UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA

CLARISSA CRUZ PEREIRA

ADSORÇÃO DE Cr (VI) EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO HIDROXIAPATITA-HIDROTALCITA DOPADA COM NANOTUBO DE CARBONO COMO ADSORVENTE

Belém-PA

2017

CLARISSA CRUZ PEREIRA

ADSORÇÃO DE Cr (VI) EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO HIDROXIAPATITA-HIDROTALCITA DOPADA COM NANOTUBO DE CARBONO COMO ADSORVENTE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Química da Universidade Federal do Pará como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador (a): Profª. Drª. Elizabeth Maria Soares Rodrigues.

Belém – PA

2017

CLARISSA CRUZ PEREIRA

ADSORÇÃO DE Cr (VI) EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO HIDROXIAPATITA-HIDROTALCITA DOPADA COM NANOTUBO DE CARBONO COMO ADSORVENTE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Química da Universidade Federal do Pará como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador (a): Profª. Drª. Elizabeth Maria Soares Rodrigues.

Data de Avaliação: ____/____/____

Conceito: _____

Banca Examinadora

_____

Profª. Drª. Elizabeth Maria Soares Rodrigues

Faculdade de Química/UFPA – Orientadora

_____

Drº. Ossalin de Almeida

Faculdade de Química/UFPA – Coorientador

_____

Profº. Drº. Dorsan dos Santos Moraes

Instituto de Geociências/UFPA – Membro

Dedico este trabalho a Deus, por ter me dado sabedoria e me permitido concluir este trabalho, e à minha família e amigos por sempre me darem apoio e motivação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sua direção nos momentos de perda, fornecendo-me paciência e fé;

À minha mãe, Maria da Conceição Cruz Pereira, e ao meu pai, Pedro Morais dos Santos Pereira, que sempre me incentivaram nos estudos;

À minha avó, Conceição de Maria Borges Cruz, por ser uma sábia conselheira e ouvinte;

À Profª Drª Elizabeth Rodrigues por ter me fornecido a chance de iniciar na pesquisa científica e absorver grandes conhecimentos;

Ao Profº Drº Ossalin de Almeida, pelos momentos de orientação e ensinamentos que me passou, sempre com disponibilidade e motivação;

Ao Profº Drº José Augusto Corrêa, pela disponibilidade do Laboratório de Hidroquímica para a realização de síntese primordial neste trabalho;

Aos Professores Doutores Cláudio Lamarão, Carlos Emmerson da Costa e José Otávio Silva Júnior, pela disponibilidade na realização das análises MEV/EDS, BET e FTIR, respectivamente;

Aos Professores Doutores Rômulo Angélica e Sanclayton Carneiro, que além de fornecerem prontamente seus laboratórios para a realização da análise de DRX e Espectroscopia Raman, respectivamente, dispuseram de seu tempo para retirar dúvidas primordiais para a realização deste trabalho;

Às amigas, Layane Tenório, Pâmela Ribeiro, Rebeca Castanho e Kamila Gonçalves, pelas conversas calorosas e momentos de descontração;

A Tiago Barros, pela sua sincera amizade, pelos momentos de riso e pelas relações de conhecimento na hora das dúvidas;

“Como é feliz, o homem que acha sabedoria, o homem que obtêm entendimento, pois a sabedoria é mais proveitosa do que a prata e rende mais do que o ouro”

Bíblia, Provérbios, 3, 13-14

RESUMO

Os materiais Hidrotalcita (HT) e Hidroxiapatita (HAp) são minerais com propriedades adsortivas e catalíticas, enquanto que os Nanotubos de carbono (NTC) são nanomateriais capazes de aperfeiçoar as características físicas, químicas e elétricas de diversos materiais. O presente trabalho teve como objetivo, sintetizar o material HAp-HT e dopá-lo com duas diferentes proporções de NTC (5 e 15% p/p) a fim de aplicá-lo como adsorvente de Cr (VI) em meio ácido. O material HAp-HT foi sintetizado através do método de coprecipitação, com pH variável, $10 \leq pH \leq 11$, sendo dopado com NTC e submetido a banho ultrassônico e tratamento hidrotérmico (80°C/24h). A caracterização foi realizada através das técnicas: DRX, MEV/EDS, FTIR, Raman e BET/BJH. O estudo de adsorção foi realizado em coluna de leito fixo, sob condições: T = 40 e 60°C, Q = 2mL/min, t = 10h. Os difratogramas comprovaram que houve melhoria na cristalinidade do material em ~ 66%, com a inserção dos NTC. As micrografias das amostras HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15, apresentaram cristais superiores em dimensão (5 µm), enquanto que a análise química semi-qualitativa de todas as amostras apontou uma razão Ca/P diferente de 1,67 (HAp estequiométrica) e Mg/Al ~ 3 (HT estequiométrica). Nos espectros FTIR e Raman foram registradas as principais bandas pertencentes as fases HAp e HT, foram observados desvios tênues com a inserção dos NTC, provocados, provavelmente, devido as interações moleculares entre as fases HAp-HT com o NTC. O aumento de área superficial (~78%) foi registrado na análise BET/BJH, comparando a amostra HAp-HT/NTC15 com HAp-HT. Na modelagem da curva "quantidade adsorvida x tempo" obteve-se uma isoterma do tipo L em todas as amostras, os parâmetros se ajustaram a isoterma de Freundlich (R^2 = 0,92), os parâmetros indicam maior heterogeneidade dos sítios nas amostras dopadas com NTC ($n_{HAp\text{-}HT}$ = -3,4893, $n_{HAp\text{-}HT/NTC5}$ = -1,7389, $n_{HAp\text{-}HT/NTC15}$ = -1,6460) enquanto que o maior valor de K_L foi registrado em HAp-HT/NTC15 ($K_L = 5{,}73 \times 10^{14}$), esta amostra também apresentou melhor desempenho, com retenção 60% superior a amostra HAp-HT a 60°C. A modelagem cinética do sistema foi ajustada nos modelos de primeira e segunda ordem, apresentando melhor correlação dos dados no modelo de segunda ordem (R^2 = 0,99). A amostra com melhor eficiência, HAp-HT/NTC15, apresentou pouca variação em k ($4{,}3 \times 10^{-4}$ min^{-1}) e maior quantidade de soluto adsorvida (7575,06 $mg.g^{-1}$).

Palavras-chave: Hidroxiapatita-Hidrotalcita. Nanotubo de Carbono. Adsorção.

ABSTRACT

The hydrotalcite (HT) and hydroxyapatite (HAp) materials are minerals with adsorptive and catalytic properties, while carbon nanotubes (CNT) are nanomaterials capable of improving physical, chemical and electrical characteristics of various materials. The aim of the present work was to synthesize the HAp-HT material and to dope it with two different proportions of NTC (5 and 15% w/w) in order to apply it as Cr (VI) adsorbent in acid medium. The HAp-HT material was synthesized by the coprecipitation method, with pH variable 10≤pH≤11, being doped with CNT and subjected to ultrasonic bath and hydrothermal treatment (80 ° C / 24h). The characterization through the techniques: XRD, SEM/EDS, FT-IR, Raman and Physisorption of N_2. The adsorption study was performed in a fixed bed column, under conditions: T = 40 and 60 ° C, Q = 2mL/min, t = 10h. The data were confirmed and there was an improvement in the material quality in 66%, with an insertion of CNT. As micrographs of the HAp-HT/CNT5 and HAp-HT/CNT15 samples, they presented larger crystals in size (5 μm), whereas the semi-qualitative chemical analysis of all the samples indicated a Ca/P ratio different from 1.67 (HAp Stoichiometric) and Mg/Al~3 (stoichiometric HT). In the FTIR and Raman spectra were recorded the main bands belonging to the phases HAp and HT, were tenuous deviations with the insertion of the CNT, probably caused by the molecular interactions between the phases HAp-HT and the CNT. Surface area increase (~ 78%) was recorded in the BET/BJH analysis, comparing the HAp-HT/CNT15 sample with HAp-HT. In the modeling of the adsorbed amount curves x time, an L-type isotherm was obtained, the parameters were better adjusted to the Freundlich isotherm (R^2 = 0.92), the parameters indicated higher site heterogeneity in the samples doped with CNT (n_{HAp-HT} = -3.4893, $n_{HAp-HT/CNT5}$ = -1.7389, $n_{HAp-HT/CNT15}$ = -1.6460) whereas the highest K_L value was recorded in HAp-HT/CNT15 (K_L=5.73x10^{14}), this sample also presented better performance, with 60% higher retention than the HAp-HT material at 60 ° C. The kinetic modeling of the system was adjusted in the first and second order models, presenting better correlation of the data in the second order model (R^2 = 0.99). The most efficient sample, HAp-HT / NTC15, presented little variation in k (4.3 x 10^{-4} min^{-1}) and higher amount of solute adsorbed (7575.06 $mg.g^{-1}$).

Keywords: Hydroxyapatite-Hydrotalcite. Carbon nanotubes. Adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura cristalina da HAp 18

Figura 2 – Estrutura cristalina da HT 21

Figura 3 – Estrutura do (a) NTCPS e (b) NTCPM.....22

Figura 4 – Tipos de NTC – (a) *armchair*, (b) *zigzag* e (c) *chiral* 23

Figura 5 – Esquema da estrutura de colmeia da folha de grafeno 24

Figura 6 – Tipos de isotermas de adsorção.....28

Figura 7 – Isotermas do tipo S, L, H e C 28

Fluxograma 1 – Síntese do material HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 32

Imagem 1 – Esquema de leito fixo para adsorção de Cr (VI) 34

Gráfico 1 – Isotermas de adsorção de Cr (VI) das amostras HAp-HT à 40 e 60°C..34

Gráfico 2 – Difratogramas das amostras NTC, HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT /NTC15.....35

Imagem 2 – Micrografia da amostra HAp-HT 38

Imagem 3 – Micrografia da amostra HAp-HT/NTC5 39

Imagem 4 – Micrografia da amostra HAp-HT/NTC15 40

Gráfico 3 – Espectros de absorção no infravermelho das amostras NTC, HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15.....42

Gráfico 4 – Espectros Raman das amostras HAp-HT, NTC, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15.....44

Gráfico 5 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos materiais HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15.....46

Gráfico 6 – Isotermas de adsorção do Cr (VI) das amostras HAp-HT, HAp-HT /NTC5 e HAp-HT/NTC15 á 60°C.....48

Gráfico 7 – Modelo cinético de segunda ordem para adsorção de Cr (VI).....50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Porcentagem e concentração de Cr (VI) retida por HAp-HT.....35

Tabela 2 – Volume e parâmetros da cela unitária das amostras HAp-HT, HAp-HT /NTC5 e HAp-HT/NTC15.....37

Tabela 3 – Análise química qualitativa (%at) dos elementos constituintes da amostra HAp-HT 39

Tabela 4 – Análise química qualitativa (%at) dos elementos constituintes da amostra HAp-HT/NTC5.....41

Tabela 5 – Análise química qualitativa (%at) dos elementos constituintes da amostra HAp-HT/NTC15.....38

Tabela 6 – Bandas de absorbância IR das amostras NTC, HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 (cm^{-1}) 43

Tabela 7 - Deslocamento Raman (cm^{-1}) das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5, HAp-HT/NTC15, NTC e dos valores de referência.....45

Tabela 8 – Área superficial, volume e diâmetro médio dos poros das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 e dos valores de referência.....47

Tabela 9 – Porcentagem e concentração de Cr (VI) retida por HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 à 60°C.....48

Tabela 10 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15.....49

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos para adsorção de Cr (VI) das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET - Método Brunauer-Emmett-Teller.

C_e – Concentração do soluto na solução de equilíbrio.

Cr (VI) – Cromo Hexavalente.

DFC – Difenilcarbazida.

D_P – Diâmetro dos poros.

DRX - Difração de Raios-X.

EDS - Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X.

h – Velocidade de adsorção inicial.

H – Altura.

HAp – Hidroxiapatita.

HT – Hidrotalcita.

CIDD – Centro Internacional de Dados para Difração.

k – constante de taxa de adsorção da ordem de reação.

K_F – Coeficiente de adsorção de Freundlich;

K_L – Constante de Langmuir.

M^{2+} - Cátion divalente.

M^{3+} - Cátion trivalente.

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura.

n – Parâmetro empírico.

NTC - Nanotubos de carbono.

NTCPM - Nanotubo de carbono de parede múltipla.

NTCPS - Nanotubo de carbono de paredes simples.

Q – Vazão.

q_e – Quantidade de soluto adsorvida.

q_{max} – Capacidade máxima de adsorção.

q_t – Capacidade de adsorção em um tempo t.

R_L – Parâmetro de equilíbrio.

S_{BET} – Àrea superficial específica.

V_P – Volume dos poros.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
2 OBJETIVOS 16
2.1 OBJETIVO GERAL 16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 16
3 REFERENCIAL TEÓRICO 17
3.1 HIDROXIAPATITA (HAp) 17
3.1.1 Propriedades Estruturais e Caracteristícas 17
3.2 HIDROTALCITA (HT) 20
3.2.1 Propriedades Estruturais e Caracteristícas 20
3.3 NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) 22
3.3.1 Propriedades Estruturais e Caracteristícas 22
3.4 ADSORÇÃO 25
3.4.1 Tipos de Adsorção 25
3.4.2 Isotermas de Adsorção 26
3.4.3 Fatores que afetam a Adsorção 29
3.4.4 Cinética de Adsorção 30
3.4.4.1 Cinética de Ordem zero 30
3.4.4.2 Cinética de Primeira ordem 31
3.4.4.3 Cinética de Segunda Ordem 31
4 MATERIAIS E MÉTODOS 31
4.1 SÍNTESE DOS ADSORVENTES 31
4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS ADSORVENTES 33
4.2.1 Difração de Raios-X (DRX) 33
4.2.2 Microscopia Eletrônica da Varredura/Espectometria de Energia Dispersiva (MEV/EDS) 33
4.2.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 34
4.2.4 Espectroscopia Raman 34
4.2.5 Fisissorção de N_2 (BET/BJH) 34
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO 34
4.3.1 Determinação de Cr (VI) por Espectrofotometria na região do UV-VIS 37

5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO 37
5.1.1 DRX 37
5.1.2 MEV/EDS 39
5.1.3 FTIR 43
5.1.4 Espectroscopia Raman 45
5.1.5 BET/BJH 47
5.1.6 Estudo de adsorção de Cr (VI) 49
5.1.7 Estudo cinético dos adsorventes 52
6 CONCLUSÃO 54
REFERÊNCIAS 54
APÊNDICES 67
APÊNDICE A – Dados Experimentais da Adsorção de Cr (VI) 68
APÊNDICE B – Curvas de Calibração 70
APÊNDICE C – Isotermas de Adsorção 72
APÊNDICE D – Isotermas do tipo L 74
APÊNDICE E – Isotermas de Langmuir 76
APÊNDICE F – Isotermas de Freundlich 78
APÊNDICE G – Dados experimentais da cinética de Adsorção de Primeira Ordem... 80
APÊNDICE H – Dados experimentais da cinética de Adsorção de Segunda Ordem... 85
ANEXOS 90
ANEXO A - CIDD Ficha nº 01-089-0460 91
ANEXO B - CIDD Ficha nº 01-072-1243 93
ANEXO C - CIDD Ficha nº 01-075-1621 96

1 INTRODUÇÃO

As emissões de poluentes não tratados na natureza vêm crescendo durante os anos, dentre estes, encontra-se o metal cromo, que possui alta toxicidade, podendo causar problemas vasculares, de pele, hemorragias e até lesões cerebrais (PUCCI & PEREIRA, 2006). Os estados de oxidação mais comuns do cromo são: +2, +3, +6, todavia as formas tri, hexavalente e elementar são as mais estáveis, aparecem na composição de óxidos, sulfatos, cromatos, entre outros, recobrindo peças metálicas e plásticas nos processos de tratamento, etc (DA SILVA & PEDROZO, 2001).

O Cromo no estado hexavalente, é geralmente produzido por processos industriais, sendo este o estado mais nocivo do metal. Uma alternativa de baixo custo e eficiente para diminuir a quantidade de Cr (VI), é a adsorção. Adsorventes funcionam retendo substâncias em sua superfície (LINHARES et al., 2008), onde componentes pertencentes a uma fase gasosa ou líquida (adsorvato) são aderidos à superfície de uma fase sólida (adsorvente), os processos de adsorção podem ser químicos ou físicos (SILVA et. al, 2007).

A Hidrotalcita (HT) é um mineral com fórmula molecular $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$ que apresenta em sua estrutura, dois cátions metálicos em suas lamelas, o ânion carbonato encontra-se intercalado entre as lamelas de hidróxidos duplos de magnésio e alumínio (CARDOSO, 2002). Por outro lado, a Hidroxiapatita (HAp) possui a seguinte fórmula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, a mesma apresenta similaridades químicas com o tecido ósseo (SINGH, 2012), tornando-se fundamental em implantes e próteses, essas propriedades fazem da HAp um excelente suporte para ação de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos e eficiente no tratamento de remoção de metais pesados em água.

Os Nanotubos de Carbono (NTC) são nanomateriais que foram descobertos por Iijima (IIJIMA, 1991), eles são formados a partir de uma folha de grafite enrolada de forma cilíndrica. Os NTC apresentam propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas interessantes, tornando-se bastante importantes em diversas áreas, como: emissores de elétrons para mostradores, sensores de gases, sensores biológicos, entre outros (SOUZA FILHO & FAGAN, 2007).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar o material HAp-HT e dopá-lo em duas diferentes proporções (5% e 15%) de NTC, bem como avaliar seu potencial como adsorvente de Cr (VI) em meio ácido.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar o material Hidroxiapatita - Hidrotalcita dopado com Nanotubos de carbono nas proporções: 5 e 15% p/p, testar os mesmos como adsorventes de Cr (VI) e avaliar o desempenho na remoção do metal em coluna de leito fixo.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFÍCOS

a) Sintetizar o material HAp-HT dopado com duas proporções de NTC (5% e 15% p/p);
b) Caracterizar os materiais sintetizados através das seguintes técnicas: Difração de Raios-X, Microscopia eletrônica de varredura/Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X, Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier, Espectroscopia Raman, Fisissorção de N_2;
c) Estabelecer condições ótimas de adsorção em leito fixo (Temperatura, vazão, tempo de residência na coluna e massa de adsorvente);
d) Avaliar a taxa de retenção de Cr (VI) das amostras HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Os materiais HAp e HT são minerais que apresentam propriedades de troca iônica, sendo, amplamente aplicados como catalisadores e adsorventes em diversos estudos. Neste trabalho os principais materiais utilizados foram HAp, HT e NTC, sendo este último, um nanomaterial, capaz de aperfeiçoar as características físicas, químicas e elétricas dos materiais, sendo um excelente material adsorvente, pois apresenta alta área superficial específica.

3.1 HIDROXIAPATITA (HAp)

A HAp é uma das mais importantes biocerâmicas podendo ser encontrada no tecido ósseo, por esta característica, tem sido utilizada em próteses e implantes, possui a seguinte fórmula molecular $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Na estrutura da HAp são encontrados os grupos CO_3^{2-} que podem ser substituídos pelos grupos PO_4^{3-} ou por grupos OH^- (KAFLAK & KOLODZIEJSKI, 2011).

3.1.1 Propriedades Estruturais e Características

A HAp é um mineral encontrado, raramente, na natureza, entretanto, é um constituinte da fase óssea em concentrações consideráveis, compõe aproximadamente 70% da fase inorgânica dos ossos e dentes, portanto apresenta boa biocompatibilidade em enxertos produzidos a base desse fosfato de cálcio (AZEVEDO; STRECKER; GORGULHO, 2015).

A superfície cristalina da HAp é composta geralmente por moléculas de água, grupos P-OH e Ca-OH. Recentes estudos enfatizam o importante papel da lamela de água, que cobre a superfície cristalina, sendo responsável pela influência na troca iônica da HAp, sua estrutura é similar a fluorapatita (com o grupo OH^- ocupando os sítios de F^-) (COSTA et al., 2009).

Os grupos pertencentes a estrutura da HAp, fornecem diversas informações a respeito da mesma, como os grupos PO_4^{3-} podem fornecer informações acerca da cristalinidade da mesma, estudos realizados encontraram relação do alargamento da banda PO_4^{3-} com o aumento da cristalinidade, além de HAp pertencente ao grupo espacial $P2_1/b$ corresponderem a uma orientação invertida dos grupos OH, podendo ser mais estáveis do que HAp pertencente ao grupo $P6_3$ (BALAN et al., 2010).

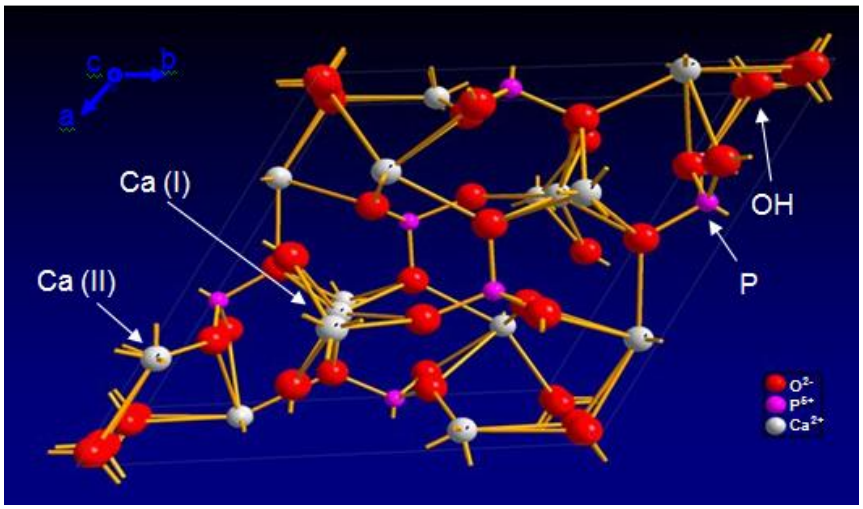
A estrutura da apatita está sujeita a substituições, por exemplo, o grupo OH pode ser substituído por $½CO_3$ ou ½O, cálcio por Sr, Ba, Pb e Na, enquanto que PO_4 por HPO_4,

AsO_4, VO_4, SiO_4 ou CO_3. A razão molar de Ca/P da HAp pode variar entre 1,5 – 1,7. Geralmente a estrutura da Apatita é hexagonal com grupo espacial $P6_3/m$ e os parâmetros aproximados da cela unitária são a = 9,37 Å e c = 6,88 Å (ELLIOT; WILSON; DOWKER, 2002).

As substituições que ocorrem na estrutura da HAp provocam alterações no arranjo cristalino, resultando em alterações nos parâmetros da cela unitária, solubilidade, entre outros. Tais substituições podem ocorrer através da troca de íons carbonato, os quais podem ocupar as posições do grupo fosfato e hidróxidos dentro da HAp, formando, desta forma, uma HAp carbonatada do tipo A e B, respectivamente. Por outro lado, a substituição dos íons fosfato e hidróxidos pode ocorrer, simultaneamente, formando uma HAp carbonatada do tipo AB. Todavia este comportamento, não altera o processo de sinterização da HAp (AZEVEDO; STRECKER; GORGULHO, 2015).

A cela unitária da HAp contem 10 íons cálcio localizados em sítios não equivalentes, quatro no sítio I (Ca_1) e seis no sítio II (Ca_{II}). Os átomos de cálcio e os oxigênios dos grupos PO_4^{-3} formam um arranjo hexagonal no plano perpendicular ao eixo *z* de maior simetria. Os íons cálcio no sítio I estão alinhados em colunas, enquanto que os íons cálcio do sítio II estão em triângulos equiláteros perpendiculares à direção *c* da estrutura. A existência de dois sítios de íons cálcio traz consequências importantes para as HAps que contem impurezas catiônicas, pois suas propriedades estruturais podem ser afetadas dependendo do sítio ocupado pelo cátion da impureza (REIS, 2008).

Figura 1 – Estrutura cristalina da HAp.



Fonte: RIVERA-MUÑOZ (2011).

Os átomos de cálcio e fosforo formam um arranjo hexagonal no plano perpendicular ao eixo cristalino de mais alta simetria. 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 tetraedros dos grupos PO_4 estão arranjados de tal forma que possibilitam a formação de dois tipos de canais perpendiculares ao plano basal (DA CUNHA, 2010).

O primeiro canal com diâmetro de 2 Å é paralelo aos eixos ternários e são ocupados por átomos de Ca (I). Em cada cela unitária, encontram-se 2 canais ocupados por íons Ca (I) que estão localizados em z = 0 e z = ½ do parâmetro cristalino. O segundo canal que tem diâmetro de 3,0 - 3,5 Å, é constituído por íons Ca (II) e estão localizados em z = ¼ e z = ¾ (BALAN et al., 2010).

No interior desses canais dá-se a distinção entre a forma hexagonal e a monoclínica. Na estrutura hexagonal, o grupo hidroxila ocupa menos 50% das posições estaticamente possíveis. Deformações na rede causadas pelo deslocamento das hidroxilas tornam a estrutura monoclínica, um arranjo mais fechado, com grupo espacial $P2_1/b$. (AOKI, 1991).

A síntese de fosfatos de cálcio via precipitação química é vantajosa, devido ao seu baixo custo e simplicidade. Os processos de precipitação consistem na adição de fosfatos a suspensões que contenham íons cálcio, podendo partir de diferentes reagentes. A taxa na qual os reagentes são adicionados, ou seja, o tempo de gotejamento influencia na taxa de nucleação dos cristais (AZEVEDO; STRECKER; GORGULHO, 2015).

A velocidade de gotejamento está diretamente relacionada à cinética da reação, a adição lenta de íons fosfato proporciona menor taxa de nucleação e maior taxa de crescimento, resultando em partículas maiores, porém altas taxas de adição de reagentes permitem a formação de maiores números de núcleos, sem que haja tempo suficiente para crescimento de grão (RIGO; GEHRKE; CARBONARI, 2007).

A HAp por apresentar propriedades de biocompatibilidade, bioatividade e por ser constituinte da fase inorgânica do osso, é amplamente utilizado na medicina. Suas características químicas e estruturais possibilitam a utilização como material biocompatível em implantes e próteses. Na ortopedia existe interesse no uso em próteses metálicas para promover a ligação interfacial estável entre o material implantado e o tecido vivo. Suas aplicações se estendem desde a ortopedia e traumatologia, além de outras aplicações (COSTA et al., 2009).

A facilidade de realizar troca de íons da sua estrutura por íons em soluções aquosas, favorece a aplicação da Hidroxiapatita como adsorvente de íons contaminantes de efluentes líquidos (RIVERA-MUÑOZ, 2011).

3.2 HIDROTALCITA (HT)

A HT é um hidróxido duplo lamelar (HDL), que são minerais que apresentam em sua estrutura, dois cátions metálicos em suas lamelas (CARDOSO, 2002), possuem uma região interlamelar que pode ser ocupada por vários compostos aniônicos, orgânicos e inorgânicos, são raros na natureza e associados a formações metamórficas (CONCEIÇÃO et al., 2007).

As HTs se destacaram devido a facilidade de sintetizá-las e sua estrutura interlamelar ajustável, permitindo a incorporação de outras espécies moleculares, neste trabalho foi utilizada a HT do sistema Mg-Al-CO_3 que possui a seguinte formula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$. Porém as HTs podem pertencer a diversos sistemas, onde M^{2+} pode ser: Mg^{2+}, Zn^{2+} ou Co^{2+}, enquanto que M^{3+}: Al^{3+}, Cr^{3+} ou Fe^{3+} (CREPALDI & VALIM, 1998).

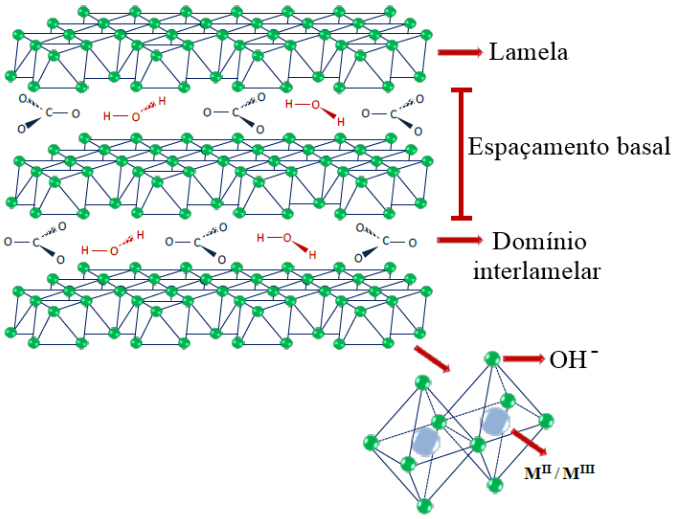
3.2.1 Propriedades Estruturais e Características

A estrutura da HT se baseia na Brucita ao qual consiste de íons Mg^{2+} coordenados octaedricamente por grupos hidroxila. A troca de íons Mg^{2+} com cátions trivalentes M^{3+}, forma uma carga positiva nas lamelas, necessitando da presença do balanceamento de carga aniônica, de forma a manter neutralidade elétrica, dentro da região interlamelar. Desta forma, a sua capacidade de troca iônica permite a troca dos ânions da HT com outros presentes em solução aquosa (OMONMHENLE & SHANNON, 2016).

As lamelas da HT são mantidas coesas através de forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio. Na região interlamelar são encontradas moléculas de água e ânions, eles se encontram de forma desordenada em comparação com as camadas positivas, sendo livre para locomoção que ocorre através da quebra e formação de ligações com as lamelas. A espécie aniônica mais encontrada no domínio interlamelar é o carbonato. Porém um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, são capazes de ocupar esse domínio (RODRIGUES, 2007).

Geralmente, a síntese ocorre pelo método de coprecipitação, pela praticidade e baixo custo, o mesmo consiste em adicionar, lentamente, uma solução contendo íons metálicos M^{2+} e M^{3+} sobre uma solução contendo íons hidroxila e o ânion a ser intercalado. Todavia, há outras rotas de síntese como a síntese hidrotérmica, hidrólise induzida e a síntese eletroquímica (CHAGAS et al., 2012).

Figura 2 – Estrutura cristalina da HT.



Fonte: BENÍCIO et al. (2015).

A capacidade da troca iônica depende da razão catiônica da HT, o ânion envolvido possui a capacidade em estabilizar a estrutura lamelar e a massa molecular dos cátions e ânions envolvidos. A área superficial específica da HT varia entre 50-200 $m^2.g^{-1}$, porém quando calcinadas formam óxidos com área superior. A estabilidade térmica da HT varia, pois quando ânions orgânicos se encontram na região interlamelar, resultam em nanomateriais intercalados, isto demonstra alta estabilidade térmica relativa ao ânion orgânico livre (CUNHA et al., 2010).

A troca aniônica da HT ocorre quando os ânions intercalados no material precursor apresentam interações eletrostáticas fracas com a lamela. O grau de troca depende da tendência de substituição do ânion interlamelar e dos ânions a serem trocados, que é determinado pela densidade de carga de cada ânion. Portanto, quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será a interação eletrostática do mesmo com as lamelas. Porém, quando ânions orgânicos estão envolvidos, as interações entre as cadeias carbônicas irão influenciar e análises levando em consideração somente à densidade de carga não podem ser aplicadas (CONCEIÇÃO et al., 2007).

As características da HT ganharam atenção devido a diversas aplicações ao qual podem ser utilizadas, suas propriedades, permitem o emprego como trocadores de ânions, catalisadores, precursores ou suporte para catalisadores, adsorventes, na síntese de materiais cerâmicos avançados, na preparação de eletrodos modificados e também em aplicações medicinais, como antiácidos (CUNHA, 2010).

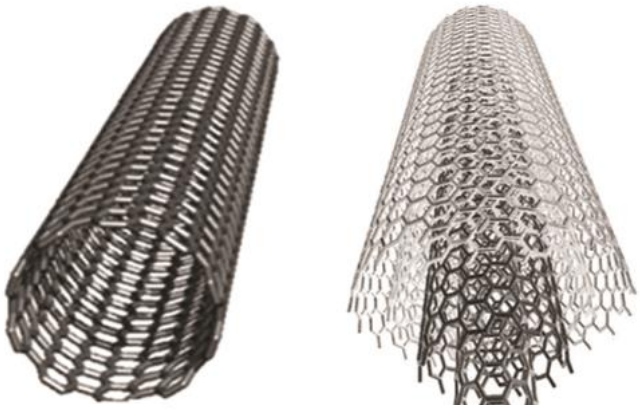
3.3 NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)

A descoberta dos NTC é atribuída ao físico japonês Sumio Iijima ao observar a formação de tubos de carbono quanto este era submetido a altas temperaturas em atmosfera de hélio (IIJIMA, 1991), após vários estudos, observou-se que os mesmos são uma forma do carbono, como diâmetros nanométricos e comprimentos micrométricos, os seus átomos se arranjam de forma hexagonal, da mesma forma do grafite (KOUKLIN et al., 2004). Os NTC ganharam significante interesse pelas suas aplicações em potencial como geração de eletricidade, armazenamento de eletricidade, entre outros.

3.3.1 Propriedades Estruturais e Características

As duas principais formas dos NTC são: Nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) e Nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM), todavia há outras formas raras. NTCPS são formados por uma única camada de grafite enrolada na forma de cilindro, enquanto que os NTCPM são formados por um grupo de NTCPS, com diferentes diâmetros. Os NTCPM possuem diferentes comprimentos e espessuras que o diferenciam dos NTCPS, logo as suas propriedades se alteram também (AQEL et al., 2012), podem formar agregados devido forças de Van der Waals (VILCÁKOVÁ et al., 2012).

Figura 3 – Estrutura do (a) NTCPS e (b) NTCPM.



(a) (b)

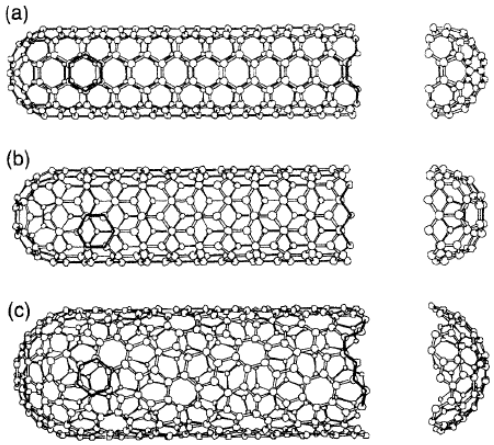
Fonte: CHOUDHARY & GUPTA (2011).

Os NTC também possuem outras propriedades como alta hidrofilicidade, grande área específica, além de sua estrutura lamelar, fazem deles promissores adsorventes, a adsorção dos NTC é influenciada pela morfologia e superfície química dos mesmos (APUL & KARANFIL, 2015).

Materiais baseados em carbono são considerados únicos por algumas razões, principalmente as características atribuídas as configurações dos estados eletrônicos do átomo de carbono da coluna do grupo do carbono da tabela periódica, o que significa que no seu estado basal, a sua configuração tem dois elétrons fortemente ligados no nível ($1s^2$) e quatro elétrons na banda de valência ($2s^2$ e $2p^2$), de todos os elementos desta coluna, somente o carbono por ter configurações sp^1 sp^2 e sp^3, não contendo elétrons internos do tipo "p"(LARRUDÉ, 2007).

Os NTC geralmente são produzidos com 100-1000 nm de comprimento e 1 nm em diâmetro. Assim como o grafite, NTC são compreendidos de seis anéis interconectados, ou hexágonos, de átomos de carbono. Esses hexágonos da extensão do carbono a superfície inteira de um nanotubo e é a fonte de muitas propriedades peculiares do nanotubo. A orientação espacial com respeito ao eixo do nanotubo não é única, resultando em três tipos de quiralidades – *armchair*, *zigzag* e *chiral*. *Armchair* e *zigzag* são nomeados após o padrão das ligações em suas extremidades abertas (ERICSON, 2003).

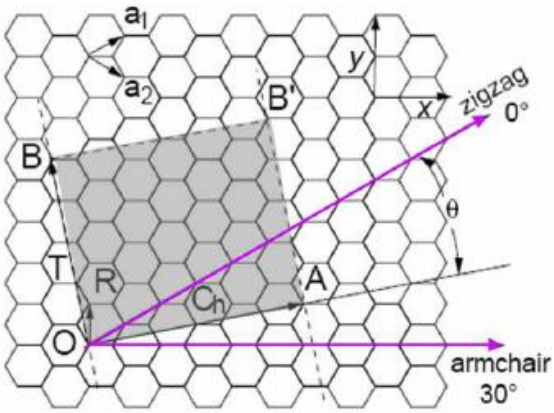
Figura 4 – Tipos de NTC – (a) *armchair*, (b) *zigzag* e (c) *chiral*.



Fonte: RAFIEE & POURAZIZI (2014).

Cada NTC vem especificado pelo vetor quiral que corresponde a direção do enrolamento da folha bidimensional de grafeno. Na Figura 5, é possível observar a folha na forma de colmeia de abelhas que representa o grafeno. Conectando os pontos O com A e B com B´, uma parte da estrutura de um nanotubo é obtida. O ângulo da quiralidade θ é medido em relação a direção *zigzag* (a_1). Desta forma, um nanotubo com $\theta = 30°$ é um nanotubo tipo *armchair*, e todo os outros formados com ângulo *chiral* na faixa $0° \leq$ *theta* $\leq 30°$ são chamados de nanotubos *chirais* (HINOJOSA, 2007).

Figura 5 – Esquema da estrutura de colmeia de abelhas da folha de grafeno.



Fonte: ZARBIN & OLIVEIRA (2013).

Os NTC possuem superfícies com alta estabilidade química, portanto, poucos átomos e moléculas podem interagir diretamente com suas paredes. A funcionalização é um passo fundamental para o aumento da aplicabilidade de NTC. A funcionalização covalente é comumente utilizada, sendo geralmente baseada na anexação dos grupos carboxílicos ou aminas às extremidades ou sobre as paredes. Isto se deve ao átomo de carbono do grupo COOH ligar-se, covalentemente, com os átomos de carbono do tubo, tornando fácil a remoção do grupo OH utilizando um agente acoplador, podendo-se assim, anexar outros grupos ou moléculas (CARNEIRO, 2009).

A funcionalização dos NTC através de suas paredes, pontas ou por encapsulamento tem sido vista como uma forma de explorar o potencial dos NTC na nanotecnologia. Os NTC funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas e mecânicas que são substancialmente diferentes dos NTC não funcionalizados e este fenômeno pode ser explorado em diversas aplicações (SOUZA FILHO & FAGAN, 2007).

Diversas técnicas não-destrutivas de imagem e microscopia têm sido empregues na caracterização e analises dimensionais de NTC, como microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Técnicas de microscopia são, comumente, utilizadas para estudar a morfologia em determinados níveis, enquanto que técnicas de difração são aplicadas para obter uma descrição morfológica média de uma amostra (HERRERO-LATORRE et al., 2015).

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem a superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das substâncias a partir da superfície é chamada dessorção (ANDIA, 2009).

A adsorção é classificada de acordo com o tipo de interações que ocorrem durante o processo de atração entre o adsorvato e o adsorvente. Geralmente pode-se distinguir dois tipos de adsorção: a adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) (SODRÉ; LENZI; DA COSTA, 2001).

A adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza da concentração da substância adsorvida, do estado de agregação do adsorvente e do fluido em contato com o adsorvente, considerando que a tensão superficial é um fenômeno de superfície, então a influência do soluto na tensão superficial de uma solução dependerá da maior ou menor concentração deste soluto na superfície da solução (RUTHVEN, 1984).

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Portanto um aumento na concentração do soluto pode acelerar a difusão dos mesmos da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de adsorção e equilíbrio. A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente quando se trata de adsorventes microporosos (NASCIMENTO et al., 2014).

3.4.1 Tipos de Adsorção

A adsorção física caracteriza-se por uma baixa interação entre o fluido e o sólido e as forças atuantes são da mesma ordem de grandeza que as forças de Van Der Waals, sendo empregada nos processos de separação de compostos de misturas por ser rápida e facilmente reversível. Rutheven (1984) relata que as forças envolvidas na adsorção física incluem tanto as forças de Van Der Waals (dispersão – repulsão) como interações eletrostáticas (polarização, dipolos, quadripolos) (SILVA et al., 2007).

Por outro lado, a quimisorção é o processo correspondente a uma interação do tipo químico, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido sofrem rearranjamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação

química. Todavia, não ocorre sempre a alteração eletrônica é completa, pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais (ANDIA, 2009).

Os conceitos de quimissorção e fisissorção são diferentes, porém os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A quimissorção é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato, é necessário ressaltar que nem todas as moléculas do fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente as que possuem sítio ativo (SHACKELFORD, 2008).

Por outro lado, a fisissorção ocorre em toda a superfície adsorvente, quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (NASCIMENTO et al., 2014).

3.4.2 Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção são equações matemáticas utilizadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma ´ç~psuperfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. Duas equações são comumente utilizadas para descrever a adsorção, as equações de Langmuir e Freundlich (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998).

O comportamento das isotermas pode ser apresentado de diversas formas, fornecendo diferentes informações importantes acerca do modelo matemático que o representa. A isoterma de Langmuir assume que todas as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem uma reação química e que o processo atinge o máximo quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente (TAGLIAFERRO et. al, 2011). Há dois modelos da equação de Langmuir que podem ser utilizados, o modelo linear (1) e o modelo não-linear (2) (MAHMOOD et. al,2012).

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{Ce}{q_{max}} + \frac{1}{K_L\, q_{max}} \qquad (1)$$

$$q_e = q_{max} \cdot \frac{K_L\, Ce}{1 + K_L.Ce} \qquad (2)$$

Onde:

- q_e: quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1});
- C_e: concentração do soluto na solução de equilíbrio (mg.mL^{-1});
- K_L: constante de Langmuir que fornece a capacidade de adsorção teórica na monocamada (L.g^{-1});
- q_{max}: capacidade máxima de adsorção do adsorvente (L.mg^{-1}).
- C_0: Concentração inicial de soluto em solução (mg.mL^{-1})

No modelo de Langmuir, há o parâmetro de equilíbrio (R_L) que permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se o processo é favorável ou desfavorável (LINHARES et al., 2008)., sendo representado através da equação:

$$R_L = \frac{1}{1 + C_{0.}\, K_L . q_{max}}$$

Onde:

- $R_L > 1$, a adsorção é desfavorável;
- $R_L = 1$, linear;
- $0 \leq R_L \leq 1$, favorável;
- $R_L = 0$, irreversível.

Outro modelo utilizado é a equação de Freundlich, na qual a energia de adsorção decresce logariticamente, à medida que a superfície é coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir, na qual a energia de adsorção é constante. A equação de Freundlich ajusta-se bem a sólidos com propriedades de superfície heterogêneas (FARIAS et. al, 2009), sua forma exponencial (3) e linear (4) podem ser representadas da seguinte forma:

$$q_e = K_F \,.\, Ce^n \qquad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \qquad (4)$$

em que:

- K_F: coeficiente de adsorção de Freundlich (mg.g^{-1});
- n: parâmetro empírico, 1< n < 10, indicam adsorção favorável.

A eficiência de adsorção (% R) pode ser calculada através das relações entre as concentrações de soluto em solução no início e final do processo adsortivo (LOPES, 2008).

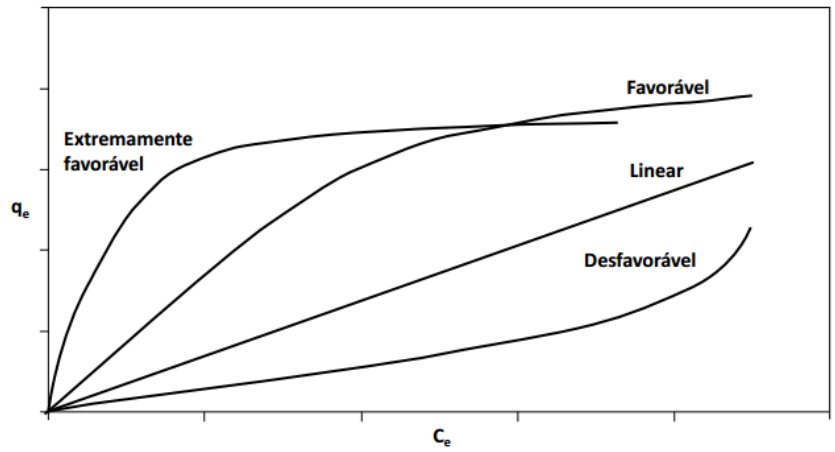
$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_i} X\ 100\%$$

Sendo:

- C_f: concentração final de soluto em solução ($mg.mL^{-1}$).

Após as determinações de C_e e q_e é possível construir um gráfico dos valores q_e versus C_e (q_e na ordenada, ou eixo vertical, e C_e na abscissa, ou eixo horizontal) o qual tem como resultado um gráfico de uma isoterma de adsorção. As diversas formas possíveis de adsorção são representadas na figura 6.

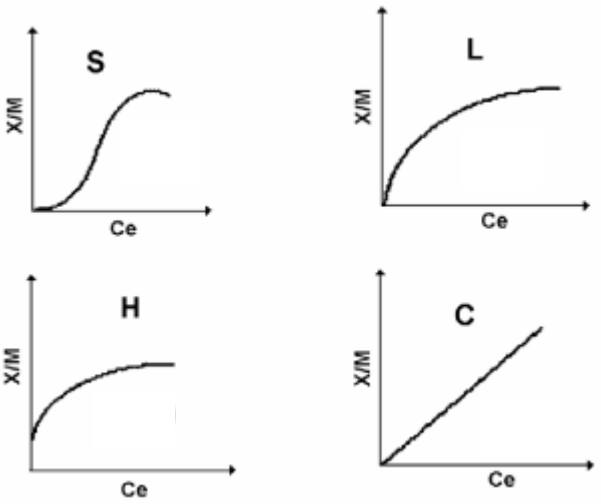
Figura 6 – Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: NASCIMENTO et. al (2014).

As isotermas ainda podem ser nomeadas a partir de quatro tipos principais: S – esférica, L – Isoterma de Langmuir, H – Alta afinidade e C – constante de partição. Entre estas, a que ocorre com maior frequência em soluções diluídas pertencem ao tipo L (SILVA et al., 2007).

Figura 7 – Isotermas do tipo S, L, H e C.



Fonte: ANDIA, (2009).

As isotermas do tipo S possuem inclinação linear e convexa em relação à abcissa, a adsorção inicial é baixa, aumentando à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Todavia, o tipo L possui inclinação não linear e côncava em relação à abcissa, nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. Contudo, isotermas do tipo H estão relacionadas a um caso especial de curva do tipo L, sendo observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. Enquanto que as isotermas do tipo C, correspondem a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear (FALONE; VIEIRA, 2004).

3.4.3 Fatores que afetam a Adsorção

O processo de adsorção é afetado por diversos fatores que podem influenciar na eficiência da adsorção, alguns deles são:

a) **Velocidade de agitação**: A velocidade de agitação do sistema solução/adsorvente pode reduzir a resistência da camada periférica ao redor da partícula do adsorvente. Pois quando agitadas, as partículas do adsorvente e as moléculas do adsorvato adquirem movimentação na solução, resultando em uma chance maior de ocorrer a adsorção.

b) **Concentração inicial do adsorvato**: Quanto maior for a concentração inicial, maior será a quantidade de moléculas competindo para se adsorverem na superfície do adsorvente.

c) **Área superficial do adsorvente**: A adsorção é um fenômeno de superfície, portanto a extensão da adsorção é proporcional a área superficial específica, sendo esta a porção da área total disponível para adsorção. Logo, a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente é maior quanto mais finamente estiver dividido o adsorvente, e quanto mais poroso for o material e o diâmetro das partículas.

d) **Temperatura**: O aumento da temperatura aumenta a velocidade de difusão das moléculas de soluto como consequência da diminuição da viscosidade da solução. O aumento da temperatura favorece o aumento na difusão das moléculas na

camada periférica externa e nos poros internos das partículas do adsorvente (SILVA, 2005).

3.4.4 Cinética de Adsorção

O conhecimento da cinética de um processo permite avaliar o grau de retenção de um processo adsortivo, permitindo, desta forma, verificar a eficiência do mesmo. Portanto, aplicando-se o estudo cinético de adsorção de Cr (VI) em solução aquosa, é possível predizer a velocidade de remoção dos íons de Cr (VI) para que se possa dimensionar sistemas apropriados para tratamento de águas contaminadas por este poluente (ANDIA, 2009).

A cinética de adsorção depende muitas vezes da concentração dos reagentes e da temperatura, a dependência entre estes dois fatores é relacionada pela ordem de reação, uma reação pode ser de ordem zero, primeira ordem ou de segunda ordem.

3.4.4.1 Cinética de ordem zero

A ordem zero ocorre quando a concentração do reagente não causa alteração na velocidade, ou seja, nas reações de ordem zero, a velocidade é constante, independentemente da concentração do reagente (LEVENSPIEL, 2000). A equação para uma reação de ordem zero pode ser descrita abaixo:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k$$

Aplicando-se as integrações, a equação passa a ser:

$$C_A = C_{A0} - k.t$$

Sendo:

C_A – concentração final do soluto;

C_{A0} – concentração inicial do soluto;

k – constante da velocidade (concentração.tempo^{-1});

t – tempo (min);

A meia-vida de uma reação é o tempo necessário para que a concentração do reagente diminua à metade de seu valor inicial. A equação do tempo de meia vida de uma reação de ordem zero é definida como:

$$t_{1/2} = \frac{C_{A0}}{2k}$$

Onde $t_{1/2}$ corresponde ao tempo de meia vida.

O tempo de meia vida de uma reação de ordem zero é diretamente proporcional à concentração inicial do reagente (THEODORO et al., 2011).

3.4.4.2 Cinética de primeira ordem

Na cinética de primeira ordem, a velocidade é diretamente proporcional a concentração do reagente. Uma das primeiras equações de taxa estabelecidas para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido foi a de Lagergren (1898), conhecida como equação cinética de primeira ordem. É amplamente utilizada em processos de adsorção do soluto em uma solução líquida, baseia-se na capacidade de adsorção do sólido (SCHMAL, 2009). A forma mais utilizada é:

$$Log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2{,}303}t$$

Onde:
k – constante de taxa de adsorção da primeira ordem (min^{-1});
t – tempo de reação (min);
q_e – quantidade de soluto adsorvida ($mg.g^{-1}$);
q_t – capacidade de adsorção em um tempo t ($mg.g^{-1}$).

O tempo de meia vida de uma reação de primeira ordem pode ser expresso da seguinte forma:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}\, ln2$$

Em diversos casos, o modelo de primeira ordem não se ajusta a toda faixa de tempo de contato, sendo geralmente aplicável em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

3.4.4.3 Cinética de segunda ordem

Geralmente, os modelos cinéticos se ajustam aos modelos de primeira ordem e segunda ordem. No modelo de segunda ordem, a velocidade depende do quadrado da concentração do reagente (PETRONI, 2004).

O modelo cinético de segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida em sistemas sólidos/líquidos, descreve o comportamento do processo em toda faixa de tempo de contato. A equação pode ser expressa como:

$$q_t = \frac{t}{1/h + 1/q_e}$$

Onde:

h – velocidade de adsorção inicial ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)

Enquanto que o tempo de meia vida de uma equação de segunda ordem, pode ser calculado da seguinte forma:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_{A0}}$$

Se a cinética de segunda ordem for aplicável, um gráfico (t/q) versus t, deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear ($1/kq_e^2$) e coeficiente angular ($1/q_e$). Em todas as ordens de reação, o valor da constante (k) é obtido através do coeficiente linear da reta (SILVA, 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

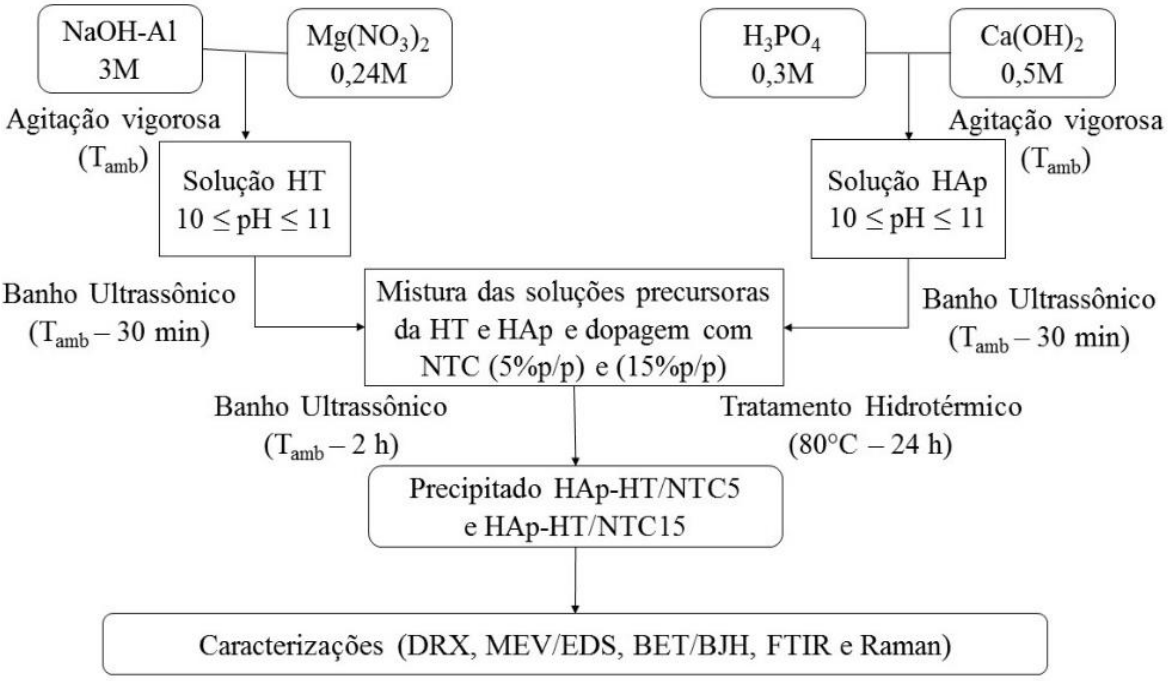
4.1 SÍNTESE DOS ADSORVENTES

A síntese dos materiais HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 foi realizada através do método de coprecipitação e $10 \leq pH \leq 11$. Os materiais HT e HAp foram sintetizados da seguinte forma: a síntese da HT envolveu duas fases: preparo de uma solução NaOH-Al através da dissolução do $Al^0_{(s)}$ metálico com solução de NaOH 3M e de uma solução de $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ 0,24M. Enquanto a síntese da HAp, envolveu a preparação de duas soluções: H_3PO_4 0,3M e $Ca(OH)_2$ 0,5M.

Realizou-se o gotejamento da solução de H_3PO_4 na HAp e da solução de NaOH-Al na HT até o pH igual a 10. A reação ocorreu à temperatura ambiente, com fluxo de gotejamento igual a 1mL/min e agitação magnética. As soluções precursoras de HT e HAp foram mantidas separadas em banho ultrassônico por 30 min. Após esse período as soluções foram misturadas e dopadas com 5% e 15% p/p de NTC, permaneceram em banho ultrassônico por 2h. O precipitado obtido foi submetido a banho hidrotérmico por 24h/80°C, em seguida foi lavado até atingir pH = 7, foi então filtrado e seco em estufa por 24h/80 °C.

Os Nanotubos de Carbono (NTC) utilizados neste trabalho são majoritariamente do tipo Parede Simples (comprimento: 225 nm, diâmetro: 0,9 - 1,2 nm), foram sintetizados por meio do método de Corrente Elétrica de Curto-Circuito sob atmosfera inerte (Patente US8808635 B2). As três amostras a serem estudadas foram denominadas como: HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15, respectivamente.

Fluxograma 1 – Síntese do material HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15.



Fonte: BARROS (2016).

4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS ADSORVENTES

Os materiais sintetizados foram caracterizados através das metodologias: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV/EDS) e Fisissorção de N_2 (BET/BJH).

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os dados de DRX foram obtidos utilizando um difratômetro PANalytical X PERT-PRO PW 3050, sob condições: radiação Cu *K*α (λ = 1,5406 Å), tempo de contagem 20s, corrente de 40 mA e tensão de 40 kV. O software empregado para indexação dos picos foi: X' PERT HighScore, versão (2.1b) através do banco de dados do Centro Internacional de Dados para Difração (CIDD). A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Mineral, pertencentes ao PPGG – UFPA.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de varredura/ Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV/EDS)

O equipamento utilizado foi o microscópio Zeiss – LEO 1430, enquanto que a amostra foi metalizada em ouro, sob condições: tempo de recobrimento de 2 min, corrente

do feixe de elétrons = 90 μA, voltagem de aceleração constante = 10 kV, distância do trabalho = 15 mm. A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV, no Instituto de Geociências da UFPA.

4.2.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Infravermelho, pertencente ao Instituto de Farmácia – UFPA, em um espectrômetro SHIMADZU, modelo IRPrestige21. Foi utilizada a técnica de pastilhas em KBr para sólidos a partir de 1mg de cada amostra para 99 mg de KBr a pressão de 1,8 kbar sob vácuo. A faixa espectral de análise foi de 400 a 4000 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras.

4.2.4 Espectroscopia Raman

O espectro de espalhamento Raman foi obtido com um espectrômetro HORIBA, modelo IHR320, acoplado a um microscópio Olympus bx41 e câmara CCD Synapse, utilizando laser em 785 nm, fenda de 200 μm, objetivo 10x e tempo de integração de 300 s. A análise foi realizada no Laboratório de Física Pesquisa – UFPA.

4.2.5 Fisissorção de N_2 (BET/BJH)

A análise de Fisissorção de N_2 foi realizada pelo método de BET e BJH. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise e Oleoquímica – UFPA, utilizando um analisador de área superficial Quantachrome Instruments v2.1, com tratamento de 60°C/24h e pré-tratamento de adsorção a 100°C/2h.

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

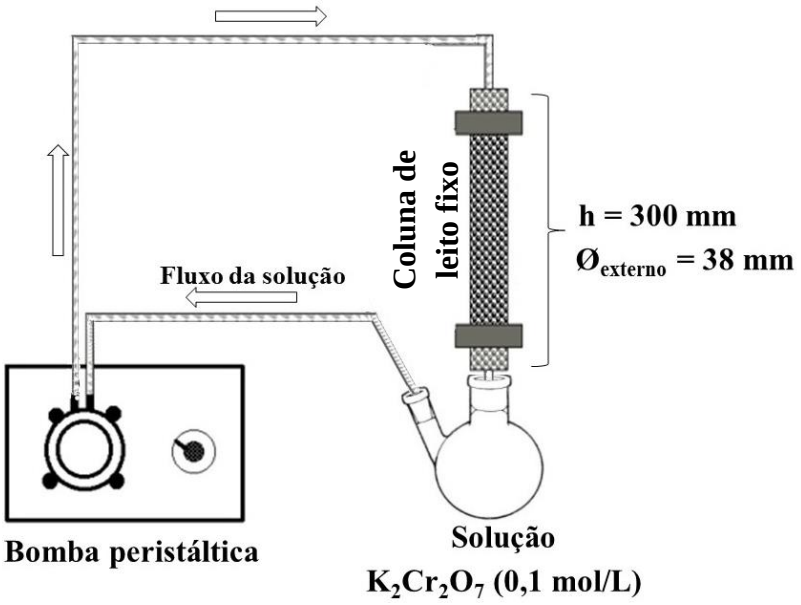
Os testes de adsorção foram realizados em uma coluna de leito fixo, sob condições: Q = 2 mL/min, t = 10 h e variando a temperatura de 40 e 60°C. A adsorção de $Cr_2O_7^{2-}$ foi realizada, utilizando uma solução aquosa de $K_2Cr_2O_7$ com concentração inicial de 0,1 mol/L, de acordo com a Resolução da CONAMA 357, o limite permitido de $K_2Cr_2O_7$ é 0,5 $mg.L^{-1}$, $pH_{inicial}$ = 6 e 392 mg de cada uma das amostras (HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15). As temperaturas adotadas foram escolhidas de modo a avaliar a influência da temperatura no transporte de matéria, a temperatura que apresentasse melhor comportamento seria adotada para as amostras dopadas com NTC.

Os experimentos foram acompanhados com coletas de alíquotas (~300µL) da solução de $K_2Cr_2O_7$ por um período de 1h, em seguida, as alíquotas seguiram para determinação do Cr (VI) através de espectrofotometria na região do UV-VIS.

A unidade de bancada de adsorção em leito fixo foi montada e instalada no Laboratório de Instrumental Inorgânico (Química Ensino/UFPA), para isto foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos: 1 balão volumétrico para destilação com duas bocas de fundo redondo (250 mL), 1 bomba peristáltica, 1 mangueira ($Ø_{interno}$ = 4mm), 1 coluna (h = 300mm, $Ø_{externo}$ = 38 mm).

A mangueira foi conectada a solução de $K_2Cr_2O_7$ (0,1 mol/L) até a coluna de leito fixo utilizando a bomba peristáltica, de modo que percorresse a solução. A coluna era conectada ao balão volumétrico, por uma boca do balão a solução seguia para a coluna, após percorre-la, a solução retornava para o balão. As amostras eram fixadas na coluna e com o auxílio de algodão nas extremidades da amostra, impedia a perda do material quando a solução percorresse a coluna.

Imagem 1 – Esquema de leito fixo para adsorção de Cr (VI).

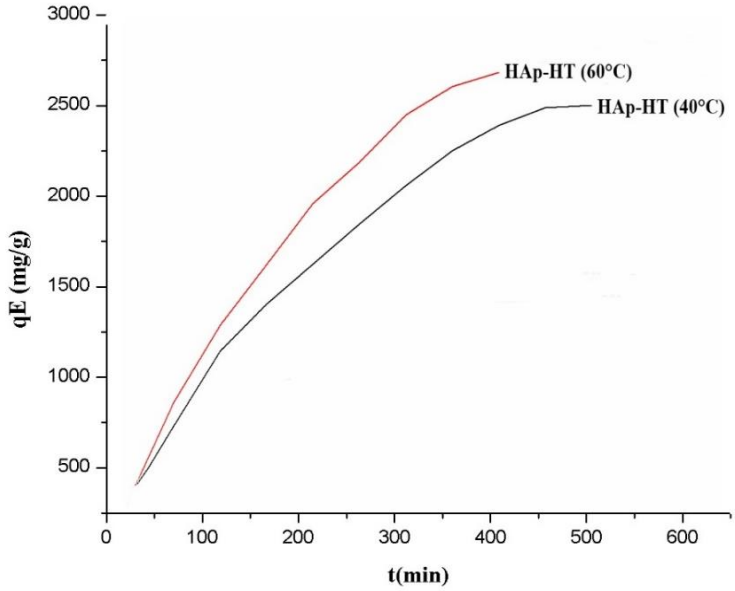


Fonte: AUTOR, Power Point, (2016).

As isotermas das amostras HAp-HT á 40 e 60°C, foram obtidas através da relação entre a quantidade de soluto adsorvida (q_e) e o tempo de contato em minutos (t). Os tipos de isotermas obtidos pertencem ao Tipo I, onde ocorre uma elevada seletividade iônica, entretanto as isotermas podem ser distinguidas entre as de Freundlich – alta afinidade (H),

Langmuir (L), partição constante (C) e sigmoidal (S), sendo cada uma destas subdivididas em classes de acordo com os pontos de inflexão máximos ou mínimos (MAHMOOD et al., 2012; JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

Gráfico 1 - Isotermas de adsorção do Cr (VI) das amostras HAp-HT à 40 e 60°C.



O valor de porcentagem de Cr (VI) retida (%R) comprovou maior eficiência a 60°C, representando melhoria de aproximadamente 17%, portanto é possível compreender que o aumento de temperatura favoreceu a eficiência no processo de adsorção.

Na Tabela 1 foram registrados a quantidade de Cr (VI) retida pela amostra HAp-HT nas temperaturas de 40 e 60°C.

Tabela 1 - Porcentagem e concentração de Cr (VI) retida por HAp-HT.

Amostra	% R	Cr ($mg.L^{-1}$)
HAp-HT (40°C)	20,5	70,27
HAp-HT (60°C)	37,19	109,34

A temperatura influencia na adsorção pois induz no aumento da difusão dos íons de Cr (VI) na camada periférica do adsorvente, isto favoreceu a propagação das mesmas na camada periférica esférica e nos poros internos das partículas do adsorvente (SILVA, 2005; RODRIGUES et al., 2010).

4.3.1 Determinação de Cr (VI) por Espectrofotometria na região do UV-VIS.

A determinação do Cr (VI) foi realizada em um espectrofotômetro Digital Thermo Scientific. Modelo Genesys 10S UV_Vis, sob condição: comprimento de onda (λ): 540 nm. Foi utilizada uma solução de difenilcarbazida (DFC) 1%, preparada a partir 0,2g de DFC diluídos em 10 mL de álcool etílico 95%, utilizou-se um erlenmeyer de 100 mL, completando-se o volume com ácido acético. A partir de 20 µL das alíquotas coletadas na adsorção, foram adicionados: 1980 µL de água, 2 gotas de H_2SO_4 concentrado e 1 gota da solução de DFC 1%. A solução complexou, tornando-se de coloração violeta. O método foi realizado segundo a metodologia ABNT NBR 13738.

As alíquotas foram conduzidas ao espectrofotômetro para medição, o procedimento foi realizado em triplicata. A reação entre dicromato e a DFC resulta na formação de um quelato de coloração violeta intensa ($[Cr(HL)_2]^+$), o quelato é constituído de Cr (III) e 1,5-difenilcarbazona (H_2L). A concentração de Cr (VI) é determinada por comparação com a absorvância da amostra com a dos padrões que sofreram igual tratamento.

$$Cr_2O_7^{2-} + 3\ H_4L + 8\ H^+ \longrightarrow [Cr(HL)_2]^+ + Cr^{3+} + H_2L + 8\ H_2O$$

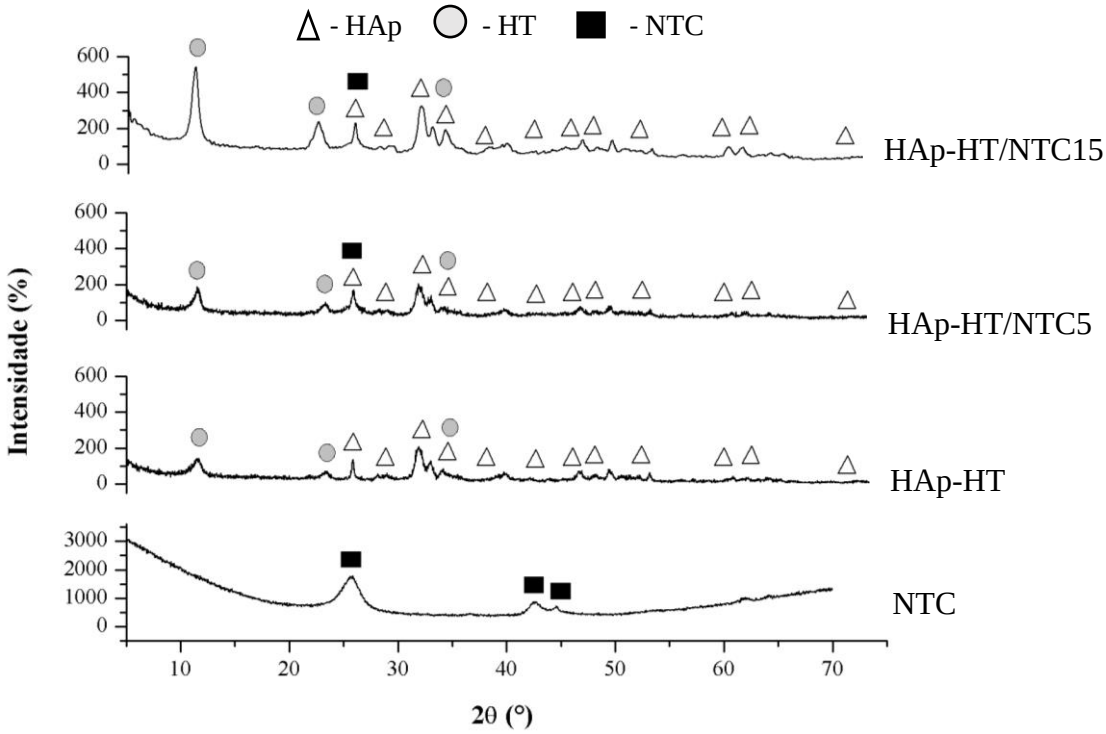
O quelato é formado rapidamente (aproximadamente 10 minutos para completar a reação) e tem uma absorbância alta em 540 nm, o que permite uma análise altamente seletiva e sensível (CHEPCANOFF, 2001).

5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.1 DRX

Os difratogramas das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 (Gráfico 2) registraram os picos referentes as fases de interesse: HT [*(003), (006), (101), (012), (015)* e *(018)]* , HAp [*(002), (211), (112), (300), (202), (222)* e *(213) e (300)]* e NTC *(002)*. As fases foram indexadas de acordo com a base de dados CIDD (Centro Internacional de Dados para Difração): 01-089-0460 (1996) para HT, 01-072-1243 (1997) para HAp e 01-075-1621 (1997) para NTC.

Gráfico 2 – Difratogramas das amostras NTC, HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15.



Nos difratogramas das amostras HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 foi possível observar o aumento na intensidade dos picos com a introdução dos NTC. Desta forma, comprova-se a relação direta do teor de NTC com a melhoria da cristalinidade das fases. Os picos *(100)* e *(101)* pertencentes aos NTC não foram observados nas amostras HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15, provavelmente devido a fase HAp ter mascarado a presença destes picos, não sendo possível detectá-los através da análise DRX.

Os volumes e os parâmetros de cela unitária foram calculados para todas as amostras, sendo possível observar a presença de desvios pouco intensos nos mesmos (Tabela 2).

Tabela 2 – Volume e parâmetros da cela unitária das amostras HAp-HT, HAp-HT /NTC5 e HAp-HT/NTC15.

	Fase HT			Fase HAp		
	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å^3)	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å^3)
HAp-HT	3,05±0,01	22,77±0,16	183,3±1,75	9,46±0,04	6,91±0,04	534,8±2,94
HAp-HT/NTC5	3,01±0,02	22,60±0,13	177,3±1,08	9,43±0,04	6,90±0,03	531,2±2,59
HAp-HT/NTC15	2,99±0,03	22,65±0,27	176,5±1,95	9,40±0,05	6,87±0,05	525,7±2,79
HT[a]	3,046	22,772	182,97	-	-	-
HAp[b]	-	-	-	9,432	6,881	530,123
HT-HAp[c]	3,04±0,01	22,70±0,20	181,1±1,9	9,38±0,03	6,87±0,03	523,2±4,3

HT[d]	3,05±0,001	22,54±0,01	-	-	-	-
HAp[e]	-	-	-	9,43	6,90	-

	NTC		
	a = *b* (Å)	*c* (Å)	*V* (Å^3)
HAp-HT/NTC5	2,30±0,01	6,16±0,05	28,4±0,43
HAp-HT/NTC15	2,32±0,02	6,18±0,05	28,8±0,44
NTC[f]	2,47	6,79	35,88

Fontes: [a]CIDD ficha PDF 01-089-0460 (1996); [b]CIDD ficha PDF 01-072-1243 (1997); [c]BRASIL, (2014); [d]THEVENOT; SZYMANSKI; CHAUMETTE, (1989); [e]STANIC et al., (2010); [f]CIDD ficha PDF 01-075-1621 (1997).

Na amostra HAp-HT, os parâmetros ***a*** e ***c*** da fase HT encontraram-se bastante próximos dos minerais de referência e dos dados coletados na literatura, em relação a fase HAp, os desvios observados podem ter ocorrido devido uma maior interação desta fase com a HT. O Volume da amostra HAp-HT apresentou valor maior daquele encontrado na literatura (BRASIL, 2014), ambos os materiais foram sintetizados pelo mesmo método, porém o material sintetizado neste trabalho apresentou predominância da fase HAp, isto pode ter influenciado na diferença de volume registrada.

Nas amostras HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 ocorreu diminuição nos parâmetros de cela unitária das fases HAp e HT. O parâmetro ***c*** da fase HT diminuiu, possivelmente houve aumento da força eletrostática entre as camadas da Brucita da fase HT, visto que o parâmetro ***c*** corresponde a três vezes a distância entre as camadas, isto ocorre quando há prevalência do ânion carbonato, aumentando o número de cargas negativas entre as lamelas, intensificando a atração eletrostática entre elas, resultando em uma diminuição no parâmetro ***c*** (MEZA et al., 2014).

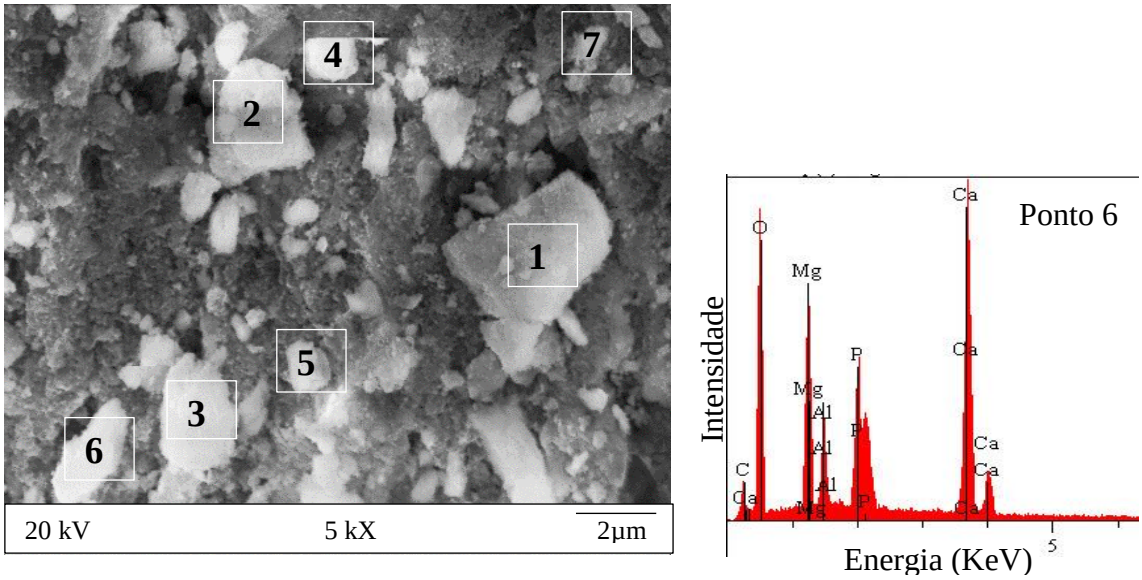
Por outro lado, os parâmetros ***a*** e ***c*** da fase HAp das amostras HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 diminuíram, provavelmente, ocorreram substituições dos íons Ca^{2+} pelos Mg^{2+}, podendo formar compostos $Mg_3(PO_4)_2$ ou $Ca_{3-x}Mg_x(PO_4)_2$, sendo este último confirmado na fase HAp, estudos prévios comprovam que é possível substituir aproximadamente 5% dos íons Ca^{2+} pelos Mg^{2+} , provocando diminuições nos parâmetros ***a*** e ***c*** (GOUVEIA, 2008).

5.1.2 MEV/EDS

A amostra HAp-HT apresentou cristais com faces não uniformes com dimensões micrométricas (≤ 2 μm) (Imagem 2). As dimensões dos cristais ficaram próximas dos valores encontrados em literatura que apresentam variação de dimensão de 1-2 μm e

morfologia composta por cristais alargados e aproximadamente hexagonais (REBELO; CUNHA; CORRÊA, 2012).

Imagem 2 -Micrografia da amostra HAp-HT.



A análise química qualitativa da amostra HAp-HT apresentou média das razões molares Ca/P, Mg/Al e x iguais a 1,4, 2,08 e 0,325, respectivamente.

Os valores de Mg/Al e x estão de acordo com aqueles encontrados em literatura, os quais são 1-8 e 0,10-0,33, na devida ordem (BENÍCIO et al., 2015). Enquanto que a razão Ca/P apresentou um valor menor ao esperado para uma HAp estequiométrica (1,67) (Tabela 3).

Tabela 3 – Análise química qualitativa (%at) dos elementos constituintes da amostra HAp-HT.

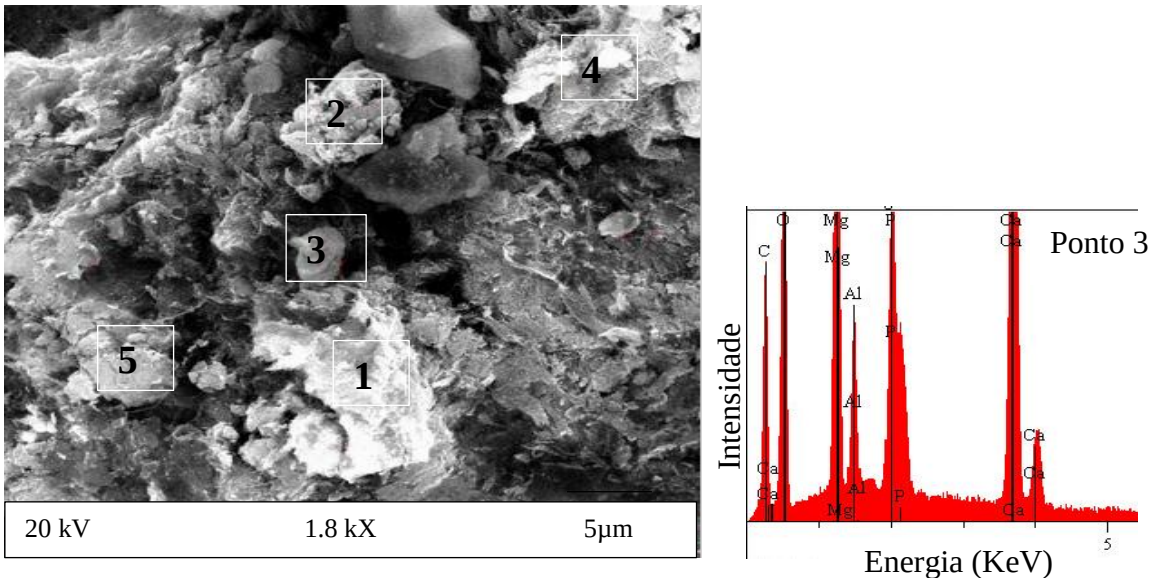
Ponto	1	2	3	4	5	6	7
C	8,29	8,30	7,55	9,56	7,58	4,88	7,29
O	63,48	65,54	65,99	67,74	65,18	65,19	64,25
P	8,24	8,24	7,65	8,26	8,38	8,76	9,61
Mg	4,03	4,02	3,76	3,91	4,04	4,03	4,61
Al	6,65	5,87	6,16	4,56	6,23	6,82	5,95
Ca	9,31	8,03	8,88	5,97	8,57	10,33	8,28
Ca/P	1,40	1,37	1,44	1,31	1,38	1,51	1,39
Mg/Al	2,04	2,05	2,03	2,11	2,07	2,17	2,08

X	0,33	0,33	0,33	0,32	0,33	0,32	0,32

A razão Ca/P encontrada para a fase HAp encontra-se próximo ao valor esperado para uma HAp A (1,48) que apresenta deficiência em cálcio (AZEVEDO; STRECKER; ARAUJO JUNIOR, 2014). A formação de HAp não estequiométrica pode ter ocorrido, devido a formação de uma HAp A durante a síntese, através da rápida formação de uma fase amorfa metaestável em solução aquosa, ou pela elevada presença de carbonatos, formando a uma HAp deficiente em cálcio (APARECIDA et al., 2007).

A amostra HAp-HT/NTC5 apresentou cristais não uniformes (Imagem 3), além de aumento no tamanho dos cristais, apresentando dimensões micrométricas (≤ 5µm).

Imagem 3 – Micrografia da amostra HAp-HT/NTC5.



A análise química qualitativa da amostra HAp-HT/NTC5 apresentou média das razões molares de Ca/P, Mg/Al e x iguais a 1,50, 3,22 e 0,24, respectivamente. O valor obtido para HAp (Ca/P) encontrou-se abaixo para uma HAp estequiométrica (1,67).

Tabela 4 – Análise química qualitativa (%at) dos elementos constituintes da amostra HAp-HT/NTC5.

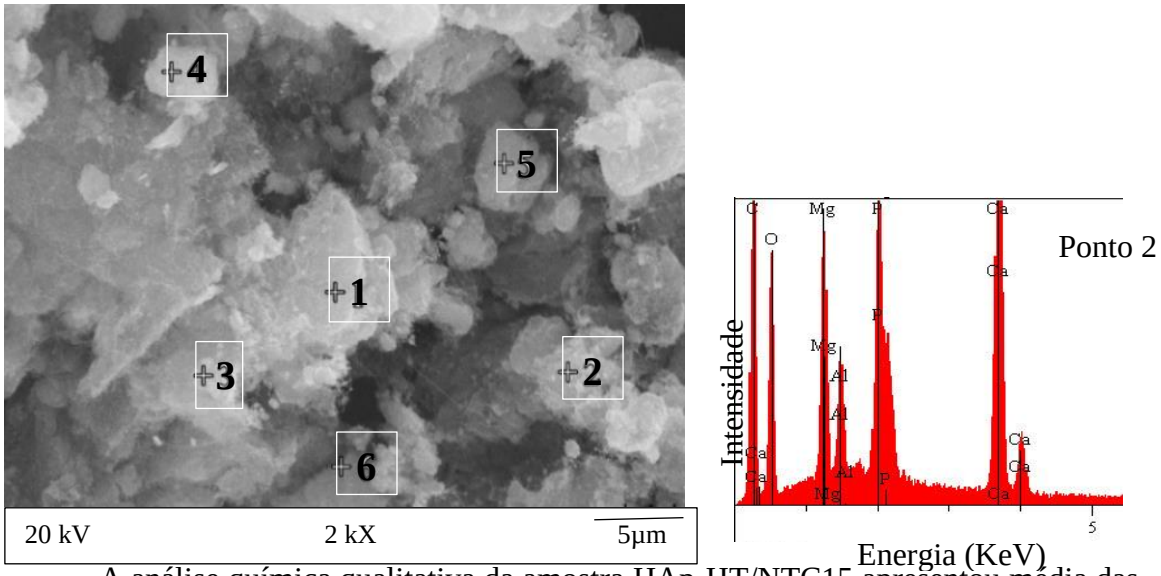
Ponto	1	2	3	4	5
C	30,75	37,81	37,56	30,66	31,76
O	43,54	42,26	46,68	43,80	45,31
P	3,96	3,53	3,09	4,23	3,33
Mg	10,56	7,08	6,00	8,73	5,76

Al	3,26	2,06	2,10	2,56	1,83
Ca	6,38	5,14	4,35	6,50	4,87
Ca/P	1,61	1,46	1,41	1,53	1,46
Mg/Al	3,24	3,43	2,85	3,42	3,14
X	0,24	0,23	0,26	0,23	0,24

De modo semelhante ao que ocorreu na amostra HAp-HT, houve formação de uma HAp do tipo A, portanto a mesma pode ter sido obtida devido a formação de uma fase amorfa metaestável durante a síntese. Enquanto que as razões de Mg/Al e x se encontraram dentro da faixa esperada (APARECIDA et al., 2007).

A amostra HAp-HT/NTC15 apresentou cristais com dimensões micrométricas (≤ 5µm)(Imagem 4).

Imagem 4 – Micrografia da amostra HAp-HT/NTC15.



A análise química qualitativa da amostra HAp-HT/NTC15 apresentou média das razões molares de Ca/P, Mg/Al e x iguais a 1,56, 2,50 e 0,286, respectivamente. O valor obtido para HAp foi próximo ao esperado para uma HAp não estequiométrica (Ca/P < 1,67).

Tabela 5 – Análise química qualitativa (%at) dos elementos constituintes da amostra HAp-HT/NTC15.

Ponto	1	2	3	4	5	6
C	57,11	59,98	65,44	67,05	60,97	69,64
O	22,85	23,12	19,05	22,73	27,66	18,50
P	5,63	4,67	4,50	2,65	3,30	3,15
Mg	3,75	3,40	2,90	2,47	2,44	2,59
Al	1,74	1,37	1,17	0,93	0,96	0,94
Ca	8,92	7,46	6,95	4,17	4,67	5,07
Ca/P	1,59	1,60	1,54	1,58	1,42	1,61
Mg/Al	2,15	2,48	2,46	2,67	2,54	2,74
X	0,32	0,29	0,29	0,27	0,28	0,27

Os valores de Mg/Al e x encontram-se na faixa recomendável, os quais são 1-8 e 0,10-0,33, na devida ordem (BENÍCIO et al., 2015). É provável que a fase HAp tenha apresentado deficiência em cálcio, sendo uma HAp A (AZEVEDO; STRECKER; ARAUJO JUNIOR, 2014), a formação de uma HAp A pode ter ocorrido pelo mesmo motivo que ocorreu a formação da mesma na amostra HAp-HT, a rápida formação de uma fase amorfa metaestável.

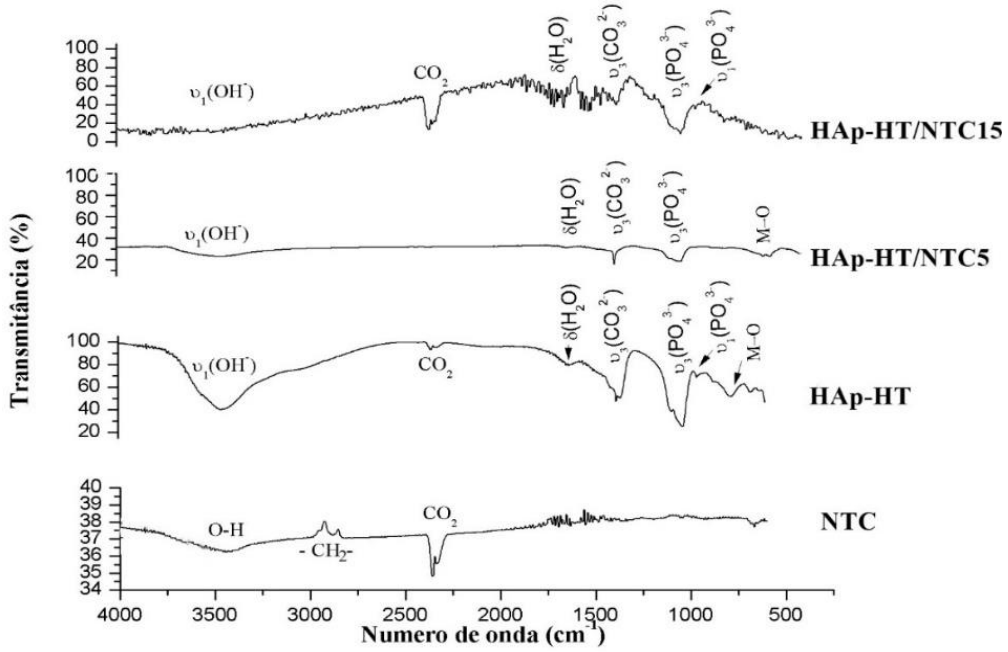
As micrografias obtidas das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 indicaram que as principais diferenças entre as amostras, referem-se a algumas alterações observadas no tamanho dos cristais, pôde-se observar que à medida que aumenta o teor de NTC nas amostras, há presença de uma superfície com maior irregularidade, além do aumento do tamanho dos cristais. É provável que isto ocorreu devido a presença de grupos funcionais oxigenados presentes nos NTC, fornecendo um aspecto aproximadamente fibroso nos materiais dopados com NTC.

5.1.3 FTIR

Os espectros de infravermelho das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 foram registrados no intervalo, 500-4000 cm^{-1}. A 3500 cm^{-1} foram registradas bandas atribuídas ao estiramento da ligação H-O, presentes na camada de hidróxidos tipo

Brucita da HT, assim como na fase HAp e NTC, observou-se também uma banda a ~1600 cm^{-1}, referente a moléculas de H_2O na região interlamelar da HT (ASGARI et al., 2012; CARDOSO, 2002; CARNEIRO, 2009).

Gráfico 3 – Espectros de absorção no infravermelho das amostras NTC, HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15.



As principais bandas de absorção dos ânions carbonatos foram registradas em torno de 1380 e 680 cm^{-1}, pertencentes as fases HAp e HT, sendo que as bandas em torno de 1030 e 960 cm^{-1} são caracterizados pelos grupos fosfatos presentes somente na fase HAp, por fim, os grupos em 783 e 579 cm^{-1} pertencem as vibrações Metal-Oxigênio (M-O), podendo ser: Al-O e Mg-O, presentes em HT (BARROS, 2016).

A presença de um ombro em torno de 3000 cm^{-1}, evidente na amostra HAp-HT, é atribuída a ligações de hidrogênio entre a água e o ânion na intercamada (CONCEIÇÃO et al., 2007; AZZAOUI et al., 2014). A 2825 cm^{-1} foi registrada a banda CH_2, atribuída aos grupos pertencentes as redes do NTC (BONADIMAN, 2007).

Tabela 6 – Bandas de absorbância IR das amostras NTC, HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 (cm^{-1}).

Amostras \Bandas	$\upsilon_1(OH)$	CO_2	$\delta(H_2O)$	$\upsilon_3(CO_3^{2-})$	$\upsilon_3(PO_4^{3-})$	$\upsilon_1(PO_4^{3-})$	M-O/ M-OH	$\upsilon_4(CO_3^{2-})$
HAp-HT	3456	2352	1632	1386	1039	957	783	681
HAp-HT/NTC5	3466	-	1632	1386	1039	-	579	-
HAp-HT/NTC15	3408	2352	1652	1376	1039	967	-	681
NTC	3427	2352	-	-	-	-	-	-
HT[a]	3455	-	1640	1364	-	-	500-1000	670-690
HAp[b]	632-3572	-	-	-	1045	962	-	601
NTC[c]	3424	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: [a]GUO et al., (2013); [b]AZZAOUI et al., (2014); [c]YOUSEFI et al.,

Todas as amostras apresentaram resultados concordantes com a literatura, a diferença observada encontra-se na redução da simetria do carbonato (~1380 cm^{-1}), podendo ser atribuída a existência de dois tipos de coordenação do ânion carbonato no espaço interlamelar: complexo monodentado ou bidentado, provocando alteração na simetria do material associado a desordem natural do espaço interlamelar (CONCEIÇÃO et al., 2007).

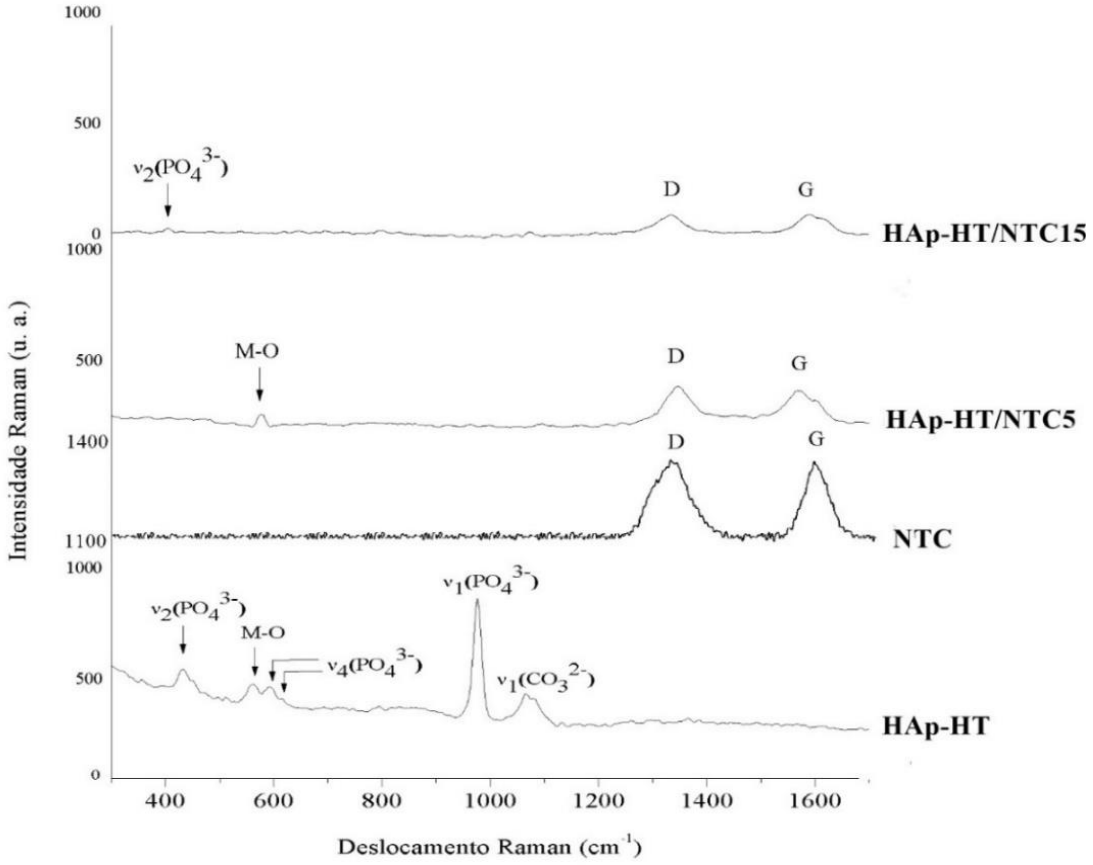
As bandas em torno de ~1380, compostas pelas vibrações moleculares dos grupos CO_3^{2-} ocorreram, pois durante o método de coprecipitação em meio aquoso, sem controle da atmosfera da síntese, há favorecimento de incorporação do grupo CO_3^{2-} a estrutura da HAp (CUNHA, 2010).

Com a introdução dos NTC nas amostras HAp-HT/NTC5 e HAp-HAT/NTC15 foi possível notar que a medida que o teor de NTC aumentou, a intensidade das bandas enfraqueceu, logo é provável que houve baixa interação molecular da ligação destas bandas com as moléculas de NTC ou ainda ao processo de transferência de carga entre os NTC ou espécies químicas intercaladas entre os tubos serem bastante sensíveis.

5.1.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 registraram a 433, 562, 613, 973, 1065, 1345 e 1573 cm^{-1}, as seguintes bandas: $v_2(PO_4^{3-})$, Mg,Al-OH, $v_4(PO_4^{3-})$, $v_1(PO_4^{3-})$, $v_1(CO_3^{2-})$, D e G, respectivamente (Gráfico 4).

Gráfico 4 – Espectros Raman das amostras HAp-HT, NTC, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15.



As bandas pertencentes a HT que foram registradas são $v_1(CO_2^{3-})$ e Mg,Al-OH, sendo que o deslocamento CO_2^{3-} refere-se ao o íon carbonato em sua simetria D_{3h} (íon livre), esse modo vibracional somente se torna ativo quando há um abaixamento de simetria D_{3h} para C_5 ou C_{2v} , referentes ao íon carbonato bi ou monodentado (SOLYMOSSY, 2005).

As bandas da fase HAp registradas são características do modo de estiramento do grupo fosfato, característica quando se obtêm cristais de HAp (OLIVEIRA & CORAT, 2012). Por outro lado, na fase NTC, a banda G fornece informações importantes sobre o caráter metálico e semicondutor do NTC, sendo atribuída a uma divisão do modo do estiramento de grafite, enquanto que a banda D é o modo proveniente da desordem natural, podendo ser observada devido a quebra de simetria translacional do nanotubo, originada pela presença de um defeito ou de uma ligação com alguma molécula (SOUZA FILHO & FAGAN, 2007).

Na Tabela 7, os picos registrados nas amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 ficaram próximos dos valores encontrados em literatura.

Tabela 7 – Deslocamento Raman (cm^{-1}) das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5, HAp-HT/NTC15, NTC e dos valores de referência.

Fases	HAp-HT						NTC	
Bandas	$\upsilon_2(PO_4^{3-})$	Mg,Al-OH	$\upsilon_4(PO_4^{3-})$	$\upsilon_4(PO_4^{3-})$	$\upsilon_1(PO_4^{3-})$	$\upsilon_1(CO_3^{2-})$	D	G
HAp-HT	433	562	595	613	973	1065	-	-
HAp-HT/NTC5	-	576	-	-	-	-	1345	1573
HAp-HT/NTC15	403	-	-	-	-	-	1338	1574
NTC	-	-	-	-	-	-	1353	1579
HT[a]	-	553	-	-	-	1053	-	-
HAp[b]	429	-	589	608	960	-	-	-
NTC[c]	-	-	-	-	-	-	1300	1600

Fontes: [a]KLOPROGGLE et al., (2002); [b]CIOBANU et al., (2011); [c]CARNEIRO, (2009).

Comparando as amostras HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 com HAp-HT, foi observado que os picos pertencentes a fase NTC prevaleceram sobre os demais, as bandas pertencentes a fase HAp-HT apresentaram baixa intensidade nas amostras dopadas com NTC.

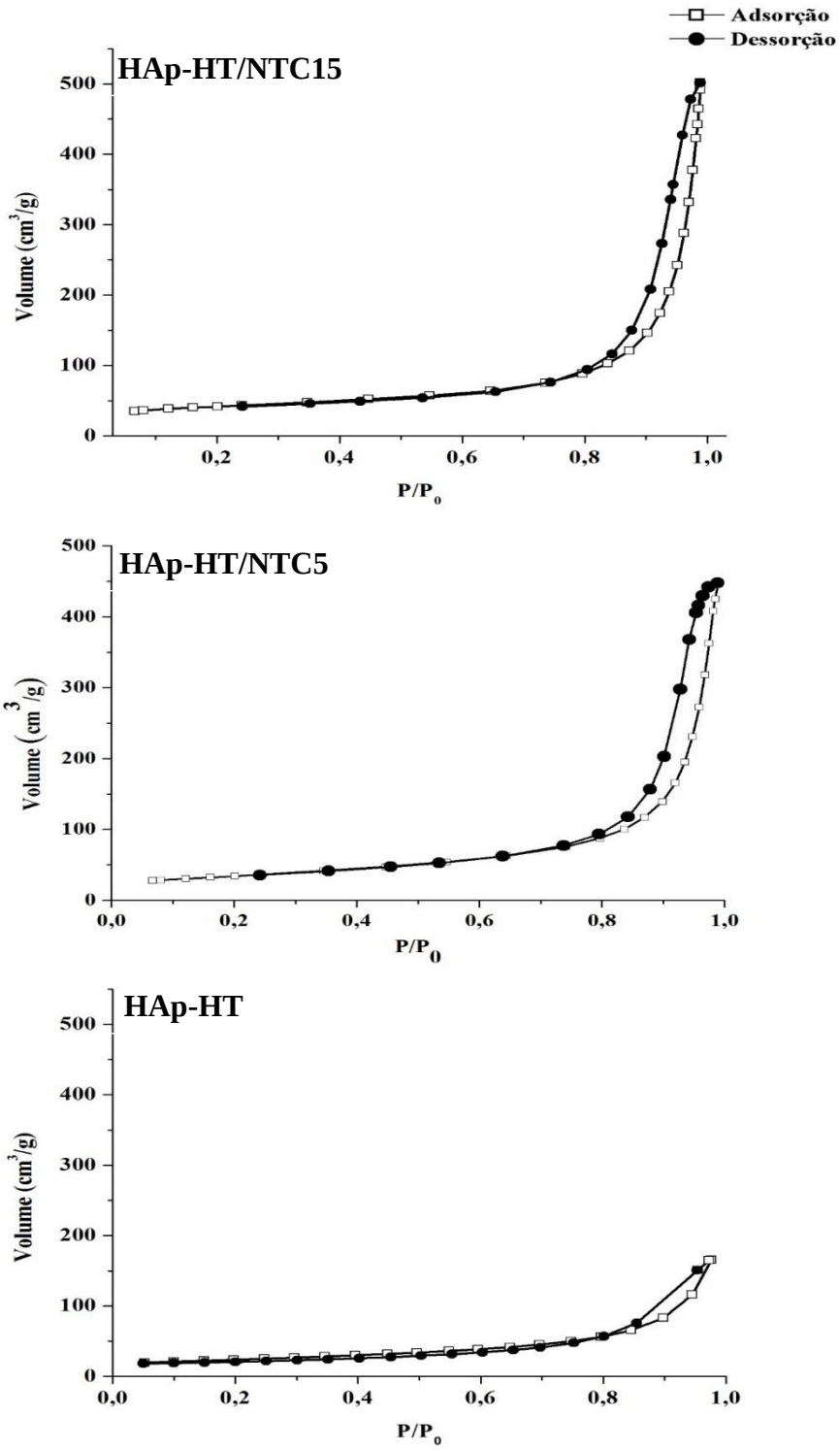
Apesar de todas as amostras terem sido testadas em outros lasers (785, 633, 532 nm), os resultados foram bastante próximos, portanto, isto provavelmente ocorreu porque as bandas Raman são geralmente fracas, podendo desta forma serem ocultadas devido a efeitos de ressonância como fluorescência, porém isto pode ser evitado utilizando um laser que permite a eliminação de fluorescência e da decomposição termal (LEITE, 2008; CARNEIRO, 2009).

Vale ressaltar que nas amostras HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 foi registrada uma mudança relevante na intensidade nos modos ativos das bandas G e D, que apresentaram frequência baixa à medida que o teor de NTC aumentava, portanto, este resultado pode indicar inserção de defeitos ou quebra de ligações na estrutura do NTC, resultando em uma estrutura menos desordenada (LARRUDÉ, 2007; OSORIO, 2008).

5.1.5 BET/BJH

As amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 apresentaram curva de histerese do tipo H3 caracterizados por dois ramos da isoterma assintóticos relativamente a vertical $P/P_0 = 1$. De acordo com a classificação IUPAC, foram registradas em todas as amostras, isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos (20 Å < Ø < 500 Å), associando-se a agregados não-rígidos de partículas em forma de placas, originando poros em fendas (Gráfico 5).

Gráfico 5 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos materiais HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15.



Os valores de área superficial específica da amostra HAp-HT se encontraram bastante próximos dos valores de HT e superiores aos valores de HAp encontrados na literatura (RODRIGUES, 2007; BRASIL, 2014), enquanto que os valores de área superficial específica, volume e diâmetro dos poros de HAp-HT/NTC5 e HAp-

HT/NTC15 são superiores aos valores de HAp-HT encontrados na literatura (LACERDA; LAMEIRAS; SILVA, 2006; RAMLI et al., 2011; RODRIGUES, 2007; BRASIL, 2014).

Tabela 8 – Área superficial, volume e diâmetro médio dos poros das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 e dos valores de referência.

Amostras \ Parâmetros	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	D_P (Å)
HAp-HT	82,04	0,245	39,96
HAp-HT/NTC5	122,23	0,696	24,89
HAp-HT/NTC15	146,33	0,773	19,74
HAp[a]	17,18	-	-
HAp[b] (calcinada)	24	0,2264	-
HT[c]	82	0,25	40
HT-HAp[d]	84,97	0,54	179

Fonte: [a]LACERDA; LAMEIRAS; SILVA, (2006); [b]RAMLI et al., (2011); [c]RODRIGUES, (2007); [d]BRASIL, (2014).

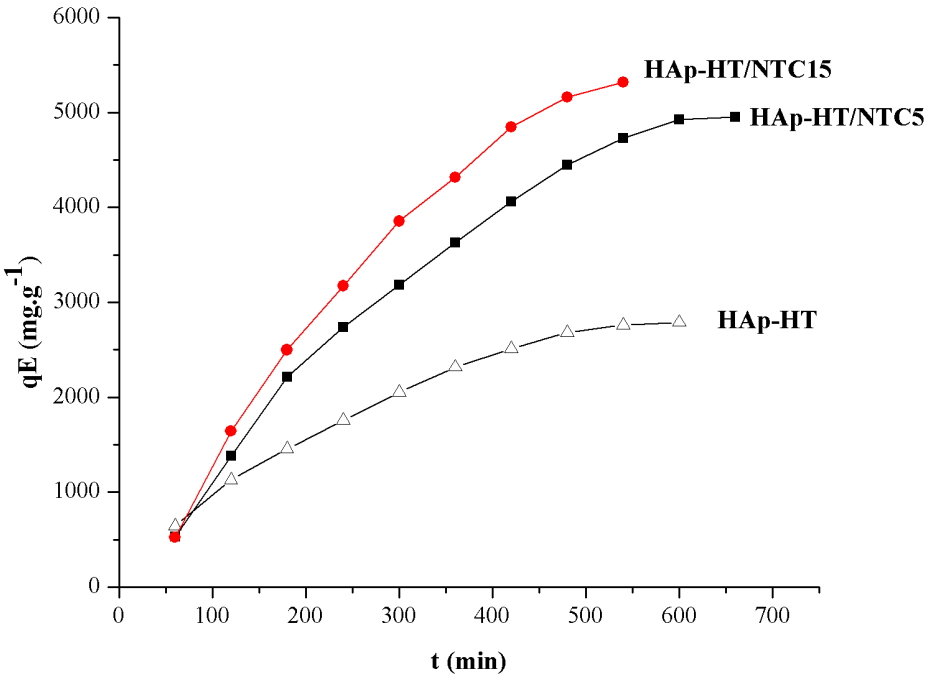
O aumento da área superficial e volume dos poros, observado com a introdução dos NTC nas amostras HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15, é provável devido a presença dos NTC, pois os mesmos possuem elevada área superficial, associada a elevada quantidade de mesoporos, ou seja, são materiais que possuem diâmetro dos poros entre 20 e 500 Å, contribuindo, desta forma, para o aumento da área superficial, acompanhado pelo aumento de volume dos poros (NAVARRETE, 2002).

A área superficial específica é inversamente proporcional ao diâmetro médio dos poros, isto explica a diminuição observada dos diâmetros à medida que a área superficial aumentava nas amostras HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15, pois uma grande área específica resulta em poros de menor diâmetro (SVAROVSKY, 1987; LOWELL & SHIELDS, 1991).

5.1.6 Estudo de adsorção de Cr (VI)

Na aplicação dos estudos de adsorção, foram aplicados vários modelos de adsorção, dentre os quais a relação a relação q_e x tempo foi aquela onde obteve-se uma isoterma favorável ao processo adsortivo. As isotermas das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 são do tipo L, característico de materiais adsorventes com alta afinidade com o adsorvato (ANDIA, 2009) (Gráfico 6).

Gráfico 6 - Isotermas de adsorção do Cr (VI) das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/15 à 60ºC.



Nas isotermas obtidas observou-se que a quantidade adsorvida aumenta com o passar do tempo. O gráfico obtido apresenta curva ascendente, portanto de acordo com as condições estudadas, os íons Cr (VI) são adsorvidos em várias camadas (CARDOSO, 2002).

Tabela 9 – Porcentagem e concentração de Cr (VI) retida por HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 à 60°C.

Amostras	% R	Cr ($mg.L^{-1}$)
HAp-HT	37,19	109,34
HAp-HT/NTC5	56,76	166,87
HAp-HT/NTC15	60,23	177,08
HAp[a]	-	25,06
HT[b]	-	26-29

Fontes: [a]ASGARI et al., (2012); [b]RAMOS-RAMÍREZ et al., (2009).

Na tabela 9 foram calculadas as quantidades retidas de Cr (VI) das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15, onde é possível observar que a quantidade retida pelas mesmas se mostraram eficientes, registrando valores superiores aos dados coletados nos trabalhos de Asgari (2012) e Ramos-Ramírez (2009).

As amostras dopadas com NTC indicaram eficiência superior de retenção de Cr (VI) em 23%, logo um fator fundamental pode ter contribuído para a eficiência observada, o crescimento da área superficial, ou seja, o aumento da porção da área total disponível para adsorção, este resultado foi possível devido a inserção dos NTC, que apresentam elevada área superficial específica. Logo quanto maior for a área superficial, maior será a quantidade de partículas retidas na superfície (SILVA, 2005). Portanto, a amostra que apresentou maior área superficial (146,33 m^2/g), HAp-HT/NTC15 apresentou melhor capacidade de retenção, 60,23%.

Observou-se também que após 10 horas de tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, o processo não atingiu o equilíbrio, o que indica uma grande capacidade adsortiva das amostras HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15.

Não é possível afirmar que as forças eletrostáticas entre as cargas positivas da superfície do material dopado e as cargas negativas do ânion dicromato influenciaram no processo de adsorção, pois é necessário um estudo aprofundado com variação de pH da solução para estudar este comportamento. Vale ressaltar que seria necessário também realizar um teste de ponto carga zero, pois através deste, é possível indicar o valor que o pH é neutro na superfície do adsorvente, permitindo desta forma prever a influência do pH da solução na adsorção.

O ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich foram calculados, onde obteve-se melhor correlação da reta (R^2) aplicando-se o modelo Freundlich (Tabela 10).

Tabela 10 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15.

Amostras	**Langmuir**			**Freundlich**		
	q_{max}	K_L	R^2	**N**	K_F	R^2
HAp-HT	322,58	-0,0006	0,7530	-3,4893	7,64E+09	0,9343
HAp-HT/NTC5	909,09	-0,0009	0,7170	-1,7389	1,17E+08	0,9218
HAp-HT/NTC15	909,09	-0,001	0,6869	-1,6460	5,73E+14	0,9114

A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) dos materiais demonstrou que a capacidade máxima de adsorção dos íons de Cr (VI) aumentou com o teor de NTC nas amostras HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15, ocorrendo melhoria de retenção de 64%.

A constante de Langmuir (K_L) é considerada como a constante de equilíbrio e utilizada em cálculos de variação da energia livre de Gibbs, a mesma indicou uma adsorção espontânea, devido apresentar valor negativo, por outro lado, valores positivos indicam uma adsorção não espontânea (BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2010). O coeficiente de correlação da reta (R^2) indicou um modelo satisfatório para isoterma de Freundlich, sendo valores mais próximos de 1 (TAGLIAFERRO et al., 2011). Os ajustes foram obtidos, utilizando o programa Microsoft Excel 2016.

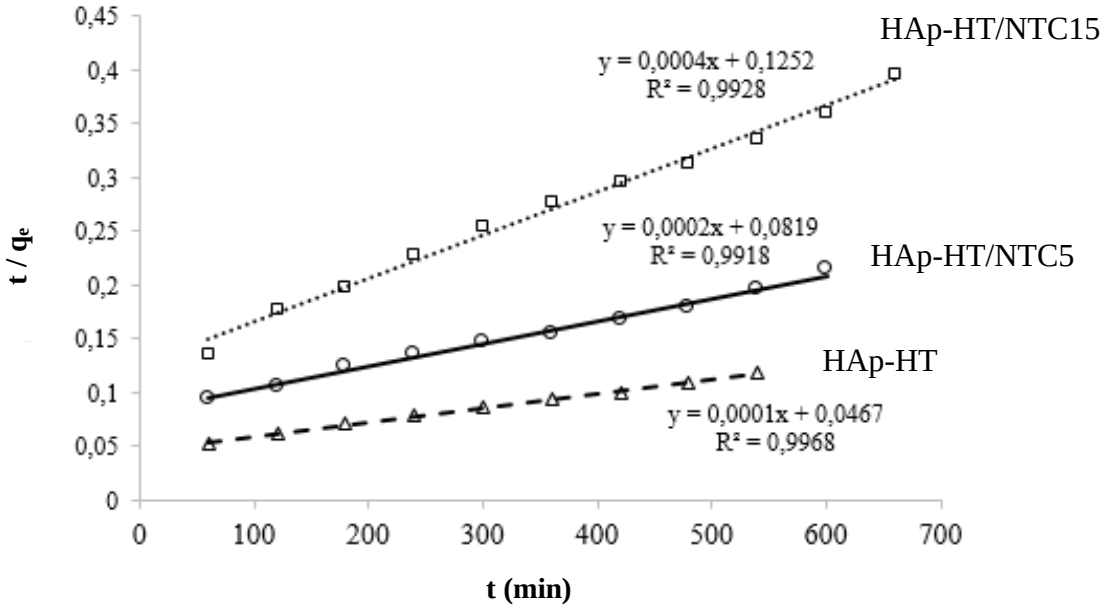
Enquanto que os parâmetros de Freundlich sugerem que um valor de n ± 1 indica que as distribuições dos sítios energéticos tendem a variar com a densidade de adsorção, logo quanto maior for o valor de n, maior será a heterogeneidade dos sítios, indicando sítios mais energéticos para a amostra dopadas com NTC (LINHARES et al., 2008).

A maior capacidade de adsorção (K_F) corresponde ao material com maior teor de NTC, HAp-HT/NTC15, enquanto que a menor capacidade de adsorção corresponde ao material não dopado, HAp-HT.

5.1.7 Estudo cinético dos adsorventes

Aplicando-se os modelos cinéticos, observou-se que a adsorção de Cr (VI) obedece à cinética de segunda ordem, devido o melhor ajuste obtido (Gráfico 7).

Gráfico 7 – Modelo cinético de segunda ordem para adsorção de Cr (VI).



Os parâmetros cinéticos dos processos de adsorção foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo, aplicando-se os ajustes no programa Microsoft Excel 2016 (Tabela 11).

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos para adsorção de Cr (VI) das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15.

Adsorventes	**k (min^{-1})**	**q_e ($mg.g^{-1}$)**	**R^2**
HAp-HT	$1{,}1 \times 10^{-4}$	2482,64	0,9968
HAp-HT/NTC5	$2{,}5 \times 10^{-4}$	4719,00	0,9948
HAp-HT/NTC15	$4{,}3 \times 10^{-4}$	7575,06	0,9928

A ordem de reação foi verificada através da análise dos valores dos coeficientes de correlação linear (R^2), onde dado modelo deve encontrar-se mais próximo de um, portanto o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou maior aproximação ($R^2 = 0{,}99$). A constante da velocidade de reação (k) das amostras HAp-HT, HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 se encontram próximas, pois foram aplicadas na mesma temperatura, 60°C, sendo que “k” varia de acordo com a temperatura. Observou-se também que os valores da quantidade de soluto adsorvida (q_e) variaram com o aumento do teor de NTC.

6. CONCLUSÃO

A rota de síntese utilizando o método de co-precipitação mostrou-se eficiente na cristalização dos materiais HAp e HT, sem a presença de fases anexas.

Em todas as amostras, as fases HAp e HT sintetizadas apresentaram bom nível de cristalinidade, sendo a fase HAp predominante nas amostras (~72%). A cristalinidade das fases HAp-HT foi aprimorada com a inserção dos NTC, comprovado pelo aumento da intensidade dos picos, aproximadamente 66%, observada nas amostras HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15. Além disto, houve aumento no espaçamento basal (d_{003} e d_{006}) referentes aos planos (003) e (006) nas amostras dopadas com NTC, apresentando um aumento (~4%), sugerindo uma estrutura lamelar favorável para inserção de espécies aniônicas no espaço interlamelar.

As micrografias de todas as amostras apresentaram cristais com dimensões micrométricas, observando-se aumento no tamanho dos cristais nas amostras dopadas com NTC, houve características similares à cristais de HAp e HT. Na análise química qualitativa foi possível observar uma razão Mg/Al (~3) esperada para HT, em todas as amostras, entretanto a razão Ca/P (±1,67) apresentou valores diferentes para HAp estequiométrica. Não foram observadas intensas alterações com a inserção dos NTC, é necessário ressaltar que para notar se houve a intercalação dos NTC, é necessário utilizar uma metodologia de maior acuracidade como a Microscopia Eletrônica de transmissão.

Os dados obtidos através das análises FTIR e Raman, registraram a presença dos grupos pertencentes as fases HAp e HT, observaram-se modificações na simetria das fases HAp e HT nas amostras dopadas com NTC, devido alterações observadas nas regiões (500-4000 cm^{-1}) e (400-1200 cm^{-1}) nas análises FTIR e Raman, respectivamente, provavelmente ocasionados devido a inserção de NTC na matriz da fase HAp-HT.

A introdução dos NTC modificou propriedades de superfície do material HAp-HT, alterando os parâmetros S_{BET}, V_P e D_P, devido isto observou-se na amostra HAp-HT/NTC15, aumento de área superficial (78%) e volume dos poros (215%), além da diminuição do diâmetro dos poros (50%). A diminuição do diâmetro dos poros foi causada pelo aumento da área superficial, pois os mesmos se comportam de maneira inversa.

O carbono presente nos NTC proporcionou na capacidade de formação de um pó extremamente fino com estrutura altamente porosa e a existência de interações especificas

entre os átomos de carbono e outras moléculas, influenciando na formação de mesoporos, apresentando propriedades adsorventes muito altas.

Vários modelos de adsorção foram aplicados, entre estes o gráfico da relação "q_e x tempo" encontrou melhor correlação dos dados, as equações de Langmuir e Freundlich foram eficientes na determinação dos parâmetros de adsorção de Cr (VI), sendo que houve melhor ajuste na isoterma de Freundlich. A amostra HAp-HT/NTC15 apresentou maior heterogeneidade dos sítios (n=-1,6460) e maior capacidade de adsorção máxima (K_L=5,73E+14).

Em todas as amostras, as isotermas de adsorção se ajustaram a uma isoterma do tipo L, os parâmetros indicaram um elevado poder de adsorção das amostras dopadas com NTC, indicando uma alta afinidade entre adsorvente e adsorvato, além de um processo favorável. A maior capacidade de retenção foi obtida com a amostra que apresentou maior teor de NTC, HAp-HT/NTC15, promovendo um aumento de eficiência em 23%.

A cinética de adsorção se ajustou a modelo de segunda ordem, indicando que a velocidade de adsorção depende do quadrado da concentração do reagente. Os parâmetros foram calculados através das regressões lineares, sendo que a constante relacionada a ordem de reação não apresentou intensas alterações, pois os mesmos variam de acordo com a temperatura.

Portanto, as amostras HAp-HT/NTC5 e HAp-HT/NTC15 resultaram em materiais extremamente interessantes, uma vez que a combinação de suas propriedades pôde levar a formação de um adsorvente com alto potencial de retenção de Cr (VI), um fator que contribuiu neste processo foi o aumento da área superficial, provocado pela introdução dos NTC. Portanto, os testes de adsorção apresentaram resultados bastante consistentes e com reprodutibilidade. Trabalhos futuros poderão ser realizados a fim de se avaliar o efeito do material dopado com NTC, em outros tipos de metais.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 13738: **Àgua – Determinação de cromo hexavalente – Método Colorimétrico da Difenilcarbazida**, 1996.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Sci. agric.** v. 55, n.3, 1998.

ANDIA, J. P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petroléo por Adsorção**. 2009. 120 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

AOKI, H. **Science and Medical Aplication of Hydroxyapatite**. Japan. 1991. 754 p.

APARECIDA, A. H.; FOOK, M. V. L.; DOS SANTOS, M. L.; GUASTALDI, A. C. Estudo da influência dos íons K+, Mg2+, SO42- e CO32- na cristalização biométrica de fosfato de cálcio amorfo (ACP) e conversão de fosfato de octacálcico (OCP). **Quím. Nova**. v. 30, n. 4, p. 892-896, 2007.

APUL, O. G.; KARANFIL, T. Adsorption of synthetic organic contaminants by carbon nanotubes: A critical review. **Water Research.** v. 68, p. 34-55, 2015.

AQEL, A.; EL-NOUR, K. M. M. A.; AMMAR, R. A. A.; AL-WARTHAN, A. Carbon nanotubes, Science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. **Arabian Journal of Chemistry**. v.5, p. 1-23, 2012.

ASGARI, G.; RAHMANI, A. R.; FARADMAL, J.; MOHAMMADI, A. M. S. Kinetic and Isotherm of Hexavalent Chromium Adsorption onto Nano Hydroxyapatite. **Journal of Research in Health Sciences**. v. 12, p. 45-53, 2012.

AZEVEDO, A. G. S.; STRECKER, K.; ARAÚJO JUNIOR, A. G. Avaliação da Influência da razão Ca/P nos valores de cristalinidade e crescimento de cristais durante a sinterização de pós de hidroxiapatita. **Remap**. v. 9, p. 126-129, 2014.

AZEVEDO, A. G.; STRECKER, K.; GORGULHO, H. F. Efeito da temperatura em processos de sinterização de pós de hidroxiapatita. **Cerâmica**. v. 61, p. 52-59, 2015.

AZZAOUI, K.; LAMHAMDI, A.; MEJDOUBI, E. M.; BERRABAH, M.; HAMMOUTI, B.; ELIDRISSI, A.; FOUDA, M. M. G.; AL-DEYAB, S. S. Synthesis and characterization of composite based on cellulose acetate and hydroxyapatite application to the absorption of harmful substances. **Carbohydrate Polymers**. v. 111, p. 41-46, 2014.

BALAN, E.; DELATTRE, S.; ROCHE, D.; SEGALEN, L.; MORIN, G.; GUILLAUMET, M.; BLANCHARD, M.; LAZZERI, M.; BROUDER, C.; SALJE, E. K. H. Line-broadening effects in the powder infrared spectrum of apatite. **Phys Chem Minerals.** v. 38, 2010.

BARROS, T. S. A. **Síntese e Caracterização do material Hidroxiapatita-Hidrotalcita dopado com Nanotubo de Carbono e sua aplicação como catalisador heterogêneo na reação de transerisficação.** 2016. 88 f. (Trabalho de conclusão de curso) – Faculdade de Química, Universidade Federal do Pará, Belém.

BENÍCIO, L. P. F.; SILVA, R. A.; LOPES, J. A.; EULÁLIO, D.; SANTOS, R. M. M.; AQUINO, L. A.; VERGUTZ, L.; NOVAIS, R. F.; COSTA, L. M.; PINTO, F. G.; TRONTO, J. Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture. **R. Bras. Ci. Solo**. v. 39, p. 1-13, 2015.

BONADIMAN, R. **Nanotubos de carbono como Adsorvente de Hidrogênio: Produção e Caracterização Comparativa com outros Materiais Carbonosos Adsorventes**. 2007. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa residual para remoção de íons uranilo. **Quím. Nova**. v. 33, p.547-551, 2010.

BRASIL, H. F. F. **Testes catalíticos do material híbrido Tipo Hidrotalcita-Hidroxiapatita na Transesterificação do Óleo de Soja.** 2014. 72 f. (Trabalho de conclusão de curso) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém.

CARDOSO, L. P. **Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO_3**. 2002. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

CARNEIRO, M. A. **Cálculos de primeiros princípios das propriedades eletrônicas e vibracionais de Nanotubo de carbono funcionalizados ou sobre strain**. 2009. 112 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal Fluminense, Niterói.

CHEPCANOFF, V. **Separação e recuperação de crômio e outros elementos de valor em soluções de trabalho e resíduos industriais de Galvanoplastia por troca iônica**. 2001. 66 f. Dissertação (Mestrado em ciências em Tecnologia Nuclear) – Ipen, São Paulo.

CIOBANU, C. S.; MASSUYEAU, F.; CONSTANTIN, L. V.; PREDOI, D. Structural and physical properties of antibacterial Ag-doped nanohydroxyapatite synthesized at 100°C. **Nanoscale research letters.** v. 6, p. 1-8, 2011.

COSTA, A. C. F. M.; LIMA, M. G.; LIMA, L. H. M. A.; CORDEIRO, V. V.; VIANA, K. M. S.; SOUZA, V. C.; LIRA, H. L. Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 4, p. 29-38, 2009.

CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. B. C.; MORO, C. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Compósitos magnéticos baseados em Hidrotalcitas para a remoção de contaminantes ânionicos em água. **Quím. Nova.** v. 30, p. 1077-1081, 2007.

CHAGAS, L. H.; FARIAS, S. B. P.; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R.; CHIARO, S. S. X.; SPEZIALI, N. L.; ABREU, H. A.; MUSSEL, W. N. Comparação estrutural entre

amostras de materiais tipo Hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. **Quím. Nova**. v. 35, p. 1112-1117, 2012.

CHOUDHARY, V.; GUPTA, A. Polymer/ Carbon Nanotube Nanocomposites. **Intech**. v. 4, p.64-90, 2011.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplo lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações. **Quim. Nova**. v. 21, p. 300-311, 1998.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; TRONTO, J.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplo lamelares: Nanopartículas inorgânicos para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Quím. Nova.** v. 33, p. 159-171, 2010.

DA CUNHA, M. A. **Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita nanoestrutura obtidos por aspersão de solução em chama**. 2010. 60 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

DA SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Salvador: Cadernos de referência ambiental, 2001. 100 p.

ELLIOT, J. C.; WILSON, R. M.; DOWKER, S. E. P. Apatite Structures. **Advances in X-ray analysis.** v. 45, p. 172-181, 2002.

ERICSON, L. M. **Macroscopic Neat Single-Wall Carbon Nanotube Fibers**. 2003. 263 f. Thesis (Doctor of Philosophy) – Rice University, Houston.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/ dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Quim. Nova**. v. 27, p. 849-854, 2004.

FARIAS, D. R.; OLIVEIRA, F. H. T.; SANTOS, D.; ARRUDA, J. A.; HOFFMANN, R. B.; NOVAIS, R. F. Fósforo em solos representativos do Estado da Paraíba. I – Isotermas de Adsorção e medidas do fator capacidade de fósforo. **R. Bras. Ci. Solo**. v.33, p. 623-632, 2009.

GOUVEIA, D. B. **Obtenção do pós nanométricos de Hidroxiapatita sintetizados com magnésio utilizando Ultra-som**. 2008. 140 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

GUO, Y.; ZHU, Z.; QIU, Y.; ZHAO, J. Enhanced adsorption of acid brown 14 on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. **Chemical Engineering Journal.** v. 219, p. 69-77, 2013.

HERRERO-LATORRE, C.; ÁLVAREZ-MÉNDEZ, J.; BARCIELA-GARCÍA, J.; GARCÍA-MARTÍN, S.; PEÑA-CRECENTE, R. M. Characterization of carbon nanotubes and analytical methods for their determination in environmental and biological samples: A review. **Analytica Chimica Acta**. v. 853, p. 77-94, 2015.

HINOJOSA, P. A. A. **Efeitos de fonte precursora no controle da dopagem e ambiente químico em Nanotubo de carbono dopados com nitrogênio.** 2007. 116 f. Tese (Doutorado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CIDD – Centro Internacional de Dados para Difração. Fichas: 01-089-0460 (1996) para HT, 01-072-1243 (1997) para HAp e 01-075-1621 (1997).

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorçao em sistemas monoelementares. **Quim. Nova**, v. 27, p. 734-738, 2004.

KAFLAK, A.; KOLODZIEJSKI, W. Complementary information on water and hydroxyl groups in nanocrustalline carbonated hydroxyapatites from TGA, NMR and IR measurements. **Journal of Molecular Structure**. v. 990, p. 263-270, 2011.

KLOPROGGE, J. T.; WHARTON, D.; HICKEY, L.; FROST, R. L. Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al-hydrotalcite. **American Mineralogist**. v. 87, p. 623-629, 2002.

KOUKLIN, N.; TZOLOV, M.; STRAUS, D.; YIN, A.; XU, J. M. Infrared absorption properties of carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**. v. 85, p. 4463–4465, 2004.

LACERDA, K. A.; LAMEIRAS, F. S.; SILVA, V. V. Síntese e caracterização de matrizes porosas de hidroxiapatita para aplicação como fontes radioativas em branquiterapia. **REM: R. Esc. Minas.** v. 59, p. 217-223, 2006.

LARRUDÉ, D. R. G. **Nanotubo de carbono decorados com partículas de cobalto**. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LEITE, J. **Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Património.** Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 11 f., 2008.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações das reações**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 3ª Ed. Da Universidade de São Paulo, v. 2, 2000.

LINHARES, L. A.; FILHO, F. B. E.; IANHES, R.; SANTOS, E. A. Aplicação dos modelos de Langmuir and Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica.** v. 17, p. 49-60, 2008.

LOPES, K. S. **Avaliação da Etapa de Clarificação do Òleo de Soja através de Planejamento Composto Central e Investigação do Potencial de Melhoria Energética no Processamento da Soja**. 2008. 157 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Térmicos e Químicos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area & Porosity**. London: Springer Netherlands. 256 p. 1991.

MAHMOOD, T.; DIN, S. U.; NAEEM, A.; MUSTAFA, S.; WASEEM, M.; HAMAYUN, M. Adsorption of arsenate from aqueous solution on binary mixed oxide of iron and silicone. **Chemical Engineering Journal**. v. 192, p. 90-98, 2012.

MEZA, E.; SOLANO, C.; PAJARO, A.; RODRIGUEZ, J.; RANGEL, M. Estudo do efeito da composição na temperatura do colapso da estrutura de Hidrotalcitas de Ní-Zn-Al. In: XXIV Congresso Iberamericano de Catálisis, 2014. Medellín. **Anais...** Colombia.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção**: **aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Impreensa Universitária, 2014, 256 p.

NAVARRETE, M. E. C. **Efeito de adição de cromo em Hidrotalcita Mg-Al sobre a distribuição de produtos na conversão catalítica de etanol**. 2002. 97 f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade de Campinas, Campinas.

OLIVEIRA, C. S.; CORAT, E. J. **Estudo de parâmetros para a eletrodeposição de Hidroxiapatita sobre Nanotubo de carbono alinhados visando aplicações como arcabouços para crescimento ósseo**. Disponível em: <http://bibdigital.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/bibdigital@80/2006/04.07.15.50.13/doc/mirror.cgi>. Acesso em: 02 de Janeiro de 2017.

OMONMHENLE, S. I.; SHANNON, I. J. Synthesis and Characterisation of surfactante enhanced Mg-Al hydrotalcite-like compounds as potencial 2-chlorophenol scavengers. **Aplied Clay Science.** v. 127-128, p. 88-94, 2016.

OSORIO, A. G. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono e sua utilização como reforço em matriz de Hidroxiapatita**. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

PETRONI, S. L. G. **Avaliação Cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. 2004. 134 f. Tese (Doutorado em ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo.

PUCCI, P. S. B.; PEREIRA, C. M. Tratamento de resíduos de Cromo e ferro resultantes da determinação de carbono orgânico em solos. In: I EVIMAT, 2006. Colombo. **Anais...**Colombo.

RAFIEE, R.; POURAZIZI, R. Evaluating the influence of defects on the young's modulus of carbon nanotube using stochastic modeling. **Mat. Res**. v. 17, p.758-766, 2014.

RAMLI, R. A.; ADNAN, R.; BAKAR, M. A. Synthesis and Characterisation of Pure Nanoporous Hydroxyapatite. **Journal of Physical Science.** v. 22, p.25-37, 2011.

RAMOS-RAMÍRES, E.; ORTEGA, N. L.G.; SOTO, C. A. C.; GUTIÉRREZ, M. T. O. Adsorption isotherm studies of chromium (VI) from aqueous solutions using sol-gel hydrotalcite-like compounds. **Journal of Harzadous Materials**. v. 172, p. 1527-1531, 2009.

REBELO, M. M.; CUNHA, M. V. P; CORRÊA, J. A. M. Hidróxidos duplo lamelares à base de escória de alto forno. **Quím. Nova**. v. 35, p. 883-888, 2012.

REIS, P. C. **Estudo da remoção e fixação de mercúrio usando hidroxiapatitas modificadas como adsorventes específicos**. 2008. 153 f. Tese (Doutorado em ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

RIGO, E. C. S.; GEHRKE, S. A.; CARBONARI, M. Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita obtida pelo método de precipitação. **Rev. Dental Press Periodontia Implantol**. v.1, p. 39-50, 2007.

RIVERA-MUÑOZ, E. M. Hydroxyapatite-based materials: Synthesis and Characterization. **Biomedical Engineering – Frontiers and Challenges.** v. 7, p. 75-97, 2011.

RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita.** 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

RODRIGUES, P. L. M.; CARVALHO, P. S.; DA SILVA, L. G.; RUGGIERO, R. Influência da temperatura na construção das isotermas de adsorção de fosfato em lignina modificada quimicamente. 32ª Sociedade Brasileira de Química. **Anais...** Brasil.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química**. Ed. 2. São Paulo: Ed. Synergia, 2009. 611 p.

SHACKELFORD, J. **Ciência dos Materiais**. Ed. 6. São Paulo: Ed. Pearson, 2008. 576 p.

SILVA, A. G.; PONTE, L. A. M.; SANTOS, E. G.; LIMA, R. F.; PARANHOS, T. S. Adsorção da parafina C12 em coluna de leito fixo de zeólita 5A. In: 4º PDPETRO, 2007. Campinas. **Anais...** São Paulo.

SILVA, A. T. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus Elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis.** 2005. 45 f. (Trabalho de conclusão de curso) – Faculdade de Química, Universidade de Santa Catarina, Florianópolis.

SINGH, A. Hydroxyapatite, a biomaterial: Its chemical synthesis, characterization and study of biocompatibility prepared from shell of garden snail, Helix aspersa. **Bull. Mater. Sci.** v. 35, p. 1031-1038, 2012.

SVAROVSKY, L. **Powder Testing Guide Methods of Measuring the Physical Properties of Bulk Powders**. London: British Materials Handling Board. 146 p. 1987.

SODRÉ, F. F; LENZI, E.; DA COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Quím. Nova**. v. 24, p. 324-330, 2001.

SOLYMOSSY, V. **Síntese, Caracterização e estudo de propriedades catalíticas de Hidróxidos mistos lamelares contento Cu(II)/Mg(II)/Al(II)**. 2005. 152 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de Nanotubo de Carbono. **Quim. Nova.** v. 30, p. 1695-1703, 2007.

STANIC, V.; DIMITRIJEVIC, S; ANTIC-STANKOVIC, J.; MITRIC, M.; JOVIC, B.; PLECAS, I. B.; RAICEVIC, S. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper and zinc-doped hydroxyapatite nanopowders. **Applied Surface Science.** v. 256, p. 6083-6089, 2010.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Quím. Nova**. v. 34, p. 101-105, 2011.

THEODORO, J. D. P. MADRONA, G. S.; THEODORO, P. S.; VEIT, M. T. BERGAMASCO, R. Uso da cinética de ordem zero e primeira ordem do Cloreto Ferrico para purificação de água. In: VII Encontro Internacional de Produção Cientifíca, 2011. Maringá. **Anais...** Brasil.

THEVENOT, F.; SZYMANSKI, R.; CHAUMETTE, P. Preparation and Characterization of Al-Rich Zn-Al Hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals.** v. 37, p. 396-402, 1989.

VILCÁKOVÁ, J.; MOUCKA, R.; SVOBODA, P.; ILCÍKOVA, M.; KAZANTSEVA, N.; HRIBOVÁ, M.; MICUSÍK, M.; OMASTOVÁ, M. Effect of surfactants and manufacturing methods on the Electrical and Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes/Silicone Composites. **Molecules.** v. 17, p. 13157-13174, 2012.

YOUSEFI, A. T.; BAGHERI, S.; SHINJI, K.; ROUHI, J.; MAHMOOD, M. R.; IKEDA, S. Fast Synthesis of Multilayer Carbon Nanotubes from Camphor Oil as an Energy Storage Material. **BioMed Research International**. v. 120, p. 1-6, 2014.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis? **Quim. Nova.** v. 36. p. 1533-1539, 2013.

APÊNCIDES

APÊNDICE A – Dados experimentais da Adsorção de Cr (VI).

HAp-HT a 60°C.

					Langmuir		Freundlich	
t [min]	**CE [mg.L^{-1}]**	**X [mg.L^{-1}]**	**qE [mg.g^{-1}]**	**1/CE**	**1/qE**	**Log CE**	**Log qE**	**%R**
0	2940,00	0,00	0,00	0.00	0,00	0,00	0,00	0
60	2688,14	251,86	642,49	0,000372004	0,001556435	3,43	2,81	8,57
120	2497,60	442,40	1128,57	0,000400384	0,000886077	3,40	3,05	15,05
180	2369,56	570,44	1455,19	0,000422019	0,000687194	3,37	3,16	19,40
240	2250,93	689,07	1757,82	0,00044426	0,000568886	3,35	3,24	23,44
300	2136,23	803,77	2050,43	0,000468114	0,000487703	3,33	3,31	27,34
360	2031,41	908,59	2317,83	0,000492268	0,000431439	3,31	3,37	30,90
420	1956,48	983,52	2508,99	0,000511123	0,000398567	3,29	3,40	33,45
480	1888,68	1051,32	2681,93	0,000529469	0,000372866	3,28	3,43	35,76
540	1857,44	1082,56	2761,62	0,000538374	0,000362106	3,27	3,44	36,82
600	1846,56	1093,44	2789,38	0,000541547	0,000358502	3,27	3,45	37,19

HAp-HT/NTC5 à 60°C.

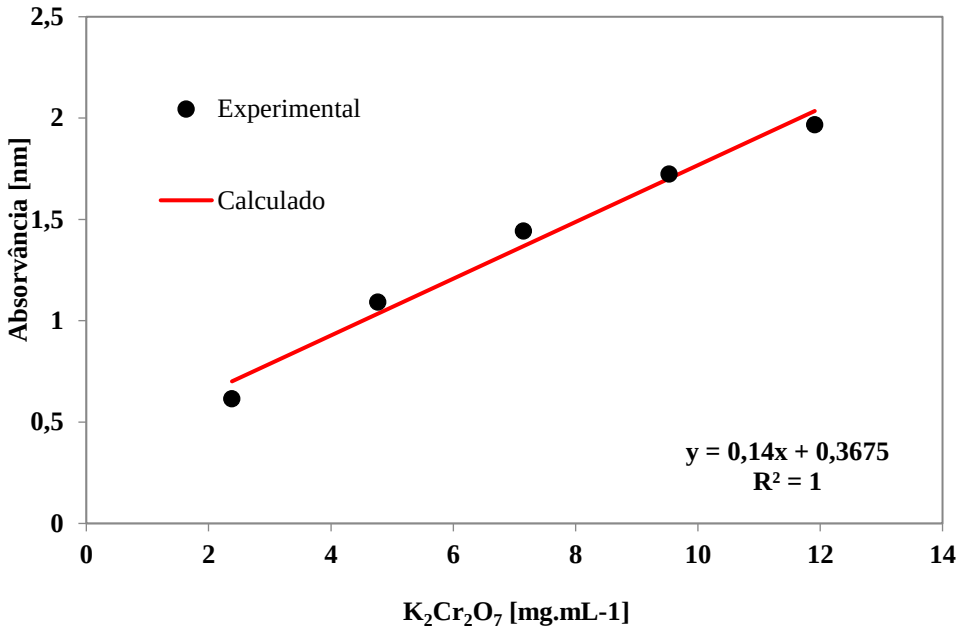
					Langmuir		Freundlich	
t [min]	**CE [mg.L^{-1}]**	**X [mg.L^{-1}]**	**qE [mg.g^{-1}]**	**1/CE**	**1/qE**	**Log CE**	**Log qE**	**%R**
0	2940,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
60	2498,96	441,04	1125,11	0,000400167	0,000888803	3,40	3,05	15,00
120	2263,05	676,95	1726,90	0,000441881	0,000579071	3,35	3,24	23,03
180	2031,67	908,33	2317,16	0,000492205	0,000431563	3,31	3,36	30,90
240	1886,14	1053,86	2688,43	0,000530184	0,000371965	3,28	3,43	35,85
300	1762,03	1177,97	3005,03	0,000567527	0,000332776	3,25	3,48	40,07
360	1639,11	1300,89	3318,59	0,000610086	0,000301333	3,21	3,52	44,25
420	1517,74	1422,26	3628,20	0,000658873	0,000275618	3,18	3,56	48,38
480	1411,02	1528,98	3900,46	0,000708707	0,00025638	3,15	3,59	52,01
540	1332,51	1607,49	4100,73	0,000750462	0,000243859	3,12	3,61	54,68
600	1277,69	1662,30	4240,57	0,000782658	0,000235817	3,11	3,63	56,54
660	1271,33	1668,66	4256,79	0,000786572	0,000234919	3,10	3,63	56,76

HAp-HT/NTC15 à 60°C.

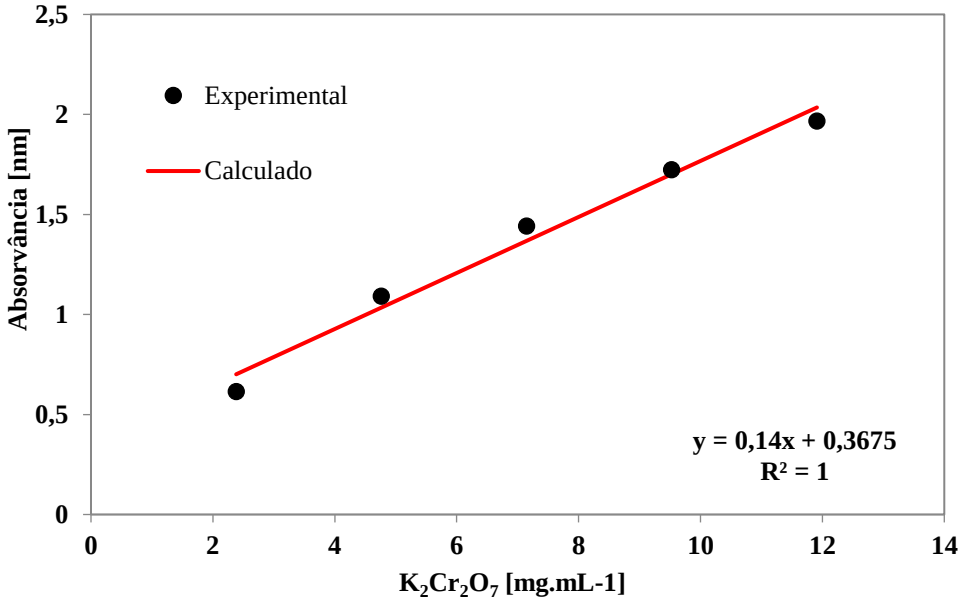
					Langmuir		Freundlich	
t [min]	**CE [mg.L^{-1}]**	**X [mg.L^{-1}]**	**qE [mg.g^{-1}]**	**1/CE**	**1/qE**	**Log CE**	**Log qE**	**%R**
0	2940,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
60	2500,51	439,49	1121,16	0,000399919	0,000891933	3,40	3,05	14,95
120	2189,16	750,84	1915,41	0,000456797	0,00052208	3,34	3,28	25,54
180	1952,06	987,94	2520,25	0,000512278	0,000396787	3,29	3,40	33,60
240	1764,93	1175,07	2997,62	0,000566593	0,000333598	3,25	3,48	39,97
300	1575,27	1364,73	3481,47	0,000634814	0,000287235	3,20	3,54	46,42
360	1446,87	1493,13	3809,00	0,000691146	0,000262536	3,16	3,58	50,79
420	1299,67	1640,33	4184,52	0,000769428	0,000238976	3,11	3,62	55,79
480	1212,23	1727,77	4407,58	0,000824926	0,000226882	3,08	3,64	58,77
540	1169,36	1770,64	4516,94	0,000855168	0,000221389	3,07	3,65	60,23

APÊNDICE B – Curvas de calibração.

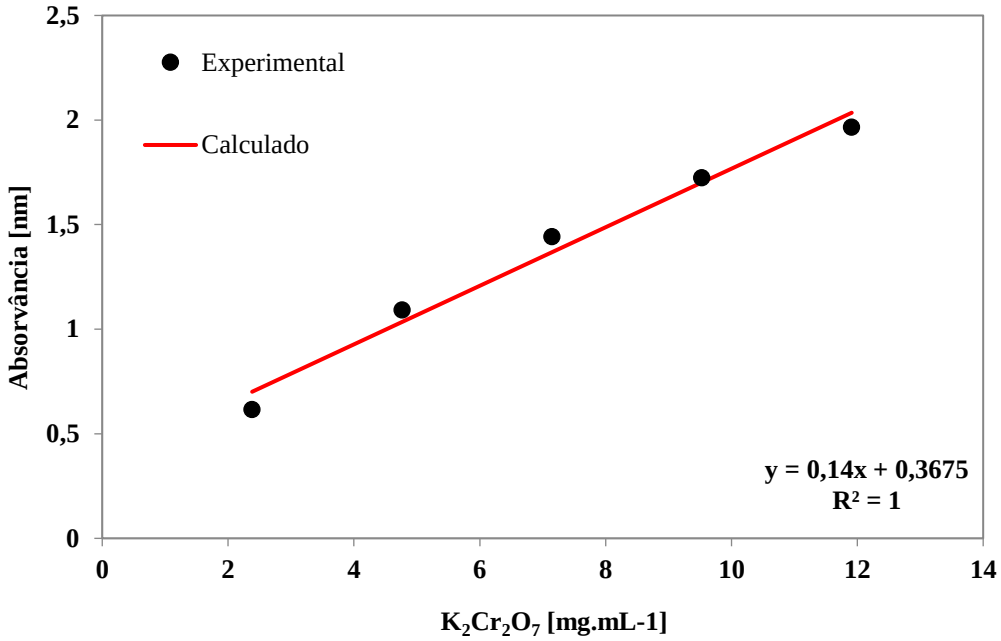
Curva de calibração da adsorção de Cr (VI) de HAp-HT.



Curva de calibração da adsorção de Cr (VI) de HAp-HT/NTC5.

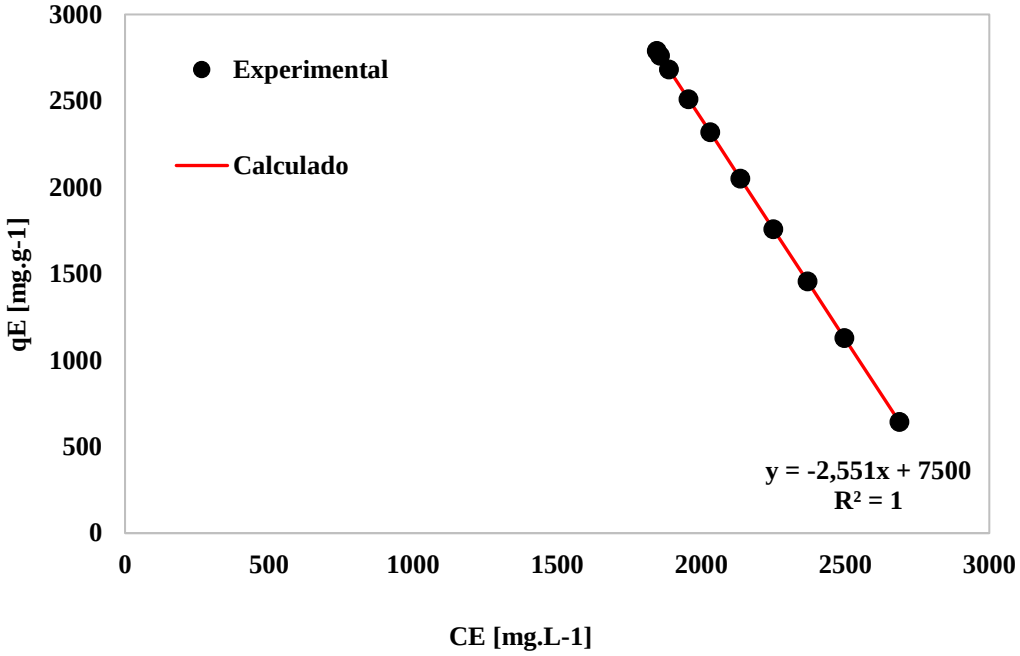


Curva de calibração da adsorção de Cr (VI) de HAp-HT/NTC15.

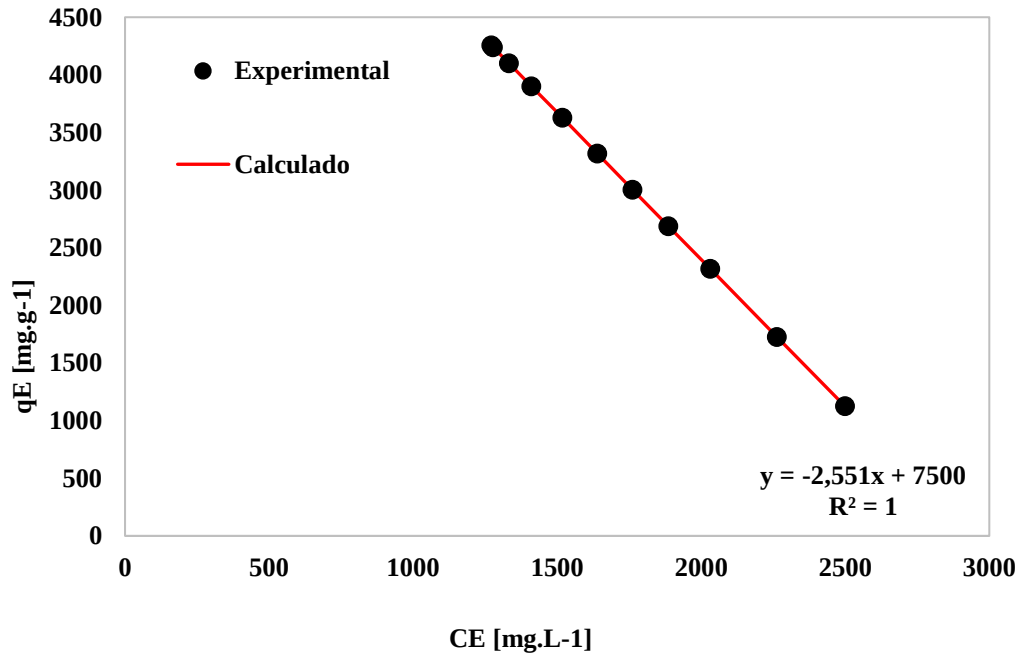


APÊNDICE C – Isotermas de Adsorção.

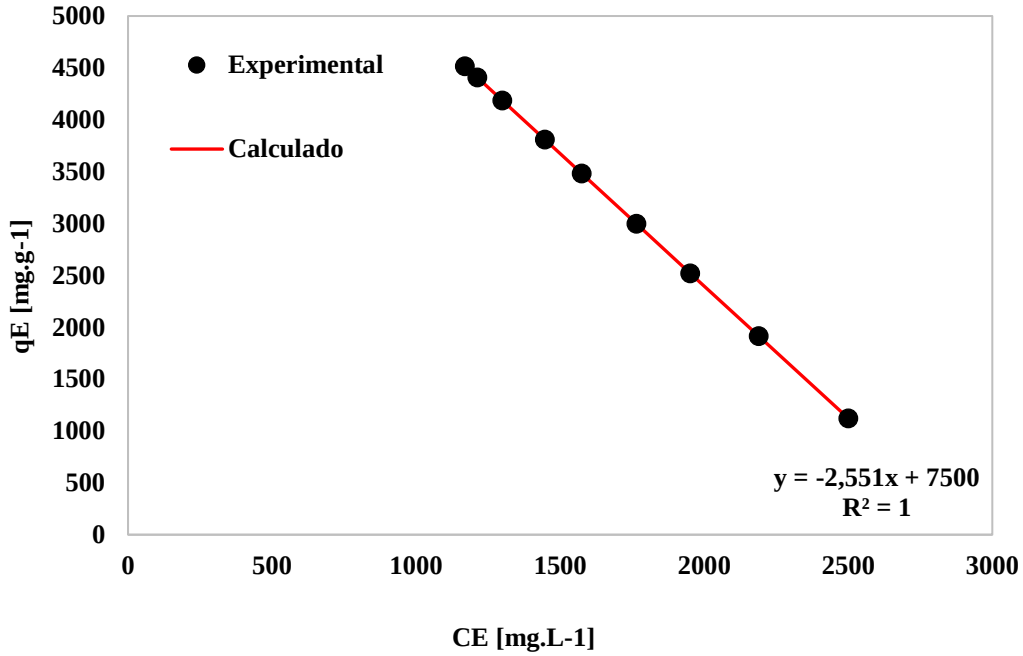
Isoterma de Adsorção de Cr (VI) da amostra HAp-HT a 60°C.



Isoterma de Adsorção de Cr (VI) da amostra HAp-HT/NTC5 a 60°C.

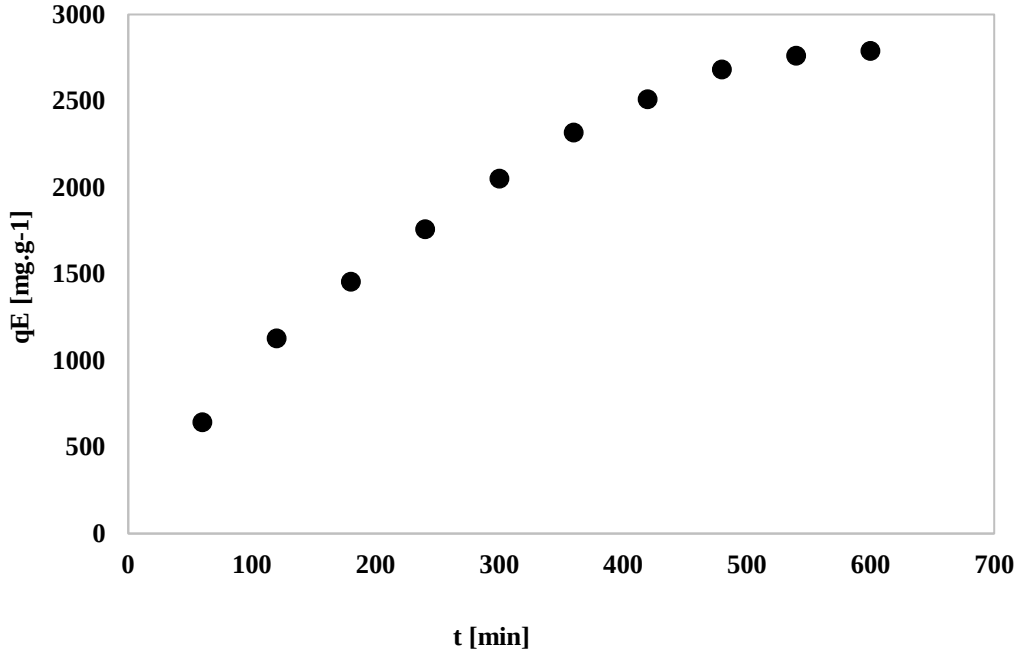


Isoterma de Adsorção de Cr (VI) da amostra HAp-HT/NTC15 a 60°C.

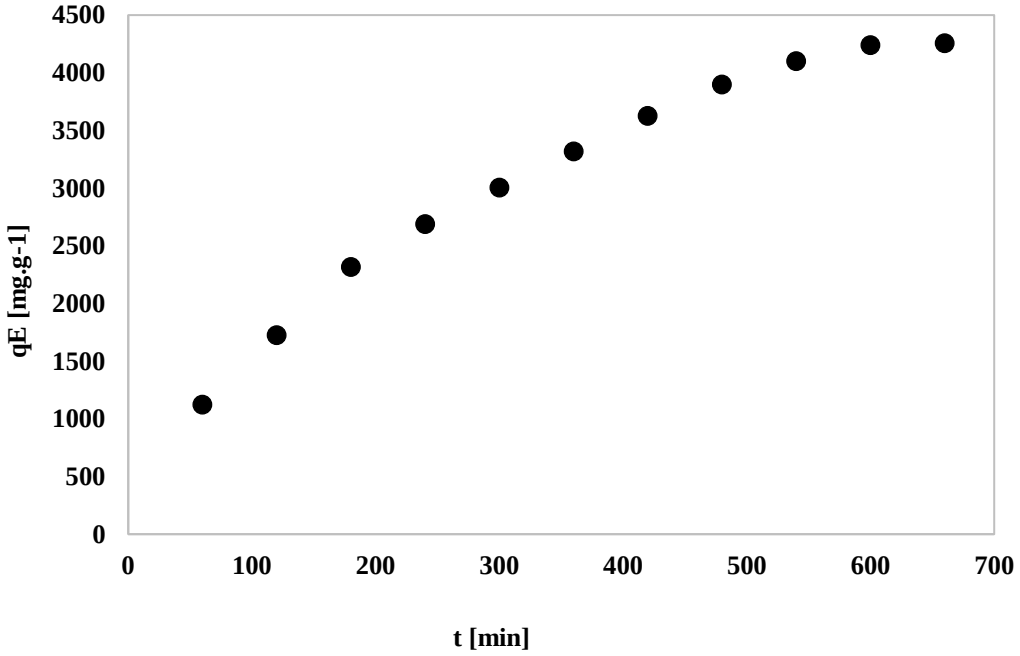


APÊNDICE D – Isotermas do tipo L.

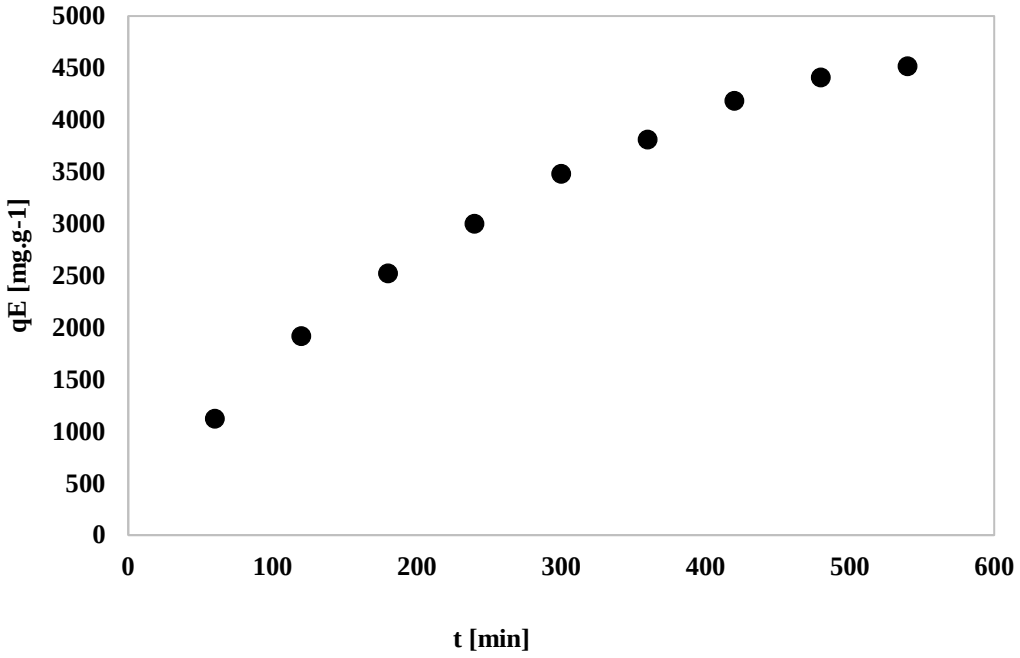
Isoterma do tipo L da adsorção de Cr (VI) pela amostra HAp-HT a 60°C.



Isoterma do tipo L da adsorção de Cr (VI) pela amostra HAp-HT/NTC5 a 60°C.

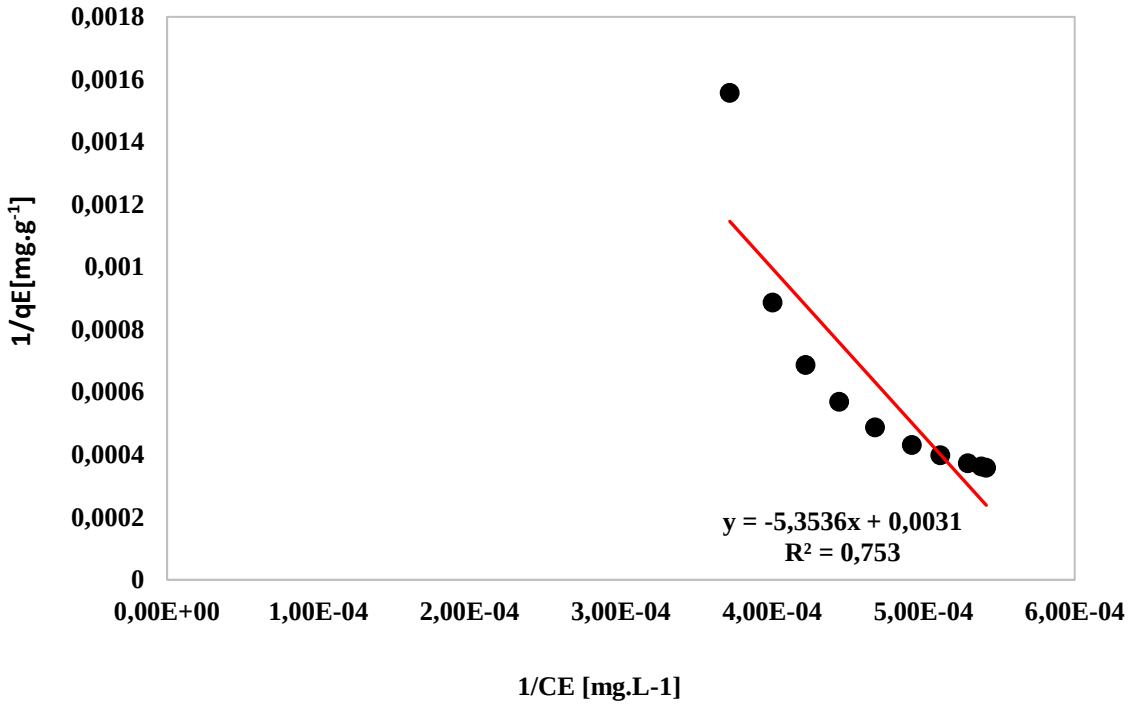


Isoterma do tipo L da adsorção de Cr (VI) pela amostra HAp-HT/NTC15 a 60°C.

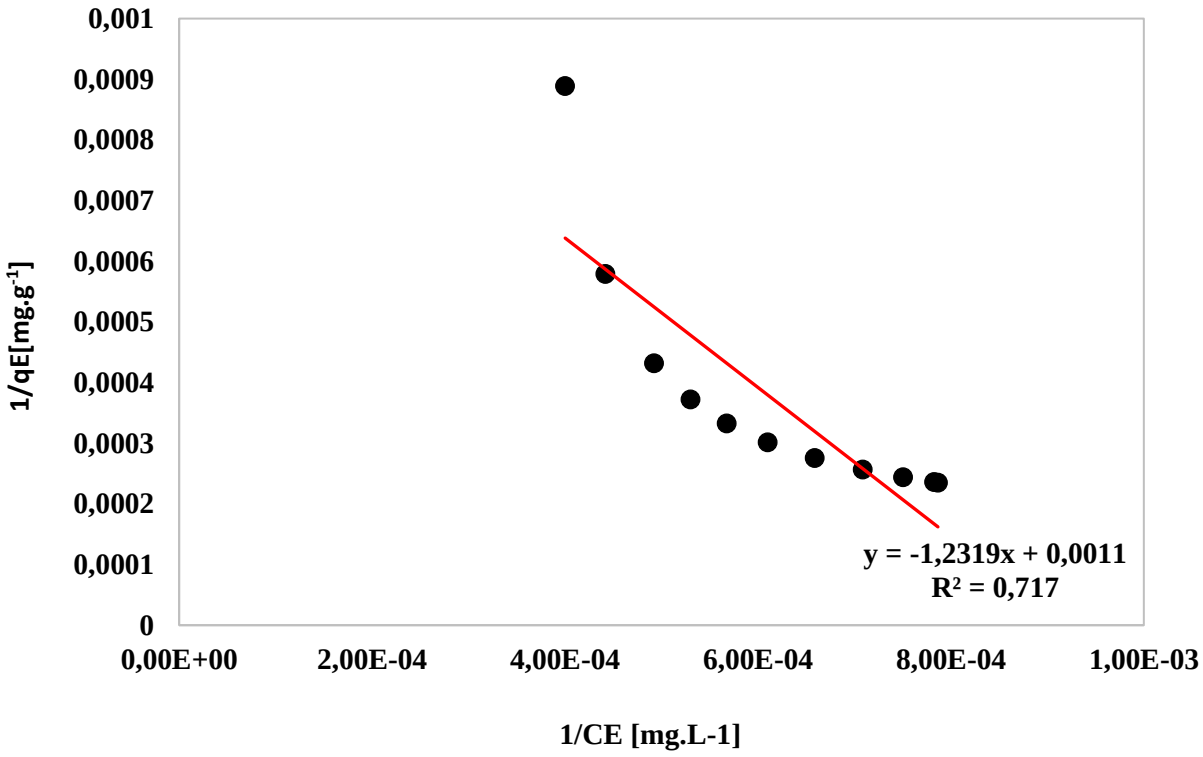


APÊNDICE E – Isotermas de Langmuir.

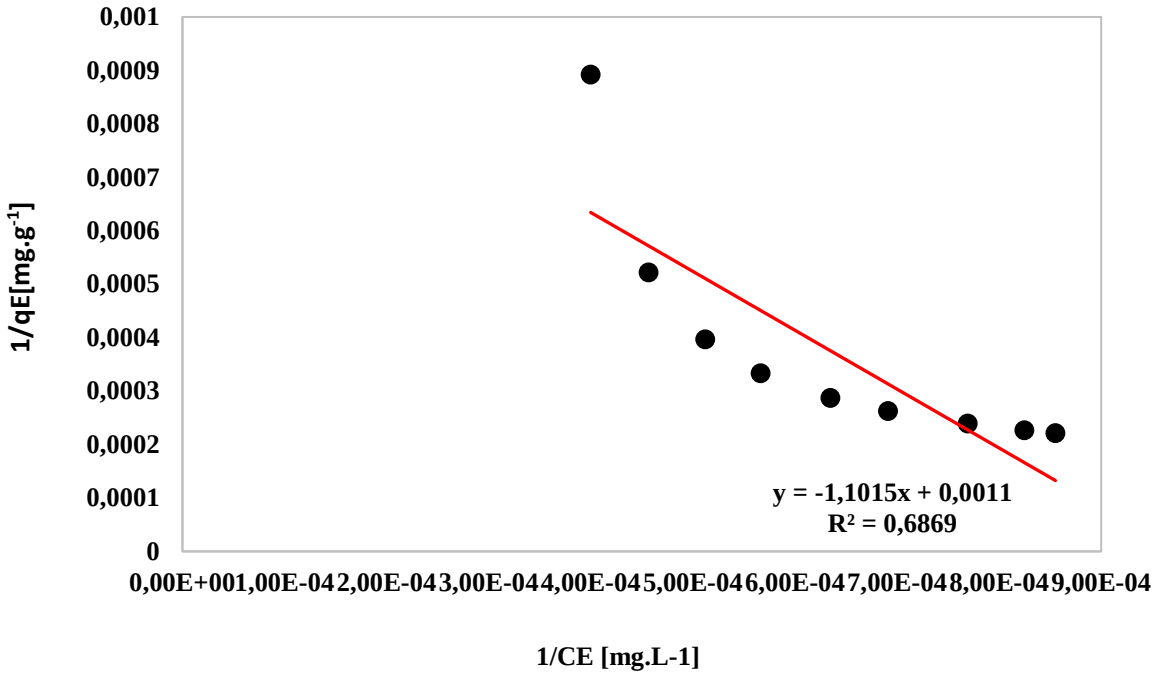
Isoterma de Langmuir da adsorção de Cr (VI) pela amostra HAp-HT a 60°C.



Isoterma de Langmuir da adsorção de Cr (VI) pela amostra HAp-HT/NTC5 a 60°C.

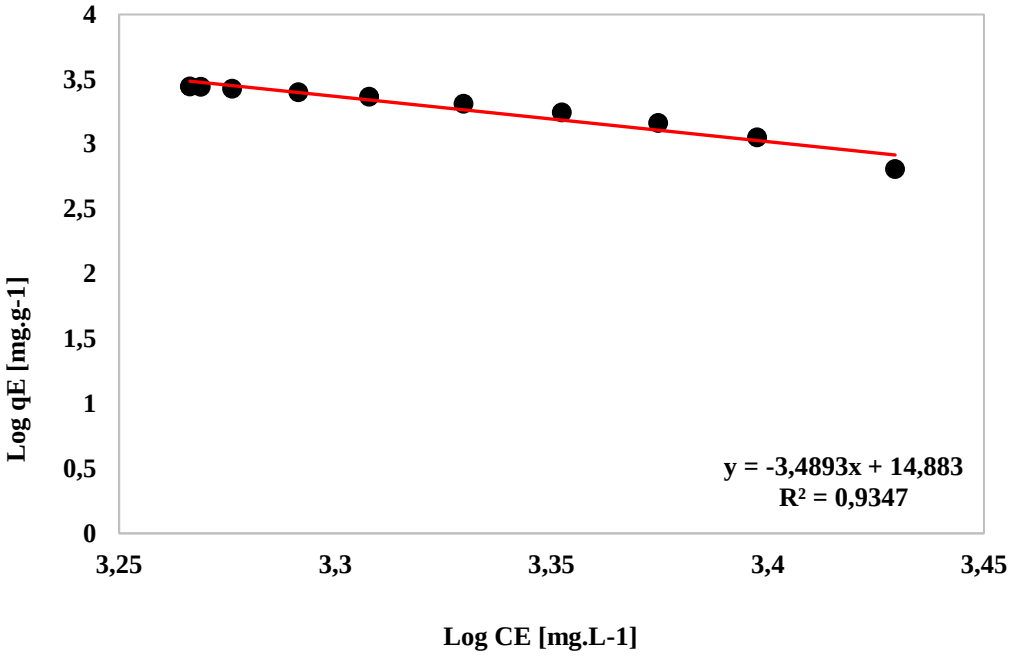


Isoterma de Langmuir da adsorção de Cr (VI) pela amostra HAp-HT/NTC15 a 60°C.

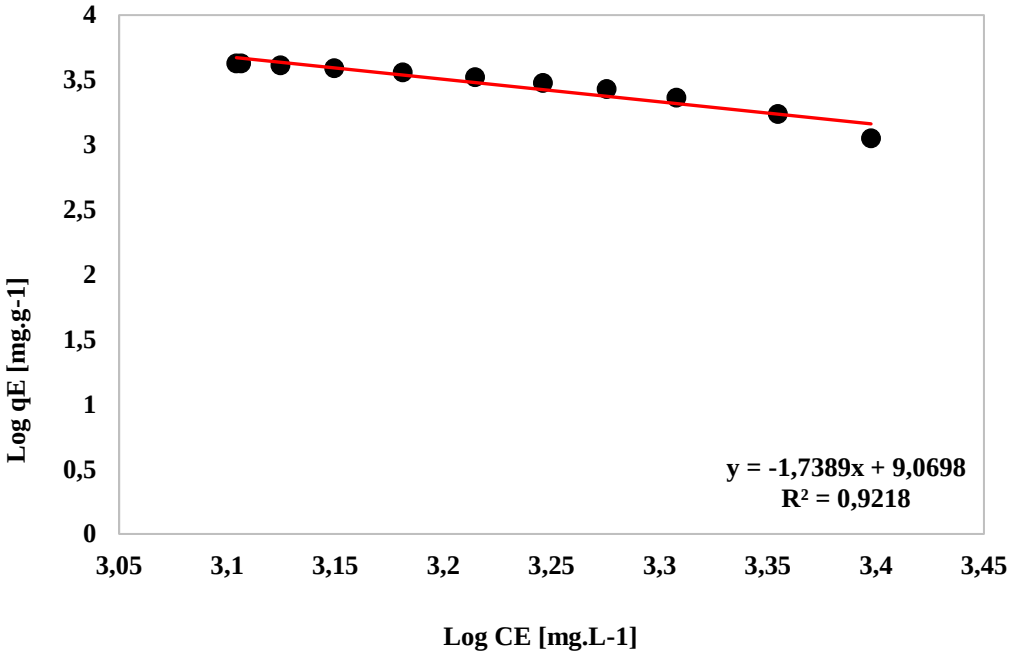


APÊNDICE F – Isotermas de Freundlich.

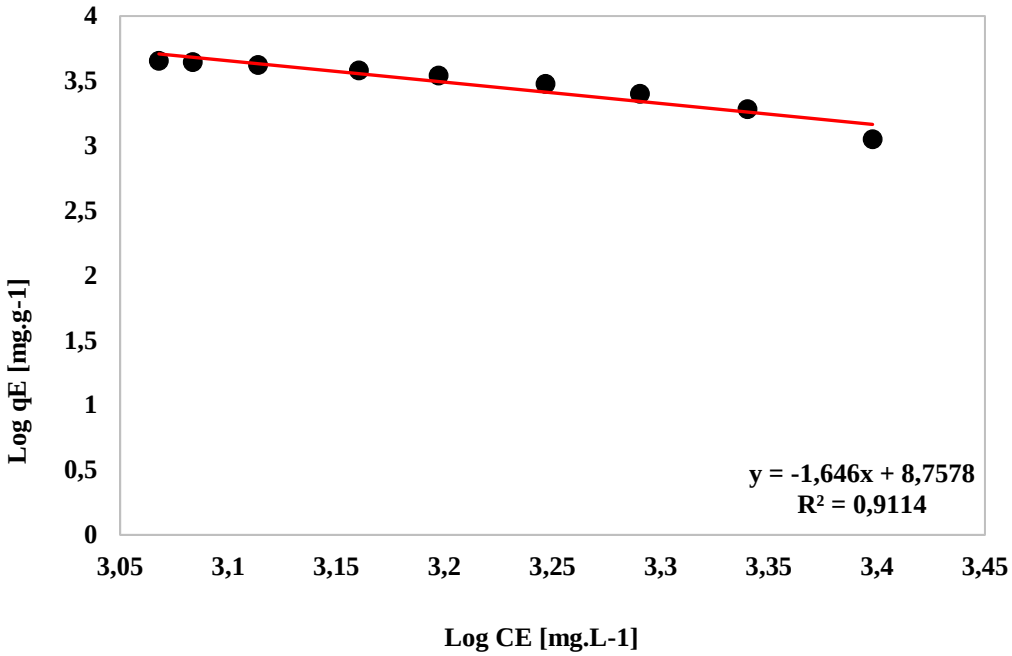
Isoterma de Freundlich da adsorção de Cr (VI) pela amostra HAp-HT a 60°C.



Isoterma de Freundlich da adsorção de Cr (VI) pela amostra HAp-HT/NTC5 a 60°C.



Isoterma de Freundlich da adsorção de Cr (VI) pela amostra HAp-HT/NTC15 a 60°C.



APÊNDICE G – Dados experimentais da cinética de adsorção de Primeira Ordem.

HAp-HT a 60°C.

Tempo [min]	**qE [mg.g^{-1}]**	**(qE_{max}-qE)**	**Ln (qE_{max}-qE)**	**Ln (qE_{maxC1}-qE)**	**qE_{Calc} [mg.g^{-1}]**	**S**
60	642,4938	2146,8903	7,6718	8,5183	2194,24	2407921,94
120	1128,5707	1660,8134	7,4151	8,4162	3536,05	5795952,693
180	1455,1935	1334,1906	7,1961	8,3412	4356,58	8418054,286
240	1757,8222	1031,5619	6,9388	8,2663	4858,35	9613261,224
300	2050,4281	738,9559	6,6052	8,1881	5165,18	9701709,283
360	2317,8251	471,5590	6,1560	8,1108	5352,82	9211190,529
420	2508,9878	280,3963	5,6362	8,0517	5467,56	8753151,821
480	2681,9272	107,4569	4,6771	7,9951	5537,73	8155586,899
540	2761,6239	27,7602	3,3236	7,9678	5580,63	7946813,49
600	2789,3841	0,0000	3,2567	7,9582	5606,87	7938235,268

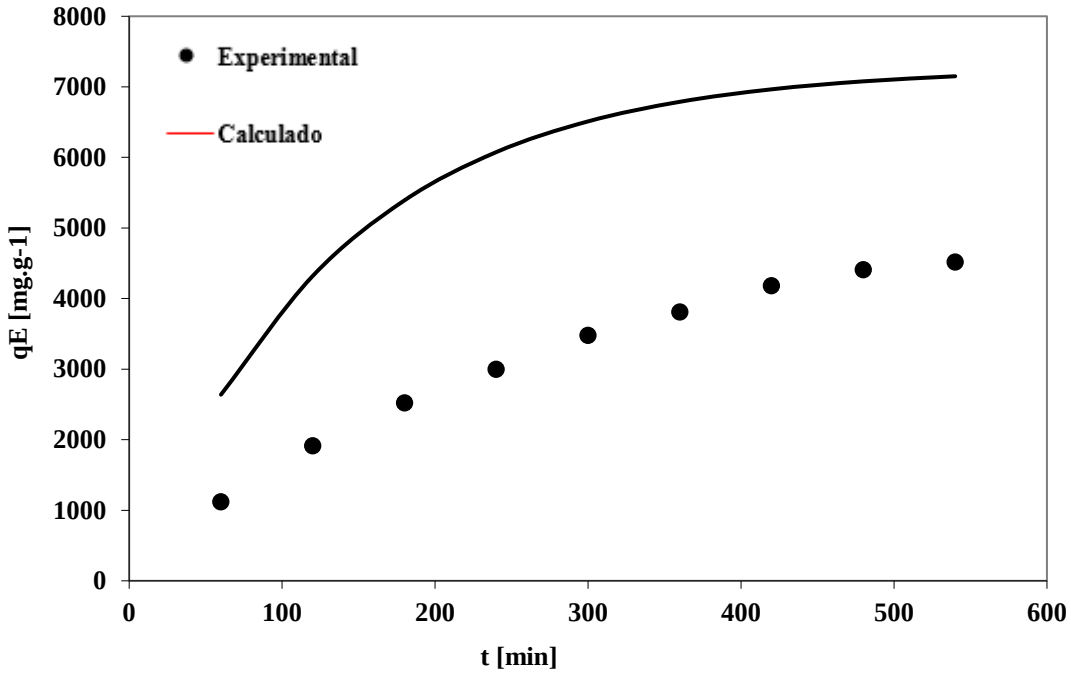
HAp-HT/NTC5 a 60°C.

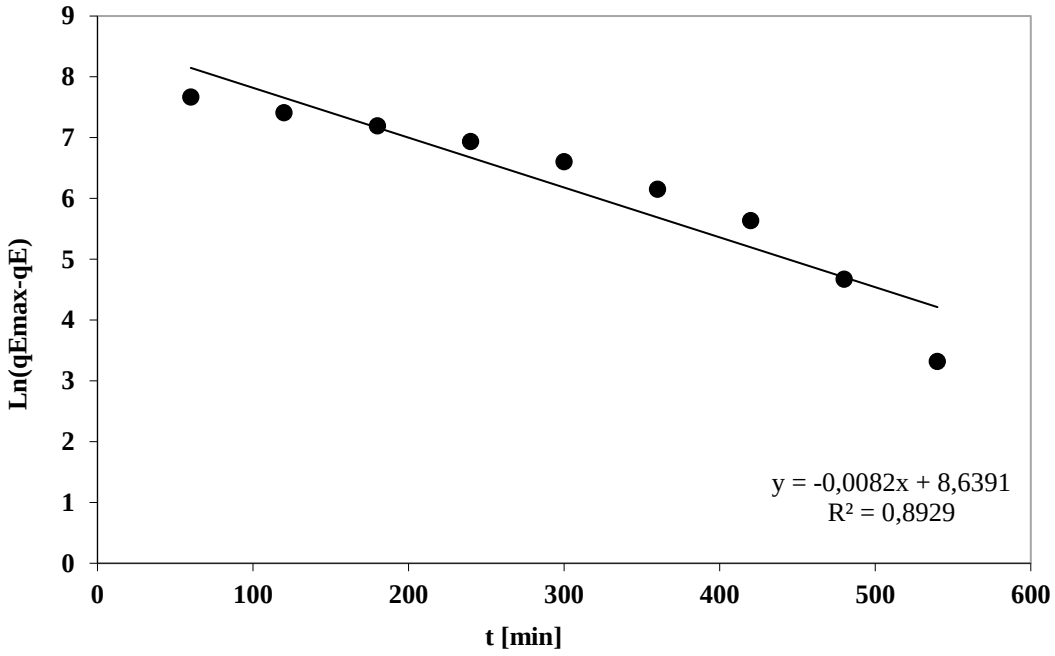
Tempo [min]	**qE [mg.g^{-1}]**	**(qE_{max}-qE)**	**Ln (qE_{max}-qE)**	**Ln (qE_{maxC1}-qE)**	**qE_{Calc} [mg.g^{-1}]**	**S**
60	441,0424	1227,6181	7,1128	8,0372	1336,54	801912,308
120	676,9461	991,7145	6,8994	7,9578	2167,73	2222426,952
180	908,3255	760,3351	6,6338	7,8734	2684,64	3155294,552
240	1053,8633	614,7973	6,4213	7,8164	3006,11	3811256,686
300	1177,9705	490,6901	6,1958	7,7651	3206,03	4113011,567
360	1300,8871	367,7735	5,9075	7,7115	3330,36	4118743,108
420	1422,2559	246,4047	5,5070	7,6557	3407,68	3941891,64
480	1528,9805	139,6801	4,9394	7,6038	3455,76	3712481,996
540	1607,4880	61,1726	4,1137	7,5639	3485,66	3527547,238
600	1662,3028	6,3578	1,8497	7,5351	3504,26	3392812,671
660	1668,660575	0,0000	1,2358	7,5317	3515,83	3412024,725

HAp-HT/NTC15 a 60°C.

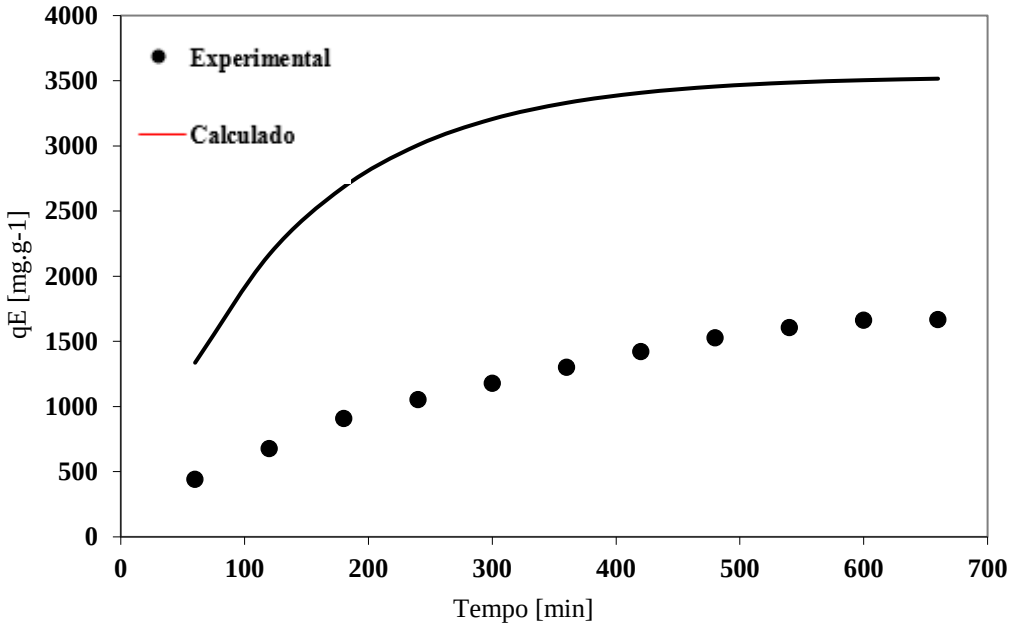
Tempo [min]	qE [mg.g^{-1}]	(qE_{max}-qE)	Ln (qE_{max}-qE)	Ln (qE_{maxC1}-qE)	qE_{Calc} [mg.g^{-1}]	S
60	1121,1599	3395,7754	8,1303	8,7250	2638,31	2301745,484
120	1915,4135	2601,5218	7,8639	8,5868	4319,95	5781805,749
180	2520,2458	1996,6896	7,5992	8,4671	5391,82	8245935,923
240	2997,6160	1519,3193	7,3260	8,3613	6075,02	9470420,768
300	3481,4656	1035,4697	6,9426	8,2413	6510,49	9174982,232
360	3808,9995	707,9358	6,5624	8,1510	6788,05	8874761,829
420	4184,5216	332,4138	5,8064	8,0364	6964,97	7730899,917
480	4407,5751	109,3602	4,6946	7,9615	7077,74	7129766,679
540	4516,9353	0,0000	4,5698	7,9226	7149,61	6930996,307

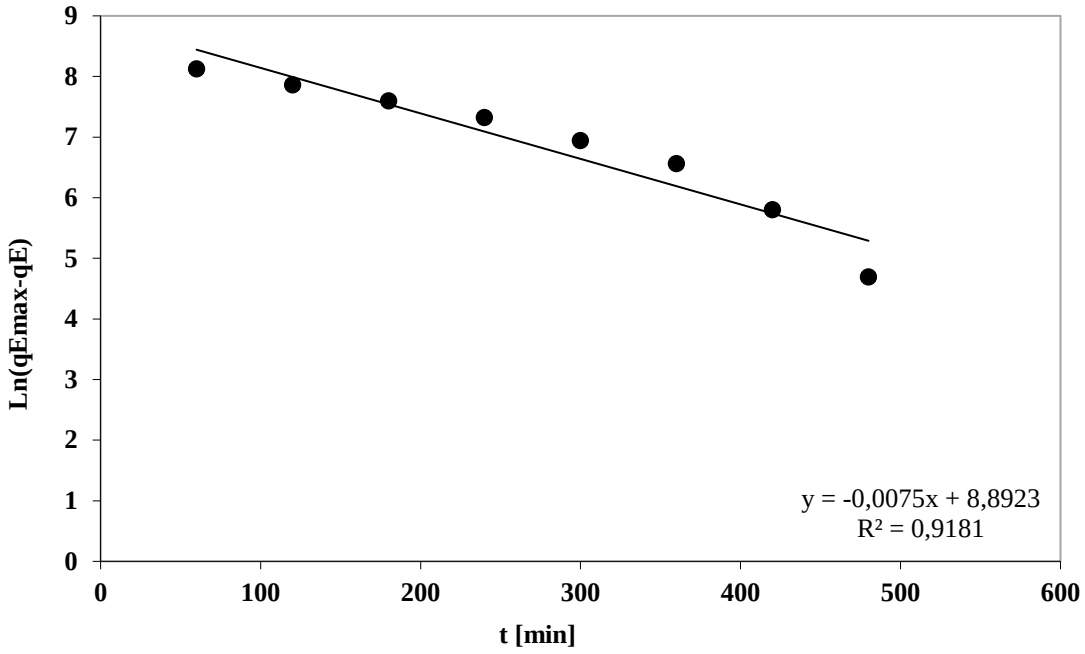
Modelos cinéticos de primeira ordem da amostra HAp-HT para adsorção de Cr (VI).



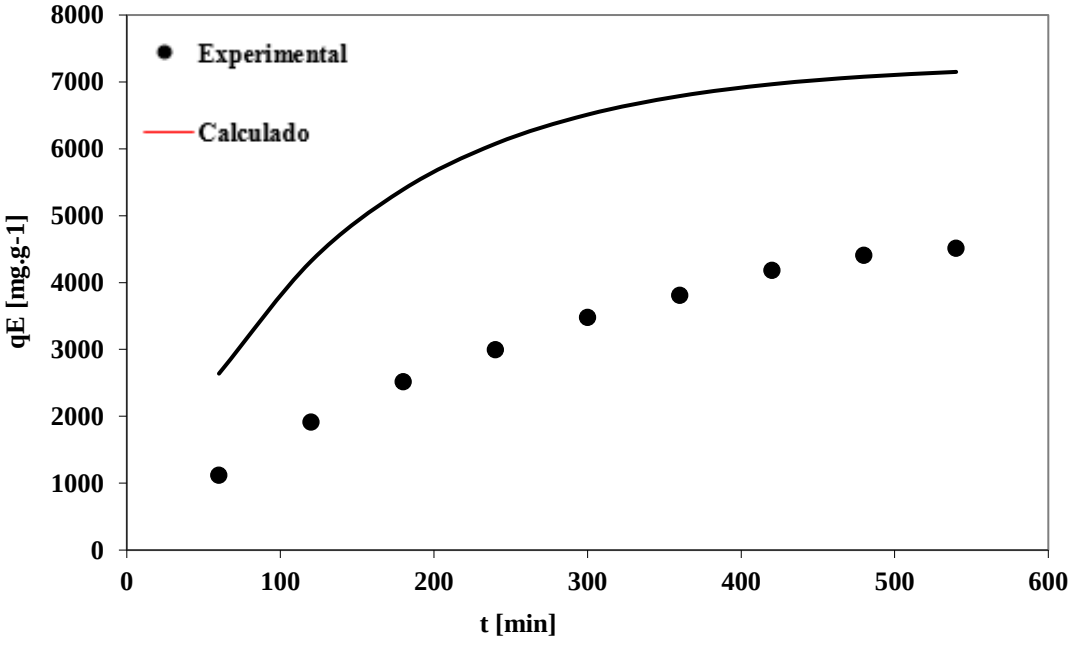


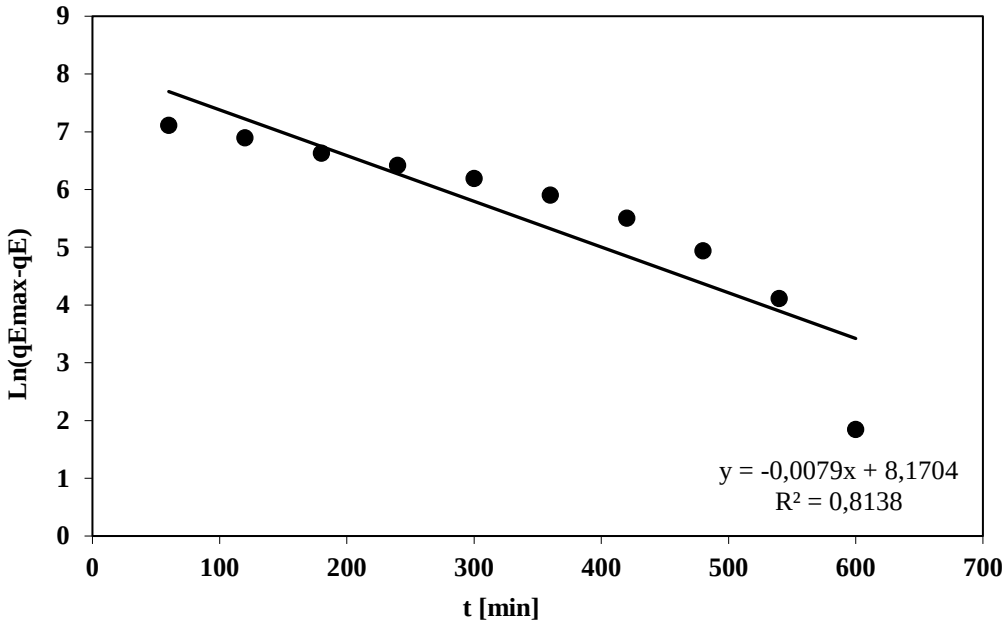
Modelos cinéticos de primeira ordem da amostra HAp-HT/NTC5 para adsorção de Cr (VI).





Modelos cinéticos de primeira ordem da amostra HAp-HT/NTC15 para adsorção de Cr (VI).




Ln(qEmax-qE)
t [min]
y = -0,0079x + 8,1704
R² = 0,8138
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
0
100
200
300
400
500
600
700

APÊNDICE H – Dados experimentais da cinética de adsorção de Segunda Ordem.

HAp-HT a 60°C.

Tempo [min]	**qE [mg.g^{-1}]**	**(t/qE)**	**qE$_{Calc}$ [mg.g^{-1}]**	**S**
60	642,4938	0,0934	2194,24	2407921,94
120	1128,5707	0,1063	3536,05	5795952,693
180	1455,1935	0,1237	4356,58	8418054,286
240	1757,8222	0,1365	4858,35	9613261,224
300	2050,4281	0,1463	5165,18	9701709,283
360	2317,8251	0,1553	5352,82	9211190,529
420	2508,9878	0,1674	5467,56	8753151,821
480	2681,9272	0,1790	5537,73	8155586,899
540	2761,6239	0,1955	5580,63	7946813,49
600	2789,3841	0,2151	5606,87	7938235,268

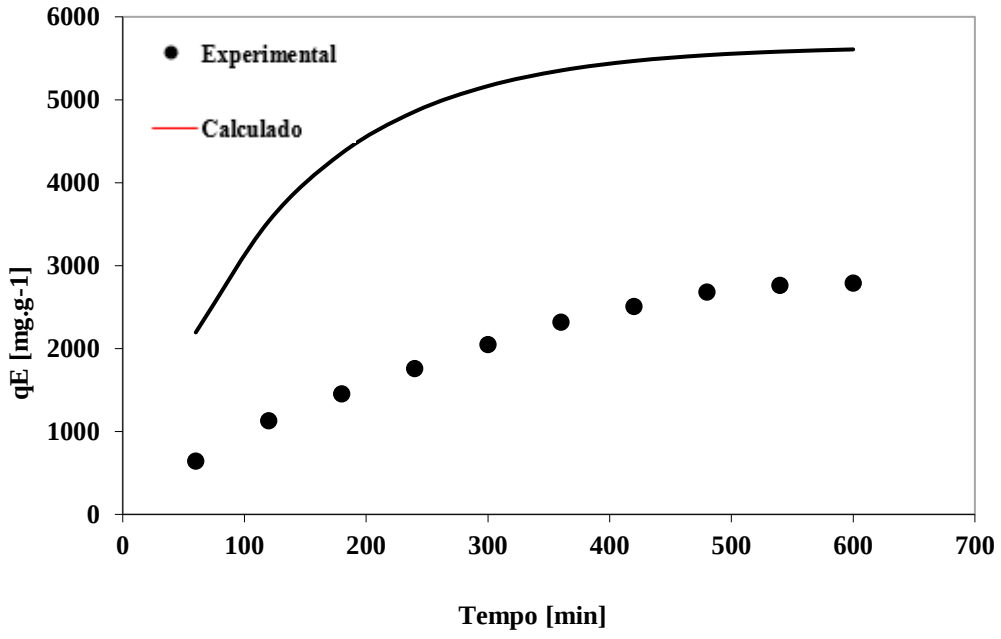
HAp-HT/NTC5 a 60°C.

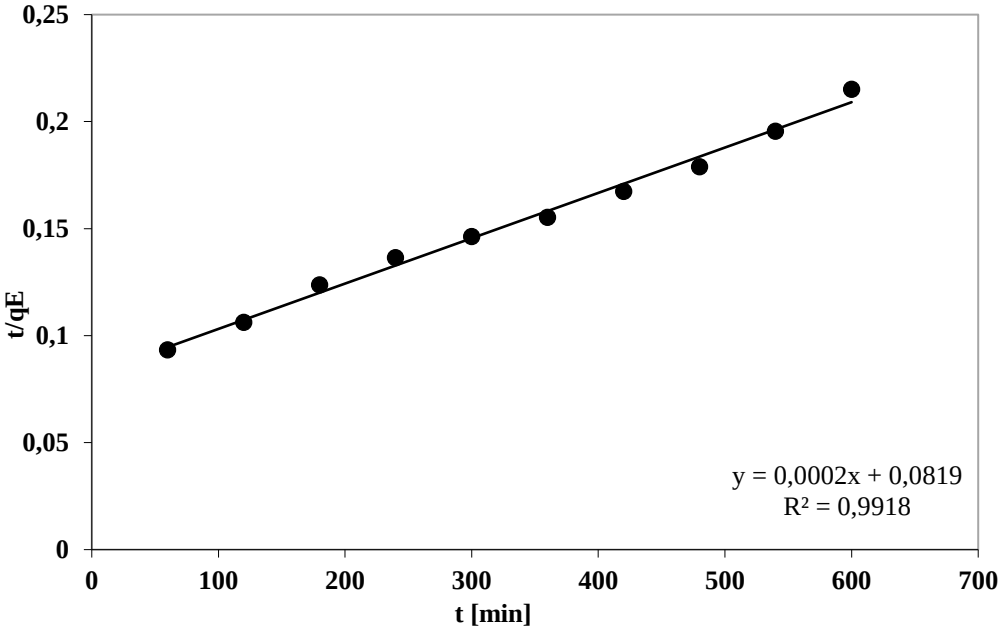
Tempo [min]	**qE [mg.g^{-1}]**	**(t/qE)**	**qE$_{Calc}$ [mg.g^{-1}]**	**S**
60	441,0424	0,1360	1336,54	801912,308
120	676,9461	0,1773	2167,73	2222426,952
180	908,3255	0,1982	2684,64	3155294,552
240	1053,8633	0,2277	3006,11	3811256,686
300	1177,9705	0,2547	3206,03	4113011,567
360	1300,8871	0,2767	3330,36	4118743,108
420	1422,2559	0,2953	3407,68	3941891,64
480	1528,9805	0,3139	3455,76	3712481,996
540	1607,4880	0,3359	3485,66	3527547,238
600	1662,3028	0,3609	3504,26	3392812,671
660	1668,660575	0,3955	3515,83	3412024,725

HAp-HT/NTC15 a 60°C.

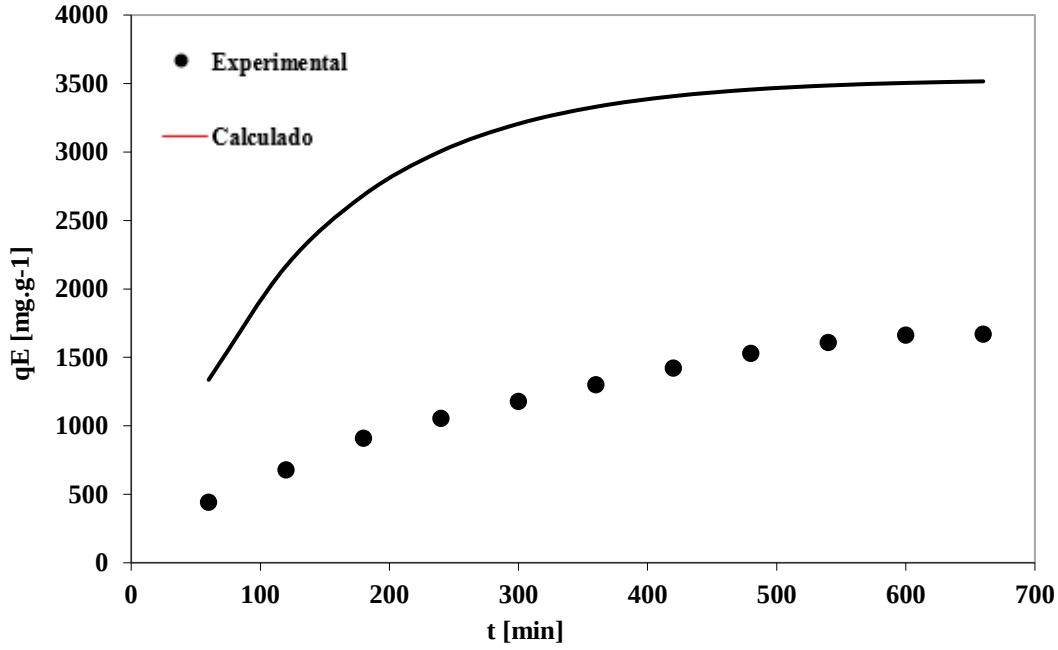
Tempo [min]	qE [mg.g^{-1}]	(t/qE)	qE_{Calc} [mg.g^{-1}]	S
60	441,0424	0,1360	1336,54	801912,308
120	676,9461	0,1773	2167,73	2222426,952
180	908,3255	0,1982	2684,64	3155294,552
240	1053,8633	0,2277	3006,11	3811256,686
300	1177,9705	0,2547	3206,03	4113011,567
360	1300,8871	0,2767	3330,36	4118743,108
420	1422,2559	0,2953	3407,68	3941891,64
480	1528,9805	0,3139	3455,76	3712481,996
540	1607,4880	0,3359	3485,66	3527547,238
600	1662,3028	0,3609	3504,26	3392812,671
660	1668,660575	0,3955	3515,83	3412024,725

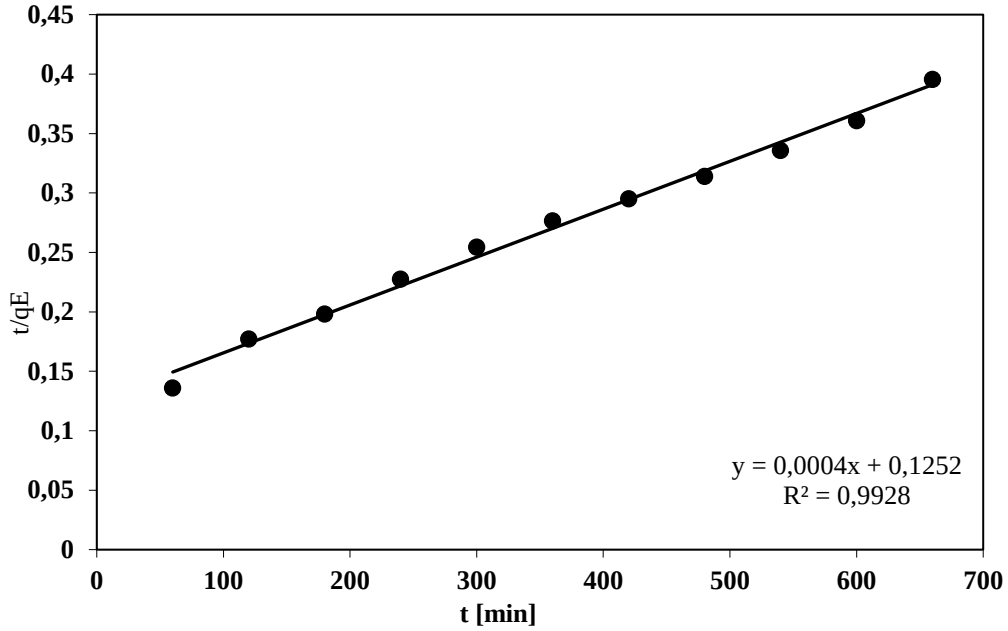
Modelos cinéticos de segunda ordem da amostra HAp-HT para adsorção de Cr (VI).



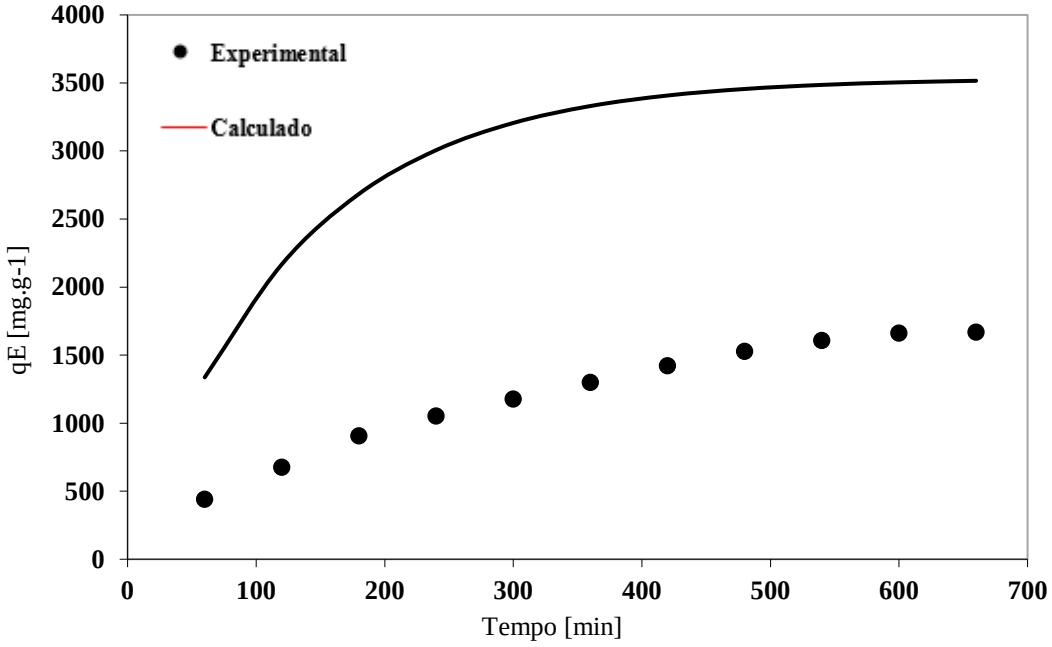


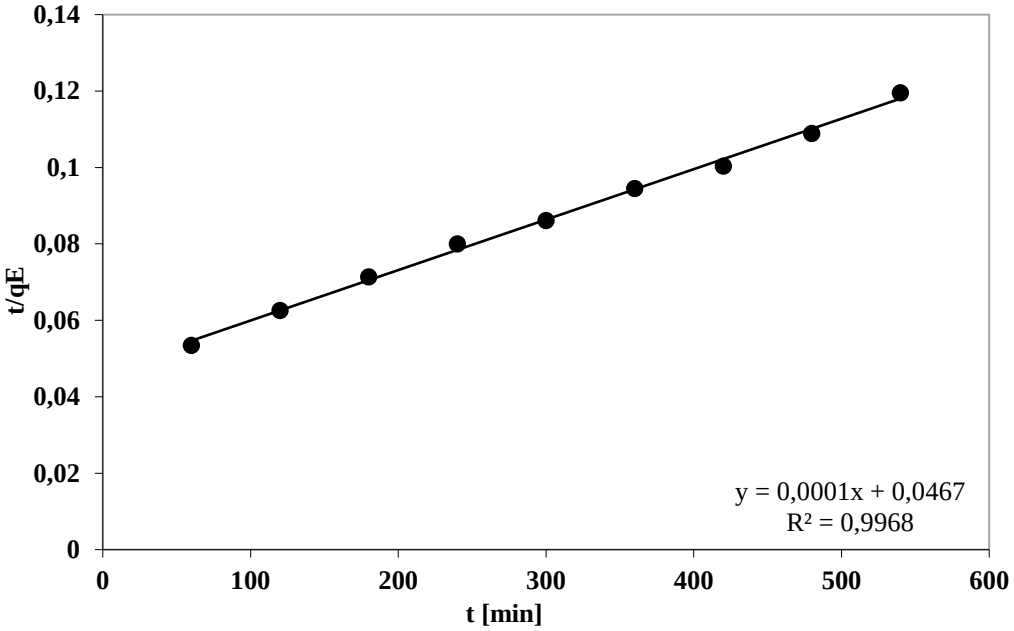
Modelos cinéticos de segunda ordem da amostra HAp-HT/NTC15 para adsorção de Cr (VI).





Modelos cinéticos de segunda ordem da amostra HAp-HT/NTC15 para adsorção de Cr (VI).




0,14
0,12
0,1
0,08
0,06
0,04
0,02
0
t/qE
0
100
200
300
400
500
600
t [min]
y = 0,0001x + 0,0467
R² = 0,9968

ANEXOS

ANEXO A - CIDD Ficha nº 01-089-0460

Name and formula

Reference code:	01-089-0460
Mineral name:	Hydrotalcite, syn
ICSD name:	Magnesium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate
Empirical formula:	$Al_{0.333}C_{0.167}H_3Mg_{0.667}O_{3.001}$
Chemical formula:	$(Mg_{0.667}Al_{0.333}) (OH)_2 (CO_3)_{0.167} (H_2O)_{0.5}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3m
Space group number:	166
a (Å):	3,0460
b (Å):	3,0460
c (Å):	22,7720
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm^3):	2,13
Volume of cell (10^6 pm^3):	182,97
Z:	3,00
RIR:	2,41

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Corrosion ICSD Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	081963

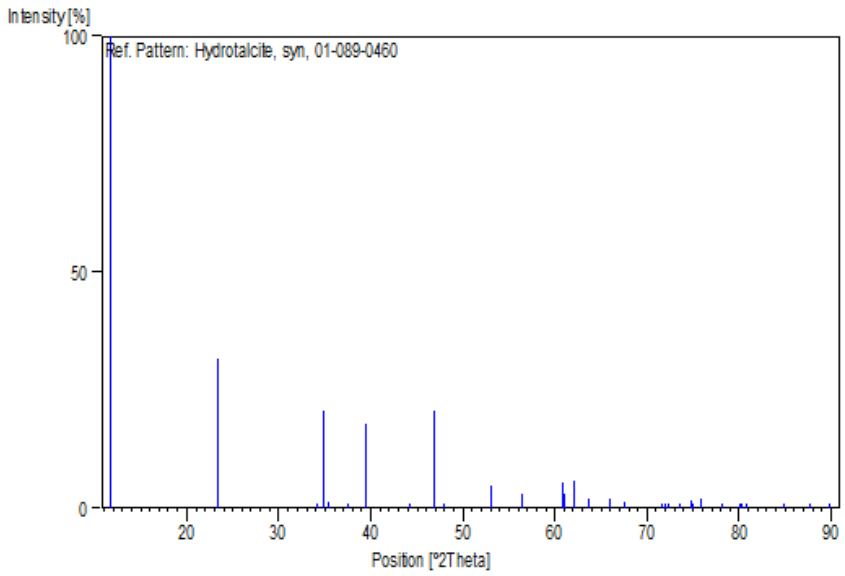
References

Primary reference:	*Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure:	Bellotto, M., Rebours, B., Clause, O., Lynch, J., Bazin, D., Elkaim, E., *J. Phys. Chem.*, **100**, 8527, (1996)

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	3	7,59067	11,649	100,0
2	0	0	6	3,79533	23,420	31,6
3	1	0	1	2,62039	34,191	0,9
4	0	1	2	2,56985	34,885	20,5
5	0	0	9	2,53022	35,449	1,4
6	1	0	4	2,39346	37,548	0,1
7	0	1	5	2,28267	39,444	17,9
8	1	0	7	2,04894	44,166	0,1
9	0	1	8	1,93483	46,922	20,5
10	0	0	12	1,89767	47,897	0,5
11	1	0	10	1,72376	53,086	4,6
12	0	1	11	1,62856	56,458	3,1
13	1	1	0	1,52300	60,766	5,5
14	0	0	15	1,51813	60,982	2,9
15	1	1	3	1,49324	62,110	5,9
16	1	0	13	1,45926	63,723	2,1
17	1	1	6	1,41344	66,047	1,9
18	0	1	14	1,38452	67,610	1,2
19	0	2	1	1,31675	71,606	0,2
20	2	0	2	1,31020	72,020	0,6
21	1	1	9	1,30485	72,362	0,2
22	0	2	4	1,28492	73,667	0,1
23	2	0	5	1,26690	74,893	1,6
24	0	0	18	1,26511	75,017	0,7
25	1	0	16	1,25257	75,900	2,1
26	0	2	7	1,22231	78,130	0,2
27	2	0	8	1,19673	80,132	1,1
28	0	1	17	1,19436	80,324	0,6
29	1	1	12	1,18778	80,860	0,1
30	0	2	10	1,14133	84,895	0,3
31	2	0	11	1,11237	87,654	0,6
32	1	0	19	1,09118	89,810	0,3

Stick Pattern



ANEXO B - CIDD Ficha nº 01-072-1243

Name and formula

Reference code:	01-072-1243
Mineral name:	Hydroxylapatite, syn
ICSD name:	Calcium Phosphate Hydroxide
Empirical formula:	$Ca_{10}H_2O_{26}P_6$
Chemical formula:	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/m
Space group number:	176
a (Å):	9,4320
b (Å):	9,4320
c (Å):	6,8810
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm^3):	3,15
Volume of cell (10^6 pm^3):	530,14
Z:	1,00
RIR:	1,13

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral ICSD Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

Additional pattern:	See PDF 9-432 and 74-565.
ICSD collection code:	016742
Test from ICSD:	At least one TF implausible.

References

Primary reference:	*Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure:	Posner, A.S., Diorio, A.F., *Acta Crystallogr.*, **11**, 308, (1958)

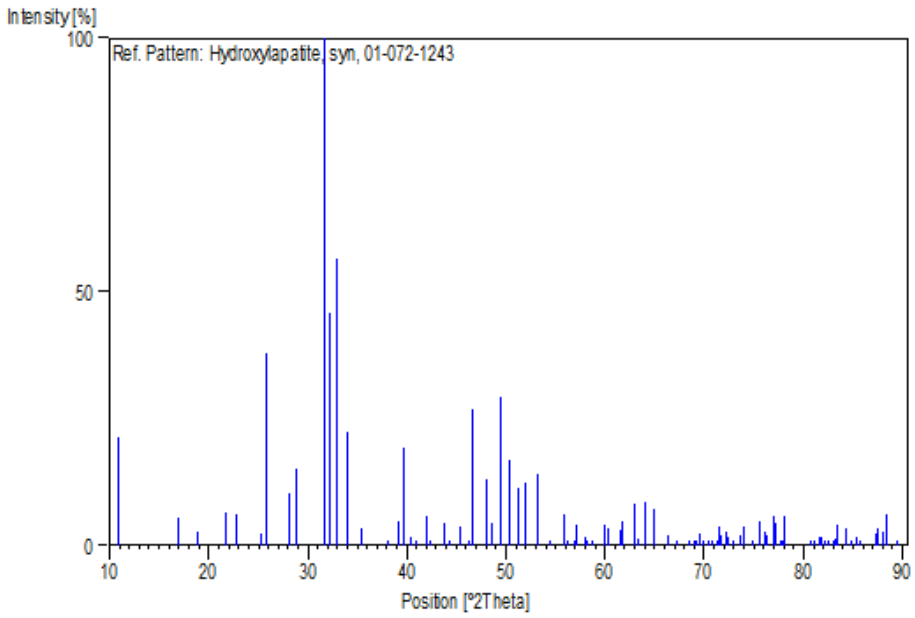
Peak list

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8,16835	10,822	21,5
2	1	0	1	5,26260	16,834	5,6
3	1	1	0	4,71600	18,801	2,7
No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
4	2	0	0	4,08418	21,743	6,5
5	1	1	1	3,89005	22,842	6,1
6	2	0	1	3,51212	25,339	2,5
7	0	0	2	3,44050	25,875	37,8
8	1	0	2	3,17072	28,120	10,3
9	2	1	0	3,08735	28,896	15,2
10	2	1	1	2,81681	31,741	100,0
11	1	1	2	2,77946	32,179	45,7
12	3	0	0	2,72278	32,868	56,5
13	2	0	2	2,63130	34,045	22,3
14	3	0	1	2,53178	35,426	3,3
15	2	2	0	2,35800	38,134	0,2
16	2	1	2	2,29783	39,173	4,9
17	1	3	0	2,26549	39,756	19,3
18	2	2	1	2,23066	40,403	1,8
19	1	0	3	2,20826	40,831	0,4
20	1	3	1	2,15186	41,951	5,7
21	3	0	2	2,13507	42,297	0,8
22	1	1	3	2,06265	43,857	4,4
23	4	0	0	2,04209	44,322	0,7
24	2	0	3	1,99987	45,309	3,6
25	4	0	1	1,95770	46,341	0,7
26	2	2	2	1,94503	46,661	26,7
27	1	3	2	1,89212	48,047	13,0
28	2	3	0	1,87395	48,542	4,3
29	2	1	3	1,84117	49,464	29,4
30	3	2	1	1,80810	50,431	17,0
31	4	1	0	1,78248	51,208	11,4
32	4	0	2	1,75606	52,036	12,2
33	0	0	4	1,72025	53,203	14,0
34	1	0	4	1,68333	54,465	0,5
35	3	2	2	1,64567	55,819	6,3
36	5	0	0	1,63367	56,265	0,2
37	1	1	4	1,61609	56,933	0,5
38	3	1	3	1,61181	57,098	4,1
39	5	0	1	1,58949	57,975	1,5
40	2	0	4	1,58536	58,141	0,9
41	4	1	2	1,58268	58,249	0,7
42	3	3	0	1,57200	58,683	0,6
43	2	4	0	1,54367	59,868	4,2
44	3	3	1	1,53252	60,349	3,3
45	2	4	1	1,50624	61,515	3,0
46	1	2	4	1,50272	61,675	4,7
47	5	0	2	1,47575	62,929	8,1
48	5	1	0	1,46708	63,344	1,4
49	3	0	4	1,45431	63,966	7,5
50	3	2	3	1,45119	64,120	8,4
51	5	1	1	1,43483	64,940	7,1
52	1	4	3	1,40745	66,364	1,9
53	2	2	4	1,38973	67,322	0,1
54	1	3	4	1,37004	68,423	0,3
55	6	0	0	1,36139	68,918	0,2
56	1	0	5	1,35707	69,169	0,2
57	5	1	2	1,34951	69,612	2,2
58	4	3	0	1,34287	70,006	0,5
59	6	0	1	1,33550	70,450	0,1
60	5	0	3	1,33065	70,745	0,2
61	1	1	5	1,32110	71,334	0,4
62	4	3	1	1,31800	71,528	3,7
63	4	0	4	1,31565	71,675	2,1

64	5	2	0	1,30798	72,161	2,8
65	2	0	5	1,30415	72,407	1,5
66	3	3	3	1,29668	72,891	0,2
67	5	2	1	1,28497	73,664	1,9
68	2	4	3	1,28065	73,954	3,6
69	2	3	4	1,26726	74,868	1,1
70	6	0	2	1,26589	74,963	1,1
71	2	1	5	1,25698	75,587	4,7
72	3	4	2	1,25096	76,015	2,6
73	6	1	0	1,24566	76,397	1,9
74	1	4	4	1,23782	76,969	5,8
75	5	1	3	1,23589	77,111	4,4
76	3	0	5	1,22823	77,682	0,3
77	1	6	1	1,22574	77,870	0,9
78	2	5	2	1,22261	78,107	5,7
79	2	2	5	1,18858	80,795	0,3
80	5	0	4	1,18460	81,123	0,7
81	4	4	0	1,17900	81,589	1,8
82	1	3	5	1,17619	81,826	1,5
83	1	6	2	1,17126	82,244	0,6
84	7	0	0	1,16691	82,618	0,6
85	4	4	1	1,16207	83,038	1,1
86	3	3	4	1,16045	83,180	1,2
87	4	3	3	1,15886	83,319	4,0
88	2	4	4	1,14891	84,205	3,3
89	0	0	6	1,14683	84,393	2,3
90	4	0	5	1,14123	84,904	0,2
91	5	2	3	1,13622	85,367	1,6
92	2	6	0	1,13275	85,691	0,9
93	5	1	4	1,11627	87,271	2,2
94	1	1	6	1,11436	87,458	3,4
95	2	3	5	1,10922	87,967	2,6
96	3	5	2	1,10508	88,382	6,0
97	1	6	3	1,09465	89,448	0,4

Stick Pattern



ANEXO C - CIDD Ficha nº 01-075-1621

Name and formula

Reference code:	01-075-1621
Mineral name:	Graphite 2 H
ICSD name:	Carbon
Empirical formula:	C
Chemical formula:	C

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63mc
Space group number:	186
a (Å):	2,4700
b (Å):	2,4700
c (Å):	6,7900
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm^3):	2,22
Volume of cell (10^6 pm^3):	35,88
Z:	4,00
RIR:	2,37

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetalic ICSD Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

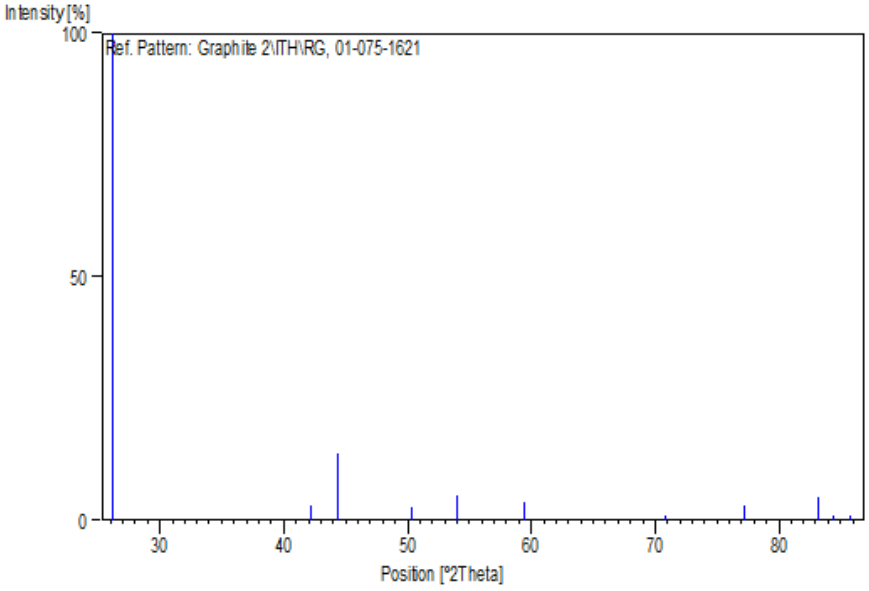
ICSD collection code:	088812
Test from ICSD:	No R value given. At least one TF missing.

References

Primary reference:	*Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure:	Fayos, J., *J. Solid State Chem.*, **148**, 278, (1999)

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	3,39500	26,228	100,0
2	1	0	0	2,13908	42,214	2,9

3	1	0	1	2,04023	44,365	13,8
4	1	0	2	1,80980	50,381	2,6
5	0	0	4	1,69750	53,974	5,0
6	1	0	3	1,55463	59,404	3,6
7	1	0	4	1,32969	70,804	0,6
8	1	1	0	1,23500	77,177	3,1
9	1	1	2	1,16060	83,167	4,8
10	1	0	5	1,14648	84,425	0,9
11	0	0	6	1,13167	85,793	0,7

Stick Pattern