

# Eclética Química

*Print version* ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.25 São Paulo 2000

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702000000100002>

## REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS, POR APATITAS SINTÉTICAS, USANDO O MÉTODO DE TROCA IÔNICA EM COLUNA

Jaqueline Souza de FREITAS\*

Gisele Cantalice SALOMÃO\*

Maria de Fátima Teixeira GOMES\*

**RESUMO:** Foi investigada a remoção dos íons  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ , em solução aquosa, por apatitas sintéticas usando o método de coluna. Sob as mesmas condições, hidroxiapatitas foram mais seletivas para a remoção de cátions que carboapatitas. Usando hidroxiapatita, as capacidades de troca aumentaram na seguinte ordem:  $\text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Pb}^{2+}$ . A seqüência acima é similar a obtida em trabalhos prévios, usando o método de batelada. Análises de DRX e IV indicaram a formação de uma fase única atribuída a uma Pb-apatita.

**PALAVRAS-CHAVE:** hidroxiapatita, carboapatita, troca catiônica, metal pesado

### Introdução

Ortofosfatos cálcicos<sup>11</sup> com estrutura apatítica, ou simplesmente apatitas, têm a fórmula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ , onde X pode ser o íon  $\text{F}^-$  (flúor-apatita, FAp), o íon  $\text{OH}^-$  (hidroxiapatita, HAp) ou o íon  $\text{Cl}^-$  (cloroapatita, ClAp), por exemplo. Este grupo de minerais foi denominado apatita, do grego apataw, que significa enganar, porque com freqüência, era confundido com minerais pertencentes a outros grupos tais como, água-marinha, olivina, ametista, etc. A estrutura apatítica é muito tolerante a substituições iônicas, por exemplo, íons  $\text{Ca}^{2+}$  podem ser parcialmente ou totalmente substituídos por íons  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$ , e íons  $\text{PO}_4^{3-}$  por íons  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Freqüentemente também ocorrem substituições duplas, por exemplo, a substituição do íon fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) por um sistema com carga -3 ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ) ou ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ). As carboapatitas (CAp) compreendem uma importante série de

compostos, de composição pouco definida, presentes em rochas fosfatadas, nos minerais dalita (uma hidroxiapatita carbonatada) e francolita (uma flúor-apatita carbonatada) e em bioapatitas, na forma de tecidos calcificados (nos mamíferos, constitui o principal componente de ossos e dentes). A expressão tipo A e tipo B tem sido utilizada para designar duas classes<sup>6,7</sup> de carboapatitas. Nas carboapatitas do tipo A, os íons carbonato localizam-se em canais e ocupam os mesmos sítios que os íons hidroxila. Nas carboapatitas do tipo B, os íons carbonato ocupam os sítios dos íons fosfato. A existência de carboapatitas do tipo AB (os íons carbonato localizam-se em ambos os sítios)<sup>4</sup> também tem sido relatada. As três classes de carboapatitas apresentam espectros de absorção do íon carbonato no infravermelho distintos.

Estudos indicam que as propriedades da HAp e a reatividade de sua superfície são fortemente dependentes das condições de síntese empregadas, o que determina sua composição e microestrutura. As técnicas para a síntese de apatitas (HAp, FAp e CAp) são, geralmente, divididas em altas e baixas temperaturas. As sínteses a altas temperaturas envolvem, normalmente, reações no estado sólido e conduzem a apatitas com alto grau de pureza e cristalinidade, porém com pequenas áreas específicas. As sínteses a baixas temperaturas<sup>3,13,23</sup> usam técnicas tradicionais de co-precipitação, em solução aquosa, hidrólise e envelhecimento de precursores. Essa metodologia, geralmente, produz materiais não-estequiométricos (razão em mol  $\text{Ca}^{2+} / \text{PO}_4^{3-}$  1,67), de baixa cristalinidade e com áreas específicas mais elevadas. A precipitação em solução aquosa de fosfatos apatíticos pode ser realizada por vários métodos que diferem na ordem de adição dos reagentes. No *método direto*, uma solução contendo cátions cálcio é adicionada lentamente a uma solução contendo ânions fosfato; no *método inverso*, uma solução contendo íons fosfato é adicionada lentamente a uma solução contendo cátions cálcio. No método sugerido por Aoba<sup>2</sup> e Shimoda<sup>20</sup>, a adição dos reagentes é feita de forma *contínua e simultânea*, de modo que as condições reacionais são mantidas aproximadamente constantes.

Nas últimas décadas, a busca de novos materiais para o tratamento de efluentes industriais motivou o crescente interesse no estudo da capacidade da HAp em remover cátions metálicos<sup>9,10;14;16-19;21-25</sup>. O uso de hidroxiapatitas e carboapatitas sintéticas como trocadores catiônicos inorgânicos tem sido investigado pelo nosso grupo de pesquisa nesses últimos anos<sup>8,17,18</sup>. Os experimentos de troca iônica, realizados por processos descontínuos, apresentaram bons resultados e foram obtidas importantes informações sobre a potencialidade do uso desses materiais como descontaminantes, em especial para íons chumbo (II).

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar o comportamento de apatitas sintéticas (hidroxiapatita-HAp e carboapatita-CAp), usadas como fases estacionárias em reatores de leito fixo, na remoção de íons metálicos, a partir de suas soluções aquosas. Foram determinadas as capacidades de troca catiônica das apatitas para os íons  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e a ordem de seletividade.

## Material e métodos

As amostras de apatitas utilizadas foram preparadas pela adição simultânea, a uma vazão de 250

mL/h, de volumes iguais de soluções A (solução alcalina de fosfato dibásico de amônio; para carboapatitas, a solução A também continha carbonato de amônio numa razão  $\text{CO}_3^{2-} / \text{PO}_4^{3-} = 0,2$ ) e B (solução alcalina de nitrato de cálcio numa razão  $\text{Ca}^{2+} / \text{PO}_4^{3-} = 1,67$ ) a uma solução de amônia, mantida sob agitação constante, a  $80 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} = 11$ . Todos reagentes tinham grau analítico e foram usados sem purificações prévias. Água deionizada (deionizador Permuton) foi utilizada em todas as etapas experimentais. O sólido obtido foi seco a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , por vinte e quatro horas. A fase apatita foi identificada por difração de raio-X em um difratômetro PHILLIPS, empregando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) gerada a 40 kV e 40 mA, e pelo espectro vibracional, na região do infravermelho, obtido em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 1720. Os teores em cálcio e fosfato foram determinados, respectivamente, em um espectrofotômetro de absorção atômica Varian Spectra A.A-10 plus ( $\lambda = 422,7 \text{ nm}$ ; chama de  $\text{N}_2\text{O}$ -acetileno) e em um espectrofotômetro UV-visível CAMSPEC M-330, empregando o método colorimétrico do azul de molibdênio ( $\lambda = 728 \text{ nm}$ ). Os teores em carbonato das amostras foram determinados, na forma de carbono total, em um analisador elementar automático (CHNS-O) modelo 2400, Perkin Elmer. A área específica do pó foi determinada em um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) 2000 da Micrometrics.

A remoção de íons foi realizada em colunas de vidro (comprimento = 250 e 500 mm; diâmetro = 10 mm), preenchidas com esferas de vidro e compactadas com 1 ou 2 g de apatita. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente empregando amostras de hidroxiapatitas e carboapatitas de granulometria na faixa entre 100 e 150  $\mu\text{m}$ . As colunas foram percoladas com 200 mL de soluções aquosas contendo os íons  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , na concentração  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  (e também  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ , para soluções de  $\text{Pb}^{2+}$ ), sem correção do pH, na vazão de 2,5 mL/min. Essas soluções são naturalmente ácidas, devido à hidrólise do cátion, com pH na faixa entre 4 e 6, de acordo com sua concentração. Essa faixa de pH corresponde a faixa ideal de uso das apatitas em processos de troca catiônica<sup>8,9;17</sup> Em  $\text{pH} < 4$  ocorre considerável dissolução das apatitas e em  $\text{pH} > 7$  há formação dos hidróxidos metálicos correspondentes.

Após a percolação das soluções, determinou-se as concentrações dos íons metálicos remanescentes (inclusive o  $\text{Ca}^{2+}$  liberado) por espectrofotometria de absorção atômica, nas condições indicadas no manual do equipamento (espectrofotômetro Varian Spectra AA-10). As quantidades de íons metálicos adsorvidos pelas apatitas foram calculadas por diferença entre as concentrações iniciais e as concentrações remanescentes desses íons nas soluções.

## **Resultados e discussão**

### ***Caracterização das amostras de apatitas***

Na [tabela 1](#), são apresentados os resultados das análises elementares e da determinação das áreas específicas das amostras de hidroxiapatita (HAp) e carboapatita (CAp) sintetizadas.

Tabela 1 - Caracterização das amostras de hidroxiapatita e carboapatita

| CARACTERIZAÇÃO  | HAp   | CAP   |
|---|-------|-------|
| Teor em Ca <sup>2+</sup>  | 40,2% | 41,4% |
| Teor em PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>   | 56,0% | 47,9% |
| Teor em CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>   | 1,20% | 7,05% |
| Razão em mol Ca/P   | 1,70  | 2,05  |
| Razão em mol Ca <sup>2+</sup> / PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 1,65  | 1,67  |
| Área específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )  | 64,1  | 74,9  |

A hidroxiapatita apresentou um pequeno teor em carbono (0,24%), que pode corresponder a dióxido de carbono adsorvido na superfície do sólido e/ou pode ser proveniente da incorporação de carbonato na estrutura, durante o processo de síntese, a partir de CO<sub>2</sub> atmosférico.

Amostras secas apresentaram difratogramas de raio-X bem definidos contendo unicamente picos característicos da fase apatita. O espectro no infravermelho da HAp apresentou picos característicos a 3572 e 630 cm<sup>-1</sup>. O primeiro, corresponde a banda de vibração de estiramento de grupos OH<sup>-</sup> e o segundo, a liberação de hidroxila (rotação do átomo de hidrogênio ligado a oxigênio). O espectro da CAP apresentou bandas a 1455, 1419 e 874 cm<sup>-1</sup>, absorções típicas do íon CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> em carboapatitas do tipo B. Entretanto, a presença de um ombro a 1545 cm<sup>-1</sup> (atribuída a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> em carboapatitas do tipo A) e a inexistência de bandas 3572 e 630 cm<sup>-1</sup>, características de íons OH<sup>-</sup> em hidroxiapatitas, sugerem que também houve incorporação de carbonato no sítio A.

### ***Trocas catiônicas***

A [Figura 1](#), apresenta a porcentagem (%) de íons metálicos removidos, a partir de soluções a 200 mg.L<sup>-1</sup>, por colunas contendo 1 e 2 g de apatita. As quantidades trocadas, sugerem que a seletividade observada na remoção de íons (Mn<sup>2+</sup> < Zn<sup>2+</sup> < Cu<sup>2+</sup> < Cd<sup>2+</sup> < Al<sup>3+</sup> < Pb<sup>2+</sup>), segue a ordem prevista por Suzuki *et al.*<sup>21</sup>. Segundo os autores, o processo de troca catiônica usando apatitas está intimamente relacionado com o raio do íon metálico e com sua eletronegatividade. Íons com raios iônicos na faixa entre 0,9-1,3Å substituem mais facilmente os íons Ca<sup>2+</sup> do tipo II (1,00Å) na estrutura da hidroxiapatita que íons com raios menores que 0,9Å. Por outro lado, os íons mais eletronegativos são mais facilmente removidos pela hidroxiapatita. A [Tabela 2](#), apresenta as capacidades de troca da HAp para os íons Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> e Pb<sup>2+</sup> (mg de M<sup>x+</sup> removido / g de HAp), seus respectivos raios iônicos e seus valores de eletronegatividade<sup>1</sup>.

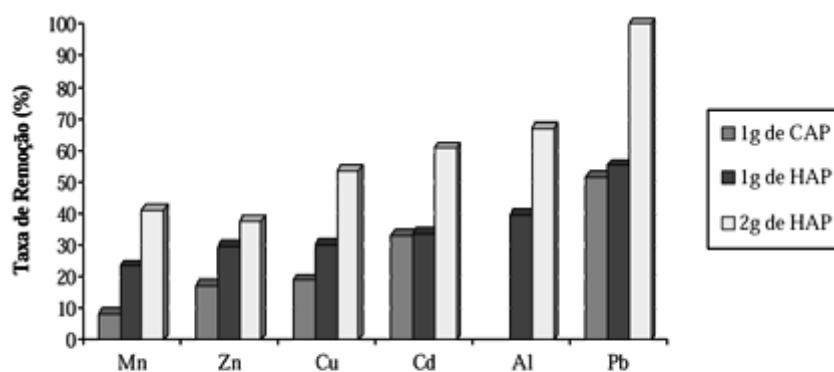


FIGURA 1. Porcentagem (%) de íons metálicos removidos, a partir de soluções a 200 mg.L<sup>-1</sup>, por colunas contendo 1 e 2 g de apatita.

Tabela 2 - Relação entre capacidade de troca da HAp, raios iônicos e eletronegatividades

|   | Mn <sup>2+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Cu <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup> | Al <sup>3+</sup> | Pb <sup>2+</sup> |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Capacidades de troca*<br>(mg de M <sup>x+</sup> / g de HAp) | 9,4              | 11,8             | 12,1             | 13,4             | 15,8             | 22,1             |
| Eletronegatividade  | 1,6              | 1,7              | 1,9              | 1,7              | 1,6              | 1,9              |
| Raio iônico (Å)   | 0,82             | 0,75             | 0,73             | 0,95             | 0,53             | 1,18             |

\* 200 mL de solução; [M<sup>2+</sup>] = 200 mg.L<sup>-1</sup>; 1g de HAp

A seletividade da hidroxiapatita para íons Al<sup>3+</sup> foi surpreendentemente alta. Algo semelhante foi observado por Tanizawa<sup>24</sup>, que atribuiu o efeito a grande afinidade desse cátion pelo íon fosfato e a formação de AlPO<sub>4</sub> hidratado.

A mais alta eficiência, em termos de capacidade de troca, foi obtida em colunas contendo HAp utilizadas na remoção de Pb<sup>2+</sup>. A percolação de 200 mL de solução de nitrato de chumbo (II) contendo 500 mg.L<sup>-1</sup>, sobre um leito fixo contendo 1g de HAp, a uma vazão de 2,5 ml/min, removeu cerca de 55,2% dos íons Pb<sup>2+</sup> da solução.

A hidroxiapatita foi mais eficiente que a carboxapatita na remoção dos íons Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, entretanto diante dos íons Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> as duas apatitas apresentaram a mesma seletividade. A maior área específica da carboxapatita não conduziu a um melhor desempenho em sua capacidade em remover íons metálicos a partir da solução aquosa. A presença de íons carbonato aumenta sua reatividade, tornando-a mais susceptível à acidez do meio, conseqüentemente, parte da carboxapatita se dissolve, o que diminui a sua capacidade de remoção. Em processos de remoção utilizando hidroxiapatita, a proporção entre a quantidade de matéria (em mmols) de íons Ca<sup>2+</sup> liberados para a solução e de íons M<sup>2+</sup> removidos a partir das soluções foi de aproximadamente 1:1, significando que íons Ca<sup>2+</sup> da estrutura foram substituídos por íons M<sup>2+</sup> da solução. Nos processos de remoção

utilizando carboapatita, a quantidade de íons  $\text{Ca}^{2+}$  liberados para a solução foi muito maior que a de íons  $\text{M}^{2+}$  removidos.

### ***Difratograma de Raio-X e Espectros no IV dos sólidos após a troca catiônica***

Em grande parte dos experimentos, os teores em íons metálicos incorporados às estruturas das apatitas não foram suficientes para produzirem modificações detectáveis nos espectros no IV dos sólidos submetidos a trocas catiônicas e, em relação ao padrão de picos do difratograma de raio-X, observou-se, apenas, uma diminuição no grau de cristalinidade do material. Entretanto, em relação ao íon  $\text{Pb}^{2+}$ , a incorporação deste cátion nas estruturas da HAp e da CAp tornou-se evidente com o aparecimento do pico a  $30,4^\circ$  (em  $2\theta$ ), atribuído à formação de Pb-apatitas<sup>5,12</sup> (Figuras 2 e 3).

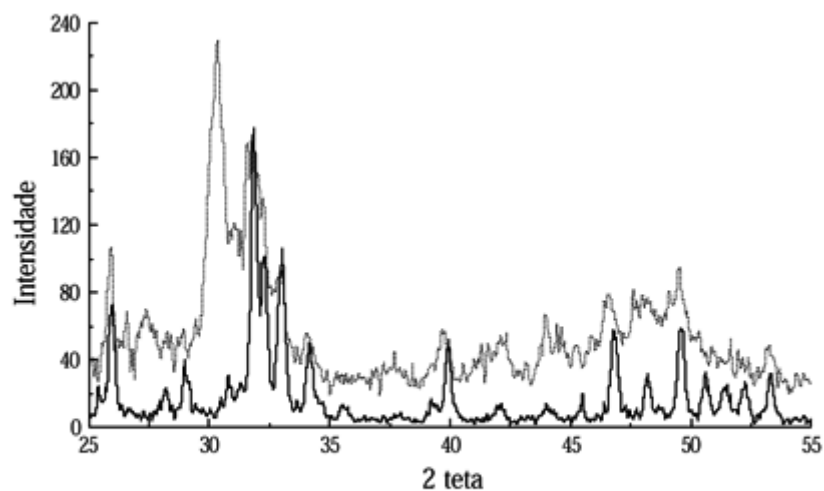


FIGURA 2. Difratograma da HAp antes (—) e após (....) ser submetida a processos de remoção de íons  $\text{Pb}^{2+}$  a partir de soluções de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ .

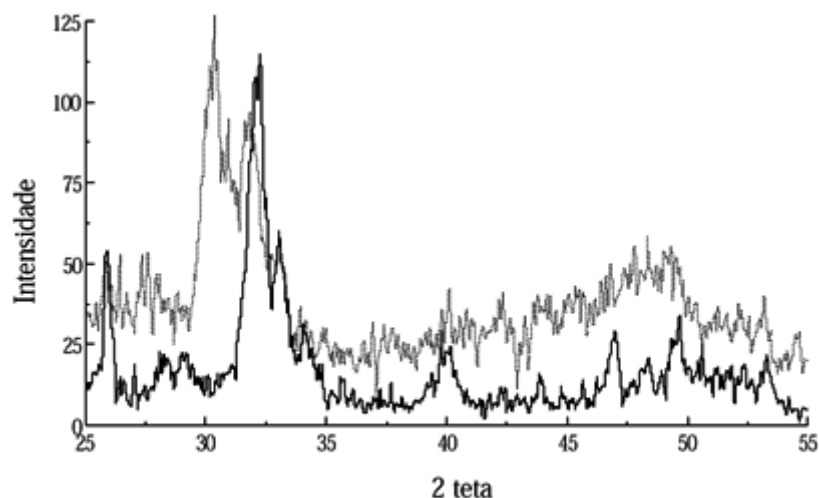


FIGURA 3. Difratograma da CAp antes (—) e após (....) ser submetida a processos de remoção de íons  $\text{Pb}^{2+}$  a partir de soluções de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Comparando-se os espectros no IV de amostras de apatitas antes e após a remoção de íons  $\text{Pb}^{2+}$ , a partir de soluções de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ , observou-se o alargamento das bandas correspondentes aos modos vibracionais  $\nu_2$  e  $\nu_3$  do  $\text{PO}_4^{3-}$  (a  $962$  e  $1041 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente), atribuído a presença de cátions diferentes de  $\text{Ca}^{2+}$  ancorados na estrutura apatítica<sup>16</sup>, e um ligeiro deslocamento para números de onda menores.

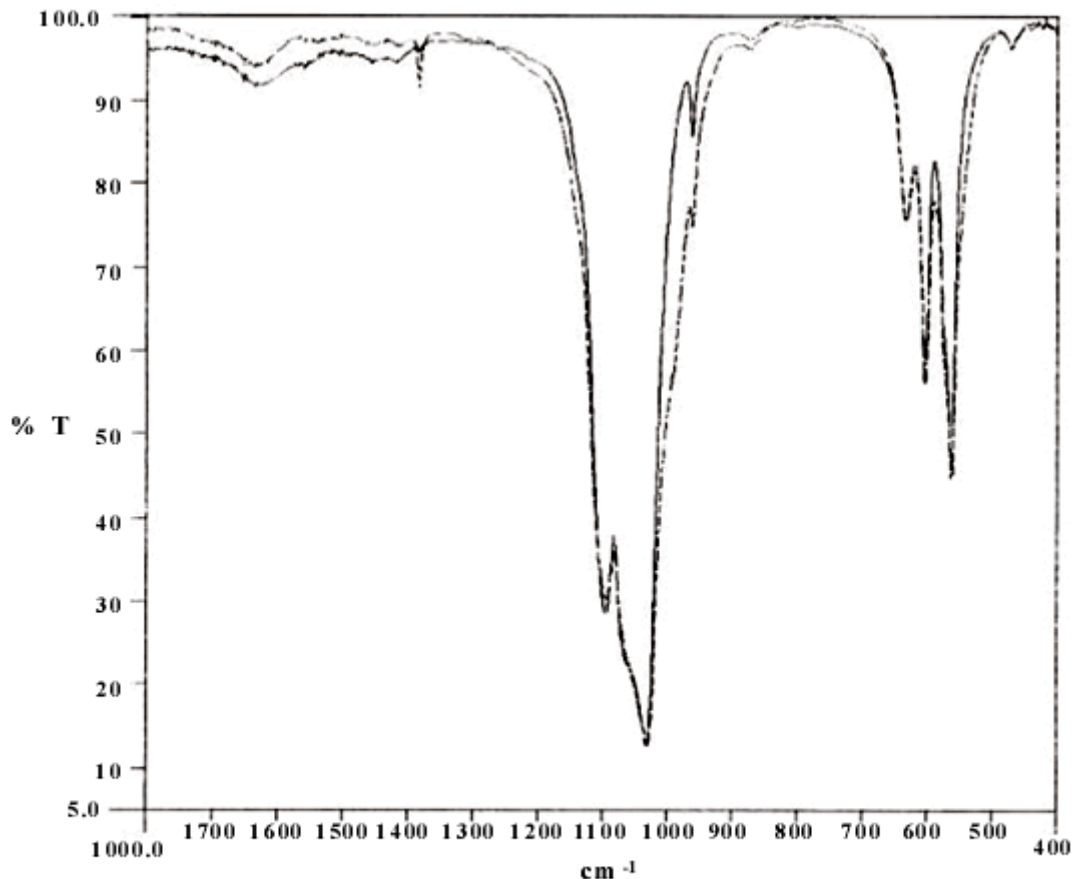


FIGURA 4. Espectros no IV de amostras de HAp antes (—) e após (-----) ser submetida a processos de remoção de íons  $\text{Pb}^{2+}$  a partir de soluções de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ .

## Conclusões

Os resultados permitiram concluir que o método de remoção de íons metálicos usando apatitas como fases estacionárias em reatores de leito fixo é menos eficiente que o método de descontínuo. Entretanto, observou-se a mesma seqüência de seletividade para as trocas catiônicas, que foi a seguinte:  $\text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Pb}^{2+}$ . Para os íons  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , a carboapatita foi um trocador menos eficiente que a hidroxiapatita. As altas taxa de remoção para  $\text{Pb}^{2+}$  sugerem uma maior seletividade para esse íon. A formação de uma fase de apatita de chumbo foi confirmada pelos padrões do difratograma de raio-X e dos espectros no IV das amostras de HAp e CAp submetidas à remoção.

## Agradecimentos

A autora M. F. T. Gomes expressa os seus agradecimentos à UERJ pela bolsa de Procientista e ao CNPq pela concessão de bolsa de Iniciação Científica a aluna Jaqueline S. de Freitas.

FREITAS, J.S. de, SALOMÃO, G.C., GOMES, M.F.T. Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Synthetic Apatites Using the Column Ion-Exchange Method. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.25, p. , 2000.

**ABSTRACT:** *The removal of ions such as  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  in aqueous solutions by synthetic apatites has been investigated using the column method. Under the same conditions, hydroxyapatites were more selective than carbonate apatites for cations removal. Using hydroxyapatites, the ranking of ions according to amount exchanged was as follows:  $Mn^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Al^{3+} < Pb^{2+}$ . The order of the ions was similar to that observed in previous works using the batch method. XRD and IR analysis indicated the formation of a single phase of  $Pb^{2+}$  ion-exchanged.*

**KEYWORDS:** *hydroxyapatites; carbonate apatite; ion exchange; heavy metal.*

## Referências bibliográficas

1. ALLRED, A. L. Electronegativity values from thermochemical data. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.17, p. 215-21, 1961. [ [Links](#) ]
2. AOBA, T; MORENO, E. C. Preparation of Hydroxyapatite Crystals and their Behavior as Seeds for Crystal Growth. *J. Dent. Res.*, v.63, p.874-80, 1984. [ [Links](#) ]
3. ASADA, M.; MIURA, Y.; OSAKA, A. *et al.* Hydroxyapatite Crystal Growth on Calcium Hydroxyapatite Ceramics". *J. Mater. Sci.*, v. 23, p. 3202-3205, 1988. [ [Links](#) ]
4. BARROUG, A.; REY, C.; TROMBE, J. C. *et al.* Sur la Préparation en Milieu Aqueux d'une Apatite Carbonatée de Type AB Comparable à l'Émail Dentaire. *C. R. Acad. Sc.Paris*, v. 292, 303-306, 1981. [ [Links](#) ]
5. BIGI, A.; RIPAMONTI, A.; BRÜCKNER, S. *et al.* Structure Refinements of Lead-Substituted Calcium Hydroxyapatite by X-ray Powder Fitting. *Acta Cryst.*, v. B45, p. 247-251, 1989. [ [Links](#) ]
6. BONEL, G. Contribution à l'Étude de la Carbonatation des Apatites - I. *Ann. Chim.* v. 7, 65-88, 1972. [ [Links](#) ]
7. BONEL, G. Contribution à l'Étude de la Carbonatation des Apatites - II e III. *Ann. Chim.* v. 7, 127-144, 1972. [ [Links](#) ]



8. CARVALHOSA, V. M.; GOMES, M. F. T. Removal of Heavy-metal Ions by Hidroxyapatite. In: IX<sup>a</sup> Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Angra dos Reis, RJ, Abstracts, p. 163-64, 1998. [[Links](#)]
9. CHEN, X.; WRIGHT, J. V.; CONCA, J. L. et al. Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, 624-31, 1997. [[Links](#)]
10. CHEN, X.; WRIGHT, J. V.; CONCA, J. L. et al. Evaluation of Heavy Metal Remediation Using Mineral Apatite. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 98, p. 57-78, 1997. [[Links](#)]
11. ELLIOT, J. C. In *Structure and Chemistry the Apatites and Other Calcium Orthophosphates (Studies in Inorganic Chemistry 18)*: London, Ed. Elsevier; 1994. [[Links](#)]
12. *Index (Inorganic) to the Power Diffraction File*; J. Smith, Ed.; ASTM, 1966. [[Links](#)]
13. JARCHO, M.; BOLEN, C. H.; THOMAS, M. B. et al. Hydroxylapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline Form. *J. Mater. Sci.*, v. 11, p. 2027-35, 1976. [[Links](#)]
14. JEANJEAN, J.; VINCENT, U.; FEDEROF, M. Structural Modification of Calcium Hydroxyapatite Induced by Sorption of Cadmium Ions. *J. Solid State Chem.*, v.108, p. 68-72, 1994. [[Links](#)]
15. LUECK, C. H.; BOLTZ, D. F. "Spectrophotometric Study of Modified Heteropoly Blue Method for Phosphorus" *Anal. Chem.*, .28, p. 1168-71, 1956. [[Links](#)]
16. MIYAKE, M.; WANATABE, K.; NAGAYAMA, et al. Synthetic Hydroxyapatites as Inorganic Cation Exchangers. *J. Am. Soc. Faraday Trans. I*, v. 86, p. 2303-6, 1990. [[Links](#)]
17. PADILHA, P. F.; FREITAS, J. S. de; GOMES, M. F. T. Remoção de Metais Pesados Usando Carboapatita Sintética. *Anais Assoc. Bras. Quím.*, v. 48, p. 98-101, 1999. [[Links](#)]
18. PADILHA, P. F.; FREITAS, J. S. de; GOMES, M. F. T. Remoção de Zinco, Cádmiio e Chumbo Utilizando Carboapatita do Tipo B. In: 22<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, *Anais da Soc. Bras. Quím.*, p. A-087, 1999. [[Links](#)]
19. REICHERT, J.; BINNER, J. G. P. Evaluation of Hydroxyapatite-based filters for Removal of heavy Metal Ions from Aqueous Solutions. *J. Mater. Sci.*, v. 31, p. 1231- 41, 1996. [[Links](#)]
20. SHIMODA, S.; AOBA, T.; MORENO, E.C. et al Effect of Solution Composition on Morphological and Structural Features of Carbonated Calcium Apatites. *J. Dent. Res.*, v. 69, p. 1731-40, 1990. [[Links](#)]
21. SUZUKI, T.; HATSUSHIKA, T.; MIYAKE, M. Synthetic Hydroxyapatites as Inorganic Cation Exchangers, Part 1. *J. Am. Soc. Faraday Trans. I*, v. 78, 3605-11, 1982. [[Links](#)]
22. SUZUKI, T.; ISHIGAKI, K.; MIYAKE, M. Synthetic Hydroxyapatites as Inorganic Cation Exchangers Part 3. *J. Am. Soc. Faraday Trans. I*, v. 80, p. 3157-65, 1984. [[Links](#)]
23. TAKEUCHI, Y.; SUZUKI, T.; ARAI, H. A Study of Equilibrium and Mass Transfer in Processes for Removal of Heavy Metal Ions by Hydroxyapatite. *J. Chem. Eng. Japan*, v. 21, 98-100, 1988. [[Links](#)]

24. TANIZAWA, Y.; SAWAMURA, K.; Y.; SUZUKI, T. Reaction Characteristics of Dental and Synthetic Apatites with  $Al^{3+}$  and  $La^{3+}$  Ions in Acidic Solutions. *J. Am. Soc. Faraday Trans. I*, v. 86, p. 4025-9, 1990. [ [Links](#) ]

25. XU, Y.; SCHWARTZ, F. W.; TRAINA, S. J. Sorption of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  on Hydroxyapatite Surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, v. 28, p. 1472-80, 1994. [ [Links](#) ]

Recebido em 21.6.1999

Aceito em 17.11.1999

\* *Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, CEP 20550-013, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*