

FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ
ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA
TOXICOLOGIA

**A HIDROXIAPATITA COMO REMOVEDORA DE
CHUMBO**

Elena Mavropoulos

Tese de Mestrado submetida à Escola Nacional de Saúde
Pública da Fundação Oswaldo Cruz, para obtenção do Título
de Mestre em Saúde Pública

Rio de Janeiro- 1999

FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ
ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA
TOXICOLOGIA

**A HIDROXIAPATITA COMO REMOVEDORA DE
CHUMBO**

Elena Mavropoulos
autora

Orientadores:

Josino Costa Moreira (ENSP/CESTEH/FIOCRUZ)

Alexandre Malta Rossi (CBPF/CNPq)

Dissertação aprovada em / / pela banca examinadora:

Dra. Ana Eliza X. O. Dias

Suplentes:

Dedicatória:

*Dedico esta tese ao meu marido Rafael e a minha querida
filha Rafaella , pela compreensão do tempo não
compartilhado durante o período
desta minha realização
profissional.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a minha mãe, que mesmo de longe torcem pelo meu desempenho.

Ao meu pai que sempre contribuiu para o meu sucesso profissional, meu agradecimento especial.

Aos meus amigos do CBPF Beth, Wilson, Gustavo, Erlon e especialmente a Lídia pela ajuda na bancada, e a minha amiga Andrea Machado, pela dedicação e ajuda nas infinitas discussões ao longo de todo este trabalho.

Aos membros do DME que sempre me incentivaram no sentido da realização desta tese, meus sinceros agradecimentos.

Ao Romeu Abraão Pereira, pela força e grande auxílio nas análises de DRX.

Meu sincero agradecimento ao diretor do CBPF prof. João dos Anjos, que sempre incentivou a realização deste trabalho.

Agradeço ao Carlos André da COPPE (UFRJ), pelo exaustivo trabalho em refinar as minhas amostras através do método Rietveld programa FULLPROFF.

Ao professor e hoje meu amigo Marcelo Saldanha, e sua equipe da Embrapa, que sempre com uma palavra amiga me ajudaram nas análises por ICP, meu profundo agradecimento.

Ao pessoal da FIOCRUZ em especial Ana Eliza e Jaíza por terem me auxiliado a superar vários momentos difíceis ao longo desta jornada.

Ao Dr. Josino Costa Moreira, pela orientação e importantes sugestões na elaboração desta tese.

Finalmente meu agradecimento ao Dr. Alexandre Rossi, que com dedicação e muita paciência me orientou e incentivou em todos os momentos.

FICHA CATALOGRÁFICA

Mavropoulos, Elena

A Hidroxiapatita como Removedora de Chumbo

Tese (Mestre em Saúde, Escola Nacional de Saúde Pública-FIOCRUZ)

Palavras chaves: 1. Chumbo 2. Hidroxiapatita 3. Piromorfita
4. Biorremediação, I. Fundação Oswaldo Cruz, II. Título

ABSTRACT

The concentration of pollutant metals such as lead (Pb), has increased in populated and developed areas due to atmospheric pollution and other human activities. Consequently, the potential for these elements to enter the human food chain has increased. Lead is very toxic to humans especially to young children and the contamination by lead can cause adverse effects on human health.

Hydroxyapatite (Hap), a calcium phosphate compound is the principal inorganic constituent of human bones and teeth. It has been found that synthetic hydroxyapatite has a high capacity for removing divalent heavy metals ions from water under ambient conditions.

There are many technologies employed to clean up contaminated water and soils. These treatments are often costly and destructive. Thus, it is important to develop new methods to remove toxic ions from soils and wastewater by reducing Pb solubility and bioavailability. If hydroxyapatite can regulate the concentration of calcium, phosphate and lead in environments this material may provide a cost-effective technology for remediating lead contaminated soils and water.

The aim of this work is to elucidate the mechanism involved in the removal of lead from aqueous solution through investigations of Pb and incorporation into a new stable phase: pyromorphite.

RESUMO

A concentração de metais poluentes, como o chumbo (Pb), tem aumentado em áreas populosas e desenvolvidas devido a poluição atmosférica e outras atividades humanas. Conseqüentemente, o potencial para este elemento alcançar a cadeia alimentar também aumentou. O chumbo é muito tóxico para o ser humano, especialmente para crianças, e a exposição ao chumbo pode causar efeitos adversos à saúde humana.

A hidroxiapatita (Hap), um composto de fosfato de cálcio, é o principal constituinte inorgânico dos ossos e dentes. Pesquisas concluíram que a hidroxiapatita sintética tem uma alta capacidade para remover metais pesados divalentes da água em condições ambientais.

Existem várias tecnologias empregadas para tratamento de água e solos contaminados. Estes tratamentos além de serem caros, muitas vezes são destrutivos. Torna-se então necessário, desenvolver novos métodos para remover íons tóxicos de solos e esgotos pela redução da solubilidade do Pb e conseqüentemente sua bio-disponibilidade. Visto ser a hidroxiapatita um regulador da concentração de cálcio, fósforo e chumbo no meio ambiente, este material poderia ser usado com baixos custos, na remoção de chumbo em solos e águas contaminadas.

O objetivo deste trabalho é elucidar os mecanismos envolvidos na remoção de chumbo de soluções aquosas, investigando-se a transformação do Pb para uma forma mais estável: a piromorfita.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1- Apresentação do tema da tese e objetivos.....	01
--	----

CAPÍTULO 2- CHUMBO

2.1- Histórico e propriedades.....	10
2.2- Estado Natural.....	10
2.3- Aspectos Gerais.....	11
2.4- Absorção, Distribuição e Eliminação do Chumbo.....	14
2.5- Toxodinâmica.....	16
2.6- Carcinogenicidade e Teratogenicidade.....	19
2.7- Controle da Exposição Ocupacional.....	19

CAPÍTULO 3- HIDROXIAPATITA

3.1- Introdução.....	21
3.2- Estrutura.....	24
3.3- Aplicações da Hidroxiapatita.....	28

CAPÍTULO 4- MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1- Síntese da Hidroxiapatita.....	30
4.2- Preparação da Hap Cerâmica.....	31
4.3- Caracterização da Hidroxiapatita.....	32
4.4- Os Experimentos de Sorção.....	34

4.5- Métodos Analíticos Usados nos Experimentos de Sorção.....	35
--	----

CAPÍTULO 5- RESULTADOS

5.1- A Dissolução da Hidroxiapatita e da Hap Cerâmica.....	37
5.2- Experimentos de Sorção pela Hidroxiapatita não Cerâmica.....	42
5.2.1- Experimentos Cinéticos.....	42
5.2.2- Modificações Estruturais da Hidroxiapatita durante a Sorção.....	54
5.2.3- O pH durante os Experimentos de Sorção com o Pb^{2+}	66
5.2.4- Experimento de Sorção com alta Concentração de Pb^{2+}	71
5.2.5- Experimento de Desorção de Pb^{2+} na Hap dopada.....	74
5.2.6- Estudo da aplicabilidade da hap na remoção de metais.....	75
5.3- Sorção de Pb^{2+} pela Hidroxiapatita Cerâmica.....	79
5.3.1- Experimentos Cinéticos.....	79
5.3.2- Modificações estruturais da Hap Cerâmica durante a Sorção: Análise por DRX.....	85
5.3.3- O pH durante os Experimentos de Sorção do Pb^{2+} pela Hap Cerâmica.....	91
5.3.4- Sorção do Pb^{2+} pela Hap e Hap Cerâmica: Análise Comparativa.....	94

CAPÍTULO 6- CONCLUSÕES.....	97
------------------------------------	-----------

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
--	-----------

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Rotas do Pb^{2+} na Exposição Humana.....	12
Figura 3.1- Ciclo do Fosfato de Cálcio Marinho e Terrestre.....	22
Figura 3.2- A Estrutura da Hidroxiapatita ao longo do eixo c.....	25
Figura 3.3- A Estrutura da Hidroxiapatita (célula unitária).....	26
Figura 4.1- Espectro de DRX sobreposto da Hap não Calcinada e da Hap Calcinada.....	33
Figura 4.2- Diferenças entre as Concentrações do Pb lido nos Experimentos de Sorção usando-se diferentes alíquotas.....	35
Figura 5.1- Dissolução da Hap. Variação da Concentração Molar de Cálcio.....	41
Figura 5.2- Dissolução da Hap. Variação da Concentração Molar de Fósforo.....	41
Figura 5.3- Variação da Concentração de Pb em solução para 0,1g de Hap.....	42
Figura 5.4- Variação da Concentração de Pb em solução para 0,01g de Hap.....	43
Figura 5.5- Variação da Concentração de Ca e Pb durante a sorção com 581 ppm de Pb.....	44
Figura 5.6- Variação da Concentração de Ca e Pb para 917ppm de Pb.....	47
Figura 5.7- Variação da Concentração de Ca e Pb para 1770ppm de Pb.....	50
Figura 5.8- Razão Ca/Pb Capturado em 3 minutos, em função da Concentração inicial de Pb.....	53
Figura 5.9- Razão Ca/Pb Capturado em 360 minutos, em função da Concentração inicial de Pb.....	53
Figura 5.10- Espectro de DRX da Hap sem Pb e após 3 minutos	

de sorção com 917 ppm de Pb.....	54
Figura 5.11- Espectro de DRX da Hap sem Pb e da Hap + 917 ppm de Pb-2 horas.....	56
Figura 5.12- Espectro de DRX da Hap sem Pb e da Hap + 917 ppm de Pb-6 horas.....	57
Figura 5.13- Espectro de DRX da Hap sem Pb e da Hap + 917 ppm de Pb- 12 horas.....	58
Figura 5.14- Espectro de DRX da Hap sem Pb e da Hap + 917 ppm de Pb- 24 horas.....	59
Figura 5.15- Espectro de DRX da Hap sem Pb e da Hap + 917 ppm de Pb- 54 horas.....	60
Figura 5.16- Variação dos Parâmetros de Rede a=b e c para a Hap.....	61
Figura 5.17- Variação dos Parâmetros de Rede a=b e c para a Piromorfita.....	62
Figura 5.18- Espectro de DRX para 1770 ppm de Pb.....	65
Figura 5.19- Espectro de DRX para 5693 ppm de Pb.....	65
Figura 5.20- Medidas de pH durante a Sorção de 581, 917, 1770 e 5693 ppm de Pb e durante a dissolução da Hap.....	66
Figura 5.21- Variações do pH ao longo da Sorção com 917 ppm de Pb.....	70
Figura 5.22- Variação das Concentrações de Ca e Pb para 5693 ppm de Pb.....	71
Figura 5.23- Variação das Concentrações de Ca e Pb para 167 ppm de Pb na Hap Cerâmica.....	79
Figura 5.24- Variação das Concentrações de Ca e Pb para 467 ppm de Pb na Hap Cerâmica.....	81
Figura 5.25- Variação das Concentrações de Ca e Pb para 600 ppm de Pb na Hap Cerâmica.....	83

Figura 5.26- Espectro de DRX da Hap Cerâmica sem Pb e Hap cerâmica + 917 ppm de Pb- 2 horas.....	86
Figura 5.27- Espectro de DRX da Hap Cerâmica sem Pb e Hap cerâmica + 917 ppm de Pb-24 horas.....	87
Figura 5.28- Espectro de DRX da Hap Cerâmica sem Pb e Hap cerâmica + 917 ppm de Pb-40 horas.....	88
Figura 5.29- Espectro de DRX da Hap Cerâmica sem Pb e Hap cerâmica + 917 ppm de Pb-70 horas.....	89
Figura 5.30- Espectro de DRX da Hap Cerâmica com 167 ppm de Pb 80 horas.....	90
Figura 5.31- Espectro de DRX da Hap Cerâmica com 600 ppm de Pb 80 horas.....	90
Figura 5.32- Variação do pH durante a Dissolução da Hap Cerâmica em água e durante a Sorção.....	91
Figura 5.33- Medidas do pH para 467 ppm de Pb.....	93
Figura 5.34- Quantidade de Pb capturado nos 3 primeiros min. de cinética em função da conc. Inicial de Pb.....	95
Figura 5.35- Quantidade de Pb capturado nos 3 primeiros min. em função da conc. Inicial de Pb (Hap cerâmica).....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1- Parâmetros de Rede e Volume da Célula Unitária (V_c) de algumas Apatitas.....	06
Tabela 2.1- Índices Biológicos de Exposição ao Chumbo.....	20
Tabela 5.1- Dissolução da Hap não Cerâmica.....	39
Tabela 5.2- Dissolução da Hap Cerâmica.....	40
Tabela 5.3- Medidas das Concentrações de Ca e Pb para 581,3 ppm de Pb.....	45
Tabela 5.4- Medidas das Concentrações de Ca e Pb para 917 ppm de Pb.....	48
Tabela 5.5- Medidas das Concentrações de Ca e Pb para 1770 ppm de Pb.....	51
Tabela 5.6- Variação das fases Cristalinas e dos seus Parâmetros de Rede.....	55
Tabela 5.7- Chumbo Sorvido (ICP), Ca em solução (ICP) e Pb na forma de piromorfita(DRX), em diferentes tempos.....	63
Tabela 5.8- Valores de Concentração de Pb capturado 3 min., % Pbcapt., pH inicial e Δ pH	69
Tabela 5.9- Medidas das Concentração de Ca e Pb para sorção com 5693 ppm de Pb.....	72
Tabela 5.10- Concentração dos Metais em mg/kg de Dejeito.....	75
Tabela 5.11- Concentração dos metais antes do experimento.....	77
Tabela 5.12- Concentração dos metais após o experimento para a C-130.....	77
Tabela 5.13- Concentração dos metais após o experimento para a C-150.....	78
Tabela 5.14- Medidas das Concentração de Ca e P para	

sorção com 167 ppm de Pb (Hap cerâmica).....	80
Tabela 5.15- Medidas das Concentração de Ca e Pb para sorção com 467 ppm de Pb (Hap cerâmica).....	82
Tabela 5.16- Medidas das Concentração de Ca e Pb para sorção com 600ppm de Pb (Hap cerâmica).....	84
Tabela 5.17- Valores de Concentração de Pb capturado 3 min., % Pbcapt., pH inicial e Δ pH (Hap cerâmica).....	92
Tabela 5.18- Concentração de Ca e Pb após 3 min. e final da Sorção: 42ppm, 79ppm, 153ppm, 440ppm, 581ppm, 917ppm, 1770ppm e 5693ppm.....	94
Tabela 5.19- Valores de Concentração de Ca e Pb em função da Conc. Inicial de Pb após 3 min. e final da Sorção pela Hap Cerâmica.....	95

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ALA-D- ácido delta-aminolevulínico desidratase

ALA-S- ácido delta-aminolevulínico sintetase

COPRO-U- coproporfirina na urina

DRX- difração de raios-X

IBE- índices biológicos de exposição

ICP- plasma de acoplamento indutivo

IPCh- intoxicação profissional pelo chumbo

LTB- limites de tolerância biológicos

Hap- hidroxiapatita

Pb- chumbo

Ca- cálcio

P- fósforo

K°- constante de solubilidade

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1- Apresentação do Tema da Tese e Objetivos

As principais causas de envenenamento por chumbo até o início deste século, eram as tintas muitas vezes ingeridas por crianças, e os reservatórios e encanamentos de água potável feitos de chumbo. A intoxicação por este metal em escala mundial agravou-se muito com a introdução de chumbo-tetraalquilas à gasolina para melhorar o desempenho dos motores dos automóveis. Atualmente, ainda existe em quase todos os países uma considerável exposição da população ao chumbo proveniente de várias fontes como: tinta, água, gasolina e descargas industriais (González, 1989).

Os sintomas do envenenamento agudo por chumbo são bem conhecidos (Brito, 1988). A exposição ao chumbo produz efeitos a longo prazo, os quais persistem mesmo após o desaparecimento dos sintomas clínicos, sendo as crianças mais susceptíveis; mesmo em pequenas concentrações na corrente sanguínea, o chumbo pode causar sérios danos ao sistema nervoso central, podendo reduzir significadamente o QI e a capacidade de aprendizado de uma criança normal (Larini, 1993). Embora o chumbo seja muito pouco absorvido nos intestinos, seu efeito é cumulativo, concentrando-se finalmente nos ossos.

A concentração de metais poluentes em solos cultivados e em áreas desenvolvidas tem crescido não só devido a poluição atmosférica, como também às atividades humanas (processos industriais e mineração). A exposição ao chumbo pode ser devida, entre tantas causas, à inalação de poeira ou ingestão de

solo contaminado com chumbo (Laperche et al, 1996) o que torna esta questão de grande importância em estudos de saúde pública.

Pesquisas recentes demonstraram que os níveis de chumbo no sangue de crianças variam muito em áreas urbanas, áreas perto de fundições de minério ou, em áreas perto de zonas de mineração (Laperche, 1996), mesmo quando as concentrações de chumbo no solo são semelhantes.

A bio-disponibilidade de Pb em solos contaminados parece mudar de acordo com a sua forma mineralógica (Chen et al. 1997). Em outras palavras, a forma com a qual o Pb se encontra complexado quimicamente constitui um fator importante de controle da bio-disponibilidade do metal no solo. A taxa de dissolução de diferentes compostos contendo chumbo é também dependente da forma mineralógica em que o metal se encontra. Quanto menor a taxa de dissolução menor será a bio-disponibilidade do metal. Cogita-se que o mesmo ocorra para Pb ingerido: uma baixa taxa de dissolução dos compostos de chumbo pode limitar a bio-disponibilidade deste elemento quando compostos deste metal atravessam o trato gastrointestinal. A dissolução dos complexos de chumbo seria necessária para que ele passasse da fase solo para a circulação sanguínea (Laperche et al, 1997).

Nriagu (1973) já evidenciava a hipótese que fosfatos de chumbo eram as formas mais estáveis e insolúveis do metal em solos, e se formariam rapidamente na presença de quantidades suficientes de Pb e fosfato. O autor sugeriu também que a interação de Pb e fosfato formando as piromorfitas, seria um mecanismo para fixação de chumbo no meio ambiente.

A toxicidade do chumbo somadas à sua tendência de bioacumular-se na cadeia alimentar e à existência de uma rigorosa legislação ambiental, faz com que seja necessário desenvolver novos materiais para remoção deste metal pesado não só de águas poluídas como também dos solos.

Atualmente existem várias técnicas que são empregadas na descontaminação de solos e dejetos industriais (Takeuchi e Arai, 1990). O tratamento térmico ou biológico não é eficiente para remoção completa dos metais pesados. Por outro lado os tratamentos físicos e químicos além de serem caros, são destrutivos o que limita o seu uso na remoção de metais pesados em solos contaminados. Czupyrna et al.(1989), testaram vários produtos químicos para imobilizar metais pesados "in situ". Entretanto a maior parte desses produtos além de serem caros, têm apresentado pouca eficiência.

Programas para reduzir a exposição ao chumbo proveniente de tintas e da água potável, foram desenvolvidos em vários países tendo-se obtido muitos progressos (Ryan e Zhang, 1996). O mesmo não ocorreu em relação a solos contaminados com chumbo, pois de acordo com o Centro para o Controle da Doença (CDC) e o EPA (Environmental Protection Agency), não haviam informações suficientes para caracterizar tal problema (Ryan e Zhang, 1996).

Em 1990, pesquisadores da Universidade Estadual de Ohio e pesquisadores da EPA e OSU examinaram a possibilidade de imobilizar o chumbo de solos utilizando uma metodologia com baixo custo operacional, tal como o emprego de rochas de fosfato (Logan, 1996). O objetivo da pesquisa era então avaliar a possibilidade de se usar rochas de fosfato para reduzir Pb em soluções aquosas e em solos contaminados. O solo contaminado era coberto com rochas de fosfato numa razão de duas partes de fosfato para uma parte de chumbo. Para que o processo fosse eficiente, deveria-se conhecer previamente a concentração de chumbo no solo contaminado. Na maioria dos casos essas rochas poderiam ser aplicadas sobre a superfície do solo e como fertilizantes de uma só vez. Solos contaminados com altos níveis de chumbo requereriam mais de uma aplicação ($> 1000 \text{ mg/Kg}$, Ryan e Zhang, 1996).

Os resultados do projeto demonstraram que as rochas de fosfato como a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) foram eficientes

em reduzir não só solubilidade dos complexos de Pb, como também sua biodisponibilidade (Ryan e Zhang, 1996).

Ma, Traina e Logan (1995), investigaram a redução de Pb aquoso pelo mineral apatita de diferentes localidades. O objetivo da pesquisa foi avaliar a eficiência de várias rochas de fosfato em reduzir concentrações de Pb de soluções aquosas e solos contaminados. As experiências no trabalho relatado foi usando os métodos de batelada e de coluna. Foram coletadas amostras de solo de 5 estados sendo uma das amostras coletada no estado de Washington. Este solo foi escolhido para a pesquisa por ter sido contaminado por vários anos com aplicações do inseticida $PbHAsO_4$ (arsenato de chumbo). Os autores concluíram que as rochas de fosfato dos 5 estados foram eficientes na imobilização de Pb com uma remoção de Pb variando de 38.8% a 100% e que o principal mecanismo na remoção de Pb foi através da dissolução do mineral apatita e precipitação do carbonato fluorpiromorfita $[Pb_{10}(PO_4)_3(CO_3)_3FOH]$ e/ou hidrocerussita $[Pb_3(CO_3)_2(OH)_2]$ dependendo dos componentes originais do solo.

De acordo com estes autores, quanto maior a solubilidade da apatita, maior a sua eficiência em reduzir concentrações de chumbo, visto que sua principal função é fornecer fósforo para precipitar chumbo em forma de piromorfita. Pelos resultados dos autores, a hidroxiapatita sintética seria aproximadamente seis vezes mais efetiva na remoção de chumbo do que as rochas de fosfato, isto devido a diferenças em suas solubilidades: a hidroxiapatita ($\log K^0 = 14.46$) é muito mais solúvel que a fluorapatita ($\log K^0 = -0.21$) que é a principal constituinte de rochas de fosfato (Lindsay, 1979). Entretanto, os resultados demonstraram que rochas de fosfato proporcionam baixo custo em remediar chumbo de água, solos e dejetos contaminados.

A apatita é um dos minerais mais abundantes da natureza e ocorre em todos os tipos de rocha. Em solos, sedimentos e partículas em suspensão, os fosfatos apatíticos estão

frequentemente presentes e são importantes para regular a concentração de chumbo e cálcio (Lindsay, 1979). A hidroxiapatita (Hap) é um sal duplo de fosfato, sendo principal constituinte inorgânico dos ossos e dentes.

Durante as investigações sobre as propriedades superficiais da hidroxiapatita, Suzuki et al (1981) verificaram que íons cálcio e de outros metais em solução aquosa são fortemente sorvidos por sua superfície, e que este comportamento não seria simplesmente devido a um mecanismo de troca iônica entre os cátions da solução e os íons Ca^{2+} das hidroxiapatitas. Esta propriedade despertou grande interesse na área ambiental, pois a hidroxiapatita poderia ser utilizada como captadora de íons poluentes em esgotos e na indústria.

Suzuki et al (1981,1982,1984) examinaram a possibilidade de empregar as apatitas como um novo trocador catiônico para o tratamento de cátions metálicos em solução aquosa. Utilizaram o método de coluna e de batelada e verificaram que a hidroxiapatita sintética tem maior seletividade por cátions metálicos. A hidroxiapatita foi colocada em soluções contendo diferentes íons metálicos tais como Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} . Observaram que a eficiência da sorção seguia a ordem: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. O íon Pb^{2+} foi rapidamente removido pela hidroxiapatita, sugerindo ser ela, hidroxiapatita, um ótimo capturador de íons Pb^{2+} . A seletividade da Hap por cátions metálicos foi explicada considerando-se o raio iônico e a eletronegatividade dos íons. Conforme LeGeros e LeGeros (1984), cátions com raio iônico maior que o do cálcio, poderiam ser incorporados na estrutura da apatita mais facilmente dos que os de menor raio iônico. Isto resulta em uma expansão dos parâmetros de rede a e c e num maior volume da célula unitária. A substituição do cálcio por um cátion menor, por exemplo, o cobre (raio iônico igual a 0.68 Å), resulta na contração dos parâmetros a e c e redução no volume da célula unitária (V_c).

A tabela 1.1 lista os parâmetros de rede de fosfatos apatíticos contendo o Ca, Pb e Cu.

MINE-RAL	FORMULA	a (Å)	c (Å)	a/c	V_c(Å³)	Referência
hidroxiapatita	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	9.418	6.884	1.368	528.8	Roberts et al. (1990)
		9.370	6.860	1.370	522.0	Panda et al.(1991)
piromorfita	Pb ₅ (PO ₄) ₃ OH	9.877	7.427	1.330	627.5	NBS(1958)
		9.860	7.380	1.340	621.0	Panda et al.(1991)
cobreapatita	Cu ₅ (PO ₄) ₃ OH	8.830	6.530	1.350	441.0	Pujari e Patel (1989)

Tabela 1.1- Parâmetros de rede e volume da célula unitária (V_c) de algumas apatitas.

Suzuki et al (1984) sugeriram que o mecanismo dominante na remoção de chumbo em solução aquosa pela hidroxiapatita era através de uma troca iônica, onde a relação entre os íons Ca²⁺ da HAP e os íons Pb²⁺ da solução era de 1:1. Entretanto esses autores forneceram poucas evidências para suportar a teoria de troca iônica como mecanismo principal da remoção de chumbo pela hidroxiapatita.

Takeuchi e Arai (1990) verificaram que o abaixamento do pH favorecia uma maior adsorção de Pb pela hidroxiapatita. Mas se realmente a substituição catiônica fosse responsável pela remoção de Pb, valores baixos de pH resultariam numa menor sorção de Pb, pois a solubilidade da Hap aumenta com o decréscimo de pH, e conseqüentemente menos material estaria disponível para substituição catiônica.

Ma et al (1993) explicaram os resultados anteriores através de um mecanismo de dissolução da hidroxiapatita e precipitação de apatita de chumbo: em pH baixo, mais Hap se dissolveria liberando mais P para reagir com o Pb em solução aquosa e formar a piromorfita.

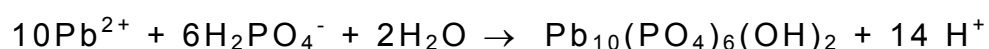
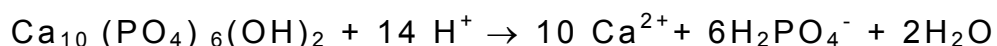
Ma et al (1993) estudaram a sorção de Pb pela Hap usando a difratometria de raio-X. Seus resultados indicaram que a Hap e a piromorfita são mais presentes em pH alto e baixo respectivamente, reforçando a hipótese de Ma et al.

Yuping Xu (1994) questionou a conclusão de Suzuki (1984) quanto a importância da troca iônica na sorção do Pb pela hidroxiapatita, argumentando que este mecanismo seria mais favorável para os cátions com raio iônico similar ao do Ca^{2+} . De acordo com este autor a substituição do cálcio pelo chumbo seria difícil pois o raio iônico deste metal (1,26 Å) é maior que o do cálcio (1,08 Å).

Mecanismos de precipitação ou coprecipitação foram sugeridos por vários autores para explicar a fase de captura mais lenta na sorção de metal (Yuping Xu, 1994).

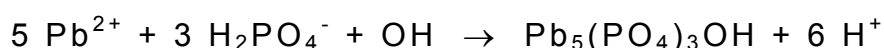
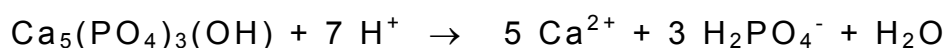
Estudos de Ma et al. (1993) e Xu e Schwartz (1994) revelaram que a precipitação de apatitas de chumbo poderiam também dar-se na forma de cloropiromorfita $[\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2]$ ou fluoropiromorfita $[\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$, dependendo da presença do Cl ou do F durante o processo de sorção.

A dissolução da Hap e precipitação de piromorfita é descrita pelas equações abaixo (Ma et al, 1993):



A maior evidência que sustentava a teoria de troca iônica, era o fato de a razão molar entre o Pb removido e o Ca liberado ficar em torno de um (1) ao longo dos experimentos. Entretanto, este valor de Pb/Ca pode também ser explicado pela teoria de dissolução/precipitação: 10 moles de Pb são consumidos para cada mol de piromorfita precipitada, e 1 mol de Hap tem que se dissolver para fornecer o fósforo necessário para a formação de piromorfita. Deste modo, 10 moles de Ca são liberados para a solução conforme observa-se nas equações acima.

Yuping Xu (1994), sugeriu um mecanismo alternativo de dissolução da Hap e precipitação da piromorfita conforme as reações:



Yuping Xu (1994) atribuiu o decréscimo de pH nos primeiros 2 minutos da sorção, onde a maior parte de chumbo é removida, à predominância da segunda equação isto é, a etapa de precipitação ocorreria numa velocidade maior que a dissolução da Hap.

Em 1994 Ma et al, pesquisaram o efeito da presença de metais tais como o Zn, Cd, Ni, Cu, Fe^{2+} e Al na imobilização de Pb pela hidroxiapatita. Demonstraram que esses metais não só tiveram insignificante efeito na imobilização do Pb como também foram removidos pela hidroxiapatita. A eficiência da remoção desses metais pela hidroxiapatita foi na ordem de $\text{Al} > \text{Zn} > \text{Fe(II)} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Ni}$; enquanto a eficiência desses metais em inibir a imobilização de Pb pela Hap foi $\text{Al} > \text{Cu} > \text{Fe(II)} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$.

A substituição da hidroxila pelo flúor com base para ação profilática do flúor na ocorrência da cárie dentária (Pandey, 1981)

é um pequeno exemplo de como são importantes as reações de troca iônica entre a Hap e os tecidos calcificados. A incorporação de cátions tóxicos como o chumbo, ao esqueleto humano também ocasiona graves efeitos à saúde. Atualmente sabe-se que a maior parte do chumbo no corpo humano encontra-se depositado nos ossos (Skerfving et al, 1993 Christoffersson et al, 1984). Uma significativa ingestão de íons fosfatos pode vir a diminuir a quantidade de chumbo no corpo humano e por outro lado, uma baixa ingestão de cálcio e de vitamina D aumenta a absorção do chumbo, indicando que chumbo e cálcio no organismo humano, compartilham mecanismos comuns de absorção (Beattle, 1992).

Neste trabalho de mestrado sintetiza-se a hidroxiapatita e prepara-se a hidroxiapatita cerâmica. Experimentos de sorção do Pb pela Hap sem tratamento e na sua forma cerâmica são realizados a partir de soluções aquosas contendo diferentes concentrações do metal. A cinética da sorção é acompanhada através das técnicas do ICP (Inductively Coupled Plasma) e do DRX (Difração de Raios-X), e das modificações do pH da solução ao longo do processo.

Dos resultados obtidos procura-se contribuir para soluções ainda não totalmente esclarecidas na literatura relacionados à contribuição de cada um dos mecanismos de sorção do Pb pela Hap.

CAPÍTULO 2

CHUMBO

2.1- História e Propriedades

O chumbo é um metal cinza-azulado de peso atômico 207.19, ponto de fusão 327.502°C e ponto de ebulição 1740°C (IPCS, 1995). O chumbo é suficientemente mole para ser cortado com uma faca, porém impurezas como o antimônio, arsênio, cobre ou zinco tornam-no muito duro.

O chumbo é resistente à oxidação atmosférica e ao ataque dos ácidos clorídrico ou sulfúricos diluídos, mas é rapidamente dissolvido pelo ácido nítrico. O ácido acético tem ação solvente sobre o chumbo metálico não sendo indicado o seu uso para fins culinários em recipientes que contenham chumbo, pois os alimentos podem contaminados com os compostos do metal.

Este metal era conhecido pelos antigos egípcios, que devido ao seu baixo ponto de fusão, durabilidade e facilidade em formar ligas metálicas era utilizado na fabricação de armas, adornos e utensílios. Os antigos romanos usavam o chumbo para fabricar manilhas, e alguns compostos do metal já eram usados na fabricação de cosméticos e de tintas (Mellor, 1967).

2.2- Estado Natural

Na natureza o chumbo pode ser encontrado em seu estado livre sob quatro formas isotópicas (PM= 208, 206, 207 e 204 em ordem de abundância) e ocasionalmente na forma metálica. Associado a outros elementos dá origem a vários compostos. O carbonato de chumbo, cerusita (PbCO_3) é comumente encontrado. O sulfato de chumbo (PbSO_4), constitui a anglesita; o cromato de

chumbo (PbCrO_4) a crocoisita; o molibdato de chumbo (PbMoO_4) a wulfenita; o fosfato de chumbo a piromorfita, o litargírio (PbO), o zarcão (Pb_3O_4). Combinado com o enxôfre, o chumbo ocorre sob a forma de sulfeto, PbS (galena) que é um dos mais abundantes minérios de chumbo

2.3- Aspectos Gerais

O chumbo ocorre como contaminante ambiental e as concentrações no meio ambiente cresceram de acordo com o aumento do seu uso industrial. Com o advento da Revolução Industrial, as concentrações de chumbo no meio ambiente elevaram-se de forma alarmante, principalmente devido à introdução de compostos orgânicos de chumbo (chumbo tetraetila) como aditivo para gasolina.

Nos últimos anos a demanda de chumbo tem sofrido uma mudança quanto ao tipo de sua utilização. Seu emprego como antidetonante na gasolina e em tintas tem diminuído bastante, porém seu emprego em processos industriais tem aumentado significativamente. Usa-se chumbo na fabricação de canos para conduzem a água, na fabricação de revestimento de cabos elétricos, de chapas para pias, cisternas e telhados, na indústria de acumuladores, etc. O arsenato de chumbo tem sido muito empregado como inseticida.

A quantidade anual de chumbo que se dispersa como contaminante atmosférico é muito elevada. Nriagu e Pacyma (1988) estimaram que a cada ano um total de 330 000 toneladas de chumbo são diretamente despejados na atmosfera. Alguns autores consideram que somente 4% do chumbo emitido na atmosfera seja de fontes naturais (emissões vulcânicas, erosão, e depósitos naturais). A figura 2.1 ilustra as rotas de exposição humana do chumbo.

A contaminação do solo pelo chumbo pode advir de forma natural ou geológica, como também através de atividades

exercidas pelo homem (mineração, indústria e transporte). Sendo assim, o teor de chumbo nos solos varia de região a região: em regiões próximas às vias de tráfego intenso e de indústrias, os teores de chumbo são bem mais elevados que aqueles encontrados em áreas isoladas (Larini, 1993).

O solo é considerado um dos depósitos principais de chumbo, pois ao alcançá-lo, este contaminante pode ali permanecer indefinidamente. O chumbo no solo pode estar sob diversas formas: relativamente insolúvel (sulfato, carbonato ou óxido), solúvel, adsorvido, adsorvido e coprecipitado como sesquióxido, adsorvido em matérias orgânicas coloidais ou complexado no solo (IPCS, 1995). O pH do solo influencia a mobilidade do metal no solo, que pode sofrer modificações, formar compostos menos solúveis e tornar-se menos disponível. Em solos cultivados os níveis de Pb podem variar de 20 a 80 $\mu\text{g/g}$ (AAS, 1985).

A contaminação da água pelo chumbo tem sido objeto de várias pesquisas (Suzuki et al, 1983). Água potável com baixo pH e baixas concentrações de sais dissolvidos podem carrear quantidades de chumbo vindas de soldas, encanamentos e ferragens, cisternas e reservatórios. O valor de tolerância para chumbo em água potável que era de 50 $\mu\text{g/litro}$ em 1984 (WHO, 1984) foi revisto em 1993, passando para 10 $\mu\text{g/litro}$ (WHO, 1993).

Os níveis de chumbo nos produtos alimentícios além de serem muito variáveis, podem ser parcialmente removidos (lavando-se ou descascando-se o alimento). Organizações internacionais (WHO) propõem que a tolerância de ingestão semanal seja de 3 mg de Pb para adultos (400 a 450 $\mu\text{g/dia}$). Os alimentos (incluindo água potável e bebidas alcólicas) são as maiores fontes de exposição da população ao chumbo. Crianças podem ter exposição adicional vindas de solo e poeiras.

Além destes tipos de contaminação ambiental deve-se mencionar as exposições ocupacionais sofridas por trabalhadores que muitas vezes podem ser prevenidas através de medidas de

higiene industrial e equipamentos de proteção coletiva (IPCS, 1995).

O chumbo, mesmo em baixas concentrações, é estranho ao metabolismo humano, podendo interferir em diversas partes do metabolismo e causar intoxicações. A intoxicação do chumbo a longo prazo denomina-se saturnismo ou plumbismo.

2.4- Absorção, Distribuição e Eliminação do Chumbo

Existem duas classes de compostos de chumbo: os inorgânicos, que são os formados por sais e óxidos de chumbo, e os orgânicos que são os chumbo tetraetila e o chumbo tetrametila. Uma vez absorvidos, todos os compostos inorgânicos atuam no organismo da mesma forma. Os compostos orgânicos são lipossolúveis e podem ser absorvidos pela pele e por via respiratória. Por serem lipossolúveis haverá um predomínio dos transtornos nervosos. A absorção do chumbo pelo corpo humano é lenta e depende não só da dose como também de fatores tais como a idade do indivíduo, condições fisiológicas e nutricionais e possivelmente fatores genéticos.

Este metal pode ser introduzido no organismo através da inalação (ar atmosférico), ingestão (água, alimentos e solo contaminados) e por via dérmica. Os compostos de chumbo lipossolúveis e projéteis de chumbo quando alojados na pele e nos músculos permitem a absorção do metal.

A deposição, retenção e absorção de partículas de chumbo no trato respiratório depende de fatores tais como: tamanho da partícula inalada, densidade, forma química, solubilidade, ritmo respiratório e duração da exposição.

Pela via digestiva, através do trato gastrointestinal, teremos a maioria das intoxicações domésticas. Sua absorção dá-se no intestino delgado e depende dos níveis de cálcio, magnésio, ferro,

fósforo e vitamina D na dieta humana (Larini, 1993). Sabe-se que dietas pobres em cálcio, ferro e fósforo podem aumentar a absorção do chumbo pelo trato intestinal, bem como aumentar a deposição deste metal nos ossos (Cordeiro, 1995).

Através da via cutânea dá-se a absorção de compostos orgânicos de chumbo, uma vez que são lipossolúveis. Os compostos inorgânicos de chumbo e o chumbo metálico são pouco absorvidos pela pele sã. Entretanto esta via de absorção assume importância nas exposições ocupacionais.

Após absorvido, o chumbo não é distribuído de forma homogênea no organismo. No sangue o chumbo circulante está quase sempre associado aos eritrócitos, sendo em seguida distribuído aos tecidos moles (maiores concentrações no fígado e rins) e aos minerais (ossos e dentes). O osso é o principal compartimento onde armazena-se o metal, cerca de 90% do chumbo encontrado no organismo está depositado nos ossos sob a forma de trifosfato.

O chumbo absorvido e armazenado tem uma meia-vida de pelo menos 25 anos no osso cortical denso (Jama, 1994). No sangue a meia-vida do chumbo é de aproximadamente 36 dias e medidas de concentração do metal são importantes nos diagnósticos de intoxicações agudas, para o controle não só de indivíduos expostos ocupacionalmente, mas também para o controle da população em geral. A meia-vida do metal em tecidos moles é de aproximadamente 40 dias (IPCS, 1995).

Através do sangue, o chumbo pode ser rapidamente transferido da mãe para o feto. Em consequência o nível de Pb no sangue fetal passa a ser similar ao do sangue materno (AAS, 1985).

Cerca de 90% do chumbo que foi ingerido, e que não se absorve, é excretado pelas fezes, em função de seu trânsito no trato gastrintestinal sob a forma de sulfetos insolúveis. Aproximadamente 75% é eliminado através da urina. Apesar do nível de chumbo na urina ter sido um indicador de exposição ao metal, é importante ressaltar que esta concentração não

representa com fidelidade o grau de absorção, já que os rins excretam quantidades elevadas de chumbo somente quando a concentração do metal no sangue for alta. Para pequenas concentrações do metal, a determinação da concentração de chumbo na urina será útil quando acompanhada de outros parâmetros.

Em pequenas quantidades o chumbo pode ser também eliminado pelo suor, saliva, unhas e cabelo. O chumbo pode ser encontrado no leite materno em pequenas quantidades.

2.5- Toxodinâmica

O chumbo é um elemento tóxico não essencial, o qual acumula-se no organismo . Dependendo do nível e duração da exposição pode afetar vários sistemas orgânicos. Os níveis de chumbo no sangue (Pb-H) são utilizados na medida da carga corporal e das doses de chumbo absorvidas (internas). Já se conhecem técnicas para determinação da quantidade de chumbo presente em dentes e ossos, porém sua cinética não é ainda bem conhecida. As principais ações tóxicas são(IPCS, 1995):

Efeitos bioquímicos

A principal manifestação clínica do efeito da intoxicação no sistema hematopoiético é a anemia que ocorre somente com altos níveis de exposição, o que atualmente não é muito comum.

O chumbo inibe várias etapas na biosíntese do heme. A inibição das enzimas ácido delta-aminolevulínico desidratase (ALA-D) e da hemessintetase já foram caracterizadas, enquanto estudos *in vitro* indicam um aumento da atividade para a enzima ácido delta-aminolevulínico sintetase (ALA-S) durante a exposição ao chumbo. A inibição da enzima coproporfirinogênio-descarboxilase por chumbo foi demonstrada por vários autores

(AAS, 1985), pela eliminação excessiva de coproporfirina na urina (COPRO-U).

A ação do chumbo ocorre nos eritroblastos da medula óssea e, sendo assim, somente os eritrócitos recentemente formados contêm excesso de protoporfirina. Devido a inibição da hemessintetase, última enzima na biossíntese do heme, o ferro da molécula de protoporfirina IX é substituído pelo zinco dos reticulócitos e, no lugar de se produzir heme, forma-se a protoporfirina zinco.

A diminuição na síntese da hemoglobina seria a consequência dos efeitos do chumbo no sistema hematopoiético, onde concentrações de Pb-H acima de 1,92 μ moles/litro (40 μ g/dl), acarretaria anemia em crianças (IPCS,1995).

Efeitos no Sistema Nervoso Central

Os principais efeitos dos compostos de chumbo no sistema nervoso por exposição crônica são as encefalopatias com irritabilidade, cefaléia, tremor muscular, alucinações, perda da memória e da capacidade de concentração. Esse sintomas podem progredir até o delírio, convulsões, paralisias e coma. Dados experimentais revelam que danos causados pelo chumbo podem afetar funções da memória e do aprendizado em todos os ciclos da vida (IPCS,1995).

As principais manifestações ocorridas no sistema nervoso periférico é a debilidade nos músculos extensores. Também podem ocorrer hiperestesia, analgesia e anestesia da área afetada.

Efeitos no Sistema Renal

Os efeitos renais do chumbo ocorrem como resultado tanto da exposição crônica como da aguda. Em adultos e crianças o

chumbo provoca um dano reversível no túbulo proximal e uma lenta e progressiva deficiência renal. Com contínua exposição ao chumbo ou quando trabalhadores são expostos a níveis de Pb-H superiores a 3,0 $\mu\text{moles/litro}$ (aproximadamente 60 $\mu\text{g/dl}$) (IPCS, 1995) a nefropatia aguda pode evoluir para uma nefrite crônica.

Efeitos no Sistema Gastrointestinal

Os efeitos tóxicos do chumbo a nível hepático são mais evidentes nas intoxicações severas podendo ocasionar constipação, diarreia e gastrite.

Em estudos feitos com animais de laboratório, a ingestão do chumbo tetraetila provocou alterações nos sistemas enzimáticos responsáveis pelos processos de biotransformação (IPCS, 1995).

Efeitos no Osso

Existe um especial interesse no estudo da absorção do chumbo pelo osso, sendo os tecidos calcificados aqueles que apresentam maior acúmulo do metal. O osso pode servir como biomarcador de exposições passadas, pois a meia-vida neste compartimento é longa. O chumbo pode afetar o metabolismo do osso no período da menopausa na mulher, contribuindo para o desenvolvimento da osteoporose.

Outros Efeitos

Por razões neurológicas, metabólicas e comportamentais, as crianças são mais vulneráveis que os adultos aos efeitos da ação tóxica do chumbo. Estudos epidemiológicos demonstraram que o chumbo está associado a deficiências neurocomportamentais em crianças.

Os efeitos do chumbo na função reprodutora masculina limita-se a morfologia e ao número de espermatozóides.

O chumbo não parece ter efeitos nocivos na pele, nos músculos e nem no sistema imunológico.

2.6- Carcinogenicidade e Teratogenicidade

Em animais, estudos demonstram que o chumbo produz tumores malignos e benignos. Em seres humanos, o chumbo pode causar aberrações cromossômicas e uma morfologia anormal no espermatozóide. Porém, não existem evidências da ação cancerígena do chumbo no homem. Existem informações sobre um aumento na taxa de aborto espontâneos como resultado da exposição ao chumbo, mas não existem dados epidemiológicos suficientes que comprovem este fato. Também não existe nenhuma evidência de que o chumbo apresente teratogenicidade para o homem (Larini, 1993).

2.7- Controle da Exposição Ocupacional

Os efeitos tóxicos que o chumbo acarreta à saúde humana estão em grande parte associados aos trabalhadores expostos ao metal. A intoxicação profissional pelo chumbo (IPCh) tem diminuído em países desenvolvidos, mas em países não desenvolvidos continua a incidência de várias doenças associadas ao chumbo (Spínola et al, 1980).

No ambiente ocupacional o controle de chumbo é realizado a partir do controle biológico. Para isto, utilizam-se índices de exposição que fornecem informações quanto aos níveis de absorção (chumbo no sangue e na urina) e as alterações bioquímicas provocadas pelo chumbo na biossíntese do heme.

Os limites de tolerância biológicos (LTB) propostos para a intoxicação profissional pelo metal (IPCh) variam historicamente de país a país (Cordeiro, 1995). Os LTB são fixados de acordo

com informações provenientes das indústrias e de investigações científicas e devem estar relacionadas com a política de saúde ocupacional do país.

Países que não desenvolveram seus próprios LTB costumam adotar critérios definidos por outras nações. Este é o caso do Brasil. Na tabela 2.1 estão relacionados os valores considerados normais e os limites de tolerância biológicos, regulamentados pela Portaria nº12, de 06/06/83, apresentada pela Secretaria de Segurança e Medicina do Trabalho:

<i>IBE</i>	<i>Valor Normal</i>	<i>LTB</i>
Chumbo no sangue	Até 40 µg/dL	60 µg/dL
Chumbo na urina	Até 65 µg/L	150 µg/L
Ácido delta amino-levulínico desidratase	30-60 U/L	10 U/L
Protoporfirina zinco	Até 75 µg/dL	200 µg/dL
Protoporfirina livres	Até 60µg/dL	300 µg/dL
Ácido delta amino-levulínico na urina	Até 4,5 mg/L	15 mg/L
Coproporfirina urinária	Até 150 µg/L	200 µg/L

Tabela 2.1- Índices Biológicos de Exposição ao Chumbo (Larini, 1993). U/L = micromoles de ALA utilizado/minuto/L de eritrócitos.

CAPÍTULO 3

HIDROXIAPATITA

3.1- Introdução

A hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é o constituinte mineral do osso natural representando de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes. A hidroxiapatita sintética possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração o que a torna substituta do osso humano em implantes e próteses (Eanes, 1980), daí o grande interesse em sua produção. Estas propriedades somadas à sua alta capacidade de adsorver e/ou absorver moléculas fazem da hidroxiapatita um excelente suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos, e também eficiente no tratamento de remoção de metais pesados em águas e solos poluídos.

A hidroxiapatita ocorre raramente na natureza, porém sua estrutura é similar a fluorapatita (com o OH^- ocupando os sítios do F^-) (Logan et al, 1995). Esses minerais ocorrem como constituintes de várias rochas ígneas e metamórficas, especialmente em calcários cristalinos (Elliot, 1994).

Calcários de baixa cristalinidade e composição variável, os denominados rochas de fosfato ou fosforitos, ocorrem em vários depósitos. Essas rochas de fosfato são uma das maiores fontes do mundo de fornecimento de fósforo para indústrias químicas e de fertilizantes.

A figura 3.1 ilustra a ubiquidade da apatita através do ciclo do fosfato de cálcio na biosfera. O fosfato de cálcio na rocha ígnea e sedimentar é exclusivamente apatítico (Posner, 1969).

Originalmente, todas as apatitas terrestres estavam presentes em rochas ígneas. Através do tempo geológico, a

extensa e contínua lixiviação dessas rochas primárias pelas águas tem sido uma fonte para a formação de fosfato de cálcio biológico, na forma de apatita.

Os esqueletos de algumas espécies marinhas contém carbonato de cálcio enquanto a maioria contém fosfato de cálcio. Os esqueletos que não são reabsorvidos no ciclo da vida carnívoro do mar, depositam-se no fundo de mares, oceanos e lagos formando depósitos minerais. Alguns autores acreditam que depósitos de apatitas podem também ser formados por precipitação direta da água do mar, e alguns dos depósitos de carbonatos de cálcio são convertidos em apatita pela reação direta com fosfato dissolvido.

A precipitação de fosfato de cálcio dos oceanos, mares e lagos, produz apatitas formadas por cristais de tamanho muito pequeno e com propriedades dependentes da sua alta área superficial por unidade de massa (Neuman, 1958).

A fórmula da hidroxiapatita estequiométrica é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com razão Ca/P igual a 1,67. Porém composições estáveis podem ter esta razão estendida para aproximadamente 1,5 (Fulmer et al, 1992).

Dois tipos de hidroxiapatitas devem ser consideradas: as sintetizadas em altas temperaturas e que apresentam boa cristalinidade e cristais grandes, e as hidroxiapatitas sintetizadas em baixas temperaturas que apresentam baixa cristalinidade e cristais pequenos. A hidroxiapatita precipitada por via úmida possui características similares às do tecido ósseo e dentário, diferente da hidroxiapatita sintetizada a altas temperaturas.

3.2- Estrutura

A hidroxiapatita cristaliza-se no sistema hexagonal, grupo espacial $P6_3/m$ e dimensões de célula unitária $a=b=9,42 \text{ \AA}$ e $c= 6,88 \text{ \AA}$ (Kay, 1964 e Elliot, 1994).

A célula unitária hexagonal da hidroxiapatita contém 10 íons cálcio localizados em sítios não equivalentes, quatro no sítio I (Ca_I) e seis no sítio II (Ca_{II}). Os íons cálcio no sítio I estão alinhados em colunas, enquanto os íons cálcio do sítio II estão em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura. Os cátions do sítio I estão coordenados a 6 átomos de oxigênio pertencentes a diferentes tetraedros de PO_4 e também a 3 outros átomos de oxigênio relativamente distantes. A existência de dois sítios de íons cálcio traz consequências importantes para as hidroxiapatitas que contém impurezas catiônicas, pois suas propriedades estruturais podem ser afetadas dependendo do sítio ocupado pelo cátion da impureza.

Os átomos de cálcio e fósforo formam um arranjo hexagonal no plano perpendicular ao eixo cristalino de mais alta simetria (eixo c , figura 3.2). Colunas constituídas pelo empilhamento de triângulos equiláteros de íons óxidos (O^{2-}) e de íons cálcio (Ca^{2+}) estão ligados entre si por íons fosfato. Os átomos de oxigênio dos íons hidroxila estão situados a $0,9 \text{ \AA}$ abaixo do plano formado pelos triângulos de cálcio e a ligação O-H forma um ângulo de aproximadamente 30° com a direção C (figura 3.3). Dos quatro átomos de oxigênio que constituem os grupos fosfatos, dois estão situados em planos perpendiculares à direção c e os outros dois são paralelos a esta direção.

Os tetraedros dos grupos PO_4 estão arranjados de tal forma que possibilitam a formação de dois tipos de canais perpendiculares ao plano basal. O primeiro canal com diâmetro

de 2 Å é paralelo aos eixos ternários e são ocupados por átomos de Ca(I). Em cada célula unitária, encontram-se 2 canais ocupados por íons Ca(I) que estão localizados em $z=0$ e $z=\frac{1}{2}$ do parâmetro cristalino. O segundo canal que tem diâmetro de 3,0 a 3,5 Å, é constituído por íons Ca(II) e estão localizados em $z=\frac{1}{4}$ e $z=\frac{3}{4}$. No interior desses canais dá-se a distinção entre a forma hexagonal e a monoclinica. Na estrutura hexagonal o grupo hidroxila ocupa apenas 50% das posições estatisticamente possíveis.

Deformações na rede causadas pelo deslocamento das hidroxilas tornam a estrutura monoclinica, um arranjo mais fechado, com grupo espacial $P2_1/b$. Exceto a posição do grupo OH, todas as outras posições atômicas na $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$, são essencialmente iguais como às da fluorapatita [$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$].

A estrutura da hidroxiapatita permite substituições catiônicas e aniônicas isomorfas com grande facilidade (Gauglitz, 1992 e Ma et al, 1993-1994). O Ca^{2+} pode ser substituído por metais tais como o Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , etc; os grupos fosfatos por carbonatos e vanadatos e as hidroxilas por carbonatos, flúor e cloro. Essas substituições podem alterar a cristalinidade, os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais, a textura superficial, a estabilidade e a solubilidade da estrutura da hidroxiapatita.

Do ponto de vista biológico, o flúor é uma das impurezas mais importantes da hidroxiapatita dos tecidos calcificados. Nas hidroxiapatitas de ossos e dentes, os carbonatos ocupam sítios dos íons fosfato e dos íons OH numa razão de 10:1. Nas carboapatitas sintéticas do tipo A, os íons carbonato localizam-se em canais e ocupam os mesmos sítios que os íons hidroxila. Nas carboapatitas do tipo B, os íons carbonato ocupam os sítios dos íons fosfatos. As carboapatitas do tipo B têm composição similar ao tecido ósseo e dentário (Miyake et al, 1990). Os grupos carbonatos não alteram a cristalinidade da hidroxiapatita, mas podem acelerar os processos de dissolução da estrutura, o

que é verificado nas cáries dentárias e nos processos de reabsorção óssea.

O flúor pode ser incorporado a Hap substituindo os grupos OH^- , tornando a estrutura mais hexagonal, mais estável e menos solúvel que a hidroxiapatita estequiométrica. A ação do flúor na proteção de cáries dentárias e no tratamento de osteoporose tem sido muito pesquisada.

3.3- Aplicações da hidroxiapatita

-
Biomateriais são novos materiais projetados para substituir partes do corpo e permitir a recuperação de funções biológicas afetadas por doenças ou acidentes. Biocompatibilidade e biofuncionalidade são as principais características necessárias para que esses materiais exerçam essas funções. A biocompatibilidade é a aceitação do biomaterial pelo corpo, já a biofuncionalidade representa a habilidade do material desempenhar a função desejada.

A hidroxiapatita, por ser o principal constituinte da fase inorgânica do osso, tem sido muito estudada. Suas características químicas e estruturais possibilitam seu uso na área médica como material biocompatível em implantes e próteses (Eanes, 1980). Na ortopedia existe um particular interesse em usá-la como revestimento de próteses metálicas para promover a ligação interfacial estável entre o material implantado e o tecido vivo (Fulmer et al, 1992).

No tratamento de tumores, esse biomaterial vem sendo usado como suporte de ação prolongada. A introdução de drogas anticancerígenas em blocos de hidroxiapatita porosa permite que o tratamento da doença seja realizado com a liberação gradual da droga no organismo (Fulmer et al, 1992). Sob este aspecto essa técnica é atrativa pois combina o tratamento do tumor com a substituição do osso doente (Liu, 1997).

Na área odontológica a hidroxiapatita é utilizada para evitar perda óssea após a restauração ou extração de um dente. Pinos de titânio revestidos com hidroxiapatita são usados no implante para a substituição da raiz.

As aplicações da hidroxiapatita sintética não se restringem à área biomédica. Devido à sua grande afinidade por proteínas, a Hap tem sido aplicada como adsorvente em cromatografia líquida (Akazawa et al, 1996). A capacidade de adsorção da Hap está relacionada à estrutura do poro e à natureza físico-química da superfície do sólido.

Na linha de controle ambiental, a hidroxiapatita vem sendo estudada como catalisador na decomposição de compostos orgânicos clorados poluentes provenientes da indústria metalúrgica e da incineração do lixo industrial (Nishikawa et al, 1992). É um catalisador efetivo para desidratação e desidrogenação de álcoois primários para aldeídos e cetonas, a altas temperaturas (Parris and Armor, 1991). Ainda na área ambiental, a hidroxiapatita apresenta uma alta capacidade em remover metais pesados, não só de águas e solos contaminados, como também de dejetos industriais (Ma et al, 1993). Esta aplicação tem sido objeto de grandes investigações devido ao alto grau de toxidez proveniente desses metais, em especial o chumbo por ser mais difundido no meio ambiente, aliado ao fato da hidroxiapatita representar um material de baixo custo que poderia ser usado no controle da poluição ambiental.

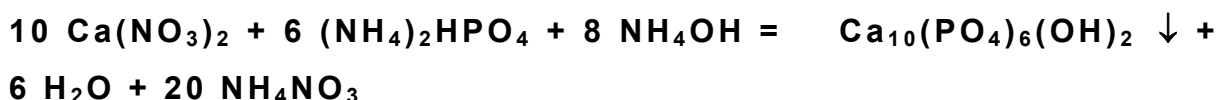
CAPÍTULO 4

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo descreve-se os procedimentos experimentais usados na preparação da hidroxiapatita, detalha-se a metodologia usada nos experimentos de sorção assim como as técnicas experimentais utilizadas para determinar as concentrações dos íons envolvidos no processo.

4.1- Síntese da Hidroxiapatita

Para o estudo de sorção de chumbo foi sintetizada uma hidroxiapatita quase estequiométrica com razão $[Ca^{2+}]/[PO_4^{3-}] = 1,65$, sintetizada em temperatura de 80°C. O material foi precipitado por via úmida a partir da seguinte reação :



A síntese foi realizada a partir da adição de uma solução B à uma solução A que foram preparadas da seguinte forma:

solução A: 250 ml de uma solução 0,50 M de nitrato de cálcio [29,52g de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$], ajustados a um pH 10-11 pela adição de ± 8 gotas de NH_3 ($d=0,92$).

Solução B: 250 ml de uma solução 0,30 M de fosfato dibásico de amônio [9,90g de $(NH_4)_2HPO_4$], levados a um pH 10-11 pela adição de ± 35 ml de NH_3 ($d=0,92$).

Durante todo o experimento foi utilizada água purificada em um sistema Rio's acoplada a um Milli Q-plus/Millipore, e os reagentes utilizados foram Merck de grau analítico P.A..

A solução B foi adicionada lentamente, com auxílio de uma bomba peristáltica (fluxo de 100 ml/h), à solução A, que foi mantida em um banho de óleo a 80°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) e sob agitação magnética constante. Após três horas de adição, a mistura permaneceu sob agitação, à mesma temperatura, por mais duas horas. A seguir o sólido foi lavado e seco seguindo o procedimento abaixo:

Lavagem do sólido: O sólido foi agitado em um béquer com 400-500 ml de água, mantida a $\pm 80^\circ\text{C}$, por cerca de 20 min. A mistura foi filtrada em funil de Buckner. O sólido obtido foi transferido para um béquer e foi medido o pH do filtrado. Esta operação de lavagem foi repetida por três vezes. Finalmente, o sólido foi lavado no próprio funil de Buckner com aproximadamente o mesmo volume de água fria. O pH do filtrado ficou estabilizado em torno de sete (± 7).

Secagem do sólido: O sólido obtido foi seco em estufa por 24 horas à temperatura de 100°C. O material seco foi peneirado numa malha de 65 mesh.

4.2- Preparação da Hap Cerâmica

Após preparada, alíquotas de hidroxiapatita foram submetidas a um tratamento térmico por 2 horas em um forno tubular marca HERAEUS a 900°C obtendo-se assim a hidroxiapatita cerâmica. Durante esse tratamento inicia-se o processo de densificação da hidroxiapatita. Neste processo ocorre perda de água de hidratação e de cristalização tornando sua estrutura mais cristalina, menos porosa e conseqüentemente com menor área específica.

4.3 - Caracterização da Hidroxiapatita

Análise Química Elementar

As técnicas de espectrometria de absorção atômica e ICP foram usadas para determinação dos teores de cálcio e fósforo respectivamente. Para isto foi usado o espectrômetro de absorção atômica Perkin-Elmer Zeemam 3030 e ICPMS SCIEX ELAN 5000 do departamento de Química Analítica da PUC. Na tabela abaixo estão listados os resultados da razão Ca/P obtidos para a amostra usada nesta tese.

AMOSTRA	Ca/P
Hap	1,68 ± 0,07
Hap calcinada	1,73 ± 0,07

A concentração de metais (Pb, Ca e P) nos experimentos de sorção foram determinados por ICP usando o equipamento OPTIMA 3000 PERKIN-ELMER com nebulizador ultrassônico CETAC U 5000 AT+ do laboratório de análise de solos e plantas da EMBRAPA SOLOS (LASP).

Área Específica (BET)

A determinação da área específica da hidroxiapatita é essencial para a caracterização textural do material sintetizado. Ela foi determinada através do método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) no aparelho do núcleo de Catálise da COPPE/UFRJ, marca ASAP 2000 fabricante MICROMERITCS. Esta técnica consiste na adsorção física de um gás (comumente N₂), com área de seção transversal conhecida, em baixa temperaturas (Arends and Schthof, 1979).

AMOSTRAS	ÁREA (m²/g)
Hap	53 ± 4
Hap calcinada	8 ± 2

Difração de Raio-X (DRX)

Esta técnica permite a identificação das fases cristalográficas presentes no material sintetizado e a determinação dos parâmetros a, b e c da célula unitária de cada uma das fases cristalinas. Neste trabalho, esta técnica forneceu informações sobre a estrutura da Hap além de ser usada para determinar a formação de outros fosfatos durante os experimentos de sorção. A figura 4.1 mostra os difratogramas de raio-X entre a hidroxiapatita não calcinada e da Hap cerâmica.

As medidas de difração de Raios-X foram processadas num difratômetro de pó SEIFERT-FPM GmbH operando com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) a 40KV e 40 mA, equipado com um monocromador de grafite no feixe primário. Os espectros foram obtidos modo passo a passo, no intervalo angular de 10 a 100° em 2θ e amplitude de passo $0,05^\circ$.

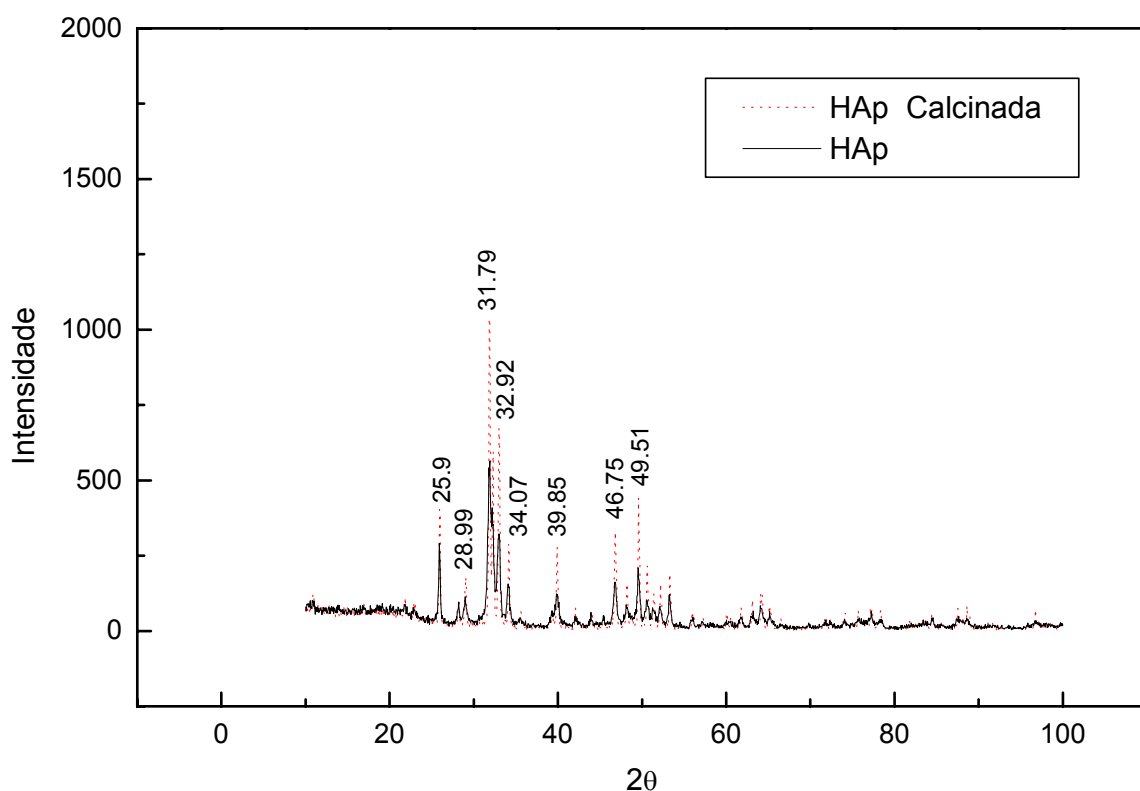


Figura 4.1- Espectro de DRX, da Hap não calcinada (linha sólida) e da Hap calcinada (linha pontilhada). No anexo 1 apresenta-se a posição dos picos de DRX da Hap e da piromorfita segundo a DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY.

4.4- Os Experimentos de Sorção

Os experimentos de sorção foram realizados através do seguinte procedimento: 0,100 gramas de Hap são colocadas em contato com 40,0 ml de solução de nitrato de chumbo com concentração pré estabelecida. O tubo de polietileno contendo a solução fica sob agitação em um agitador tipo KLINE modelo BE-3600 BIO ENG. Em tempos pré-determinados, são retiradas alíquotas, de menor volume possível com auxílio de pipetas de precisão (marca GILSON).

As alíquotas são filtradas em filtros tipo MILEX 0,22 μ de poro- MILLIPORE, para garantir a não contaminação da solução com algum grão da Hap. O tubo é recolocado no agitador até a próxima retirada de alíquota.

Após filtração, as alíquotas são transferidas para novos tubos, e diluídas com Ácido Nítrico 0,25% P.A (MERCK) a fim de garantir que todo Pb^{2+} esteja em solução para posterior análise de Ca^{2+} , Pb^{2+} e P, por ICP.

A sorção do Pb pela Hap foi também acompanhada pela espectroscopia de RX. Nestes experimentos, pesam-se alíquotas de 0,1g de Hap e coloca-se cada uma delas em contato com 40,0 ml de uma solução com concentração pré-fixada de Pb, por diferentes tempos. O procedimento é o mesmo que o descrito acima, com exceção de não se retirar alíquotas ao longo do experimento. Desta forma, a medida da concentração de chumbo ao longo da cinética será diferente daquela verificada nos experimentos anteriormente descritos. No experimento de cinética ao se retirar as alíquotas “rouba-se” chumbo da solução forçando um decréscimo mais rápido da concentração do metal.

Na figura 4.2 observa-se a variação da concentração do Pb nos dois experimentos.

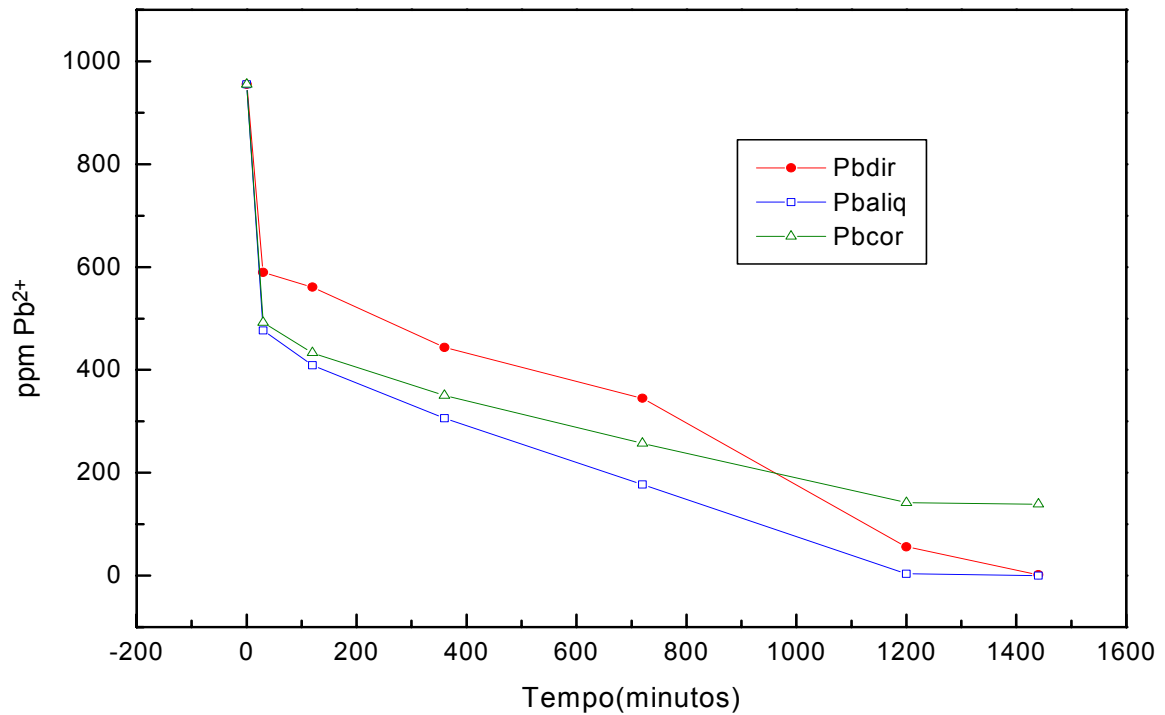


Figura 4.2- Diferenças entre as concentrações do Pb^{2+} lidas nos experimentos de sorção usando-se diferentes alíquotas.

4.5- Métodos Analíticos Usados nos Experimentos de Sorção

Medidas da Concentração de Pb, Ca e P.

As soluções usadas nos experimentos de sorção foram analisadas por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido (ICP-AES). Através desta técnica determinou-se a concentração total de Ca^{2+} , Pb^{2+} e P presentes nas soluções em diferentes momentos da cinética de sorção do Pb pela Hap.

Esta técnica é baseada na capacidade que os átomos têm de emitir radiação quando seus elétrons são excitados por um plasma. A intensidade de luz emitida num dado comprimento de onda, que é específico para cada elemento, é medida e usada para determinar a concentração de cada elemento na amostra.

Como as curvas de calibração para cada elemento (Pb^{+2} , Ca^{+2} e P) foram feitas para o intervalo de concentração de 1 a 20 ppm, as alíquotas das soluções foram diluídas com ácido nítrico P.A. 0.25% marca Merck, para que alcançassem esse valor de concentração.

As curvas de calibração obtidas para cálcio, chumbo e fósforo possuem um coeficiente de correlação de pelo menos 0,999. Para cada amostra, foram medidas alíquotas em triplicata para tentar minimizar os erros experimentais. O limite de detecção do cálcio é 0,1 $\mu g/l$, do chumbo é 40 $\mu g/l$ e do P é 50 $\mu g/l$, isto é, o aparelho apresenta uma sensibilidade maior na leitura de cálcio.

Monitoramento do pH Durante os Experimentos de Sorção.

Medidas de pH foram realizadas durante os experimentos de sorção através de um pH-metro marca analyser modelo 300M com compensador de temperatura. A calibração foi feita usando-se tampões marca Merck para pH 4 e 7.

O pH foi medido na solução antes e após o contato da Hap com a solução de Pb e monitorado ao longo da experiência. O pH-metro foi recalibrado de 4 em 4 horas, conforme instrução do fabricante, com as mesmas soluções tampões, a fim de minimizar erros decorrentes do uso demorado do aparelho.

Modificações Estruturais da Hap Durante a Sorção

Após os experimentos de sorção a Hap foi separada da solução, lavada e seca por 12 horas em estufa a 100°C. O material foi então analisado pela espectroscopia de DRX no difratômetro de pó SEIFERT-FPM GmbH.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1- A Dissolução da Hidroxiapatita e da Hap Cerâmica

Rootare et al em 1962, sugeriram que a superfície da Hap formaria $\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2$ por hidrólise e este composto é que determinaria a solubilidade da hidroxiapatita. Entretanto em 1972 Kibby e Hall afirmam que não seria necessário a existência de complexos para explicar a maior solubilidade superficial dos íons. Na superfície, esses íons estariam menos ligados que no interior e, por este motivo, seriam mais facilmente removidos. Isto explicaria o fato da hidroxiapatita com alta área específica (Hap não cerâmica), ter maior solubilidade que um material de menor área específica (hidroxiapatita cerâmica).

Os experimentos de sorção foram precedidos por um estudo da dissolução da hidroxiapatita não calcinada e calcinada em água Milli-Q (branco), a fim de se estimar a concentração de cálcio proveniente da dissolução da Hap independente do seu contato com o chumbo.

Os resultados analíticos da dissolução da Hap não calcinada e calcinada na ausência de chumbo (branco), são apresentados nas tabelas 5.1 e 5.2.

Pode-se observar que após 3 minutos de dissolução da Hap a concentração de cálcio em solução é de $0,33 \times 10^{-4} \text{ M}$, e aumenta gradualmente para $0,54 \times 10^{-4} \text{ M}$ após 54 horas. O comportamento dos íons PO_4^{3-} é similar: aumenta para $0,26 \times 10^{-4} \text{ M}$ nos primeiros 3 minutos e mais lentamente para $0,38 \times 10^{-4} \text{ M}$, após 54 horas.

Na hidroxiapatita calcinada o cálcio em solução é de $0,078 \times 10^{-4} \text{ M}$ nos 3 primeiros minutos, e nas 54 horas seguintes atinge o valor de $0,41 \times 10^{-4} \text{ M}$, ficando, no final, mais próximo do valor da

Hap não calcinada. O fósforo total é de $0,05 \times 10^{-4}$ M após os 3 primeiros minutos chegando a $0,11 \times 10^{-4}$ M ao final de 54 horas.

Analisando-se a razão $r=Ca/P$ da Hap não cerâmica, observa-se que o valor máximo de r ($r=1,51$) durante a dissolução, atingido após 120 minutos, é menor que a razão Ca/P da Hap determinada por ICP ($r=1.68$). Na literatura existem controvérsias a respeito da taxa de dissolução da Hap. Christoffersen et al., 1982, consideram que a formação de grupos HPO_4^{-2} , a partir de íons hidrogênio ou da água, na superfície da Hap facilitam a sua remoção. Íons Ca^{2+} não deixariam a superfície da Hap tão facilmente. As diferenças podem também ser explicadas por variações na estequiometria da superfície da Hap em relação ao seu interior.

Os valores da razão(r) na Hap cerâmica são três vezes maiores que na Hap não tratada. Observando-se os dados das tabelas 5.1 e 5.2 verifica-se que as concentrações de dissolução do cálcio nas duas amostras são similares, o que não acontece com o fósforo. Portanto, a variação na solubilidade das amostras não pode ser explicada pela diferença entre suas áreas, mas pela maior capacidade da Hap não cerâmica de liberar fósforo.

Tempo (Minutos)	Ca ²⁺ mg/l [Ca ²⁺] (x 10 ⁻⁴ M)	P mg/l [P] (x 10 ⁻⁴ M)	Ca/P
--------------------	--	---	------

3	1,33	0,33	0,82	0,26	1,26
10	1,49	0,37	0,85	0,27	1,37
30	1,73	0,43	1,01	0,33	1,30
60	2,08	0,52	1,09	0,35	1,48
120	2,26	0,56	1,17	0,37	1,51
240	2,28	0,57	1,20	0,38	1,50
360	2,15	0,54	1,23	0,39	1,38
600	2,22	0,55	1,26	0,40	1,37
690	2,19	0,54	1,27	0,41	1,31
1200	2,13	0,53	1,26	0,40	1,32
1260	2,22	0,55	1,26	0,40	1,37
1440	2,23	0,56	1,27	0,41	1,36
1740	2,41	0,60	1,26	0,40	1,50
2820	2,22	0,55	1,20	0,38	1,45
2880	2,22	0,55	1,19	0,38	1,45
3240	2,19	0,54	1,20	0,38	1,42

Tabela 5.1- Dissolução da Hidroxiapatita não cerâmica. Medidas das concentrações de Ca^{2+} e P com o tempo.

Tempo (Minutos)	Ca^{2+} mg/l	$[\text{Ca}^{2+}]$ (x 10^{-4}M)	P mg/l	$[\text{P}]$ (x 10^{-4}M)	Ca/P
----------------------------	---	---	---------------	---	-------------

3	0,31	0,08	0,16	0,05	1,56
10	0,68	0,17	0,14	0,04	4,25
30	0,97	0,24	0,18	0,06	4,13
60	1,20	0,30	0,23	0,07	4,00
120	1,45	0,36	0,28	0,09	3,91
240	1,38	0,34	0,30	0,10	3,46
360	1,47	0,36	0,34	0,11	3,27
600	1,61	0,40	0,35	0,11	3,64
690	1,63	0,40	0,35	0,11	3,64
1200	1,77	0,44	0,35	0,11	4,00
1260	1,64	0,40	0,35	0,11	3,64
1440	2,06	0,52	0,44	0,14	3,71
1740	1,84	0,46	0,43	0,13	3,54
2820	1,84	0,46	0,36	0,12	3,54
2880	1,84	0,46	0,35	0,11	4,18
3240	1,84	0,46	0,35	0,11	4,18

Tabela 5.2- Dissolução da hidroxiapatita cerâmica. Medidas das concentrações de Ca^{2+} e P com o tempo.

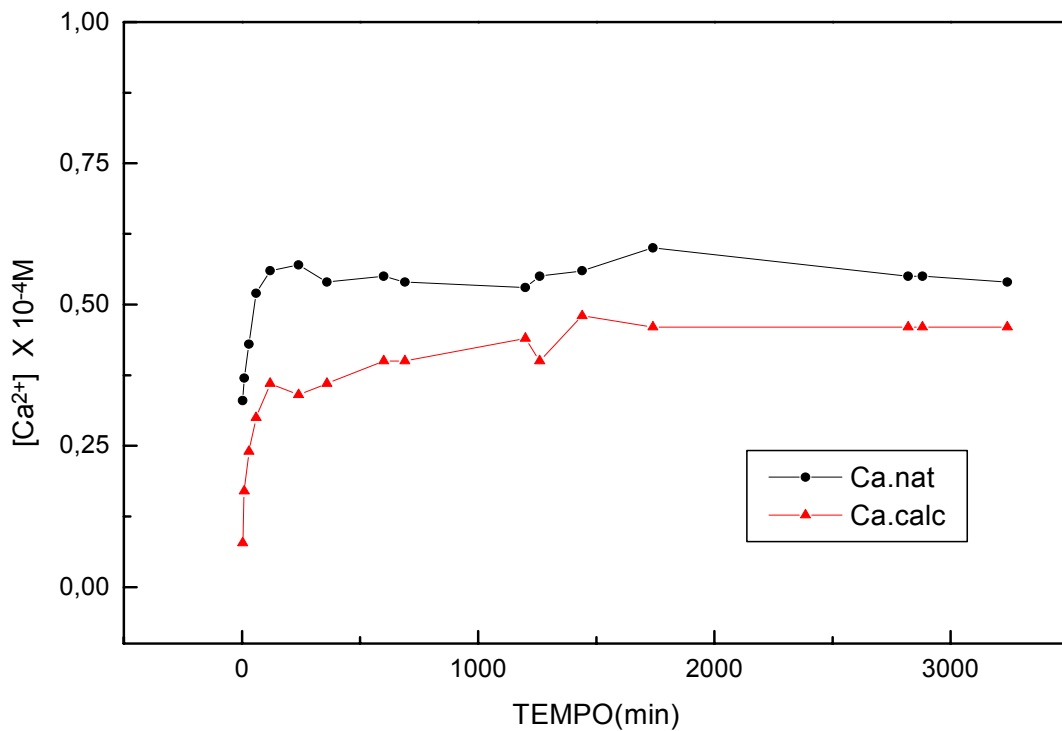


Figura 5.1- Dissolução da hidroxiapatita. Variação da concentração molar de Ca^{2+} em solução com o tempo (branco), para 0,1g de Hap em 40 ml de água milli-q.

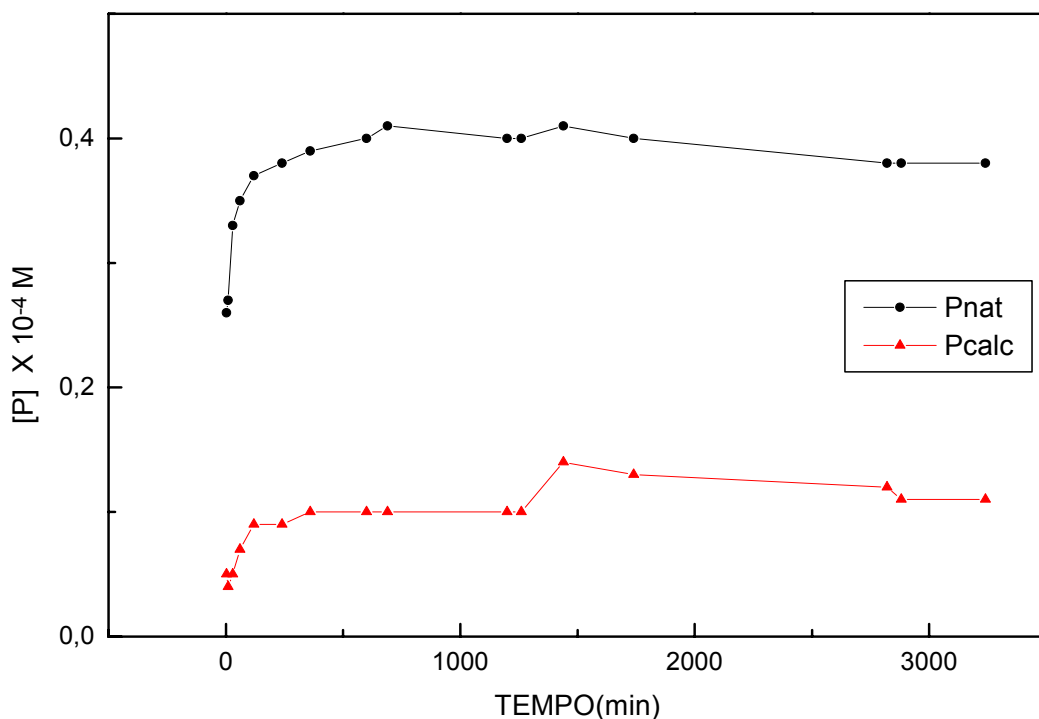


Figura 5.2- Dissolução da hidroxiapatita. Variação da concentração molar de P em solução com o tempo (branco), para 0,1g de Hap em 40 ml de água milli-q.

5.2- SORÇÃO DE Pb PELA HIDROXIAPATITA NÃO CERÂMICA

5.2.1- Experimentos Cinéticos

Os primeiros experimentos tiveram como objetivo definir os valores da massa de Hap, da concentração inicial de Pb^{2+} e do tempo de contato da Hap com o Pb que seriam usados na cinética de sorção. Determinados esses parâmetros, a cinética poderia ser acompanhada não só por ICP, mas também por DRX. O volume de solução de nitrato de chumbo foi fixado em 40 ml devido à capacidade dos tubos da centrífuga (50 ml).

Verificou-se que a cinética de sorção era extremamente rápida quando se usava 0,1g de Hap, em soluções contendo de 100 a 400 mg/l de Pb: nos primeiros minutos de sorção já não se detectava Pb^{2+} em solução, conforme ilustra a figura 5.3.

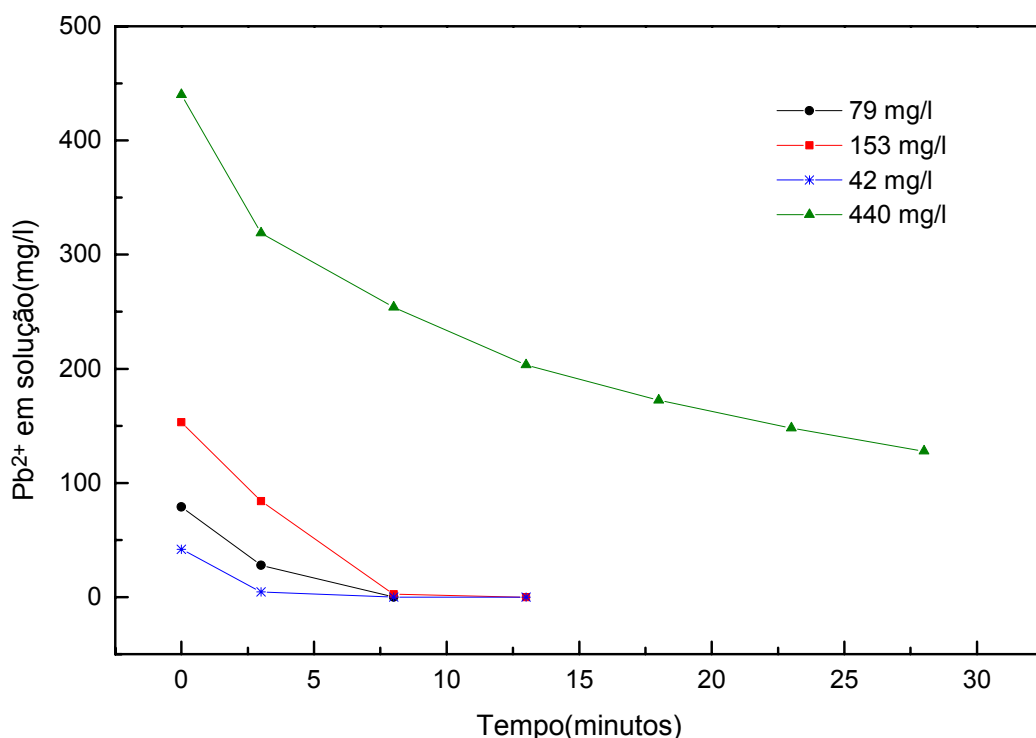


Figura 5.3- Variação da concentração de Pb^{2+} em solução com o tempo durante a sorção, para 0,1g de Hap em 40 ml de solução.

Conforme a figura 5.3, observa-se que o aumento da concentração de Pb^{2+} inicial implica em um aumento da velocidade de sorção, isto é, mais metal está sendo removido em um mesmo intervalo de tempo.

Reduzindo-se a massa de Hap para 0,01g a concentração de chumbo em solução decrescia mais lentamente podendo-se acompanhar a cinética de sorção através das medidas de ICP. Para as concentrações de chumbo estudadas, entre 46 a 87 mg/l, a captura total do Pb^{2+} da solução ocorria entre 1h e 6h respectivamente conforme é ilustrado na figura 5.4.

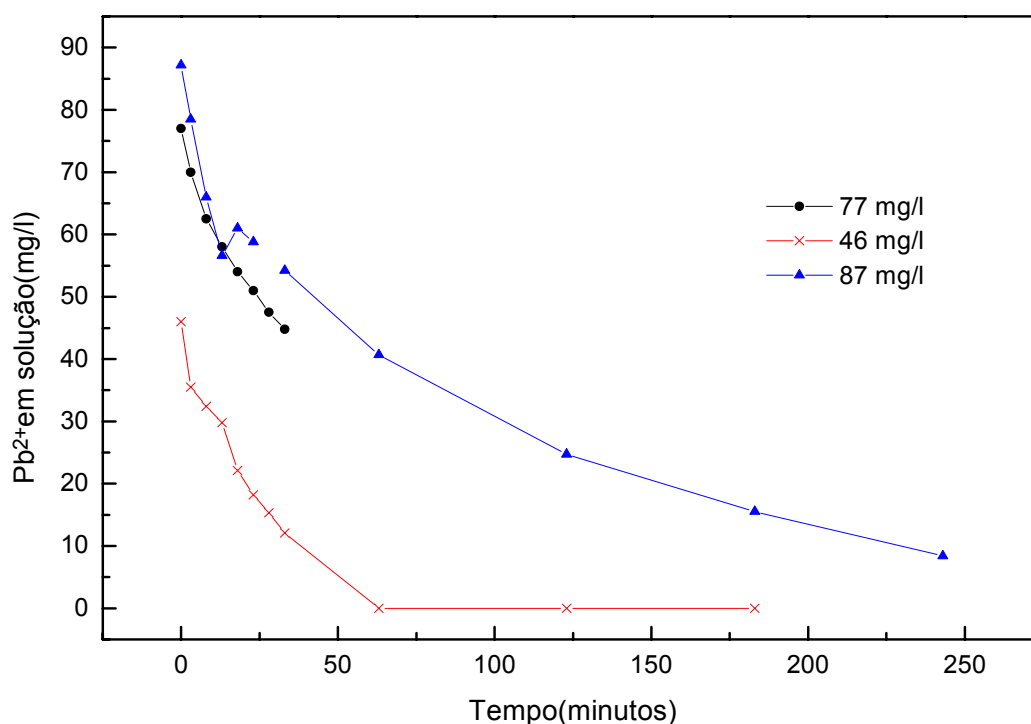


Figura 5.4- Variação da concentração de Pb^{2+} em solução com o tempo para concentrações iniciais do metal de 46, 77 e 87 mg/l e massa de 0,01g Hap.

A partir desses resultados, e pela dificuldade de se analisar por DRX alíquotas de Hap com massas menores que 0,1g, resolveu-se que a concentração inicial de chumbo deveria ser maior que 500 mg/l para 0,1g de Hap. A quantidade de cálcio disponível em 0,1g de Hap seria, portanto de 1×10^{-3} moles de Ca^{2+} em 40ml.

Os resultados do experimento de sorção de 581,3 mg/l ($2,80 \times 10^{-3}$ M) de Pb com 0,1g de Hap são mostrados na figura 5.5 e na tabela 5.3.

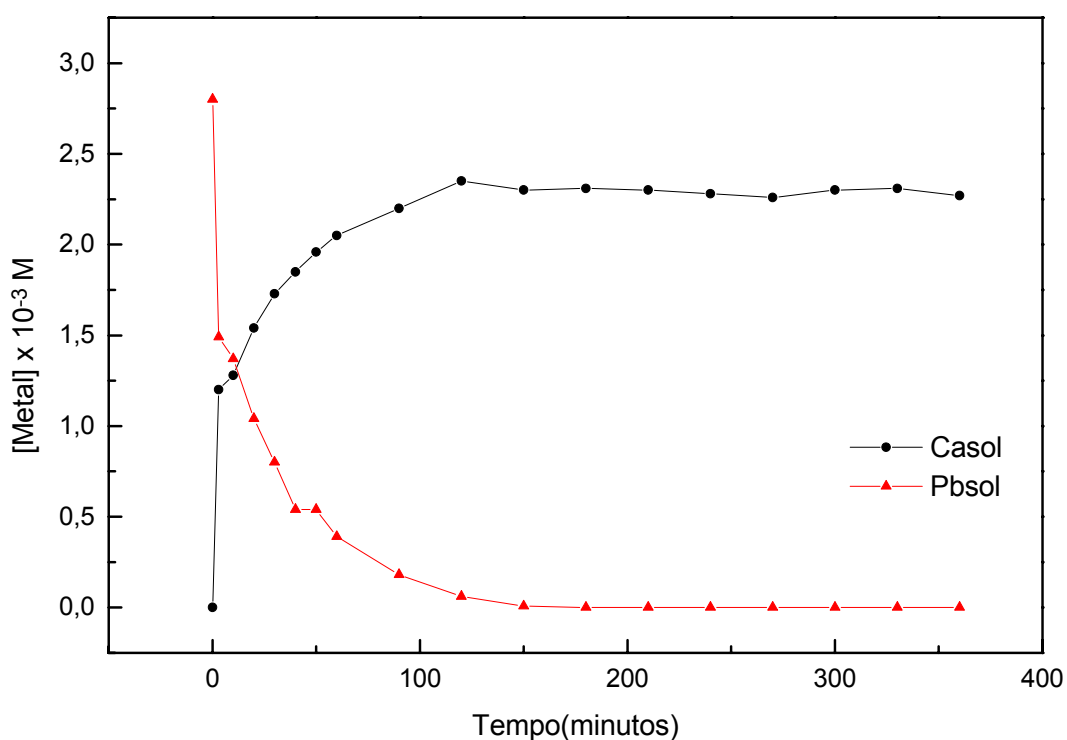


Figura 5.5- Variação da concentração de Ca^{2+} e Pb^{2+} , durante a sorção com $2,80 \times 10^{-3}$ M de Pb^{2+} .

TEMPO (minutos)	Ca²⁺ (mg/l)	Pb²⁺ (mg/l)	[Pb²⁺]_{sol} (x10⁻³M)	[Ca²⁺]_{sol} (x10⁻³M)	[Pb²⁺]_{ha} (x10⁻³M)	[Ca²⁺]_{s /} [Pb²⁺]_{ha}
0	0	581,3	2,80	0	0	0
3	48,0	308,8	1,49	1,20	1,31	0,92
10	51,1	284,6	1,37	1,28	1,43	0,89
20	61,7	215,6	1,04	1,54	1,76	0,87
30	69,4	165,6	0,80	1,73	2,00	0,86
40	74,0	113,8	0,54	1,85	2,26	0,82
50	78,4	112,1	0,54	1,96	2,26	0,87
60	82,0	82,8	0,39	2,05	2,41	0,85
90	88,2	38,7	0,18	2,20	2,62	0,85
120	93,9	13,0	0,06	2,35	2,74	0,86
150	92,3	1,6	0,01	2,30	2,79	0,82
180	92,7	0	0	2,31	2,80	0,82
210	92,3	0	0	2,30	2,80	0,82
240	91,1	0	0	2,28	2,80	0,81
270	90,5	0	0	2,26	2,80	0,81
300	92,0	0	0	2,30	2,80	0,82
330	92,4	0	0	2,31	2,80	0,82
360	90,7	0	0	2,27	2,80	0,81

Tabela 5.3- Medidas das concentrações de Ca²⁺ e Pb²⁺ com o tempo durante a sorção com 2,80 x 10⁻³ M de Pb²⁺, em 0,1g de Hap.

No experimento com 581 mg/l de Pb^{2+} ($2,80 \times 10^{-3}$ M) em 0,1 g de Hap 46,9% do Pb^{2+} ou 272,5 mg/l ($1,31 \times 10^{-3}$ M) foram capturados nos primeiros 3 minutos. Após 2h30min restavam apenas 0,27% (1,6 mg/l) de metal em solução. O chumbo em solução não foi mais detectado após 3 horas de sorção.

O valor de Ca^{2+} liberado pela Hap nos 3 primeiros minutos de sorção foi de aproximadamente 46 mg/l ($1,15 \times 10^{-3}$ M). Após 2h30min o valor foi de 87,5 mg/l ($2,18 \times 10^{-3}$ M), mantendo-se constante (87 mg/l) até o final da cinética.

Comparando-se com os valores de Ca^{2+} encontrados nos experimentos de dissolução da Hap em água (branco) para os mesmos tempos, observa-se um grande aumento na leitura de cálcio (cerca de 24 vezes) quando em contato com o chumbo, indicando que a presença do metal favorece muito a liberação de Ca^{2+} . Entretanto o mesmo não ocorre para o fósforo: não se detecta P ao longo da cinética, indicando que todo fosfato liberado em solução seria consumido para a formação de um novo complexo.

A razão entre a concentração do Ca^{2+} na solução e do Pb^{2+} capturado pela Hap (Ca^{2+}/Pb^{2+}), ficou em aproximadamente 0,8 ao longo de todo o experimento. Este valor indica que mais chumbo está sendo capturado do que cálcio liberado, sugerindo a existência de um mecanismo de adsorção superficial de Pb, além da formação de um novo complexo.

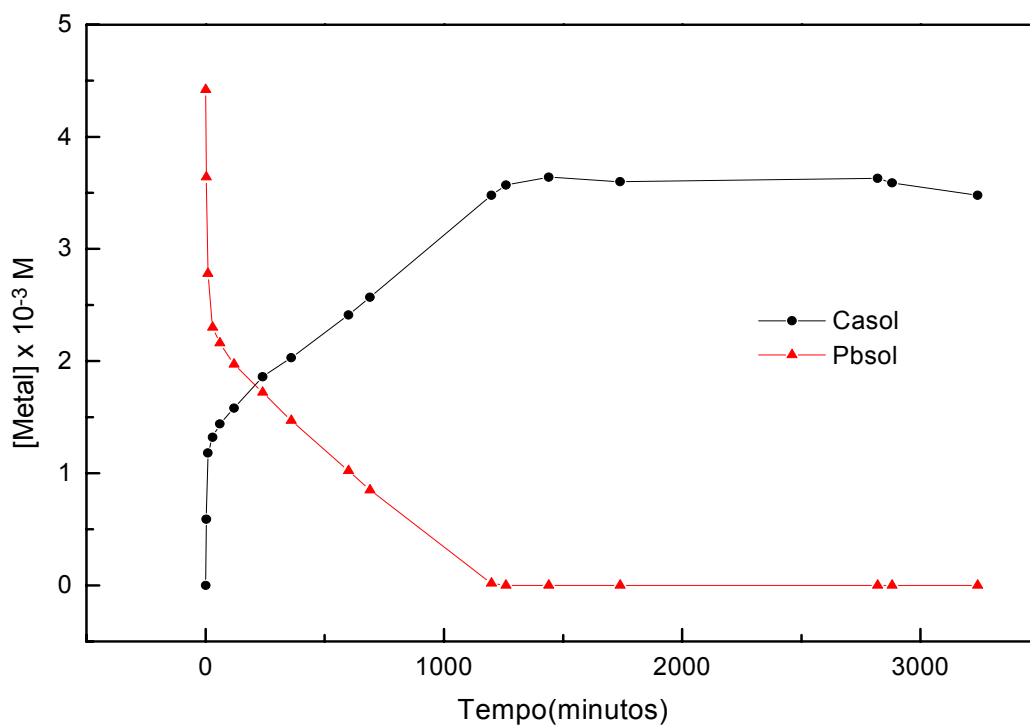


Figura 5.6- Variação da concentração de Ca^{2+} e Pb^{2+} , durante a sorção com $4,42 \times 10^{-3}\text{M}$ de Pb^{2+} em 0,1 g de Hap.

Tempo	Ca^{2+}	Pb^{2+}	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{sol}}$	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sol}}$	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{hap}}$	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{s}}$ /
-------	------------------	------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------

(min.)	(mg/l)	(mg/l)	(x 10 ⁻³ M)	(x 10 ⁻³ M)	(x 10 ⁻³ M)	[Pb ²⁺] _{hap}
0	0	917,5	4,42	0	0	0
3	23,7	755,0	3,64	0,59	0,78	0,75
10	47,2	577,5	2,78	1,18	1,64	0,72
30	53,0	477,7	2,30	1,32	2,12	0,62
60	57,7	447,7	2,16	1,44	2,26	0,64
120	63,2	409,5	1,97	1,58	2,45	0,64
240	74,2	356,7	1,72	1,86	2,70	0,68
360	81,5	306,2	1,47	2,03	2,95	0,68
600	96,5	212,0	1,02	2,41	3,40	0,70
690	102,7	177,0	0,85	2,57	3,57	0,71
1200	139,0	3,5	0,02	3,48	4,40	0,79
1260	143,0	0,4	0	3,57	4,42	0,80
1440	145,7	0	0	3,64	4,42	0,82
1740	144,2	0	0	3,60	4,42	0,81
2820	145,2	0	0	3,63	4,42	0,82
2880	143,7	0	0	3,59	4,42	0,81
3240	141,7	0	0	3,54	4,42	0,80

Tabela 5.4- Medidas das concentrações de Ca²⁺ e Pb²⁺ com o tempo durante a sorção com 4,42 x 10⁻³M de Pb²⁺ em 0,1 g de Hap.

No experimento com 917 mg/l de Pb²⁺ (4,42 x 10⁻³M) em 0,1g de Hap, conforme figura 5.6 e tabela 5.4, apenas 17,7% do Pb inicial são capturados nos primeiros 3 minutos (162,5 mg/l ou

$0,78 \times 10^{-3} \text{M}$). Após 10 minutos restavam 577,5 mg/l de Pb^{2+} (63%) em solução que foram gradualmente capturados nas 20 horas seguintes.

O valor de Ca^{2+} liberado nos primeiros 3 minutos foi de 22,42 mg/l ($0,56 \times 10^{-3} \text{M}$) chegando a aproximadamente 140 mg/l ($2,87 \times 10^{-3} \text{M}$), nas 20 horas seguintes. A razão entre o cálcio em solução e o chumbo capturado pela Hap é de aproximadamente 0,7 indicando que mais chumbo está sendo capturado do que cálcio liberado, sugerindo o predomínio nesta fase da cinética, de um mecanismo de adsorção. A medida que a cinética se desenvolve a razão $r=\text{Pb}/\text{Ca}$ aumenta chegando ao valor de 0,8 após a captura completa do chumbo pela hidroxiapatita. Este comportamento indica que o mecanismo de dissolução/precipitação de uma nova fase tende a dominar nesta etapa da cinética.

A leitura de fósforo sendo negativa ao longo de todo o experimento indicaria estar correta a hipótese verificada por outros autores tais como Yuping Xu (1994), Ma et al (1995) e Valerie et al (1996) da dissolução de Hap e precipitação de uma nova fase cristalina: o P uma vez em solução reagiria rapidamente com o Pb^{2+} também em solução formando uma fase mais estável.

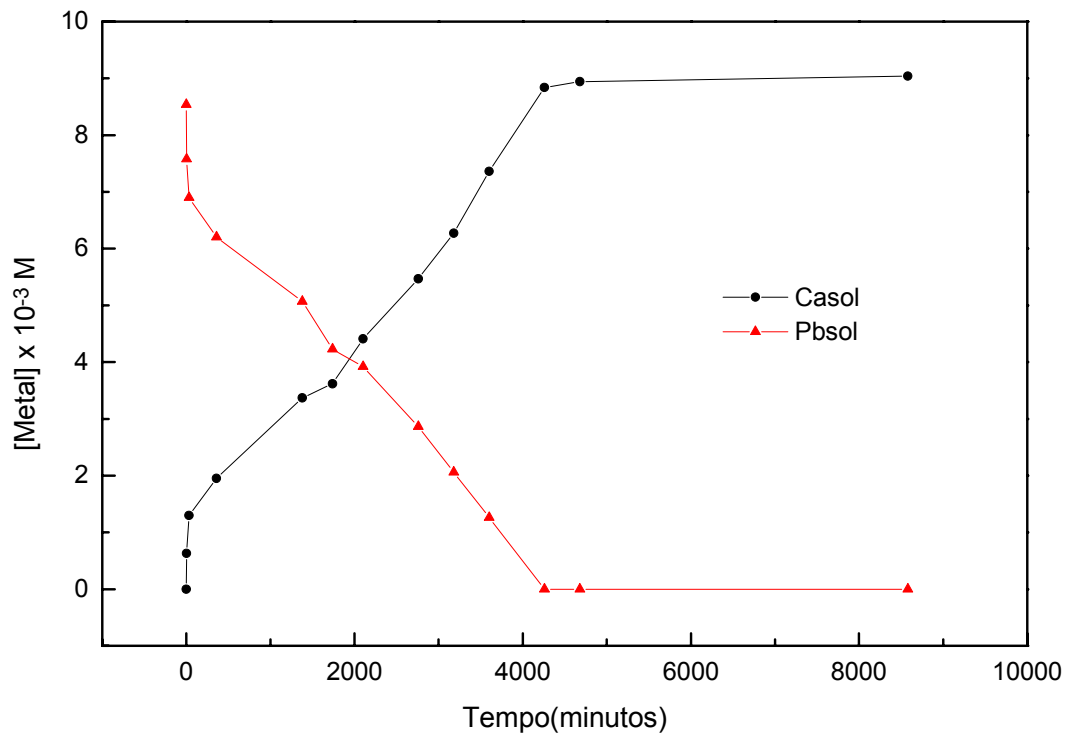


Figura 5.7- Variação da concentração de Ca^{2+} e Pb^{2+} , durante a sorção com $8,54 \times 10^{-3}$ M de Pb^{2+} .

Tempo	Ca^{2+}	Pb^{2+}	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{sol}}$	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sol}}$	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{ha}}$	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{s}}$ /
-------	------------------	------------------	---------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	---------------------------------

(min.)	(mg/l)	(mg/l)	($\times 10^{-3} M$)	($\times 10^{-3} M$)	($\times 10^{-3} M$)	[Pb ²⁺] _{ha}
0	0	1770	8,54	0	0	0
3	25,1	1570	7,58	0,63	0,96	0,65
30	52,1	1430	6,90	1,30	1,64	0,79
360	78,1	1285	6,20	1,95	2,34	0,83
1380	135,0	1050	5,07	3,37	3,47	0,97
1740	144,9	883	4,23	3,62	4,31	0,84
2100	172,5	812	3,92	4,31	4,62	0,93
2760	218,9	593	2,86	5,47	5,68	0,96
3180	251,0	426	2,06	6,27	6,48	0,97
3600	294,6	262	1,26	7,36	7,28	1,01
4260	353,9	0	0	8,84	8,54	1,03
4680	357,4	0	0	8,94	8,54	1,05
8580	361,5	0	0	9,04	8,54	1,06

Tabela 5.5- Medidas das concentrações de Ca²⁺ e Pb²⁺ com o tempo durante a sorção com $8,54 \times 10^{-3} M$ de Pb²⁺, em 0,1g de Hap.

Durante a sorção com 1.770 mg/l de Pb²⁺ ($8,54 \times 10^{-3} M$) em 0,1 g de Hap, conforme figura 5.7 e tabela 5.5, apenas 11,3% de Pb²⁺ inicial (200 mg/l ou $0,96 \times 10^{-3} M$) são capturados nos primeiros 3 minutos. O restante do Pb em solução (1.430 mg/l de Pb²⁺) são capturados nas 60 horas seguintes. Após 71 horas já não se detectava mais chumbo em solução.

A concentração de Ca²⁺ liberado pela Hap foi de 24,03 mg/l ($0,6 \times 10^{-3} M$) após os 3 primeiros minutos da cinética, chegando a 291 mg/l ($7,27 \times 10^{-3} M$) no momento de captura total de chumbo (60 horas), e tendendo a se estabilizar em 357,5 mg/l ($8,93 \times 10^{-3} M$) após 143 horas.

A evolução da razão $r=Ca/Pb$ durante a cinética traz informações importantes sobre os mecanismos envolvidos na sorção. Em uma adsorção pura, não haveria leituras de Ca, pois o Pb se fixaria na superfície do sólido. A concentração de Ca obtida em solução seria decorrente da dissolução do próprio

material, ou de uma troca iônica. Sendo $r < 1$, mais Pb seria capturado do que Ca liberado, neste momento os fenômenos existentes seriam adsorção e dissolução/precipitação de uma nova fase cristalina. Valores de $r = 1$, seria um indicativo que a dissolução/precipitação passaria a ser o mecanismo dominante.

No experimento com 1770 mg/l de Pb a razão entre o cálcio liberado em solução e o chumbo capturado pela Hap ($\text{Ca}^{2+} / \text{Pb}^{2+}$) foi de 0,65 após 3 minutos de sorção, indicando nesse tempo uma maior contribuição do mecanismo de adsorção. Esta razão aumenta gradualmente, tendendo a um (1) para tempos longos, reforçando a hipótese de dissolução de Hap / precipitação da piromorfita: 10 moles de Pb^{2+} são consumidos para cada 1 mol de piromorfita formado e 1 mol de Hap deve ser dissolvido para fornecer fósforo, e então 10 moles de cálcio devem ser liberados para a solução.

A leitura de fósforo foi negativa ao longo de todo o experimento indicando que todo P que foi para a solução foi consumido para a formação de um novo complexo.

Esses resultados sugerem que além da precipitação da piromorfita como é sugerido por vários autores, verifica-se também a existência de uma forte contribuição do mecanismo de adsorção superficial.

As figuras 5.8 e 5.9 mostram a variação da razão $r = \text{Ca}/\text{P}$ com a concentração inicial de Pb^{2+} após 3 minutos e 360 minutos de sorção. Pode-se verificar que no início da cinética r diminui com o aumento da concentração, reforçando a hipótese do predomínio do mecanismo de adsorção no início da sorção. Para tempos mais longos (360 minutos) a razão r , diminui com a concentração entre 443-917mg/l de Pb inicial, para aumentar com concentrações maiores. Estes resultados indicam que para altas concentrações do metal e longos tempos, a cinética é complexa como será evidenciado nos próximos itens deste trabalho.

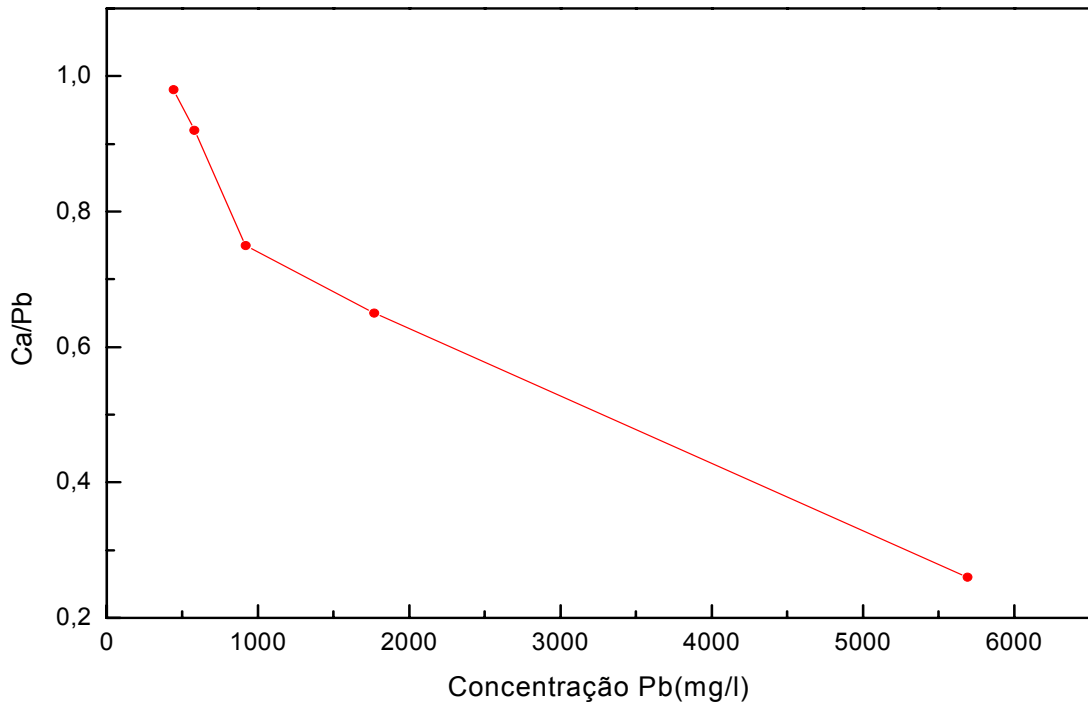


Figura 5.8- Razão Ca/Pb capturado em 3 minutos, em função da concentração inicial de Pb.

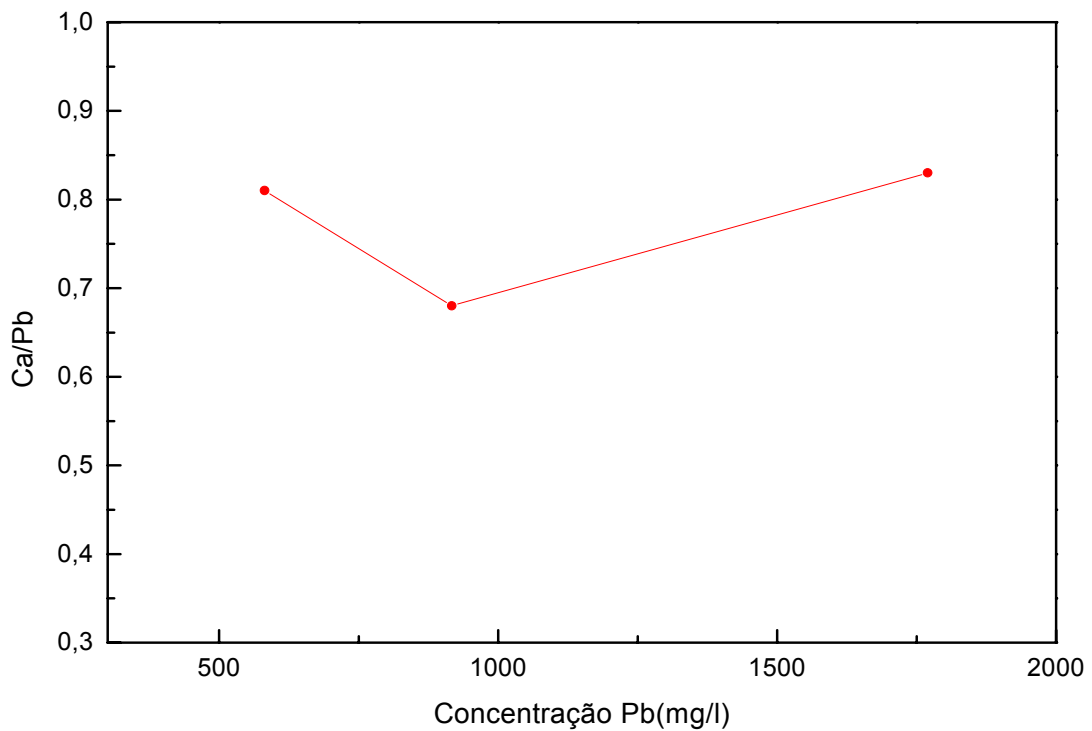


Figura 5.9- Razão Ca/Pb capturado em 360 minutos, em função da concentração inicial de Pb.

5.2.2- Modificações Estruturais da Hidroxiapatita Durante a Sorção

Foram realizados experimentos de sorção onde diferentes alíquotas de 0,1g de uma mesma Hap foram postas em contato com 40 ml de soluções contendo 917 mg/l Pb^{2+} , durante tempos pré-estabelecidos e sob agitação. Ao final de cada experimento as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm a fim de separar a fase sólida, e secas durante 12 horas em uma estufa.

As alíquotas foram, então, analisadas por DRX e os espectros foram simulados pelo programa FULLPROF que utiliza o método de Rietveld (Young, 1996) para o refinamento dos parâmetros de rede. Pôde-se verificar que logo após o contato da Hap com a solução de Pb as amostras apresentaram um padrão de DRX característico de duas fases cristalinas distintas: a hidroxiapatita $\{Ca_{10}(PO_4)_6OH_2\}$ e a piromorfita $\{Pb_{10}(PO_4)_6OH_2\}$. Reflexões típicas da piromorfita são identificadas nos espectros de DRX mesmo nas amostras que tiveram contato por apenas 3 minutos com o Pb, como é mostrado na figura 5.10.

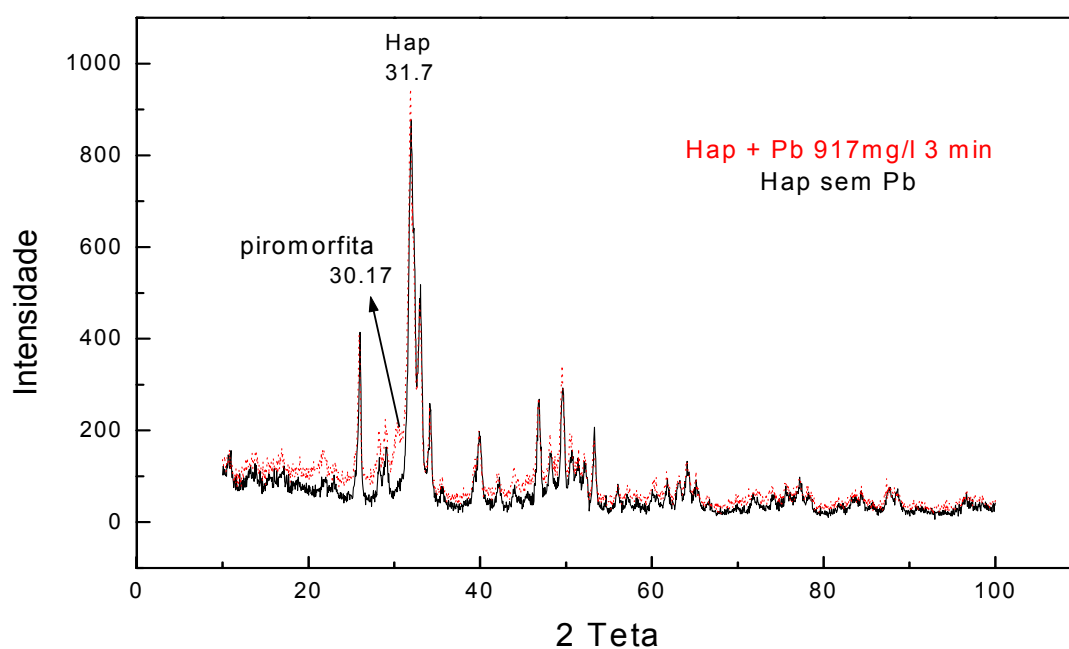


Figura 5.10- Espectro de DRX da Hap sem Pb (linha sólida) e após 3 minutos em contato com 917 mg/l do metal (linha pontilhada).

As figuras 5.11, 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15 mostram os espectros de DRX da Hap antes da sorção com o Pb^{2+} e após o contato com o metal por 2h, 6h, 12h, 24h e 54 horas respectivamente. Observa-se uma diminuição dos picos característicos da Hap e um aumento dos picos da piromorfita ao longo da sorção, evidenciando um processo de dissolução da Hap e precipitação da piromorfita.

Os espectros de DRX foram refinados utilizando-se o FULLPROOF, obtendo-se para cada tempo da cinética o percentual em massa das duas fases cristalinas formadas, hidroxiapatita e piromorfita.

Tempo (horas)	Piromorfita		hidroxiapatita		%	%
	a=b	c	a=b	c		
2	9,867	7,406	9,413	6,882	13,24	86,76
6	9,870	7,410	9,413	6,882	17,08	82,92
12	9,878	7,421	9,420	6,886	25,58	77,42
24	9,854	7,405	9,403	6,873	27,63	72,37
54	9,855	7,406	9,404	6,876	28,80	71,20

Tabela 5.6- Variação das fases cristalinas e dos seus parâmetros de rede (a=b e c) em vários tempos, e as percentagens das fases encontradas nesses tempos .

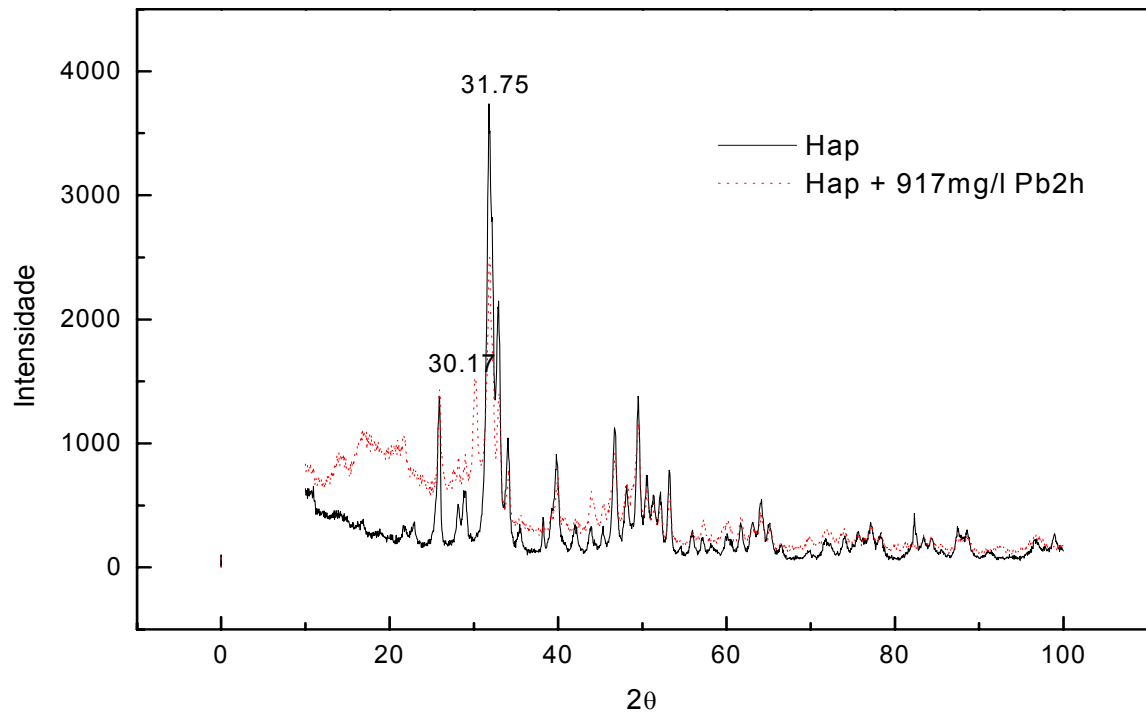
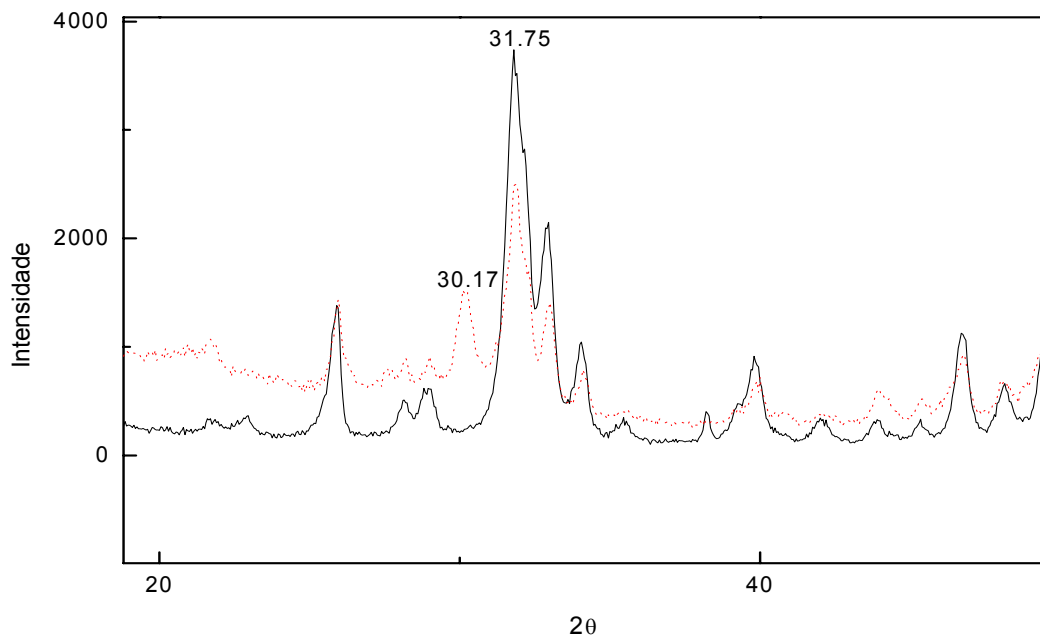


Figura 5.11- Espectro de DRX da Hap sem Pb^{2+} (linha sólida) e Hap + 917 mg/l de Pb^{2+} por 2 horas (linha pontilhada). Abaixo zoom dos principais picos das duas fases.



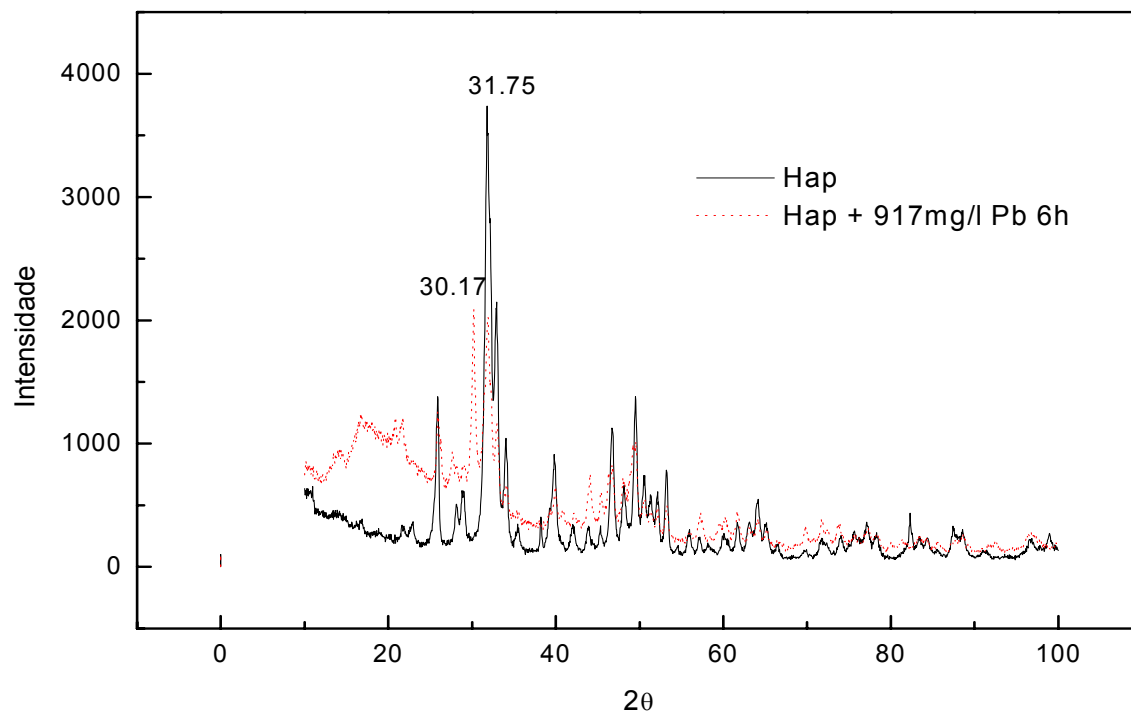
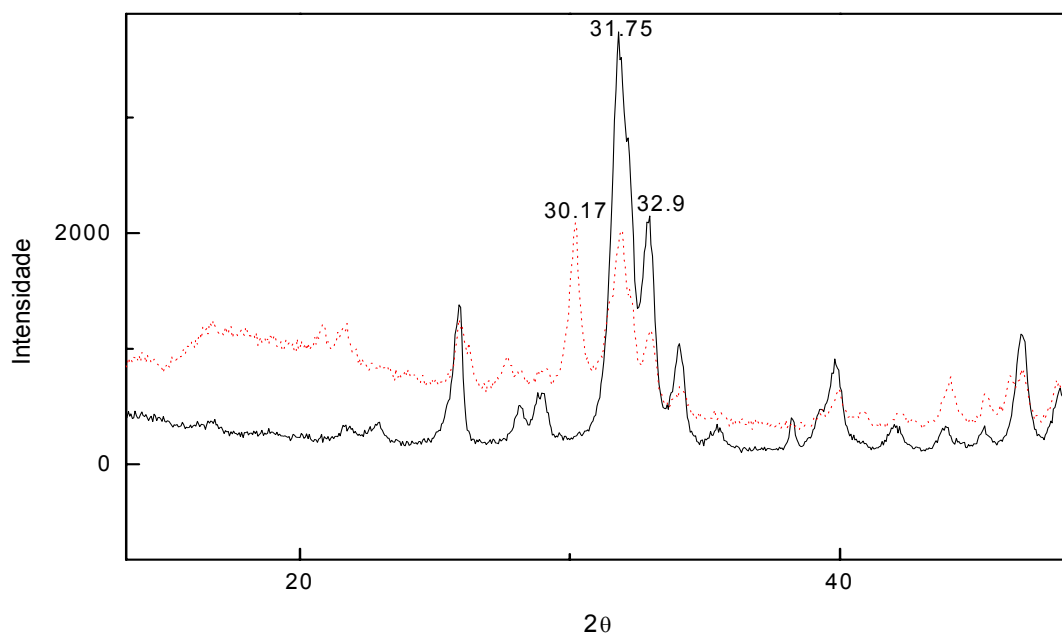


Figura 5.12- Espectro de DRX da Hap sem Pb^{2+} (linha sólida) e Hap + 917 mg/l de Pb^{2+} por 6 horas (linha pontilhada). Abaixo zoom dos principais picos das duas fases.



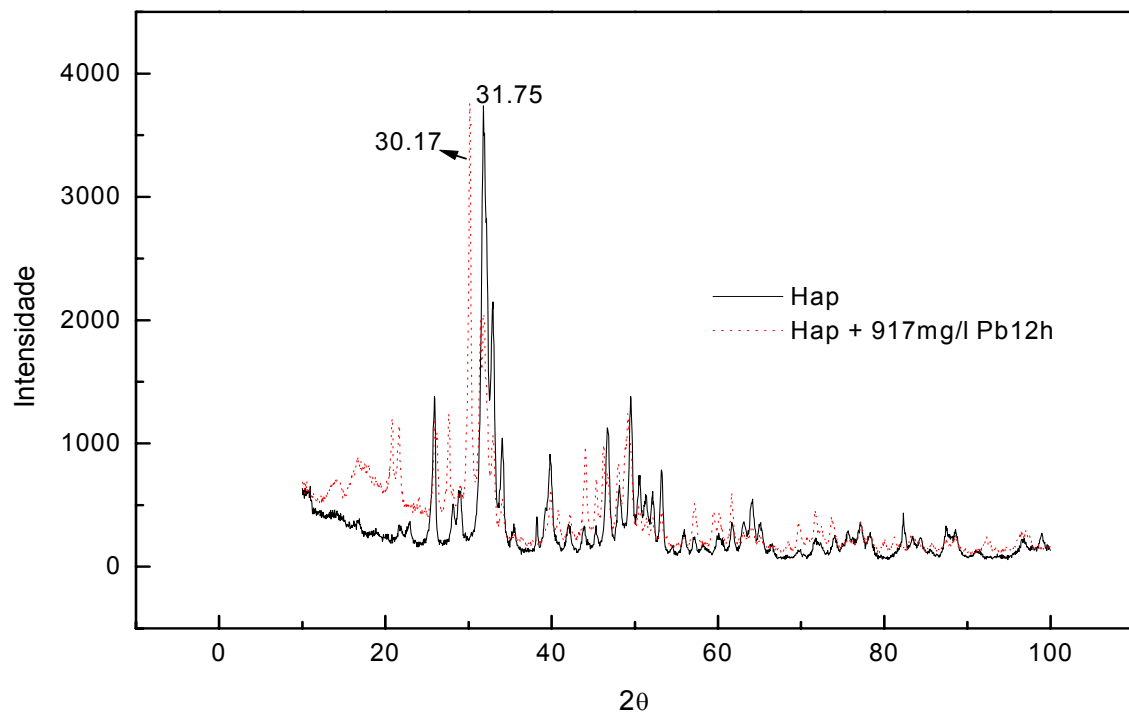
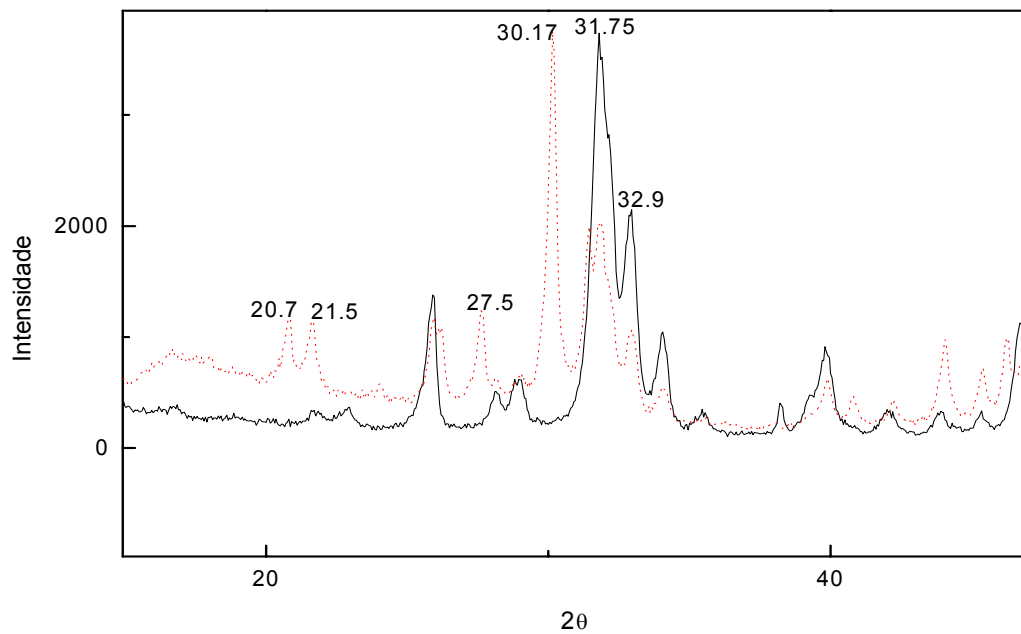


Figura 5.13- Espectro de DRX da Hap sem Pb^{2+} (linha sólida) e Hap + 917 mg/l de Pb^{2+} por 12 horas (linha pontilhada). Abaixo zoom dos principais picos das duas fases.



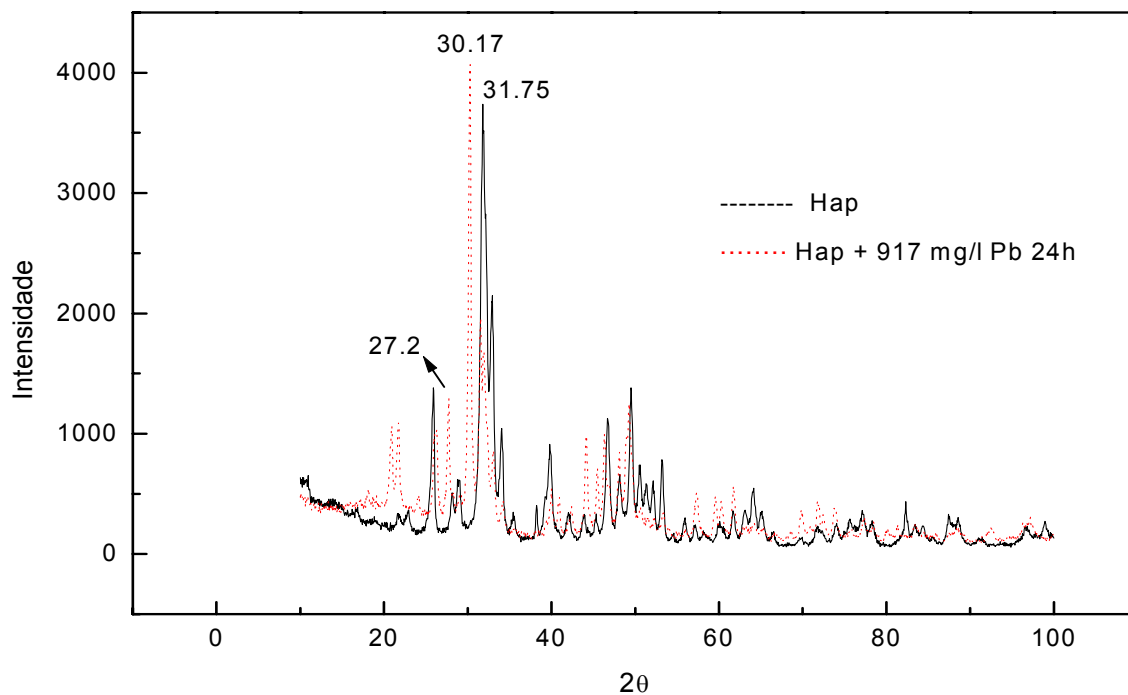
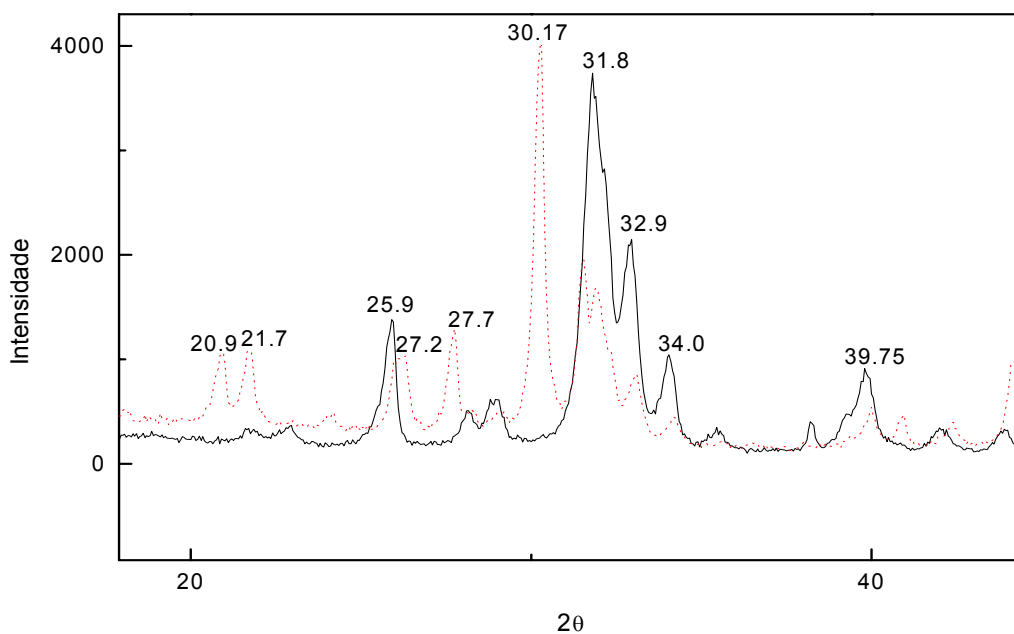


Figura 5.14- Espectro de DRX da Hap sem Pb^{2+} (linha sólida) e Hap + 917 mg/l de Pb^{2+} por 24 horas (linha pontilhada). Abaixo zoom dos principais picos das duas fases.



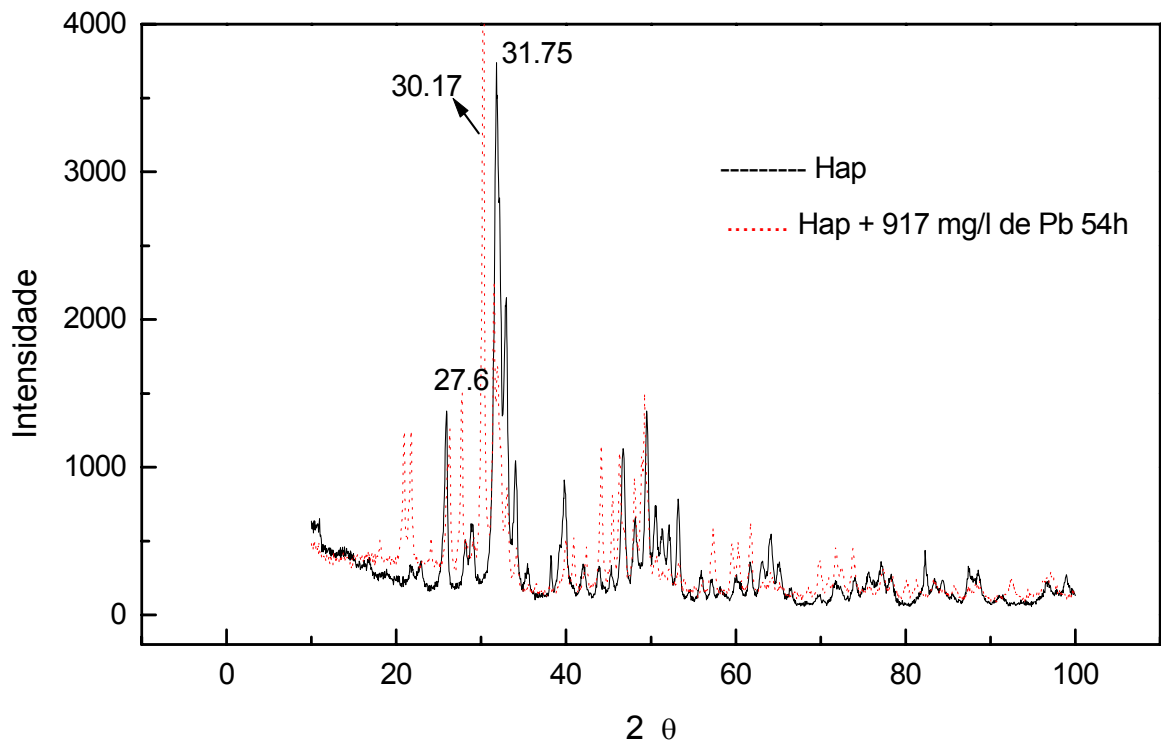
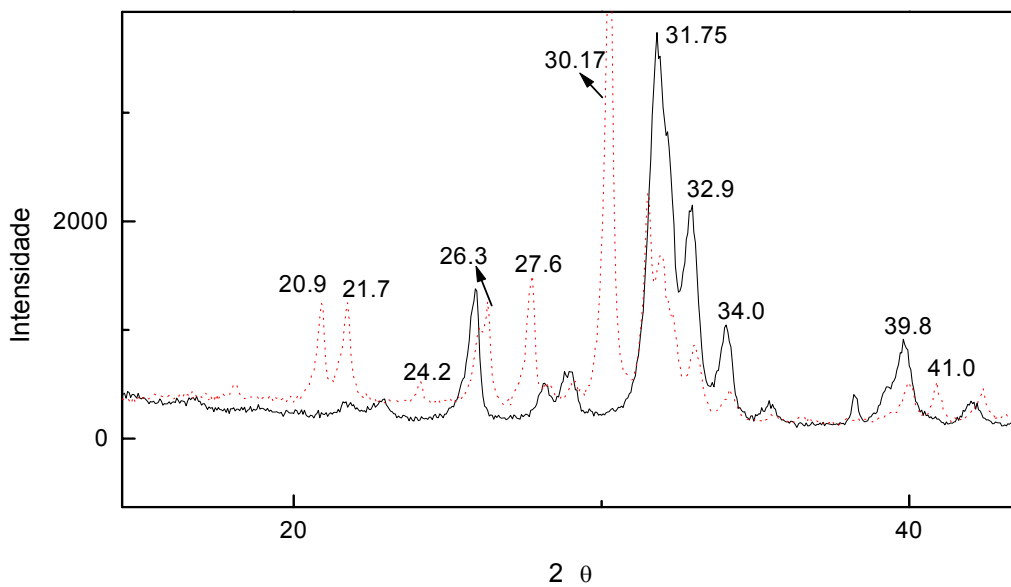


Figura 5.15- Espectro de DRX da Hap sem Pb^{2+} (linha sólida) e Hap + 917 mg/l de Pb^{2+} por 54 horas (linha pontilhada). Abaixo zoom dos principais picos das duas fases.



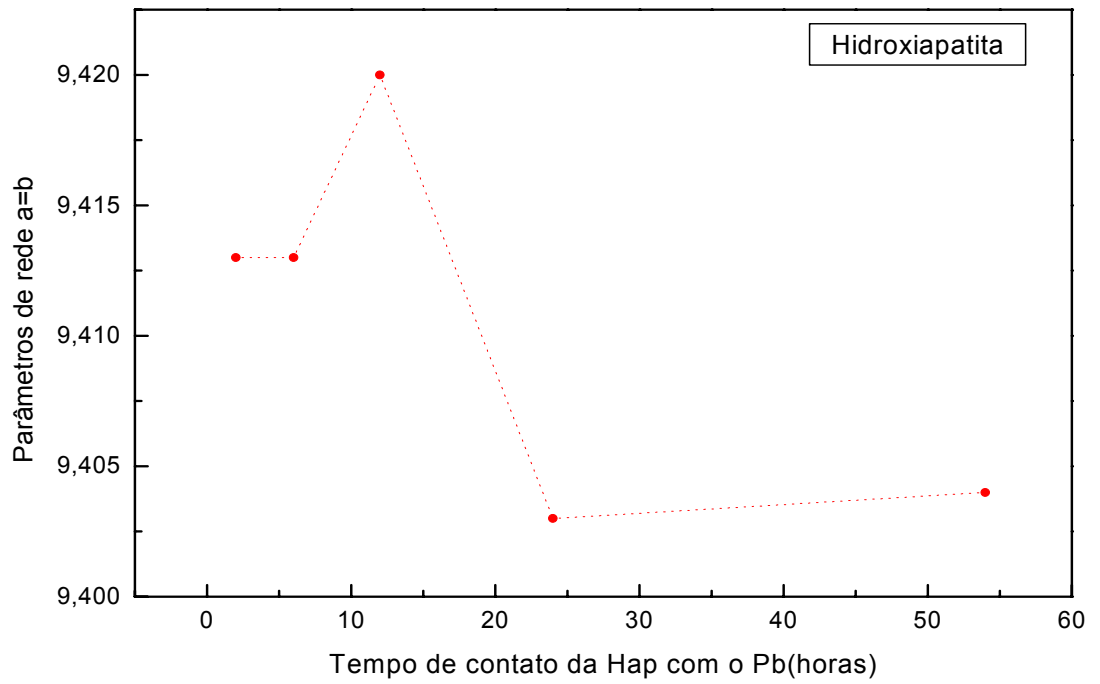
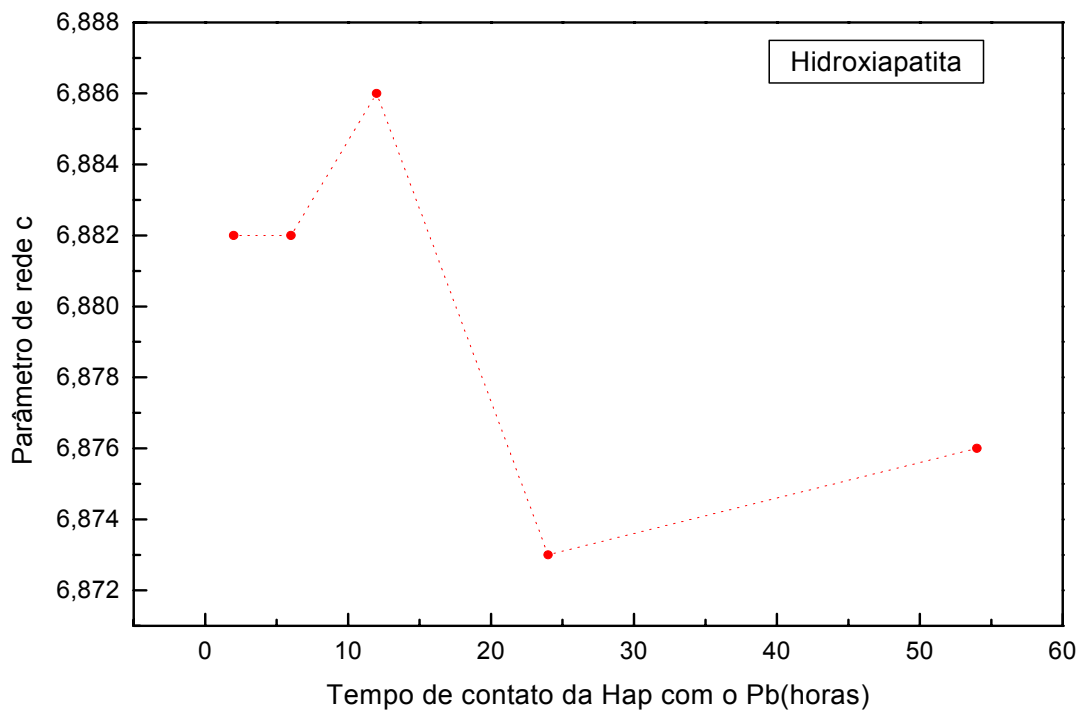


Figura 5.16- Variação dos parâmetros de rede $a=b$ (alto) e c (baixo), para a hidroxiapatita ao longo do tempo.



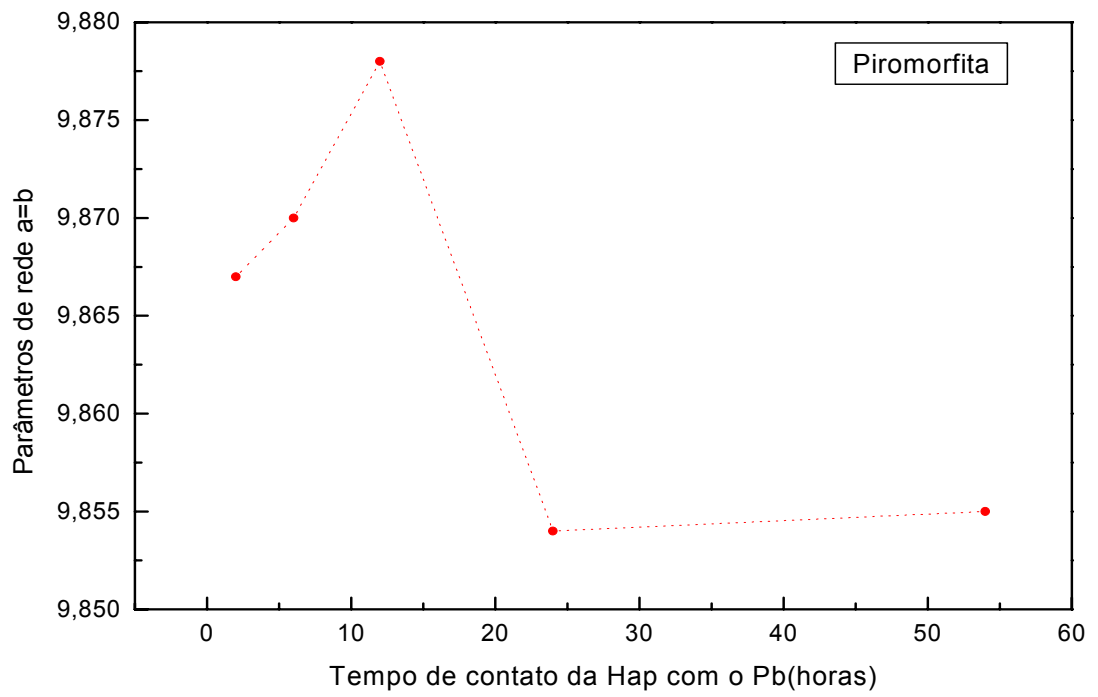
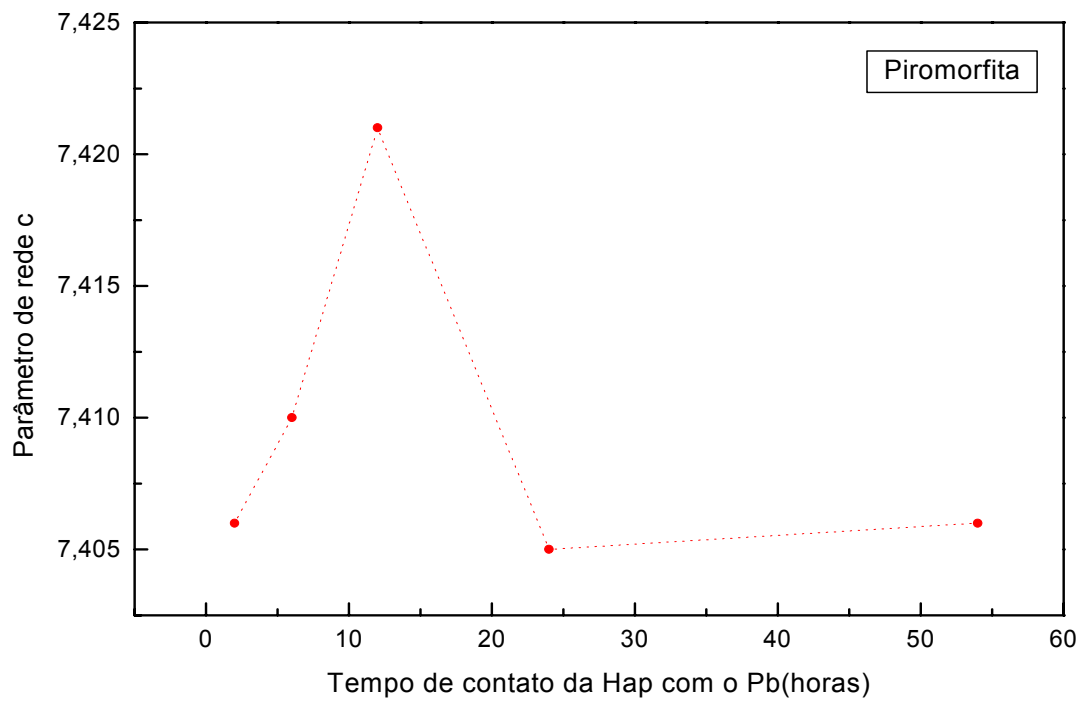


Figura 5.17- Variação dos parâmetros de rede $a=b$ (alto) e c (baixo), para a piromorfita ao longo do tempo.



Analisando-se os parâmetros de rede das duas estruturas durante a sorção, figuras 5.16 e 5.17, observa-se um aumento do volume da célula unitária no início da sorção (até 12 horas), o que corresponderia a uma difusão de chumbo na Hap e na piromorfita.

Após 12 horas, os parâmetros de rede das duas estruturas diminuem, indicando que o Pb sorvido tanto na Hap quanto da piromorfita, deixariam a estrutura, formando mais piromorfita.

Para avaliar se todo chumbo capturado foi transformado em piromorfita, ou se parte dele ficou apenas sorvido na estrutura da Hap, construiu-se a tabela 5.7 correlacionando os dados obtidos por ICP e por DRX.

Tempo horas	Pb removido ($\times 10^{-3}$) moles	Pb em Piro ($\times 10^{-3}$) moles	Pb "sorvido" ($\times 10^{-3}$) moles	Ca ²⁺ solução ($\times 10^{-3}$) moles	% massa Piro RX
2	0,076 41,3%	0,056 30,4%	0,020 10,9%	0,072	13,24
6	0,098 53,5%	0,075 40,8%	0,023 12,7%	0,092	17,08
12	0,117 63,9%	0,101 54,9%	0,016 9,0%	0,114	22,58
24	0,184 100%	0,135 73,4%	0,049 26,6%	0,186	27,63
54	0,184 100%	0,140 76,1%	0,044 23,9%	0,188	28,8

Tabela 5.7- Chumbo removido (ICP), cálcio em solução (ICP) e chumbo na forma de piromorfita (DRX), em diferentes tempos.

Da tabela 5.7 pode-se tirar as seguintes conclusões:

1- Todo Pb^{2+} em solução é capturado durante as primeiras 24 horas de sorção.

2- A piromorfita começa a ser formada logo após o contato da solução contendo o metal com a Hap.

3- A precipitação da piromorfita ocorre mesmo após 24 horas de sorção, quando o Pb em solução já foi todo removido pela Hap.

4- A sorção do Pb se dá através do mecanismo da dissolução da Hap e precipitação da piromorfita e através da adsorção do metal na Hap e na piromorfita formada.

5- A contribuição da adsorção e/ou difusão no sólido, situa-se em torno de 10% nas primeiras 12 horas de sorção, aumentando para 25% após 24 horas. Entretanto a relação entre o Pb adsorvido e o Pb em forma de piromorfita se mantém constante durante a sorção.

6- A continuação da precipitação da piromorfita, após a sorção de todo metal presente na solução, se dá as custas do Pb adsorvido e/ou difundido nas duas estruturas. A diminuição dos parâmetros de rede da Hap e da piromorfita reforçam esta hipótese.

As figuras 5.18 e 5.19 mostram os espectros de DRX obtidos para amostras após a sorção com 1770 e 5693 mg/l de Pb^{2+} . Verifica-se pelos espectros de DRX a formação da piromorfita.

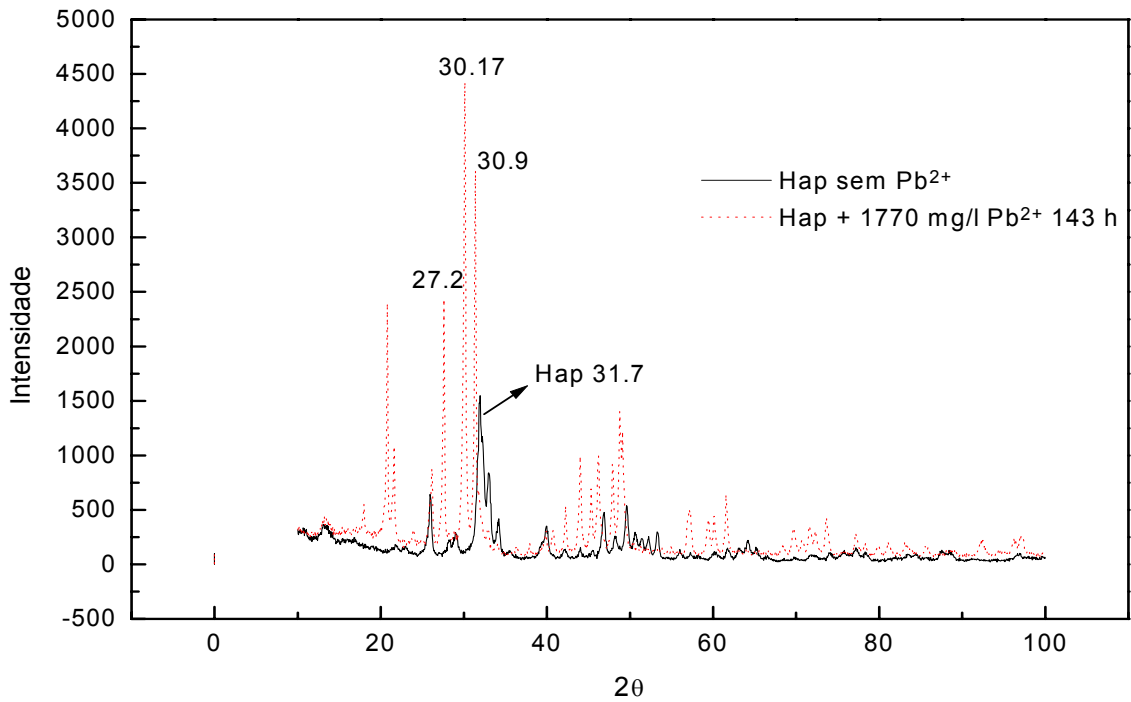


Figura 5.18- Espectro de DRX da Hap sem o Pb (linha sólida), e da Hap + 1770 mg/l Pb em 143 horas de sorção (linha pontilhada).

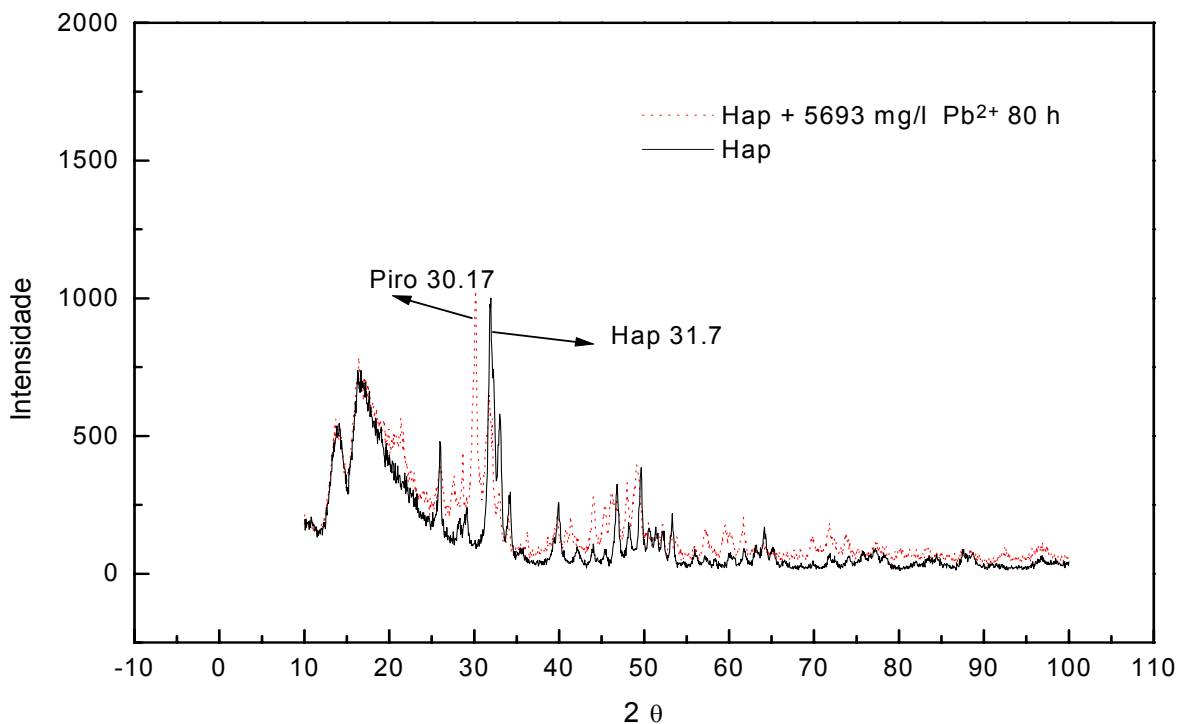


Figura 5.19- Espectro de DRX da Hap sem o Pb (linha sólida), e da Hap + 5693 mg/l Pb em 80 horas de sorção (linha pontilhada).

5.2.3- O pH Durante os Experimentos de Sorção com o Pb^{2+}

O monitoramento das mudanças de pH ao longo da cinética foi realizado seguindo-se o mesmo procedimento dos experimentos de sorção. Inicialmente, mediu-se o pH nas soluções de Pb, e logo em seguida adionou-se a Hap (0,1g). As primeiras medidas foram feitas de minuto a minuto, visto que a sorção do metal pela hidroxiapatita é rápida. Em seguida, monitorava-se o pH em intervalos de 30 minutos, finalizando-se o experimento após a estabilização do pH, em aproximadamente 24 horas.

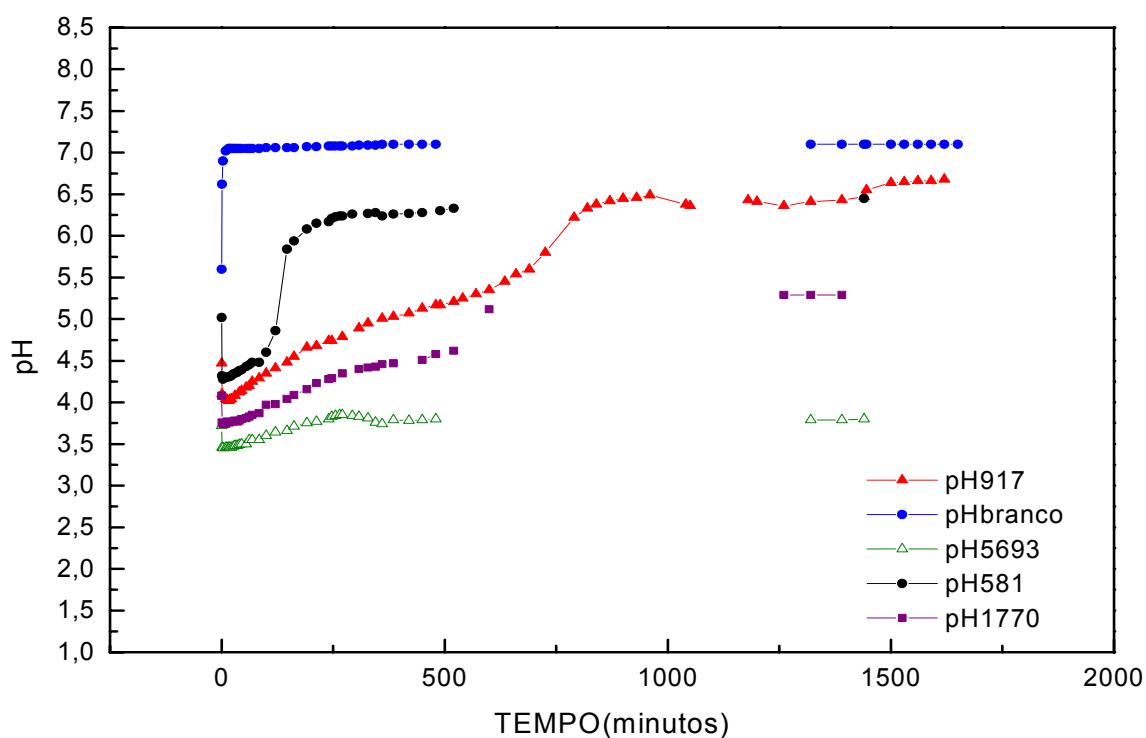
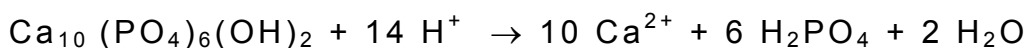


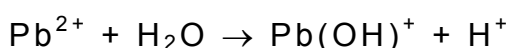
Figura 5.20 - Medidas de pH durante a sorção de 581, 917, 1770 e 5693 mg/l de Pb, e durante a dissolução da Hap em água milli-q.

Analisando-se os resultados da dissolução da Hap em água observa-se um rápido aumento de pH durante os primeiros 3 minutos, atingindo o equilíbrio em valores próximo ao pH 7.0. O aumento do pH é devido ao consumo de prótons durante a reação de dissolução da Hap, de acordo com Ma, Traina, Logan e Ryan, 1993:



As leituras de ICP durante a dissolução de Hap, confirmam um aumento da concentração de Ca^{2+} e de P ao longo do tempo, até alcançar o equilíbrio, confirmando a reação acima.

A figura 5.20 mostra também que o pH (ainda sem a Hap), diminui com o aumento da concentração de Pb^{2+} em solução. Isto pode ser explicado pela hidrólise do Pb^{2+} em água formando $\text{Pb}(\text{OH})_2$ e liberando H^+ , conforme foi proposto por Suzuki e Takeuchi em 1994.



Ao colocar-se a Hap em contato com a solução de Pb, o pH da solução apresenta um comportamento bem diferente do pH da dissolução da Hap em água. Nos três primeiros minutos, ocorre queda brusca nos valores de pH. Este efeito não pode ser explicado pelo decréscimo da concentração de Pb^{2+} na solução ou pela dissolução da Hap, uma vez que esses processos tendem a elevar o pH.

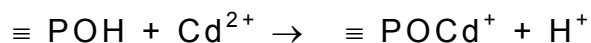
Por outro lado, sabe-se que a superfície da Hap é constituída por íons PO_4^{3-} , Ca^{2+} e OH^- . Levando-se em conta que a preparação do material foi feita por via úmida, esses íons

poderão estar hidratados (Ishikawa, 1996) e, além disso, os grupos podem ter sido convertidos a HPO_4^{2-} e/ou H_2PO_4^- para manter o balanço de cargas na superfície. A queda do pH da solução poderia ser, portanto, explicada através da complexação superficial do metal com os íons HPO_4^{2-} e/ou H_2PO_4^- liberando prótons para o meio.

Yuping Xu (1994), atribuiu a queda de pH nos primeiros 2 minutos de sorção, à predominância da formação de piromorfita sobre a dissolução da hidroxiapatita. No entanto, para a formação de piromorfita é necessário o fornecimento de fosfatos provenientes da própria dissolução da Hap.

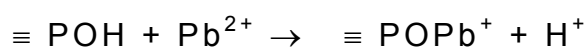
Sugerimos que a queda de pH no início da sorção seria melhor explicada pela complexação do Pb na superfície da Hap com liberação de prótons.

Podemos considerar que a reação ocorrida na superfície seria de forma análoga à proposta por Xu e Schawartz (1994) para explicar a complexação de cádmio na Hap:



Segundo os autores os íons Cd^{2+} deslocam os íons H^+ da superfície da Hap formando complexos superficiais do tipo $\equiv \text{POCd}^+$.

No caso do chumbo podemos, por comparação, propor a reação:



Desta forma, quanto maior a adsorção de Pb pela Hap, maior seria a queda do pH. Este comportamento do pH indicaria também que a adsorção superficial seria o mecanismo predominante no início da sorção.

Conforme mostrado na tabela 5.8, a adsorção seria maior para as menores concentrações iniciais do Pb, o que é confirmado pela leitura da concentração de Pb^{2+} por ICP após 3 minutos de cinética e pelas variações do pH durante este intervalo de tempo. Pode-se observar que para concentrações de 581 mg/l, a diminuição do pH é 3 vezes maior que para 5693 mg/l.

Pb²⁺ INICIAL mg/l	Pb²⁺ mg/l CAPTURADO (após 3 min.)	% Pb²⁺ CAPTURADO (após 3 min.)	Ph INICIAL	ΔpH (após 3 min.)
581	272	46,87	5,02	0,74
917	162	17,71	4,46	0,44
1770	200	11,30	4,08	0,33
5693	186	3,28	3,72	0,27

Tabela 5.8- Valores da concentração de Pb inicial (mg/l), concentração de Pb capturado nos 3 primeiros minutos, % de Pb capturado nos 3 primeiros minutos, pH inicial da solução e variação do pH após os 3 minutos iniciais.

A primeira vista, este resultado seria contraditório com a idéia de que um aumento na concentração de Pb deveria facilitar o processo de sorção, uma vez que o meio estaria mais rico em chumbo. Além disto, deve-se levar em conta que em altas concentrações do metal, a redução do pH da solução facilitaria a dissolução da Hap e a formação da piromorfita. Entretanto, esta contradição aparente poderia ser explicada considerando-se que a solubilidade da Hap poderia ser alterada com a adsorção do metal em altas concentrações.

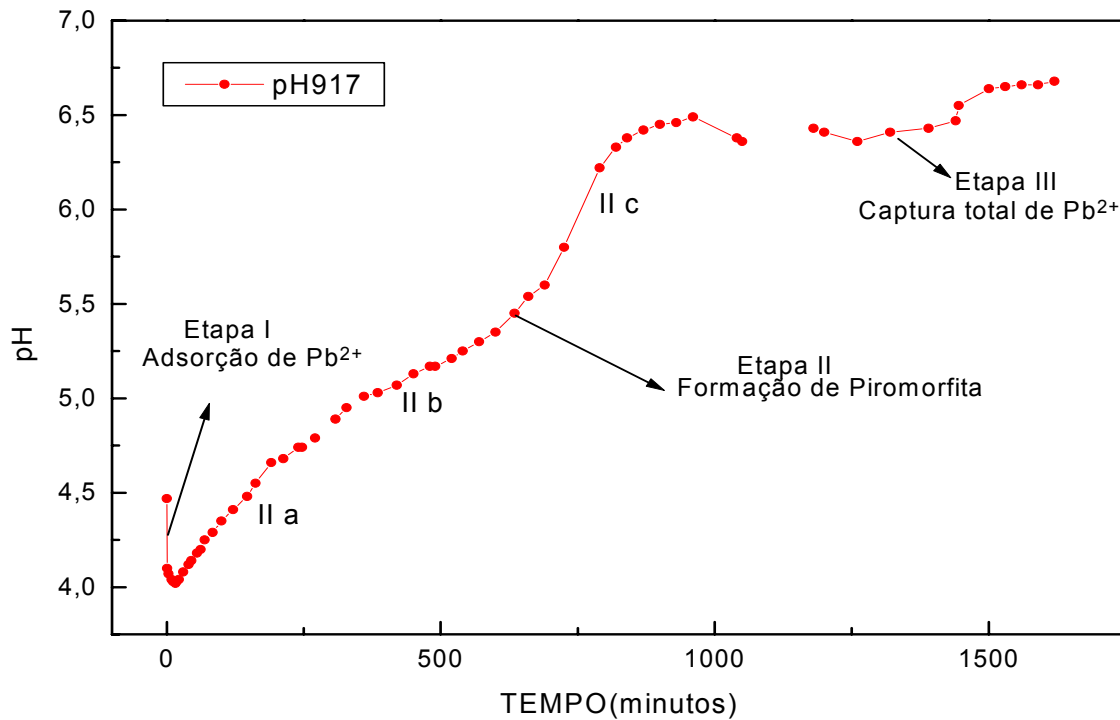


Figura 5.21- Variações do pH ao longo da sorção com 917 mg/l de Pb .

Na segunda etapa da sorção (etapa II na figura 5.21), a elevação do pH seria causado pelo mecanismo de dissolução de hidroxiapatita/precipitação de piromorfita, sendo a taxa de dissolução da Hap (com consumo de prótons) maior que a taxa de formação de piromorfita (liberação de prótons).

Entretanto, pode-se observar que a curva de variação do pH apresenta diferentes inclinações indicando que o processo cinético envolvendo a dissolução/precipitação e adsorção, possui velocidades diferentes durante esta etapa da sorção.

Na etapa II a, a taxa de formação de piromorfita seria ainda pequena e controlada pela dissolução de Hap com um alto consumo de prótons da solução. Na etapa II b, a formação da piromorfita seria acelerada, tendo como conseqüência a liberação de prótons para a solução e diminuição da taxa de variação do pH. Na última etapa (II c), a quantidade de Pb em solução seria pequena causando uma diminuição da produção da piromorfita e um conseqüente predomínio da taxa de dissolução da Hap, fazendo com que o pH aumente mais rapidamente.

A terceira etapa (etapa III na figura 5.21), que seria a estabilização do pH, coincide com a captura total de Pb^{2+} , isto é, não haveria mais chumbo presente em solução. O pH neste momento é ditado pela solubilidade das fases presentes, assemelhando-se a curva de pH da dissolução da Hap.

5.2.4- Experimento de Sorção com Alta Concentração de Pb^{2+} .

Nos experimentos de sorção com concentrações de até 1770 mg/l o número de moles de Ca^{2+} disponível na Hap excedia o número de moles de Pb^{2+} inicial em solução. Decidiu-se estudar a sorção em condições extremas, onde o número de moles de cálcio na Hap seria igual ao número de moles de chumbo em solução. Para isto, utilizou-se uma solução com 1×10^{-3} moles de Pb^{2+} (6000 mg/l) que é a concentração molar de Ca^{2+} existente em 0,1 g de Hap.

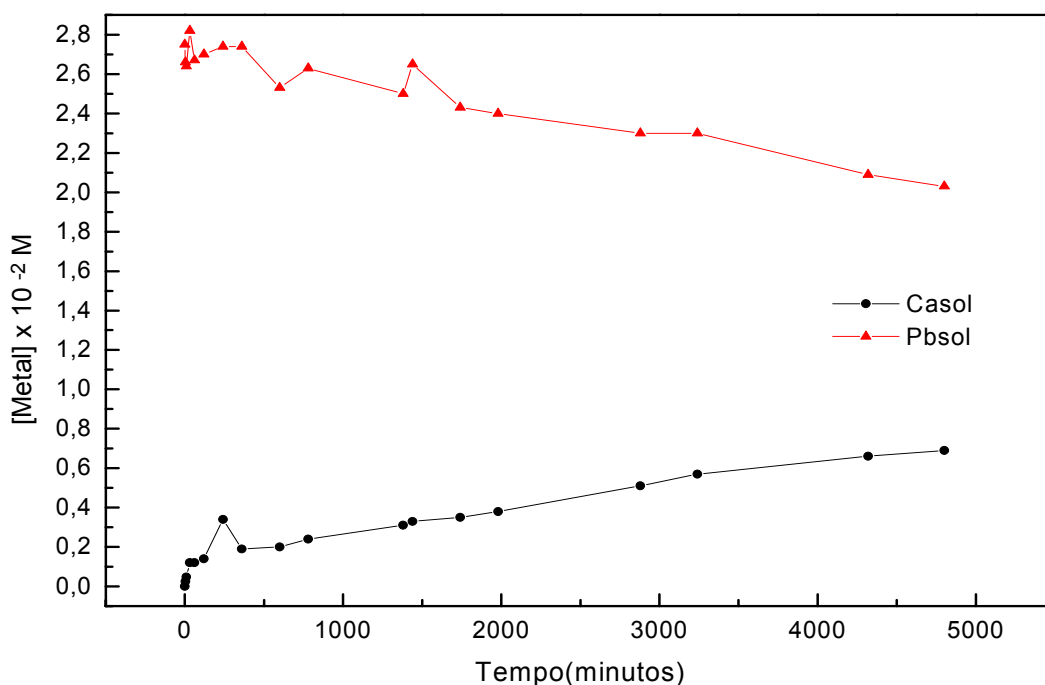


Figura 5.22- Variação da concentração de Ca^{2+} e Pb^{2+} , durante a sorção de 5693 mg/l de Pb^{2+} em 0.1g de Hap.

Tempo (min)	Ca²⁺ mg/l	Pb²⁺ mg/l	[Pb²⁺] sol x 10⁻² M	[Ca²⁺] sol x 10⁻² M	[Pb²⁺] hap x 10⁻² M	[Ca²⁺]/ [Pb²⁺]	P mg/l	[P] x 10⁻⁴ M
0	0	5693	2,75	0	0	0	0	0
3	9,1	5506	2,66	0,02	0,09	0,26	0	0
10	17,2	5469	2,64	0,04	0,11	0,40	0	0
30	44,5	5838	2,82	0,11	-	-	2,74	0,88
60	46,1	5530	2,67	0,11	0,08	1,43	3,00	0,96
120	51,9	5609	2,70	0,13	0,05	2,76	2,69	0,87
240	131,5	5684	2,74	0,33	0,08	47,14	2,60	0,84
360	71,6	5684	2,74	0,18	0,08	25,71	2,87	0,92
600	76,3	5236	2,53	0,19	0,22	0,87	0,84	0,27
780	91,2	5450	2,63	0,23	0,12	1,96	0,72	0,23
1380	118,7	5180	2,50	0,30	0,25	1,21	0,39	0,12
1440	129,0	5502	2,65	0,33	0,10	3,40	0,59	0,19
1740	136,9	5040	2,43	0,34	0,31	1,10	0,84,	0,27
1980	150,6	4984	2,40	0,37	0,35	1,06	0,65	0,21
2880	201,0	4690	2,30	0,50	0,45	1,11	0,38	0,12
3240	226,6	4774	2,30	0,56	0,45	1,24	0,34	0,11
4320	259,3	4340	2,09	0,65	0,66	0,98	3,02	0,97
4800	274,6	4200	2,03	0,69	0,72	0,96	-	-

Tabela 5.9- Medidas das concentrações de Ca²⁺ e Pb²⁺ com o tempo durante a sorção de 5693 mg/l de Pb²⁺.

Para 5693 mg/l de Pb^{2+} ($2,75 \times 10^{-2}$ M) apenas 3,28% do metal, são capturados nos 3 primeiros minutos (187 mg/l ou $0,90 \times 10^{-3}$ M), e 9,08 mg/l de Ca^{2+} ($0,22 \times 10^{-3}$ M) são liberados para a solução.

Verifica-se que ao longo de 80 horas apenas 26,22% de Pb^{2+} inicial (1493 mg/l ou $7,20 \times 10^{-3}$ M) foram capturados, e apenas 274,6 mg/l ($6,86 \times 10^{-3}$ M) de Ca^{2+} foram liberados para a solução.

A razão Ca^{2+}/Pb^{2+} é muito menor que um (0,26), indicando uma forte contribuição do mecanismo de adsorção durante o início da sorção. Para tempos maiores que 10 horas a razão Ca^{2+}/Pb^{2+} tende à unidade indicando que a formação da piromorfita possa ser o mecanismo dominante.

A cinética para esta concentração de chumbo é muito mais lenta quando comparada com as anteriormente analisadas. Na sorção de 917 mg/l de Pb^{2+} foram necessárias aproximadamente 24 horas para a captura total do metal, já no experimento de 5693 mg/l foram necessárias mais de 48 horas para que esta quantidade do metal fosse removida. Os baixos valores do pH (3,4 após 40 minutos) e as altas concentrações de Ca^{2+} em solução ($0,56 \times 10^{-2}$ M após 54 horas) verificadas no experimento de 5693 mg/l de Pb, quando comparadas com o de 917 mg/l (pH de 4,03 após 20 minutos e $0,3 \times 10^{-2}$ M de Ca após 54 horas), indicam uma maior dissolução da Hap no primeiro caso, sem que houvesse um aumento na produção da piromorfita.

A pequena eficiência na precipitação da piromorfita poderia estar relacionada ao baixo valor do pH que limitaria a formação desta fase cristalina.

5.2.5- Experimento de Desorção de Pb^{2+} na Hap Dopada

Neste ítem discute-se os resultados de um experimento de desorção para se averiguar a disponibilidade do chumbo uma vez imobilizado na hidroxiapatita e na forma de piromorfita.

METODOLOGIA:

Neste experimento 0,1g de Hap foi posta em contato por 2 horas, com 40 ml de uma solução de Pb com concentração de 86,4 mg/l. Em seguida o sólido foi separado da solução e, por ICP constatou-se a ausência do metal na solução.

O material foi então lavado com água milli-q, e centrifugado por 3 vezes para eliminar a fração do metal fracamente adsorvida na superfície.

Finalmente a amostra dopada com chumbo foi colocada em presença de 40 ml de água milli-q sob agitação por 24 horas. Alíquotas da solução e do sólido, após sofrer o tratamento químico com ácido nítrico a 5%, foram então analisadas por ICP.

CONCLUSÃO:

Não se detectou a presença de chumbo na solução e a análise do sólido dissolvido indicou a presença de 83,75 mg/l de Pb, o que corresponde a 96,9% de chumbo imobilizado. Levando-se em conta as perdas decorrentes do experimento, pode-se considerar que a quase totalidade do chumbo foi imobilizado pela mistura piromorfita/hidroxiapatita.

5.2.6- ESTUDO DA APLICABILIDADE DA HIDROXIAPATITA NA REMOÇÃO DE METAIS

Visto ter a hidroxiapatita um grande potencial na remoção de metais em solução aquosa, resolveu-se testá-la como removedora em um dejetto industrial.

Para este procedimento, utilizou-se duas amostras provenientes da Indústria INGÁ, que muitas vezes polui a Baía de Sepetiba com metais pesados tais como: chumbo, níquel, cádmio e ferro, resultantes do processo de produção de zinco. O dejetto da indústria é estocado no pátio da fábrica sobre o solo podendo ser arrastado pela chuva, contaminando assim a biota da região.

As amostras sofreram um tratamento antes de serem submetidas ao teste: foram secas e reduzidas a um mesmo tamanho de grão.

Para identificar quais metais estavam presentes e as suas concentrações, precisou-se fazer um ataque ácido seguido de análises por ICP-AES. A tabela 5.10 ilustra os metais encontrados e as suas concentrações.

ELEMENTO	AMOSTRA C 130 (mg/Kg)	AMOSTRA C 150 (mg/Kg)
K	8026,7	515,0
Cr	37,8	5,9
Mn	6500,0	299,3
Fe	76133,3	7110,0
Co	27,3	7100,0
Ni	40,5	6006,7
Cu	49,8	62400,0
Al	20473,3	5160,0
Cd	35,6	14466,7
Pb	1346,0	5386,7

Tabela 5.10- Concentração dos metais em mg/Kg de dejetto
METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Existiram dificuldades para se estabelecer uma metodologia adequada, visto ser a reação de dois sólidos. Isto é, uma vez a Hap em contato com o dejetto, como seriam obtidos os resultados da remoção? Conclui-se que seria necessário observar a liberação dos metais do dejetto em água para depois comparar a queda da concentração desses metais quando em contato com a hidroxiapatita. Resumindo foram feitos dois experimentos:

10 g de DEJETO + 50 ml de H₂O (branco)

10 g de DEJETO + 50 ml de H₂O + 1 g de Hap (Hap)

Os experimentos foram realizados em duplicata por 48 horas sob agitação constante, e nos tempos de 2 horas, 24 horas e 48 horas retiraram-se alíquotas das soluções para análise por ICP. As alíquotas antes da análise foram filtradas com filtro millipore 0,22µm e diluídas com ácido nítrico 0,25%.

Seguindo a proporção usada, 10g dejetto: 50 ml de água os valores máximos de metal em mg/l estão listados na tabela 5.11, e nas tabelas 5.12 e 5.13 estão listados os resultados encontrados após o experimento para as amostras C-130 e C-150.

METAL	AMOSTRA C-130	AMOSTRA C-150
-------	---------------	---------------

	(mg/l)	(mg/l)
K	1604,0	103,0
Cr	7,6	1,2
Mn	1300,0	59,8
Fe	14226,0	1422,0
Co	5,46	1420,0
Ni	8,1	1200,0
Cu	10,0	12480,0
Al	4094,0	1032,0
Cd	7,1	2892,0
Pb	269,2	1077,2

Tabela 5.11- Concentração dos metais antes do experimento

RESULTADOS DA AMOSTRA C-130 (BD= below detection)

METAL	BRANCO	HAP	BRANCO	HAP	BRANCO	HAP
	2 H mg/l	2 H mg/l	24 H mg/l	24 H mg/l	48 H mg/l	48 H mg/l
K	7,80	9,25	6,81	6,71	5,50	4,59
Cr	BD	BD	BD	BD	BD	BD
Mn	37,60	36,50	37,70	36,60	38,30	32,60
Fe	BD	BD	BD	BD	BD	BD
Co	0,20	0,20	0,20	0,19	0,20	0,18
Ni	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31	0,29
Cu	0,10	0,12	0,10	0,11	0,11	0,09
Al	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02
Cd	3,06	1,73	3,12	1,61	3,17	1,40
Pb	0,50	BD	0,48	BD	0,52	0,02

Tabela 5.12- Concentração dos metais após o experimento para a C-130.

RESULTADOS DA AMOSTRA C-150

METAL	BRANCO	HAP	BRANCO	HAP	BRANCO	HAP
	2 H	2 H	24 H	24 H	48 H	48 H
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
K	2,00	2,00	2,83	2,65	3,04	2,86
Cr	BD	BD	BD	BD	BD	BD
Mn	1,26	0,99	1,75	1,40	1,88	1,52
Fe	BD	BD	BD	BD	BD	BD
Co	23,8	18,8	29,2	22,8	29,4	23,9
Ni	16,9	13,9	20,4	16,51	20,4	16,9
Cu	0,80	0,51	0,86	0,58	0,87	0,60
Al	BD	BD	BD	BD	BD	BD
Cd	44,00	19,7	53,6	28,2	55,0	31,0
Pb	0,16	0,05	0,17	0,06	0,13	0,05

Tabela 5.13- Concentração dos metais após o experimento para a C-150.

CONCLUSÕES

Neste dejetos industrial ocorre a remoção do chumbo pela hidroxiapatita, mesmo em presença de outros metais.

Verifica-se que todos os metais presentes na solução aquosa foram reduzidos das suas concentrações iniciais no branco, indicando que mesmo com uma mistura de metais a hidroxiapatita poderia ser aplicada como removedora.

Pelos resultados obtidos conclui-se que a proporção de 10g de dejetos para 1 g de hidroxiapatita, não foi a ideal devido a presença de muitos elementos.

Outras metodologias serão testadas para este experimento, a fim de melhorar o potencial de captura da hidroxiapatita: a liberação dos metais para a solução aquosa seria maior acidificando o meio ou adicionando um agente complexante fraco.

5.3- SORÇÃO DE Pb PELA HIDROXIAPATITA CERÂMICA

5.3.1- Experimentos Cinéticos

O mesmo procedimento experimental descrito no ítem 5.2 foi usado para sorção de Pb^{2+} pela Hap cerâmica: 0,1g da Hap calcinada a $900^{\circ}C$ por 2 horas, foi posta em contato com soluções de Pb em concentrações iniciais de 167, 467 e 600 ppm. Em tempos pré-determinados, alíquotas foram recolhidas, filtradas e lidas por ICP. O sólido foi examinado por DRX.

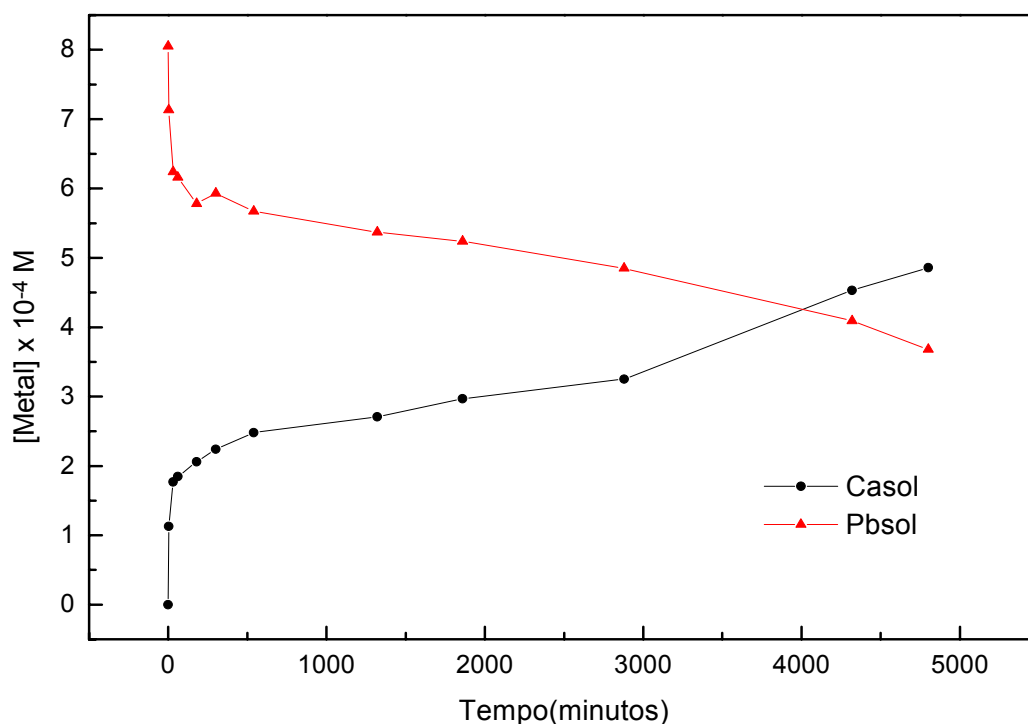


Figura 5.23- Variação da concentração de Ca^{2+} e Pb^{2+} , durante a sorção com $8,05 \times 10^{-4}$ M de Pb^{2+} , com 0.1g de Hap.

Tempo (min)	Ca²⁺ mg/l	Pb²⁺ mg/l	[Pb²⁺]_{sol} (x10⁻⁴M)	[Ca²⁺]_{sol} (x10⁻⁴M)	[Pb²⁺]_{hap} (x10⁻⁴M)	[Ca²⁺]/ [Pb²⁺]
0	0	167	8,05	0	0	0
3	4,54	147	7,13	1,13	0,97	1,16
30	7,10	129	6,24	1,77	1,86	0,95
60	7,38	127	6,16	1,85	1,94	0,95
180	8,24	119	5,78	2,06	2,32	0,89
300	8,97	122	5,93	2,24	2,17	1,03
540	9,95	117	5,67	2,48	2,43	1,02
1320	10,84	111	5,37	2,71	2,73	0,99
1860	11,90	108	5,24	2,97	2,86	1,04
2880	13,00	100	4,85	3,25	3,25	1,00
4320	18,12	84	4,09	4,53	4,01	1,13
4800	19,47	76	3,68	4,86	4,42	1,10

Tabela 5.14- Medidas das concentrações de Ca²⁺ e Pb²⁺ com o tempo durante a sorção com 8,05 x 10⁻⁴ M de Pb²⁺, pela Hap cerâmica.

A figura 5.23 e a tabela 5.14 mostram que nos experimentos de sorção envolvendo uma concentração inicial de 8,05 x 10⁻⁴ M (167 mg/l) de Pb²⁺, apenas 11,55% (19,3 mg/l ou 0,93 x 10⁻⁴M) do metal foram removidos nos 3 primeiros minutos. Após 80 horas ainda restavam em solução 45,74% (76,4 mg/l de Pb²⁺ ou 3,68 x 10⁻⁴M), isto é, somente 90,6 ppm de chumbo foram removidos da solução.

A concentração de Ca²⁺ liberado em solução foi de 4,54 mg/l (1,13 x 10⁻⁴M) nos 3 primeiros minutos e, após as 80 horas o valor de cálcio em solução era de 19,47 mg/l (4,86 x 10⁻⁴M). Comparando-se o valor do Ca²⁺ em solução do experimento de dissolução da Hap calcinada, em 80 horas 1,80 ppm de Ca estavam presentes em solução, uma concentração bem menor do que a encontrada na cinética (10 vezes menor),

indicando que, o Pb em solução promove a dissolução do cálcio da Hap. A leitura de fósforo no ICP foi negativa em todos os tempos, provavelmente devido a complexação deste íon com o metal para formar a piromorfita.

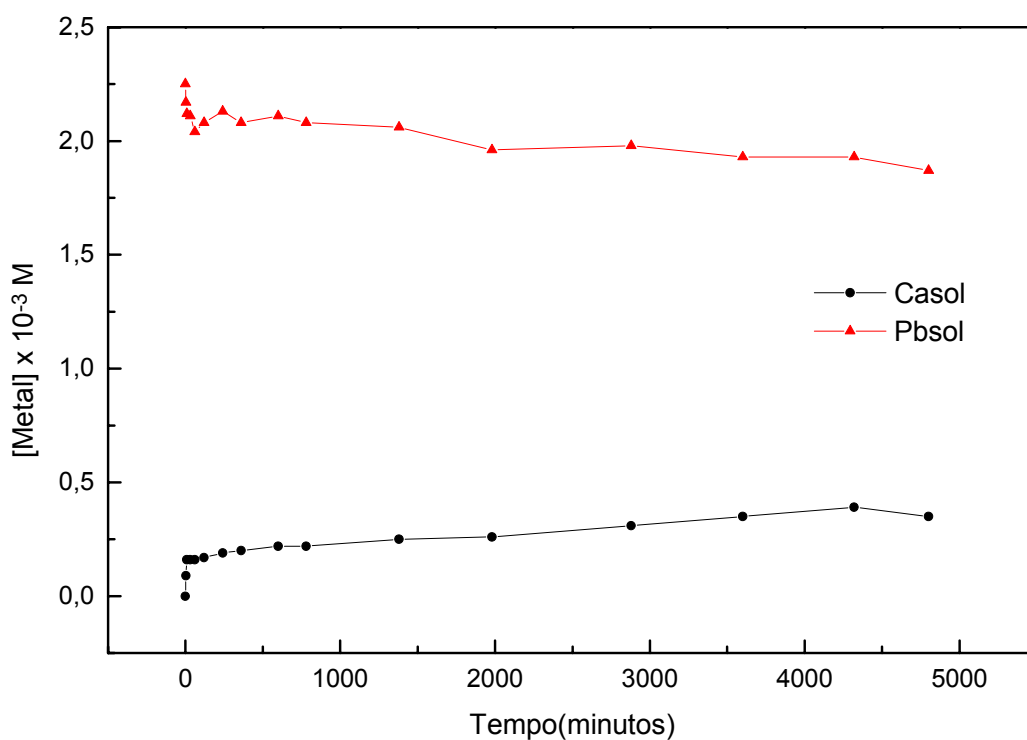


Figura 5.24- Variação da concentração de Ca^{2+} e Pb^{2+} , durante a sorção com $2,25 \times 10^{-3}$ M de Pb^{2+} .

Tempo	Ca^{2+}	Pb^{2+}	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{sol}}$	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sol}}$	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{hap}}$	$[\text{Ca}^{2+}]/$
-------	------------------	------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------------------

(min)	mg/l	mg/l	(x10 ⁻³ M)	(x10 ⁻³ M)	(x10 ⁻³ M)	[Pb ²⁺]
0	0	467	2,25	0	0	0
3	3,67	449	2,17	0,09	0,08	1,12
10	6,45	440	2,12	0,16	0,13	1,23
30	6,27	437	2,11	0,16	0,14	1,14
60	6,58	423	2,04	0,16	0,21	0,76
120	6,75	432	2,08	0,17	0,17	1,00
240	7,62	442	2,13	0,19	0,12	1,58
360	7,97	431	2,08	0,20	0,17	1,17
600	8,75	437	2,11	0,22	0,14	1,57
780	8,87	430	2,08	0,22	0,17	1,29
1380	10,22	426	2,06	0,25	0,19	1,31
1980	10,35	406	1,96	0,26	0,29	0,89
2880	12,30	409	1,98	0,31	0,27	1,15
3600	13,87	401	1,93	0,35	0,32	1,09
4320	15,67	401	1,93	0,39	0,32	1,22
4800	13,99	386	1,87	0,35	0,38	0,92

Tabela 5.15- Medidas das concentrações de Ca²⁺ e Pb²⁺ com o tempo para a sorção com 2,25 x 10⁻³ M de Pb²⁺.

No experimento com 2,25 x 10⁻³ M (467 mg/l) de Pb²⁺, figura 5.24 e tabela 5.15, 3,79% do metal foram capturados nos 3 primeiros minutos (17,75 mg/l de Pb ou 0,085 x 10⁻³ M). Após 80 horas, apenas 17.3% (80,9 mg/l ou 0,39 x 10⁻³ M) tinham sido removidos da solução.

O cálcio liberado em solução nos 3 primeiros minutos foi de 3,67 mg/l (0,09 x 10⁻³ M), alcançando o valor de 13,99 mg/l (0,35 x 10⁻³ M) no final de 80 horas. Este comportamento tal como foi discutido para a sorção com 167 mg/l de Pb, pode ser explicado pela dissolução da Hap e a formação de piromorfita.

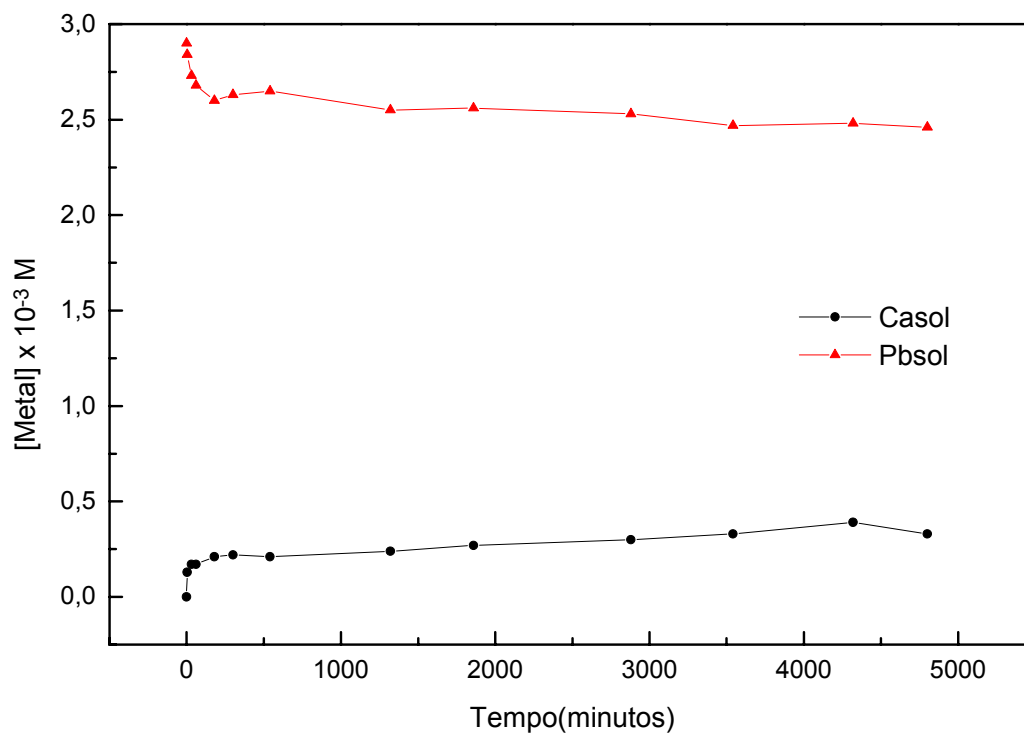


Figura 5.25- Variação da concentração de Ca²⁺ e Pb²⁺, durante a sorção com 2,9 x 10⁻³ M de Pb²⁺.

Tempo (min)	Ca²⁺ mg/l	Pb²⁺ mg/l	[Pb²⁺]_{sol} (x10⁻³M)	[Ca²⁺]_{sol} (x10⁻³M)	[Pb²⁺]_{hap} (x10⁻³M)	[Ca²⁺]/ [Pb²⁺]
0	0	600	2,90	0	0	0
3	5,39	589	2,84	0,13	0,06	1,83
30	6,67	565	2,73	0,17	0,17	0,76
60	7,03	556	2,68	0,17	0,22	0,64
180	8,32	540	2,60	0,21	0,30	0,53
300	9,03	546	2,63	0,22	0,27	0,66
540	8,49	550	2,65	0,21	0,25	0,64
1320	9,60	529	2,55	0,24	0,35	0,51
1860	10,80	531	2,56	0,27	0,34	0,50
2880	12,21	525	2,53	0,30	0,37	0,62
3540	13,29	513	2,47	0,33	0,43	0,60
4320	15,67	514	2,48	0,39	0,42	0,86
4800	16,45	510	2,46	0,41	0,44	0,75

Tabela 5.16- Medidas das concentrações de Ca²⁺ e Pb²⁺ com o tempo na sorção com 2,9 x 10⁻³ M de Pb²⁺.

Na cinética com 2,9 x 10⁻³M (600 mg/l) de Pb²⁺(2,9 x 10⁻³M) com 0,1g de Hap, figura 5.25 e tabela 5.16, 1,75% de Pb (0,05 x 10⁻³M ou 10,4 mg/l) foram removidos da solução nos 3 minutos iniciais. Após 80 horas de experimento, somente 15% de Pb (0,43 x 10⁻³M ou 90 mg/l) tinham sido removidos. O cálcio liberado nos 3 primeiros minutos foi de 5,39 mg/l (0,13 x 10⁻³M) e aumentou muito gradativamente para 16,45 mg/l (0,41 x 10⁻³M) no final de 80 horas. A leitura de P por ICP foi negativa em todos os tempos.

Os resultados destes experimentos mostram que a sinterização da Hap, diminui muito a sua eficiência para captura do chumbo. Nos experimentos com 467 mg/l de Pb, a hap capturou em torno de 80 mg/l em 2 minutos enquanto a Hap cerâmica levou cerca de 80 horas para remover a mesma quantidade do metal. Os

mecanismos envolvidos no processo de sorção com a Hap cerâmica poderão ser melhor observados a partir das análises de DRX e dos resultados do acompanhamento das mudanças do pH ao longo da sorção que serão apresentados nos próximos itens.

5.3.2- Modificações Estruturais da Hidroxiapatita Cerâmica Durante a Sorção : Análise por DRX

O experimento de DRX utilizando a hidroxiapatita calcinada seguiu o mesmo procedimento descrito para a hidroxiapatita não calcinada. No entanto os espectros obtidos não foram analisados pelo método de Rietveld (Young, 1996), pois a captura de chumbo pela hidroxiapatita calcinada é pequena.

Os espectros de DRX são mostrados nas figuras 5.26, 5.27, 5.28 e 5.29. Na sorção com 917 mg/l de Pb pela Hap, nota-se que as reflexões da piromorfita aparecem discretamente somente após 24 horas de cinética. Entre 40 e 70 horas ocorre um pequeno aumento de intensidade dos picos desta fase cristalina.

A fraca intensidade dos picos da fase piromorfita, é resultante da pequena captura de Pb, também verificada nos experimentos de cinética pela leitura das concentrações de Pb por ICP. Sugerindo a ocorrência do mecanismo de dissolução e precipitação da piromorfita, similar ao verificado na Hap não calcinada.

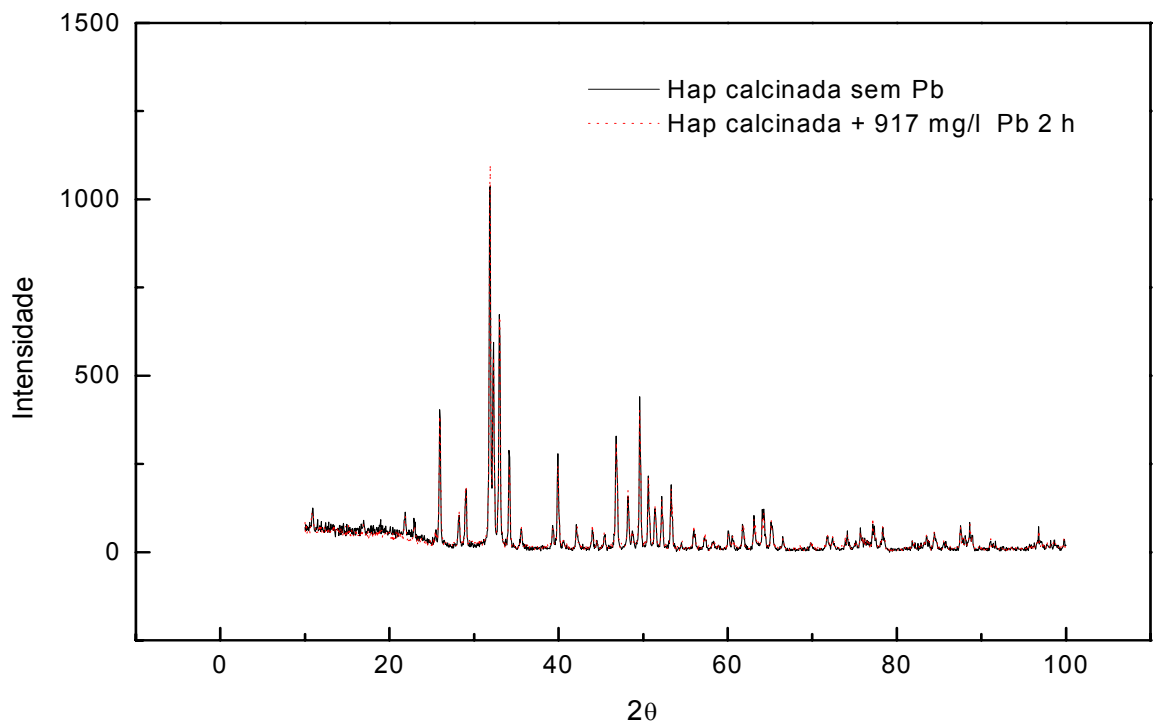
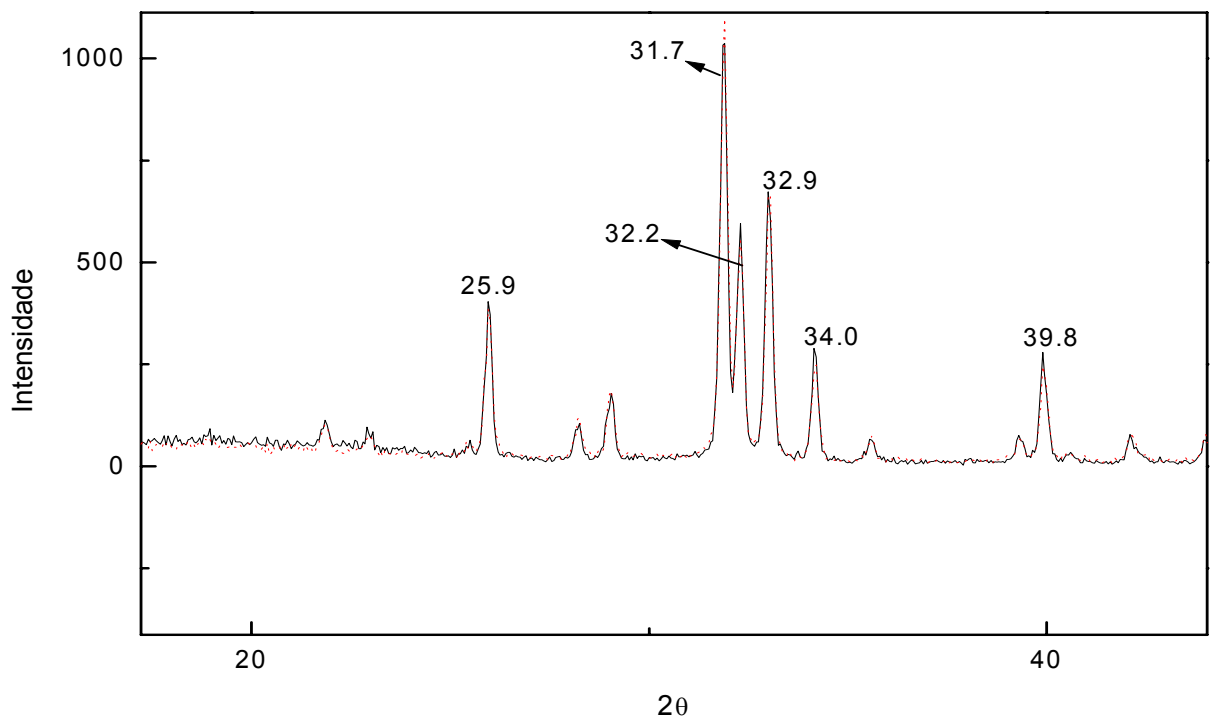


Figura 5.26- Espectro de DRX da Hap calcinada sem Pb (linha sólida) e com 917 mg/l de Pb por 2 horas de cinética (linha pontilhada). Abaixo zoom dos principais picos.



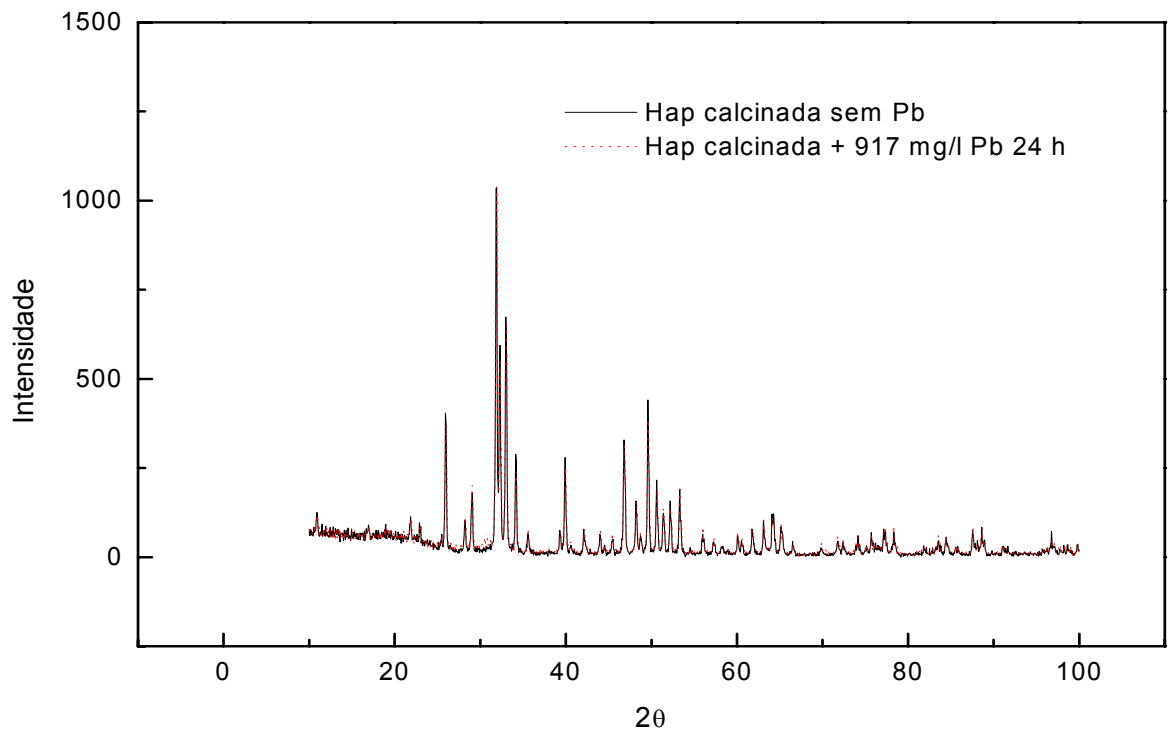
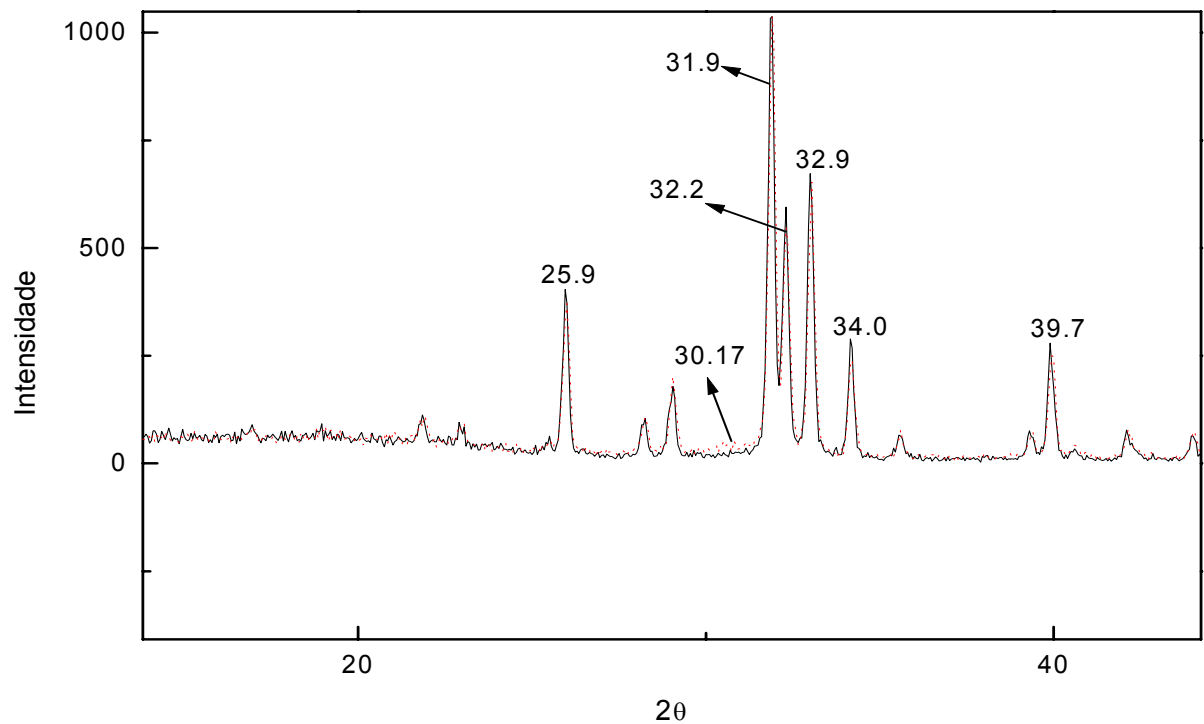


Figura 5.27- Espectro de DRX da Hap calcinada sem Pb (linha sólida) e com 917 mg/l de Pb por 24 horas de cinética (linha pontilhada). Abaixo zoom dos principais picos.



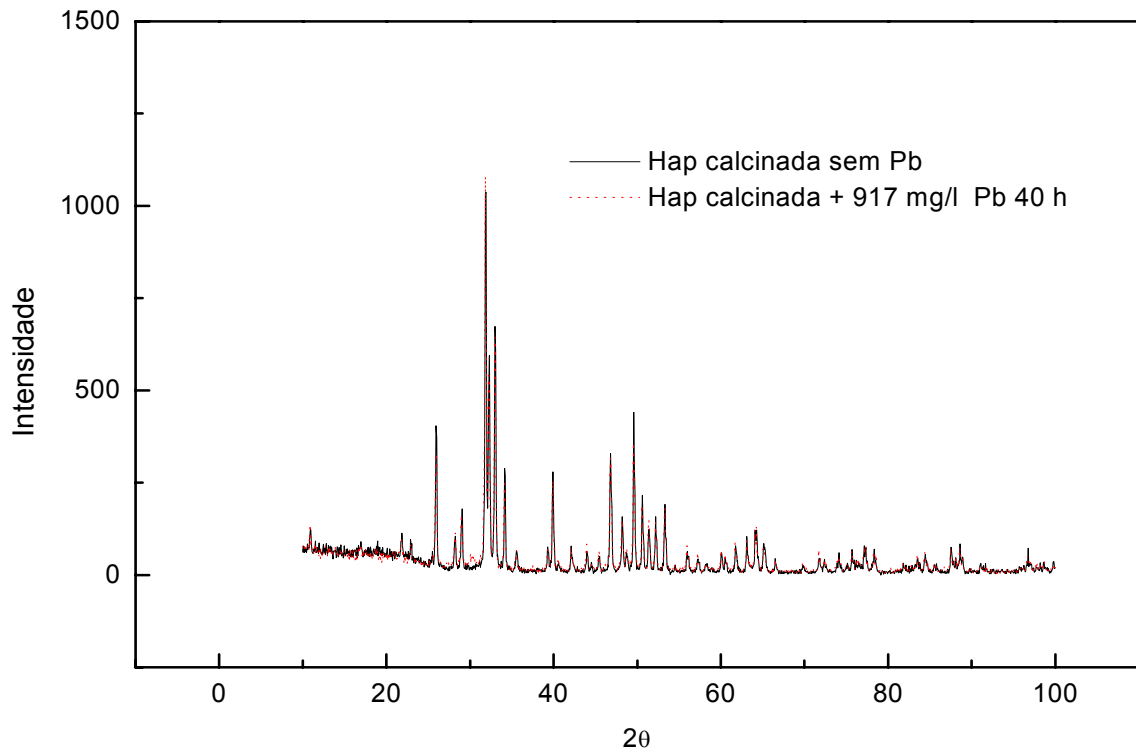
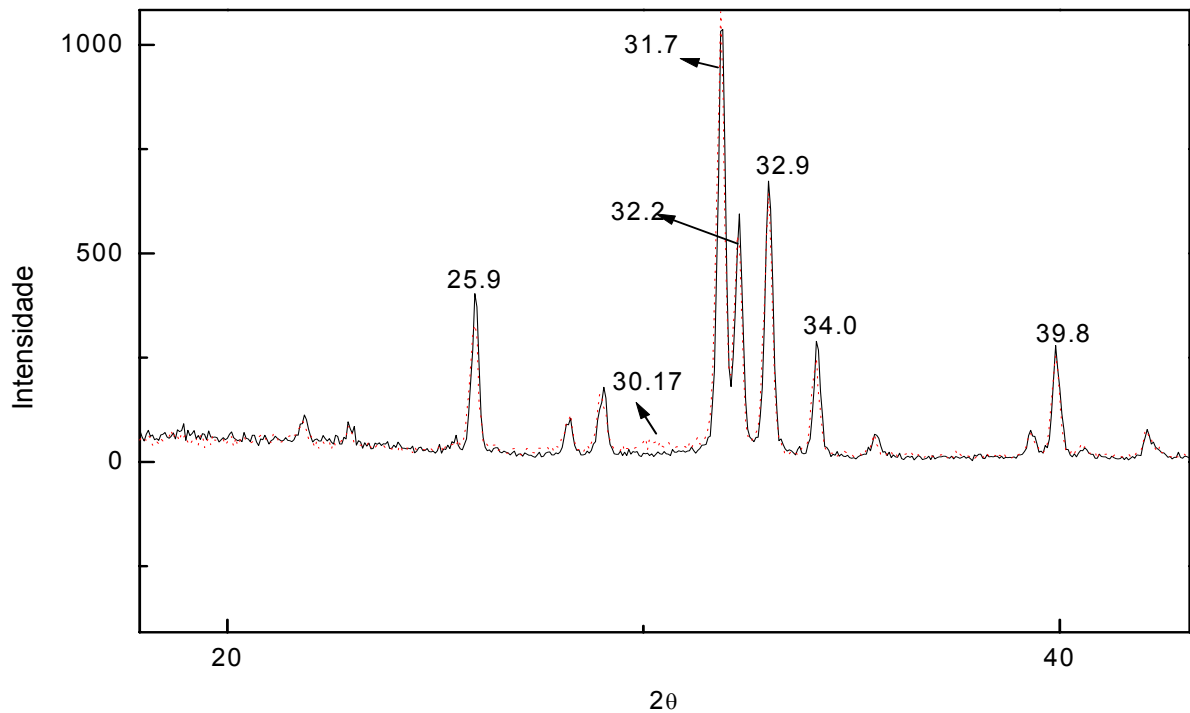


Figura 5.28- Espectro de DRX da Hap calcinada sem Pb (linha sólida) e com 917 mg/l de Pb por 40 horas de cinética (linha pontilhada). Abaixo zoom dos principais picos.



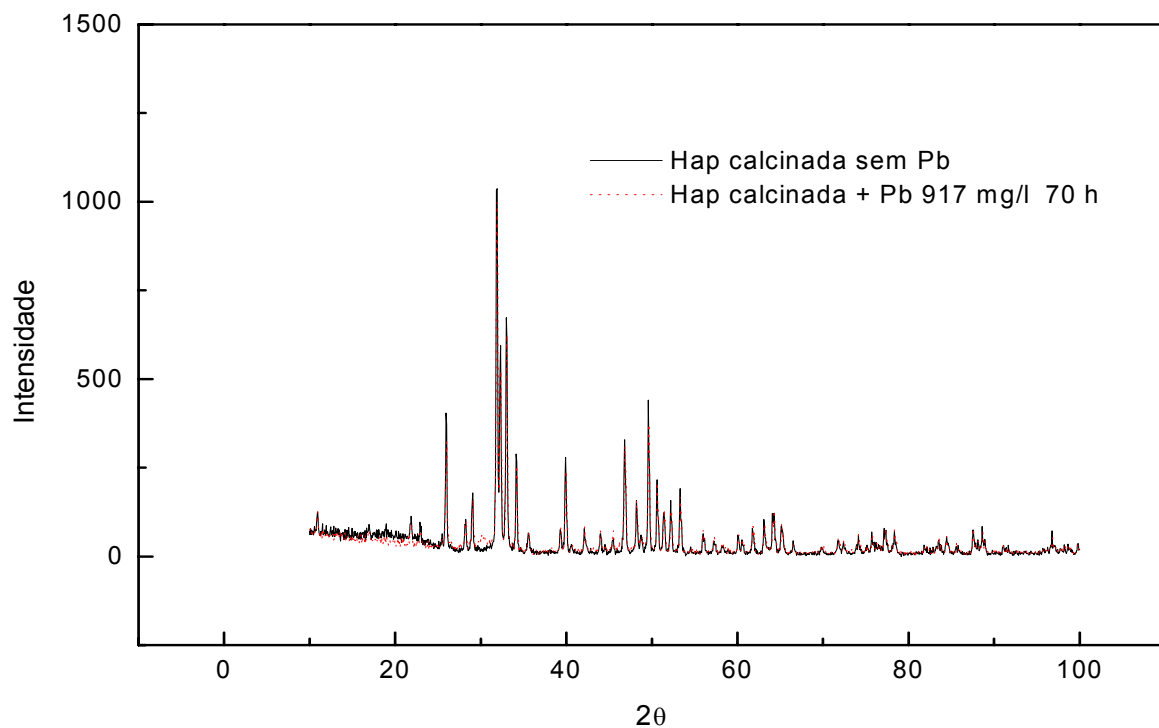
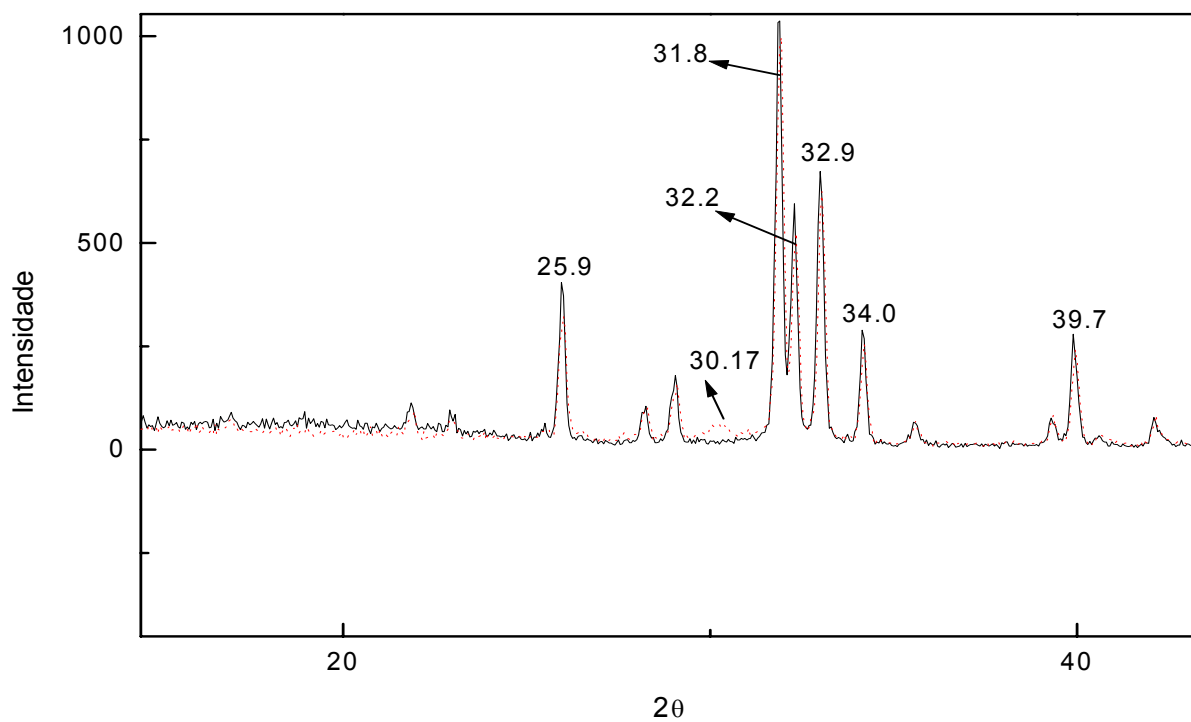


Figura 5.29- Espectro de DRX da Hap calcinada sem Pb (linha sólida) e com 917 mg/l de Pb por 70 horas de cinética (linha pontilhada). Abaixo zoom dos principais picos.



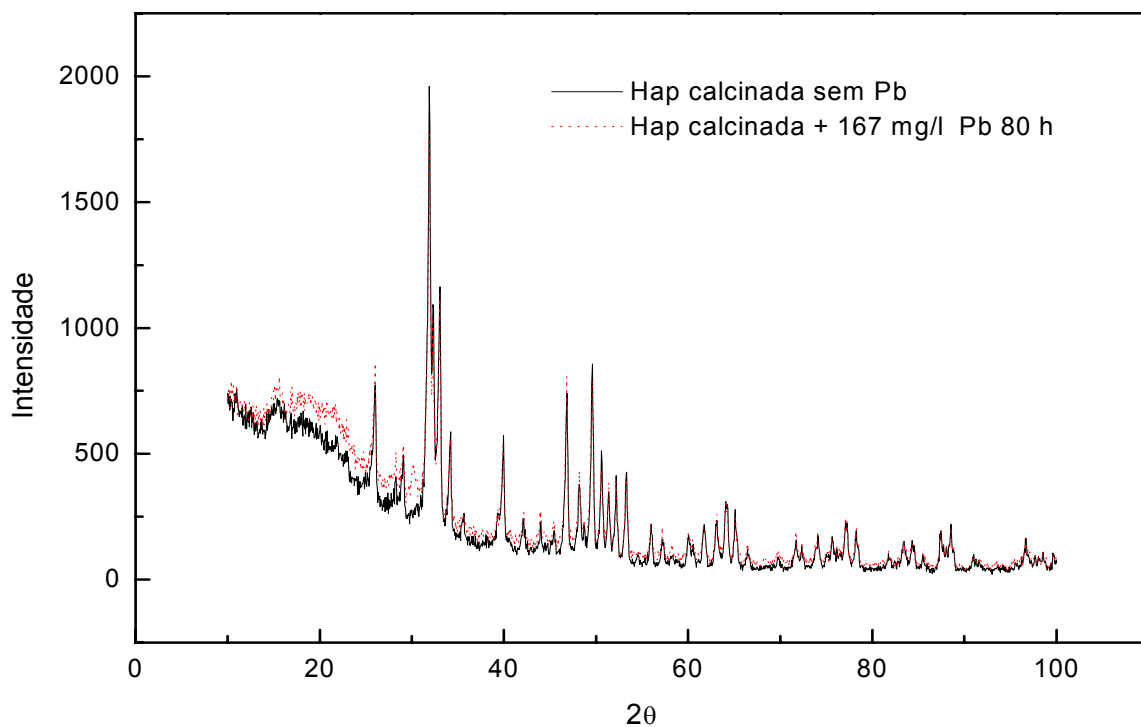


Figura 5.30- Espectro de DRX para o experimento de 167 mg/l de Pb após 80 horas de cinética.

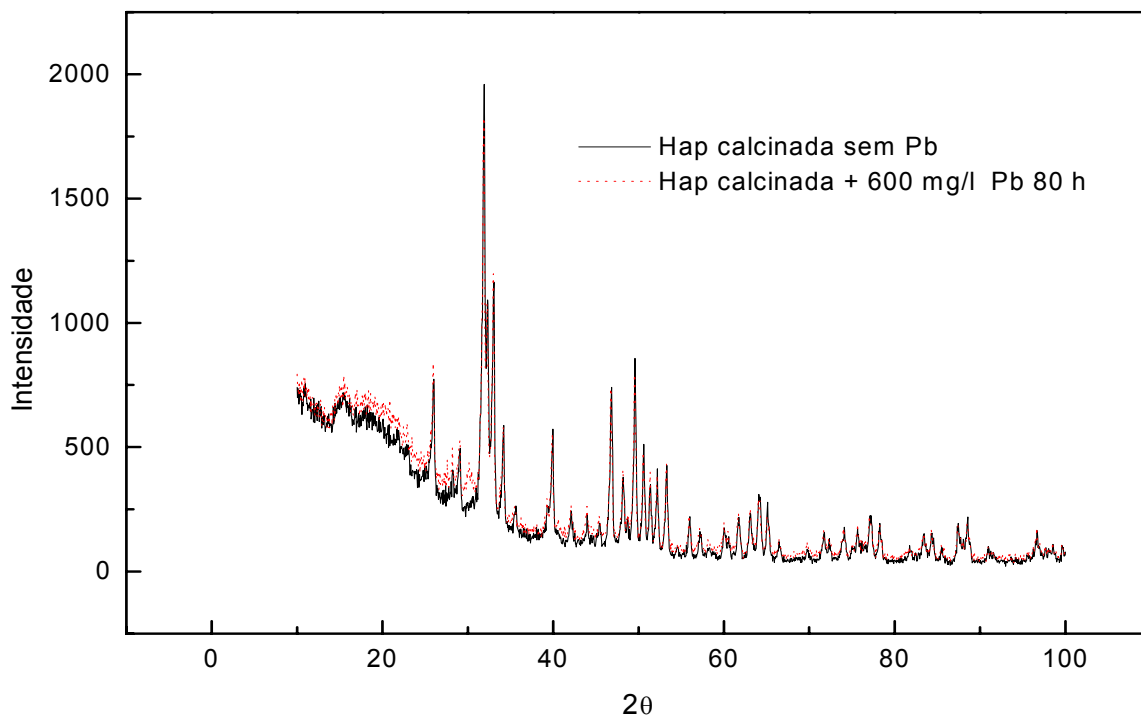


Figura 5.31- Espectro de DRX para o experimento de 600 mg/l de Pb após 80 horas de cinética.

5.3.3- O pH Durante os Experimentos de Sorção do Pb

pela Hidroxiapatita Cerâmica

O monitoramento do pH seguiu o mesmo procedimento do experimento da Hap não calcinada, fazendo-se medidas de minuto a minuto de modo a acompanhar a fase inicial do processo cinético.

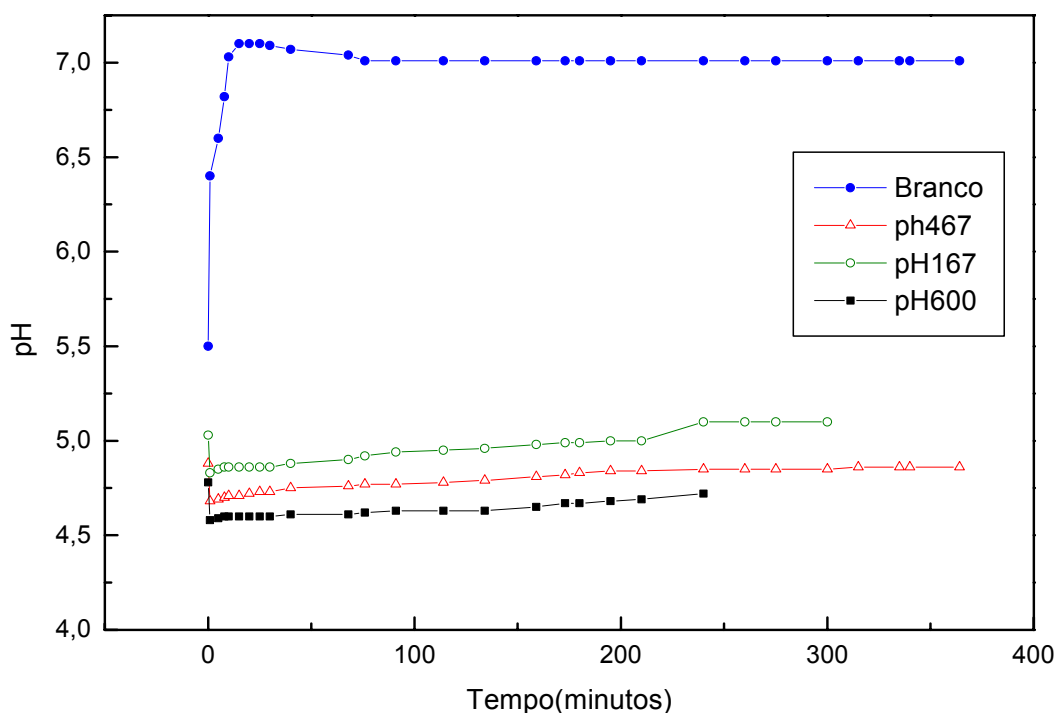
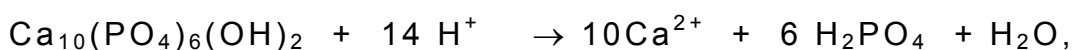


Figura 5.32- Variação do pH durante a dissolução da Hap cerâmica em água milli-q e durante a sorção do Pb em várias concentrações.

A figura 5.32 mostra a variação do pH durante a dissolução da Hap em água e durante a sorção para concentrações iniciais de Pb de 167, 467 e 600 mg/l, respectivamente. Verifica-se que durante a solubilização da Hap em água milli-Q o pH aumenta de 5,5 a 7,0, tal como foi observado na Hap não calcinada. Desta forma pode-se considerar que a reação de dissolução da Hap (Ma, Traina, Logan e Ryan, 1993)



é também seguida pelo material cerâmico, apesar da sua solubilidade ser menor do que o da Hap.

O comportamento do pH durante a sorção do Pb pela Hap calcinada, segue também o mesmo comportamento que a hidroxiapatita não calcinada.

Observa-se a queda de pH nos três primeiros minutos pode ser explicada pela adsorção do Pb na superfície, havendo a liberação de prótons.

Pb²⁺ inicial mg/l	Pb²⁺ capt.mg/l após 3 min.	% Pb²⁺ capt. após 3 min.	pH inicial	ΔpH
167	19,30	11,55	5,03	0,19
467	17,75	3,79	4,88	0,19
600	10,50	1,75	4,78	0,19

Tabela 5.17- Valores da concentração inicial de Pb(mg/l), concentração de Pb capturado nos 3 primeiros minutos, % de Pb capturado nos 3 primeiros minutos, pH inicial da solução e variação do pH após os 3 minutos iniciais.

Entretanto, as variações do pH durante a primeira etapa da sorção (tabela 5.17), são muito menores que aquelas verificadas nos experimentos com a hidroxiapatita não calcinada (tabela 5.8), em função da menor adsorção do metal pela Hap cerâmica, o que também é comprovado pela leitura de ICP para esses 3 minutos iniciais.

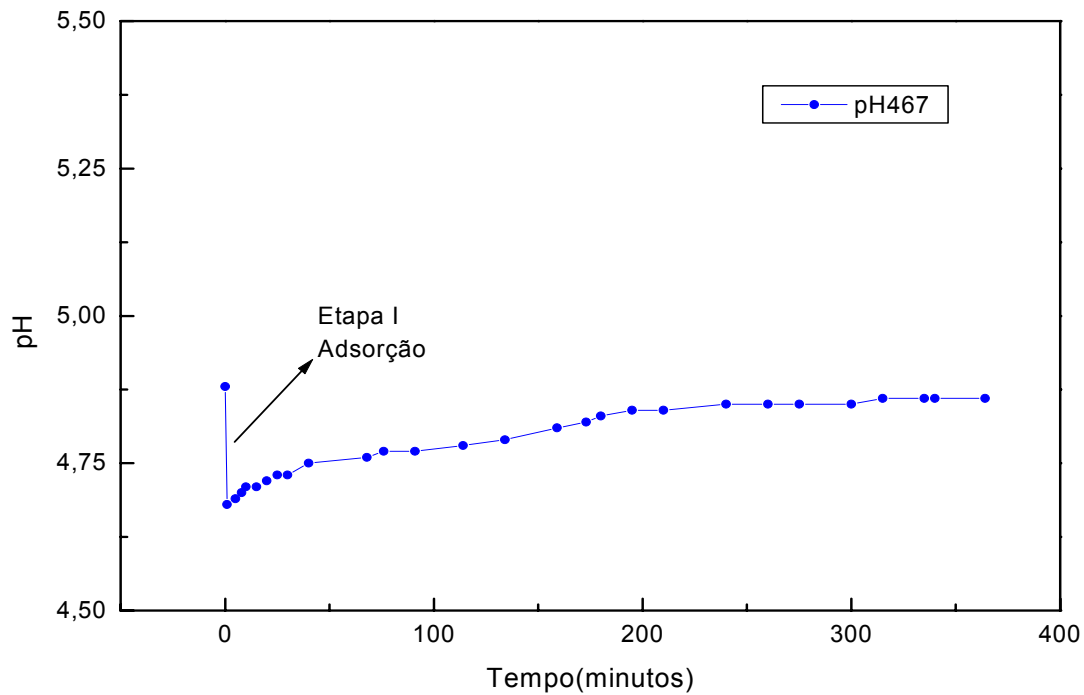


Figura 5.33- Medidas de pH durante o experimento de sorção com 467 mg/l de Pb.

As próximas etapas da curva apresentam um comportamento do pH diferente da hidroxiapatita não calcinada. A etapa II é curta, com o pH atingindo rapidamente a estabilização (etapa III), em valores mais baixos que o pH da solução com o metal sem a Hap.

Este comportamento do pH é similar ao observado na sorção de altas concentrações de Pb pela Hap não cerâmica, e pode ser explicado pela diminuição da solubilidade da apatita com a adsorção do metal em sua superfície e pela formação de piromorfita.

5.3.4- Sorção do Pb^{2+} pela Hap e Hap Cerâmica:

Análise Comparativa

As tabelas 5.18 e 5.19 e as figuras 5.34 e 5.35 sintetizam os resultados obtidos nos experimentos de sorção do Pb pela hidroxiapatita não calcinada e calcinada, em diferentes concentrações do metal, no início e no final dos experimentos.

Pb inicial mg/l	Pb²⁺ removido 3min	Ca²⁺ liberado 3min	Pb²⁺ total removido	Ca²⁺ total liberado
42	37,4(88,9%) (0,18x10 ⁻³)	7,80 (0,19x10 ⁻³)	42 (0,20x10 ⁻³)	10,1 (0,25x10 ⁻³)
79	51,0(64,5%) (0,25x10 ⁻³)	10,80 (0,27x10 ⁻³)	79 (0,38x10 ⁻³)	17,3 (0,43x10 ⁻³)
153	68,9(45,0%) (0,33x10 ⁻³)	16,92 (0,42x10 ⁻³)	153 (0,74x10 ⁻³)	36,4 (0,91x10 ⁻³)
440	121(27,5%) (0,58x10 ⁻³)	23,20 (0,58x10 ⁻³)	440 (2,12x10 ⁻³)	61,0↑ (1,52x10 ⁻³)
581	272(46,8%) (1,31x10 ⁻³)	48,00 (1,20x10 ⁻³)	581 (2,80x10 ⁻³)	90,7 (2,26x10 ⁻³)
917	162(17,7%) (0,78x10 ⁻³)	23,75 (0,59x10 ⁻³)	917 (4,42 x10 ⁻³)	141,7 (3,54x10 ⁻³)
1770	200(11,3%) (0,96x10 ⁻³)	25,15 (0,63x10 ⁻³)	1770 (8,54x10 ⁻³)	361,5 (9,00x10 ⁻³)
5693	186(3,3%) (0,90x10 ⁻³)	9,08 (0,23x10 ⁻³)	1493 (7,20x10 ⁻³)	274,6 (6,90x10 ⁻³)

Tabela 5.18- Concentrações de Pb e de Ca após 3 minutos de cinética e ao final da sorção: para 42mg/l(5min), 79 mg/l (5min), 153mg/l(10min),440mg/l(25min),581 mg/l(180min), 917 mg/l(1260min), 1770 mg/l(4260min) e 5693 mg/l(4800min e não zerou o Pb).

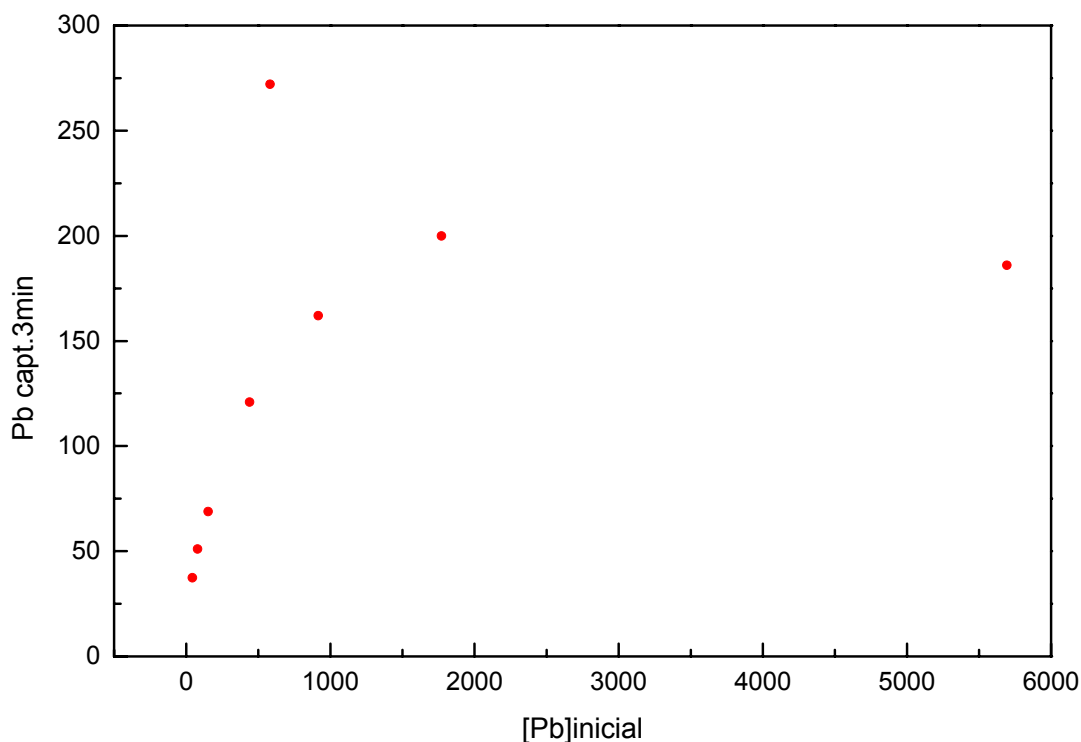


Figura 5.34- Quantidade de Pb capturado nos 3 primeiros minutos de cinética em função da concentração inicial de Pb (mg/l).

PB INIC. mg/l	PB ²⁺ CAPTURADO 3MIN	CA ²⁺ LIBERADO 3MIN	PB ²⁺ CAPTURADO AO LONGO	CA ²⁺ FINAL	TEMPO EXP. HORAS
167	19,3(11,5%) (0,09 x10 ⁻³)	4,54 (0,11x10 ⁻³)	90 (54,2%) (0,44 x10 ⁻³)	19,47 (0,49x10 ⁻³)	80
467	17,7(3,8%) (0,08x10 ⁻³)	3,67 (0,09 x10 ⁻³)	80 (17,3%) (0,39 x10 ⁻³)	13,99 (0,35x10 ⁻³)	80
600	10,5(1,7%) (0,05x10 ⁻³)	5,39 (0,13 x10 ⁻³)	90 (15%) (0,43 x10 ⁻³)	16,45 (0,41x10 ⁻³)	80

Tabela 5.19- Valores das concentrações de Pb e de Ca em função da concentração inicial de Pb após 3 minutos de cinética e ao final da sorção para a Hap cerâmica.

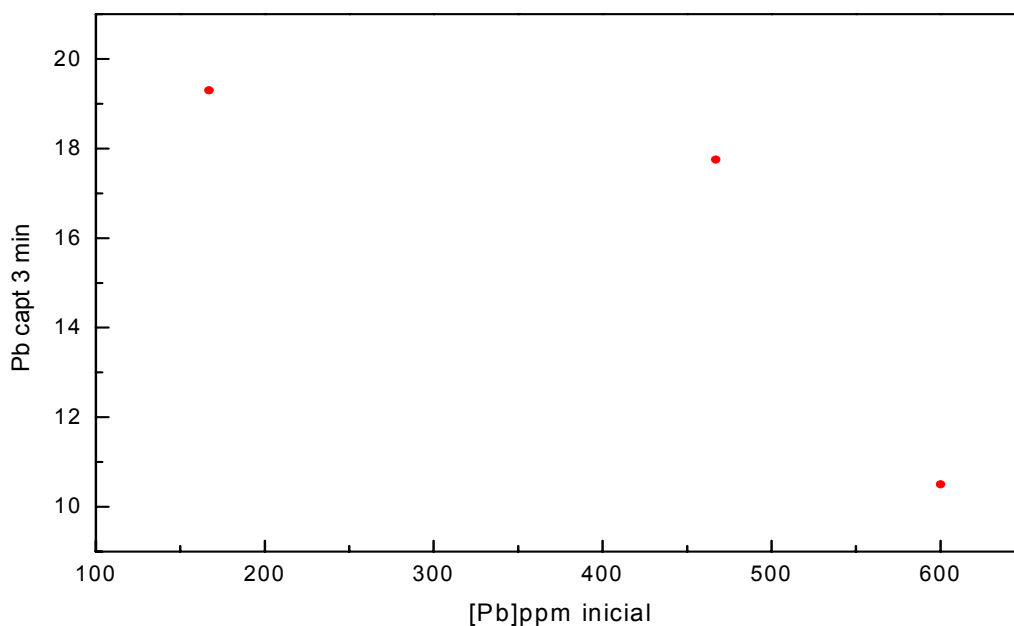


Figura 5.35- Quantidade de Pb capturado nos 3 primeiros minutos de cinética em função da concentração inicial de Pb (mg/l) para Hap cerâmica

Observa-se na figura 5.34 que a medida que a concentração inicial de Pb aumenta, a capacidade de remoção do metal pela Hap também aumenta de forma exponencial, até atingir um valor de saturação próximo a 2000 mg/l de Pb. Na Hap sinterizada a saturação é atingida em baixas concentrações do metal devido aos efeitos do tratamento térmico sobre a estrutura da Hap que reduz a sua área superficial e conseqüentemente a sua solubilidade.

Entretanto, se considerarmos a razão entre a quantidade de Pb sorvido e a área específica do material veremos que, para baixas concentrações iniciais do metal (153 e 167 mg/l), a captura específica (sorção/área) é maior para o material cerâmico. Em concentrações mais altas de Pb, a razão entre a quantidade de chumbo sorvido é aproximadamente igual a razão entre as áreas dos dois materiais: isto é, as duas hidroxiapatitas terão a mesma eficiência específica na remoção de chumbo.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

- 1- Neste trabalho de mestrado estudou-se a sorção do chumbo em solução aquosa pela hidroxiapatita, na forma natural e sinterizada, combinando-se medidas da concentração do metal, do Ca e do P, por ICP, com análises de DRX do material coletado após a sorção, e do pH ao longo da sorção.
- 2- A velocidade da reação de captura do chumbo depende da massa de hidroxiapatita utilizada e da concentração inicial de chumbo em solução. Para concentrações de até 153 mg/l a reação é tão rápida que não pôde ser acompanhada por ICP. Verificou-se que 2,5 g de Hap seriam necessárias para capturar 1700 mg/l de chumbo em 1 litro de solução.
- 3- Através do acompanhamento do pH e das análises de DRX ao longo da sorção, verificou-se que a cinética é mais complexa do que o previsto na literatura. Para concentrações até 1700 mg/l, onde o metal é completamente eliminado da solução, o processo pode ser dividido em três etapas.
- 4- A primeira etapa é controlada pelo processo de adsorção do chumbo pela Hap, produzindo nos primeiros minutos da reação, um abaixamento brusco do pH da solução devido à complexação do metal na superfície da Hap. Alterações nos parâmetros de rede da Hap, indicam que o metal penetra no interior da estrutura e que esta difusão no sólido pode estar acompanhada de uma troca iônica, não excluindo desta forma a participação de outros mecanismos envolvidos durante a captura de chumbo.
- 5- Para longos tempos, etapa II, a dissolução da Hap e precipitação da piromorfita passa a ser o mecanismo dominante,

apesar de continuar ocorrendo a sorção do metal nas duas fases cristalinas, como indica a alteração nos parâmetros de rede, tanto da Hap como da piromorfita.

- 6- Através das mudanças do pH, pode-se evidenciar que durante a etapa II o processo de sorção passa por três fases distintas. Na primeira fase, caracterizada por um rápido aumento do pH, a formação da piromorfita (geradora de prótons) seria ainda lenta, menor que a taxa de dissolução da Hap (consumidora de prótons). Com o aumento da taxa de precipitação da piromorfita, aumenta a taxa de produção de prótons na solução, ocorrendo uma diminuição do crescimento da curva do pH (segunda fase). Quando boa parte do chumbo foi adsorvido e/ou precipitado em piromorfita a taxa de dissolução da Hap passa a predominar novamente, fazendo com que o pH volte a ter um crescimento rápido (terceira fase).
- 7- A última etapa da sorção caracteriza-se pela estabilização do pH. Nela todo chumbo já foi sorvido pela Hap. Entretanto, observa-se nesta fase que a piromorfita continua a ser produzida, mesmo após a captura total do metal. A espectroscopia de DRX mostra que nesta fase os parâmetros de rede das duas estruturas diminuem indicando que a fração do metal que está difundida na estrutura da Hap e da piromorfita são utilizadas para formação de mais piromorfita.
- 8- Experimentos de sorção do chumbo pela Hap cerâmica indicam que a sinterização diminui muito a capacidade de captura deste íon, apesar dos mecanismos envolvidos na cinética serem os mesmos. A diminuição da capacidade de sorção está relacionada diretamente com a diminuição da área superficial do material cerâmico em relação ao não tratado termicamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

AAS 1985 Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice. Tsalev, D.L e Zaprianov, Z.K., Vol 1, segunda edição.

Akazawa, T. e Kobayashi, M., 1996. Surface characteristics of hydroxyapatite controlling albumin adsorption behaviour. Journal of Materials Science Letters vol 15, p. 1319-1320.

Arends, J., Schthof, J., 1979. J. Crystal Growth, vol 46, p. 213-220.

Beattle, J.H., Avenell, A., 1992. Nutrition Research Reviews. vol 5, p. 167-188.

Brito, F. D., 1988. Toxicologia Humana e Geral. Segunda Edição.

Chen, X., Wright, J. V., Conga, J. L., e Peurrung L. M., 1997. Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite. Environ. Sci. Technol. Vol 31 no.3, p. 624-631.

Christoffersen J., et al., 1978. The Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite in water at constant pH. J. Cryst Growth Vol 43 p.501-511.

Christoffersen J., et al., 1982. Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite. The acidity constant for the hydrogen phosphate surface complex. J. Cryst Growth Vol 57 p.21-26.

Christoffersson, J., et al., 1984. American Journal of Industrial Medicine, vol 6, p. 447-457.

Cordeiro, R. et al., 1995. A Inadequação dos Valores dos Limites de Tolerância Biológica para a Prevenção da Intoxicação Profissional pelo Chumbo no Brasil. Cad. Saúde Públ., RJ, 11 (2), p. 177-186, abr/jun.

Czupyrna, G.; Levy, R. D.; MacLean, A. I., 1989. In situ immobilization of heavy metal contaminated solis; Vol.173.

Dale. R. Simpson, 1972. Problems of the composition and Structure of the Bone Minerals. Clinical Orthopaedics and Related Research.

Eanes, E. D. 1980 . Prog. Crystal Growth Caract., vol 3, p 3-15.

Elliot, J. C., 1994. Structure and chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphates. Studies in inorganic chemistry 18, Elsevier Science B.V.

Fulmer, M. T.; Martin, R. I.; Brown, P. W., 1992. Formation of Calcium deficient Hidroxyapatite at near-physiological temperature. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 3, p. 299-305.

Gauglitz, R. et al, 1992. Radiochimica Acta, vol 58/59, p. 253-257.

Gonzáles, R., Melo, M.C., 1989. RPI n°135 ONITEM, Cuba.

IPCS, 1995. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 165 for Inorganic Lead.

Ishikawa,T., 1996. Studies in Surface Science and Catalysis vol 99, cap 1.11, Editora Elsevier Science B.V.

Jama, 1994. Journal of the American Medical Association. January, vol 271, No.3.

Kay, M. I. et al, 1964. Crystal Structure of Hydroxyapatite. Nature vol 204, p.1050-1055.

Kibby, C.L e Hall, W.K., 1972. Surface Properties os Calcium Phosphates. Biochemical Surfaces, vol 2, New York.

Laperche, V. et al, 1996. Chemical and Mineralogical Characterizations of Pb in a Contaminated Soil: Reactions with Synthetic Apatite. Environ. Sci. Technol. Vol 30, p. 3321-3326.

Laperche, V. et al, 1997. Effect of Apatite Amendments on Plant Uptake of Lead from Contaminated Soil. Environ. Sci. Technol. Vol 31, p. 2745-2753.

Larini, Lourival; 1993. Toxicologia, Editora Manole, Segunda Edição.

LeGeros, R.Z. e LeGeros, J.P., 1984. Phosphate Minerals in Human Tissues. In: Phosphate Minerals, (J.O Niagru and P.B. Moore.Eds.), pp. 351-385.

Lindsay, W. L., 1979. Chemical equilibria in soils; John Wiley & Sons, Inc.: New York.

Liu, Dean-Mo, 1997. Fabrication of hydroxyapatite ceramic with controlled porosity. Journal of materials science: materials in medicine vol 8, p. 227-232.

Logan Terry, Qi Ying Ma e Samuel J. Traina., 1995. Lead immobilization from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks. Env. Sci. and techol. vol. 29, N° 4.

Logan, T. J., 1996. A Low-Cost Effective Method to Immobilize Lead in Contaminated Soils and Wastes with Phosphate Rock. The Environ. Science and Technology Program April 1996.

Ma Q.Y., Traina S.J., Logan T. J. e Ryan J.A., 1993. In situ lead immobilization by Apatite. Environ. Sci. Technol., vol 27, p. 1803-1810.

Ma, Q. Y. et al, 1994. Env. Sci. Technol, vol 28, p. 408-418.

Ma Q.Y., Traina S.J., Logan T. J., 1995. Lead immobilization from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks. Environ. Sci. Technol., vol 29, p. 1118-1126.

Mellor, 1967. J. W., Mellor's Modern Inorganic Chemistry, Longmans Green & Co. Ltd.

Miyake, Michihiro et al, 1990. Synthetic Carbonate Apatites as Inorganic Cation Exchangers. J. Chem. Soc. Faraday Trans., vol 86(12), p. 2303-2306.

Narasaraju, T. S. B., Phebe, T. S. B., 1996. Journal of Materials Science, vol 31, p. 1-21.

National Bureau of Standards (NBS)., 1958. Lead Phosphate Hydrate. Circulau of the National Bureau of Standards 539, vol 8, p. 33-34.

Neuman, W. F., and M. W. Neuman, 1958. The Chemical Dynamics of Bone Mineral. Chicago: Univ. of Chicago Press.

Nishikawa, H. et al, 1992. Shigen Kankyo Taisaku, 28 (50, 431-436.

Nriagu, J. O., 1973. Geochim. Cosmochim. Acta vol 37, p. 367-377.

Nriagu, 1988. J. e Pacyma, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water, and soils by trace metals. Nature, vol. 333 p. 134-139.

Panda A. e Sahu B., 1991. Calcium-lead-copper and calcium-lead cadmiumhydroxylapatite solid solutions: preparation, infrared and lattice constant measurements. Transition Met. Chem., vol 16, p. 476-477.

Pandey, S., 1981. J. Indian Chem. Soc., vol LVIII, p. 232-234.

Parris, G. E. e Armor, J. N., 1991. Appl. Catal., vol 78(1), p. 45-64.

Parris, E. D., 1980. Prog. Crystal Growth Caract. Vol 3, p. 3-15.

Posner, Aaron S., 1969. Crystal Chemistry of Bone Mineral, Physiological Reviews vol. 49, n° 4.

Posner, Aaron S., 1985. Clinical Orthopaedics and Related Research, vol 200, p.87-89.

Pujari M. e Patel P.N., 1989. Strontium-Copper-Calcium Hydroxyapatite Solid Solutions: preparation, infrared and lattice constant measurements. J. Solid State Chem., vol 83, p. 100-104.

Roberts, W.L., Campbell, T.J. e Rapp, G.R., 1990. Encyclopedia of minerals, 2nd ed. Van Nostrand Reinhold, New York, p 979.

Ryan, J. A. e Zhang, P., 1996. Soil Lead Remediation: Is Removal The Only Option? US EPA Risk Reduction Engineering Laboratory.

Skerfving, S., Nilsson, U., Schütz, A., Gerhardsson, L., Scand J., 1993. Work Environ Health, vol 19, p. 59-64.

Spínola, A. G., Fernícola, N. A. G.G. & Mendes, R., 1980. Intoxicação Profissional por Chumbo. In: Medicina do trabalho-Doenças Profissionais (R. Mendes, ed.), p. 437-460, São Paulo.

Sugiyama, Shigeru; Moriga, Toshihiro et al, 1996. Effects of fine structure changes of strontium hydroxyapatites on ion-exchange properties with divalent cations. J. Chem. Soc. Faraday Trans. Vol 92, p. 4305-4310.

Suzuki, T., Hatsushika, T., e Hayakawa, Y., 1981. Chem. Synthetic Hydroxyapatites Employed as Inorganic Cation-Exchangers. J. Chem. Soc. Faraday Trans.I, vol 77, p. 1059-1062.

Suzuki, T., Hatsushika, T., e Miyake, M., 1982. Part 2. J. Chem. Soc. Faraday Trans.I, vol 78, p. 3605-3611.

Suzuki, T., Ishigaki, K. e Miyake, M., 1984. Synthetic Hydroxyapatites Employed as Inorganic Cation-Exchangers: Part 3- Exchange Characteristics of Lead Ions (Pb^{2+}). J. Chem. Soc. Faraday Trans.I, vol 80, p. 3157-3165.

Suzuki, Y. e Takeuchi, Y., 1994. Journal of Chemical Engineering of Japan, vol 27, p. 571-576.

Takeuchi, Y. e Arai, H., 1990. Removal of coexisting Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Cd^{2+} Ions from Water by Addition of Hydroxyapatite Powder. Journal of Chem. Eng. Of Japan vol 23, no. 1.

WHO, 1984. Guidelines for drinking-water quality. Vol 1: Recommendations. Geneva, World Health Organization, p 55-56.

WHO, 1993. Guidelines for drinking-water quality. 2nd ed, Vol 1: Recommendations. Geneva, World Health Organization, p 188.

Xu, Yuping , B.S., M.S., 1994. Interactions of Heavy Metals with Minerals, dissertation. The Ohio State University.

Xu, Yuping e Schwartz, F. W., 1994. Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on Hydroxyapatite Surfaces. Environ. Sci. Technol. Vol.28, p. 1472-1480.

Young, R. A., 1996. The Rietveld Method, Oxford.