecipitada, com uma capacidade máxima de adsorção de 14,07 mg/g para a HAP comercial, e de 27,93 mg/g para a HAP coprecipitada, que são resultados positivos em termos de adsorção, sobretudo para a HAP coprecipitada.

Por fim, foram realizados estudos de liberação de Mn^{2+} para ambas as amostras. O estudo de liberação de íons para a HAP se mostrou extremamente favorável, uma vez que cerca de 94% da quantidade total adsorvida de Mn^{2+} foi liberada para a HAP comercial e cerca de 79% para a HAP coprecipitada. Para o ensaio de fósforo, a HAP coprecipitada liberou quantidades superiores aos da HAP comercial, embora ambas não tenham se solubilizado completamente, o que indica a maior facilidade de solubilização da HAP coprecipitada, devido à sua maior área superficial. Como a HAP coprecipitada liberou maiores quantidades de macronutriente (fósforo) e menores de micronutriente (manganês), durante o período estudado, é possível inferir que foi a HAP mais satisfatória para o intuito do trabalho. Entretanto, o desempenho para a HAP comercial foi também favorável.

Novos estudos para se obter parâmetros de liberação controlada, bem como quantidades específicas para determinadas plantações são possibilidades de

expansão do trabalho, bem como novas técnicas visando evitar a aglomeração de partículas e aumentar a área superficial específica para a HAP.

De forma geral, é possível concluir que a liberação obteve resultados positivos para ambas as HAPs comercial e coprecipitada, uma vez que o Mn^{2+} conseguiu ser redirecionado de forma eficaz, considerando a possibilidade de reutilizá-lo, em conjunto com a HAP, como fontes de micronutriente e macronutriente para as plantas na área de fertilizantes minerais.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Atlas Esgotos: Despoluição de Bacias Hidrográficas. **Agência Nacional das Águas**, Brasília, DF, 2017.
- AGUDELO, R. R. **Preparação e caracterização de matrizes de liberação controlada de doxiciclina à base de nanofibras de policaprolactona e gelatina carregadas com nanopartículas de hidroxiapatita**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 2015.
- AGUIAR, M. R. M. P. et al. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2002.
- AHMED, M. A. et al. Characterization and annealing performance of calcium phosphate nanoparticles synthesized by co-precipitation method. **Ceramics International**, v. 40, p. 12807- 12820, 2014.
- AKLIL, A. et al. Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 183–190, 2004.
- ALLEN, T. **Particle Size Measurement**. 3. ed. London: Chapman and Hall. 1981.
- ALPATOVA, A. et al. Ultrafiltration of water containing natural organic matter: heavy metal removing in the hybrid complexation – ultrafiltration process. **Separation and Purification Technology**, v. 40, n. 2, p. 155-162, 2004.
- AL-WAKEEL, K. Z. et al. Removal of divalent manganese from aqueous solution using glycine modified chitosan resin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 179-186, 2015.
- AMER, W. et al. Synthesis of mesoporous nano-hydroxyapatite by using zwitterions surfactant. **Materials Letters**, v. 107, p. 189-193, 2013.
- AMER, W. et al. Synthesis of mesoporous nano-hydroxyapatite by using zwitterions surfactant. **Materials Letters**, v. 107, p. 189-193, 2013.
- AMINZARE, M. et al. Hydroxyapatite nanocomposites: synthesis, sintering and mechanical properties. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 2197-2206, 2013.
- ARAÚJO, J. C. et al. Caracterização do efeito de tamanho e microdeformação da hidroxiapatita. **Educação & Tecnologia**, v. 10, n. 2, p. 10-15, 2005.
- ARAÚJO, R. C. **Hidroxiapatitas organofuncionalizadas como sistemas para biorremediação de corante aniônico**. 2016. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2016.
- ARAUJO, T. S. **Produção de hidroxiapatita pura e dopada para aplicação em biosensores**. 2006. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2006.

ATES, A. Role of modification of natural zeolite in removal of manganese from aqueous solutions. **Powder Technology**, v. 264, p. 86-95, 2014.

ATES, A. et al. Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water. **Powder Technology**, v. 287, p. 285-291, 2016.

BALA, N. et al. Effect of hydroxyapatite nanorod on chickpea (*Cicer arietinum*) plant growth and its possible use as nano-fertilizer. **Iranian Journal of Plant Physiology**, v. 4, n. 3, p. 1061-1069, 2014.

BARKA, N. et al. Kinetics and equilibrium of cadmium removal from aqueous solutions by sorption onto synthesized hydroxyapatite. **Desalination and Water Treatment**, v. 43, n. 1–3, p. 8–16, 2012.

BARRETT, E. P. et al. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BASTOS, A. D. C. **Adsorção de metais em solução aquosa pelos processos de batelada e coluna de leito fixo utilizando silsesquioxano funcionalizado com 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol**. 2015. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, SP, 2015.

BEATY, R. D. et al. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry**. Shelton: PerkinElmer Instruments, 1993.

BERG, J. C. **An Introduction to Interfaces and Colloids: The Bridge to Nanoscience**. New Jersey: World Scientific Publishing Company, 2010.

BEST, S. M. et al. Bioceramics: past, present and for the future. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 1319-1327, 2008.

BIN JUSOH, A. et al. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. **Desalination**, v. 182, n. 1-3, p. 347-353, 2005.

BOANINI, E. et al. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature. **Acta Biomaterialia**, v. 6, p. 1882-1894, 2010.

BONAN, R. F. et al. Métodos de reforço microestrutural da hidroxiapatita. **Cerâmica**, v. 60, n. 355, p. 402–410, 2014.

BORYS, P. et al. On the fractality of the Freundlich adsorption isotherm in equilibrium and non-equilibrium cases. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 30, p. 20784-20789, 2016.

BOTELLA, R. M. **Reología de Suspensiones Cerâmicas**. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.

BOUKHA, Z. et al. Synthesis, characterisation and behaviour of co/hydroxyapatite catalysts in the oxidation of 1,2- dichloroethane. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 190, p. 125-136, 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 2011.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**. 4 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

BRUNAUER, S. et al. On a theory of the van der waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

BRUNAUER, S. et al. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CABELLO, M. et al. Effect of an arbuscular mycorrhizal fungus, *Glomus mosseae*, and a rock-phosphate-solubilizing fungus, *Penicillium thomii*, on *Mentha piperita* growth in a soilless medium. **Journal of Basic Microbiology**, v. 45, n. 3, p. 182-189, 2005.

CARMONA, M. E. R. et al. Biosorption of chromium using factorial experimental design. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 779-788, 2005.

CARVAJAL, J. R. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B: Condensed Matter**, v. 192, n. 1-2, p. 55-69, 1993.

CATTI, M. et al. Low-temperature ordering of hydrogen atoms in CaHPO_4 (Monetite): X-ray and neutron diffraction study at 145 K. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering And Materials**, v. B36, p. 254-259, 1980.

CECHINEL, M. A. P. **Aplicação de processo adsorptivo na remoção de chumbo de efluentes petroquímicos sintéticos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2013.

CHEN, F. et al. Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials. **Materials Letters**, v. 57, n. 4, p. 858-861, 2002.

CHIEN, S. H. et al. Recent developments of fertilizer production and use to improve nutrient efficiency and minimize environmental impacts. **Advances in Agronomy**, v. 102, p. 267-322, 2009.

CHIEN, S. H. et al. A discussion of the methods for comparing the relative effectiveness of phosphate fertilizers varying in solubility. **Fertilizer Research**, v. 24, p. 149-157, 1990.

CHO, J. S. et al. Formation mechanism of nano-sized hydroxyapatite powders through spray pyrolysis of a calcium phosphate solution containing polyethylene glycol. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 2, p. 233-241, 2013.

ÇIMEN, A. et al. Removal of chromium ions from waste waters using reverse osmosis AG and SWHR membranes. **Russian Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 5, p. 845-850, 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2011.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Boca Ratón: CRC Press, 1999.

COSTA, Y. J. et al. Estudo cinético e de equilíbrio da biossorção de Cr (VI) de solução aquosas usando mesocarpo de maracujá-amarelo como biossorvente. **Scientia Plena**, v. 11, n. 12, p. 1–13, 2015.

CUI, Y. et al. Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions. **Journal of Membrane Science**, v. 467, p. 188-194, 2014.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Rio de Janeiro: LTC, 1974.

DONGDONG, L. et al. Alendronate hydroxyapatite functionalized mesoporous nanoparticles for drug deliver. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 6, p. 2201-2204, 2013.

DUARTE, R. A. **Estudo da remoção de manganês de efluentes de mineração utilizando cal, calcário e dióxido de manganês**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência em Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Belo Horizonte, MG, 2009.

EARL, J. S. et al. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 26, p. 268–271, 2006.

ELLIOTT, J. C. **Structure and Chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphates**. Amsterdam: Elsevier, 1994.

ERDEM, E. et al. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 280, n. 2, p. 309-314, 2004.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.

FELLENBERG, G. **Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental**. Belo Horizonte: EPU, 1980.

FERREIRA, D. C. et al. Biossorção de chumbo e níquel pelas fibras do *Cocos nucifera* L. **FAZU em Revista**, v. 9, p. 64–68, 2012.

- FRANCO, C. C. et al. Estudo das cascas de banana das variedades prata, caturra e maçã na bioissorção de metais pesados gerados pelos efluentes dos laboratórios do centro universitário de Belo Horizonte. **E-xacta**, v. 8, n. 1, p. 99-115, 2015.
- FREITAS, J. S. et al. Remoção de íons metálicos de soluções aquosas, por apatitas sintéticas, usando o método de troca iônica em coluna. **Eclética Química**, v. 25, p. 19-29, 2000.
- FU, F. et al. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.
- FULMER, M. T. et al. Measurements of the solubilities and dissolution rates of several hydroxyapatites. **Biomaterials**, v. 23, n. 3, p. 751-755, 2002.
- GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. 2007. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN, 2007.
- GANESAN, P. et al. Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 5, p. 808–814, 2013.
- GE, F. et al. Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211, p. 366–372, 2012.
- GERBER, G. B. et al. Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds. **Critical Reviews in Oncology/Hematology**, v. 42, n. 1, p. 25-34, 2002.
- GHASEMI, M. et al. Adsorption of Pb (II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: adsorption isotherm and kinetic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2193–2199, 2014.
- GIBSON, I. R. et al. Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 44, n. 4, p. 422-428, 1999.
- GIROTO, A. S. et al. Controlled release from hydroxyapatite nanoparticles incorporated into biodegradable, soluble host matrixes. **RSC Advances**, v. 5, p. 104179-104186, 2015.
- GOENADI, D. H. et al. Bioactivation of poorly soluble phosphate rocks with a phosphorus-solubilizing fungus. **Soil Science Society of America**, v. 64, n. 3, p. 927-932, 2000.
- GONÇALVES, P. et al. Evaluation of the Mn (II) adsorption potential of SiO_2 obtained by different wet chemical methods. **Applied Ceramic Technology**, v. 16, n. 4, p. 1501-1509, 2019.
- GRANADOS-CORREA, F. et al. Surface characterization of $\gamma-Al_2O_3$ powders and their Co^{2+} adsorption properties. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 10, n. 1, p. 295-303, 2012.

GRUPO DE ECONOMIA DA INFRAESTRUTURA & SOLUÇÕES AMBIENTAIS.
Descarte ilegal de efluentes industriais na região metropolitana de São Paulo.
São Paulo: Fundação Getúlio Vargas, 2014.

GUILARTE, T. R. Manganese and Parkinson's disease: a critical review and new findings. **Environmental Health Perspectives**, v. 8, n. 118, p. 1071-1080, 2010.

GUPTA, V. K. et al. Chemical treatment technologies for waste-water recycling — an overview. **RSC Advances**, v. 2, n. 16, p. 6380, 2012b.

GUPTA, V. K. et al. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 81-90, 2012a.

HANRAHAN, G. et al. Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: significance, speciation and determination. **Talanta**, v. 66, n. 2, p. 435-444, 2005.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HAYEK, E. et al. Pentacalcium monohydroxyorthophosphate. **Inorganic Syntheses**, v. 7, p. 63-65, 1963.

HAYGARTH, P. M. et al. Transfer of phosphorus from agricultural soil. **Advances in Agronomy**, v. 66, p. 195-249, 1999.

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

HEM, J. D. et al. Non-equilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, p. 2037-2046, 1983.

HONDA, M. et al. In vitro and in vivo antimicrobial properties of silver-containing hydroxyapatite prepared via ultrasonic spray pyrolysis route. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 8, p. 5008-5018, 2013.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. Encarte especial sobre a qualidade da água do rio doce após o rompimento de barragem da Samarco no distrito de Bento Rodrigues – Mariana/MG. **Instituto Mineiro de Gestão das Águas**, Belo Horizonte, MG, 2016.

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces**. 2 ed. London: Academic Press, 1991.

JARVIE, H. P. et al. Review of robust measurement of phosphorus in river water: sampling, storage, fractionation and sensitivity. **Hydrology and Earth System Sciences**, v. 6, n. 1, p. 113-131, 2002.

KALITA, S. J. et al. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. **Materials Science and Engineering: C**, v. 27, n. 3, p. 441-449, 2007.

KEMIHA, M. et al. Highly porous calcium hydroxyapatite-based composites for air pollution control. **Procedia Engineering**, v. 83, p. 394–402, 2014.

KHURANA, L. et al. Adsorption potency of imprinted Starch/PVA polymers confined ionic liquid with molecular simulation framework. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 2147–2154, 2016.

KINAST, E. J. **Refinamento estrutural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o programa Fullprof**. 2000. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, 2000.

KIVRAK, N. et al. Synthesis of calcium hydroxyapatite-tricalcium phosphate (HA-TCP) composite bioceramic powders and their sintering behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 9, p. 2245-2252, 1998.

KUMTA, P. N. et al. Nanostructured calcium phosphates for biomedical applications: novel synthesis and characterization. **Acta Biomaterialia**, v. 1, n. 1, p. 65-83, 2005.

LACERDA, K. A. et al. Síntese e caracterização de matrizes porosas de hidroxiapatita para aplicação como fontes radioativas em braquiterapia. **REM: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 2, p. 217-223, 2006.

LAKHERWAL, D. Adsorption of heavy metals: a review. **International Journal of Environmental Research and Development**, v. 4, n. 1, p. 41-48, 2014.

LALA, S. et al. Structural and microstructural characterizations of nanocrystalline hydroxyapatite synthesized by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications**, v. 33, n. 5, p. 2891–2898, 2013.

LAVARDA, F. L. **Estudo do potencial de bioadsorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn(II) pela macrófita *Eichhornia crassipes***. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2010.

LI, D. et al. Preparation of pH-responsive mesoporous hydroxyapatite nanoparticles for intracellular controlled release of an anticancer drug. **Biomaterials Science**, v. 4, n. 2, p. 272-280, 2016.

LIN, K. et al. Facile synthesis of hydroxyapatite nanoparticles, nanowires and hollow nano-structured microspheres using similar structured hard-precursors. **Nanoscale**, v. 3, p. 3052–3055, 2011.

LIN, L. C. et al. Surface area and pore size tailoring of mesoporous silica materials by different hydrothermal treatments and adsorption of heavy metal ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 369, n. 1-3, p. 223-231, 2010.

LIU, D. M. et al. Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development. **Biomaterials**, v. 22, n. 13, p. 1721-1730, 2001.

- LIU, J. B. et al. The influence of pH and temperature on the morphology of hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 29, n. 6, p. 629-633, 2003.
- LIU, R. et al. Synthetic apatite nanoparticles as a phosphorus fertilizer for soybean (*Glycine max*). **Scientific Reports**, v. 4, n. 5686, 2015.
- LIU, X. et al. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 24–31, 2014.
- LOMBARDI, M. et al. Processing of a natural hydroxyapatite powder: from powder optimization to porous bodies development. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 14, p. 2513-2518, 2011.
- LOPES, J. R. et al. Síntese e caracterização de pós de hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ obtidas a partir do processo sol-gel. **Foco**, v. 8, p. 55–72, 2015.
- MADEIRA, V. S. **Desenvolvimento de um carvão adsorvente para remoção de íons ferro em águas naturais**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.
- MASICA, D. L. et al. Toward a structure determination method for biomineral-associated protein using combined solid-state NMR and computational structure prediction. **Structure**, v. 18, n. 12, p. 1678-1687, 2010.
- MCCABE, W. L. et al. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química**. 4 ed. Madrid: McGraw Hill, 1998.
- MCLAUGHLIN, M. J. et al. The chemical nature of P accumulation in agricultural soils-implications for fertilizer management and design: an Australian perspective. **Plant and Soil**, v. 349, n. 1-2, p. 69-87, 2011.
- MEENA, A. K. et al. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 1-2, p. 161-170, 2005.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Instrução Normativa nº46 de 22 de Novembro de 2016. Ficam estabelecidas as regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, registro de produto, autorizações, embalagem, rotulagem, documentos fiscais, propaganda e tolerâncias dos fertilizantes minerais destinados à agricultura, na forma desta Instrução Normativa e seus Anexos I a V. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2016. p. 4.
- MOBASHERPOUR, I. et al. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 430, n. 1-2, p. 330-333, 2006.
- MONDAL, S. et al. Processing of natural resourced hydroxyapatite ceramics from fish scale. **Advances in Applied Ceramics**, v. 109, n. 4, p. 234–239, 2010.

MONTALVO, D. et al. Efficacy of hydroxyapatite nanoparticles as phosphorus fertilizer in andisols and oxisols. **Soil Science Society of America Journal**, v. 79, p. 551-558, 2015.

MURPHY, J. et al. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.

NARSIAN, V. et al. *Aspergillus aculeatus* as a rock phosphate solubilizer. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 32, n. 4, p. 559-565, 2000.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEIRA, I. S. et al. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite whiskers with sharp faceted hexagonal morphology. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 7, p. 2171-2178, 2008.

NISHIYAMA, Y. et al. Adsorption and removal of strontium in aqueous solution by synthetic hydroxyapatite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 307, n. 2, p. 1279–1285, 2016.

NOLLET, H. et al. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. **Chemosphere**, v. 53, n. 6, p. 655-665, 2003.

OLIVEIRA, M. A. R. et al. Avaliação do potencial de uso da hidroxiapatita para fertilização de solos. **Química Nova**, v. 36, n. 6, p. 790-792, 2013.

OLSEN, S. R. et al. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Science Society of America Journal**, v. 21, n. 2, p. 144-149, 1957.

OWENS, G. J. et al. Sol–gel based materials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, v. 77, p. 1–79, 2016.

PANDA, R. N. et al. FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles synthesized by hydroxide-gel technique. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, n. 2, p. 193-199, 2003.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PEIXOTO, J. A. **Desenvolvimento de biomateriais micro e nanoestruturados baseados em compostos da família dos fosfatos de cálcio para aplicação em regeneração óssea e constituição dentária**. 2011. Mestrado (Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2011.

PEREIRA, M. B. B. **Hidroxiapatita como sistema para liberação de ibuprofeno**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2014.

- PERILLI, T. A. G. et al. Avaliação da capacidade adsortiva de carvão ativado para a remoção de manganês. **Holos**, v. 3, p. 264-271, 2014.
- PERRY, J. **Manual del Ingeniero Químico**. 6. ed. New York: McGraw Hill, 1998.
- PINTO, G. et al. Fractionation of complex lipid mixtures by hydroxyapatite chromatography for lipidomic purposes. **Journal of Chromatography**, v.1360, p. 82-92, 2014.
- PORSANI, N. K. et al. Rheological evaluation of hydroxyapatite. **Cerâmica**, v. 64, n. 371, p. 325-330, 2018.
- POSNER, A. S. et al. Refinement of the hydroxyapatite structure. **Acta Crystallographica**, v. 11, p. 308-309, 1958.
- PUGH, R. J. et al. **Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994.
- PURKAYASTHA, D. et al. A comprehensive review on Cd (II) removal from aqueous solution. **Journal of Water Process Engineering**, v. 2, p. 105-128, 2014.
- QUEIROZ, J. P. L. **Remoção de manganês de águas e efluentes por precipitação**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica (PUC-Rio), Rio de Janeiro, RJ, 2013.
- RAHMAN, Q. I. et al. Effective photocatalytic degradation of Rhodamine B dye by ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 91, p. 170-174, 2013.
- RAHMAN, S. M. et al. Manganese exposure through drinking water during pregnancy and size at birth: a prospective cohort study. **Reproductive Toxicology**, v. 53, p. 68-74, 2015.
- RAJAN, S. S. S. et al. Phosphate rocks for direct application to soils. **Advances in Agronomy**, v. 57, p. 77-159, 1996.
- RAMAY, H. R. et al. Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods. **Biomaterials**, v. 24, n. 19, p. 3293-3302, 2003.
- RAMLI, R. A. et al. Synthesis and characterization of pure nanoporous hydroxyapatite. **Journal of Physical Therapy Science**, v. 22, n. 1, p. 25-37, 2011.
- RAO, K. S. et al. Review on cadmium removal from aqueous solutions. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 2, n. 7, p. 81–103, 2010.
- REETZ, H. F. **Fertilizantes e seu uso eficiente**. Tradução: Alfredo Scheid Lopes. São Paulo: ANDA, 2017.
- REHMAN, I. et al. Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 8, n. 1, p. 1-4, 1997.

REICHERT, J. et al. An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 5, p. 1231-1241, 1996.

RIBEIRO, C. **Obtenção e caracterização de biocerâmicas porosas à base de fosfatos de cálcio processadas com a utilização de albumina**. 2008. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo (IPEN - USP), São Paulo, SP, 2008.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, p. 151-152, 1967.

RUPP, M. T. C. **Utilização de zeólitas no tratamento de efluentes inorgânicos**. 1996. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, 1996.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: J. Wiley, 1984.

SADAT-SHOJAI, M. et al. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 8, p. 7591-7621, 2013.

SANTOS, E. A. et al. Recovery of uranium from mine waste by leaching with carbonate-based reagents. **Environmental Science & Technology**, v. 45, p. 3591-3597, 2011.

SANTOS, M. H. et al. Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. **Materials Research**, v. 7, n. 4, p. 625-630, 2004.

SANTOS, M. L. S. et al. Estudo das diferentes formas de fósforo nas águas da plataforma continental do Amazonas. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 569-573, 2007.

SCHMALL, M. **Catálise Heterogênea**. 1 ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCIENA, C. R. et al. Starch: pectin acidic sachets development for hydroxyapatite nanoparticles storage to improve phosphorus release. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, p. 794-802, 2019.

SEADER, J. D. et al. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations**. 3 ed. New York: J. Wiley. 2011.

SEILER, H. G. et al. **Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry**. New York: Marcel Dekker Inc., 1994.

SHARROCK, P. et al. Wastewater sorption on HA: old recipes for new tastes. **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 7, p. 256–259, 2013.

SHAVANDI, M. A. et al. Removal of Fe (III), Mn (II) and Zn (II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, p. 750-759, 2012.

SICUPIRA, D. C. et al. Batch removal of manganese from acid mine drainage using bone char. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, p. 195-204, 2014.

SIERRA, P. et al. Bioaccumulation of manganese and its toxicity in feral pigeons (*Columba livia*) exposed to manganese oxide dust (Mn_3O_4). **Environmental Research**, v. 79, n. 2, p. 94-101, 1998.

SILVA, A. M. et al. Fixed-bed and stirred tank studies of manganese sorption by calcite limestone. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 38, p. 12421-12429, 2012.

SILVA, A. P. O. **Estudo comparativo da adsorção de íons Cu^{2+} e óleo em efluente sintético sobre materiais híbridos à base de argilominerais e quitosana**. 2015. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2015.

SILVA, D. G. K. C. **Desenvolvimento de nanocompósito (hidroxiapatita/poliuretano) pela gelação (gelling) de poli (álcool vinílico) (PVA) para remoção de metais pesados**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2013.

SILVA, J. L. B. C. et al. Biossorção de metais pesados: uma revisão. **Revista Saúde e Ciência**, v. 3, n. 3, p. 137-149, 2014.

SILVA, M. S. G. **Adsorção de cádmio e chumbo em solução aquosa por lama vermelha natural e com diferentes ativações**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Bauru, SP, 2015.

SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2010.

SIU, P. C. C. et al. Equilibrium and kinetics of copper ions removal from wastewater by ion exchange. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 1, p. 94-100, 2016.

SLÓSARCZYK, A. et al. FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods. **Journal of Molecular Structure**, v. 744-747, p. 657 – 661, 2005.

SLY, L. I. et al. Deposition of manganese in a drinking water distribution system. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, n. 3, p. 628-639, 1990.

SMITH, W. F. et al. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5. Ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2012.

SOUSA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca verde tratado**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2007.

SRILAKSHMI, C. et al. Ag-doped hydroxyapatite as efficient adsorbent for removal of Congo red dye from aqueous solution: synthesis, kinetic and equilibrium adsorption isotherm analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 134-144, 2016.

SUCHANEK, W. L. et al. Mechanochemical–hydrothermal synthesis of carbonated apatite powders at room temperature. **Biomaterials**, v. 23, n. 3, p. 699-710, 2002.

SUCHANEK, W. L. et al. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 1, p. 94-117, 1998.

TAFFAREL, S. R. et al. On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 4, p. 336- 343, 2009.

TAKEDA, A. Manganese action in brain function. **Brain Research Reviews**, v. 41, n. 1, p. 79-87, 2003.

TEIXEIRA, L. A. C. et al. Preliminary studies on precipitating manganese using Caro's acid and hydrogen peroxide. **Mine Water and the Environment**, v. 29, p. 154-157, 2010.

THOMPSON, P. et al. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 79-83, 1987.

TOKESHI, H. Cana-de-açúcar. *In*: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. (org.). **Micronutrientes na Agricultura**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato e CNPq, 1991, p. 485-499.

TRINKUNAITE-FELSEN, J. et al. Calcium hydroxyapatite/whitlockite obtained from dairy products: Simple, environmentally benign and green preparation technology. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 12717-12722, 2014.

TRIPATHI, G. et al. Porous hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering: physico-mechanical and biological evaluations. **Ceramics International**, v. 38, n. 1, p. 341-349, 2012.

ÜÇER, A. et al. Adsorption of Cu (II), Cd (II), Zn (II), Mn (II) and Fe (III) ions by tannic acid immobilized activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 47, n. 3, p. 113-118, 2006.

VENKATESWARLU, K. et al. X-Ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson–Hall analysis. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, p. 4256-4261, 2010.

VILLIERS, M. M. et al. **Nanotechnology in Drug Delivery**. New York: Springer, 2008.

- WAN, Y. Z. et al. Synthesis and characterization of hydroxyapatite–bacterial cellulose nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 11-12, p. 1825-1832, 2006.
- WANG, D. et al. Removal of heavy metal ions by biogenic hydroxyapatite: morphology influence and mechanism study. **Russian Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 8, p. 1557–1562, 2016.
- WANG, H. et al. Preparation of irregular mesoporous hydroxyapatite. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 6, p. 1607-1614, 2008.
- WELCH, S. A. et al. Effect of microorganisms and microbial metabolites on apatite dissolution. **Geomicrobiology Journal**, v. 19, n. 3, p. 343-367, 2002.
- WILLIAMSON, G. K. et al. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, **Acta Metallurgica**, v. 1, n. 1, p. 22-31, 1953.
- XIN, X. et al. Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles. **The Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 132-140, 2012.
- XU, Y. et al. Sorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ on hydroxyapatite surfaces, **Environmental Science & Technology**, v. 28, p. 1472-1480, 1994.
- YADAV, H et al. Enhancement of applicability of rock phosphate in alkaline soils by organic compost. **Applied Soil Ecology**, v. 113, p. 80-85, 2017.
- YI, C. P. et al. The electrochemical performance of deposited manganese oxide-based film as electrode material for electrochemical capacitor application. **Semiconductors: Growth and Caracterization**, p. 135-158, 2017.
- ZAWANI, Z. et al. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies: adsorption of Remazol black 5 on the palm kernel shell activated carbon (PKS-AC). **European Journal of Scientific Research**, v. 37, n. 1, p. 67-76, 2009.
- ZHAO, G. et al. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review. **The Open Colloid Science Journal**, v. 4, p. 19–31, 2011.
- ZHU, W. et al. Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 456, p. 117-127, 2014.
- ZOU, W. et al. Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 279, n.1-3, p. 238-246, 2006.