

LÍGIA BOARIN ALCALDE

**ALTERNATIVAS PARA O
APROVEITAMENTO
DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE PESCADO
COMO ECOMATERIAL ADSORVENTE DE
CORANTE TIPO DIRETO, OBTENÇÃO DE
MATERIAL NITROGENADO,
HIDROXIAPATITA
E MATERIAL CERÂMICO DE
HIDROXIAPATITA**

Dourados - MS

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

A346a	<p>Alcalde, Lígia Boarin.</p> <p>Alternativas para o aproveitamento de resíduo da indústria de pescado como ecomaterial adsorvente de corante tipo direto, obtenção de material nitrogenado, hidroxiapatita e material cerâmico de hidroxiapatita. / Lígia Boarin Alcalde. – Dourados, MS : UFGD, 2014.</p> <p>128f.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Renato Nésio Suttana.</p> <p>Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal da Grande Dourados.</p> <p>1. Escama de peixe. 2. Adsorventes. 3. Corantes têxteis. I. Título.</p> <p>CDD – 633.86</p>
-------	---

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.

©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.

LÍGIA BOARIN ALCALDE

**ALTERNATIVAS PARA O APROVEITAMENTO
DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE PESCADO
COMO ECOMATERIAL ADSORVENTE DE
CORANTE TIPO DIRETO, OBTENÇÃO DE
MATERIAL NITROGENADO, HIDROXIAPATITA
E MATERIAL CERÂMICO DE HIDROXIAPATITA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental. Área de concentração: Tecnologia Ambiental

Universidade Federal da Grande Dourados - UFGD

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia

Orientador: Prof. Dr. Nelson Luís de Campos Domingues

Dourados - MS

2014

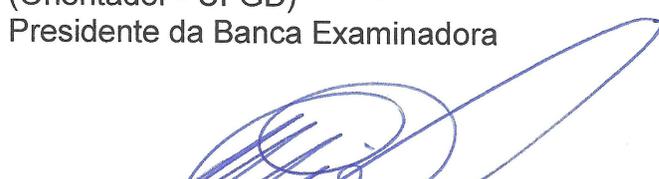


Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: **“Alternativas para o aproveitamento de resíduo da indústria de pescado como ecomaterial adsorvente de corante tipo direto, obtenção de material nitrogenado, hidroxiapatita e material cerâmico de hidroxiapatita”**, de autoria de **Lígia Boarin Alcalde**, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.



Prof. Dr. Nelson Luís de Campos Domingues
(Orientador - UFGD)
Presidente da Banca Examinadora



Prof. Dr. Anderson Wellington Rinaldi
Membro Examinador (UEM)



Prof. Dr. Jaime Humberto Palacio Revello
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 29 de maio de 2014.

Agradecimentos

Primeiramente à Deus, por sempre estar ao meu lado me protegendo e orientando.

Ao meu marido Lino Sanabria pela parceria, apoio e grande amor.

Aos meus “filhos” Rafael e Tássila, com todo o meu amor e carinho, à minha sogra que inúmeras vezes ajudou para eu dar conta de tudo. A minha mãe e meu pai que mesmo longe deram muito apoio e carinho. A todos os meus familiares, avós, primos, tios, sobrinhos e afilhado. Não citarei nomes, para não me esquecer de ninguém. Mas há aquelas pessoas especiais que diretamente me incentivaram.

Ao Professor Dr. Nelson Luís de Campos Domingues pela orientação e amizade. Muito obrigada por ter acreditado no meu projeto, por me ajudar a me melhorar como pesquisadora e me tornar um pouco mais química. Daniele Tasso Domingues agradeço imensamente por ser esta pessoa tão especial e compreensiva!

Ao Professor Dr. Andrelson Rinaldi meu sincero agradecimento pelas análises e grande apoio durante tempo de mestrado.

Ao Dr. Jaime Humberto Palacio Revello, por suas sugestões e correções durante a realização da pesquisa, por ter aceitado ser banca da qualificação e da defesa.

Ao Dr. Roberto pelos RMN, por ter feito parte da banca de qualificação e por suas contribuições.

Aos novos e velhos navegantes do LMH/LACOB pela amizade, parceria e compreensão. Ana Cláudia, Érica, Mirian, Paula, Cristiane, Elvis, Aline, Mariana, Elias, Felipe (Pinduca), Bianca, Neimar, Simony, Tábata, Criscieli, Adrielli, Beatriz e Ândrea.

Aos “primos” que por pouco ou muito tempo dividimos não só as bancadas do laboratório, Rafael Ciola, Dayana, Keila, Silvia, Persy, Cinthia Zanata e Larisse.

Agradeço a todos da turma 2012 do Mestrado CTA, valeu ter feito esta caminhada ao lado de vocês. E das turmas anteriores Cinthia, Mariana Menegazzo, Janina, Maria Eugênia, Roberto (Família GGF), aos técnicos Marcos Wondracek, Priscilla Justi, Keurison Magalhães e Joelson Fernandes.

Muito obrigada Silvanice Lopes que mesmo sem me conhecer me ajudou muito, e ao técnico do Laboratório de Solos da UFGD João Machado que aceitou me ajudar a quantificar Cálcio e Fósforo nas HAp.

A todos os docentes, técnicos e funcionários da FACET/UFGD.

À CAPES, pela bolsa concedida.

*"eficiência é fazer as coisas de maneira correta, eficácia são as coisas certas.
O resultado depende de fazer certo as coisas certas".
(Peter Drucker)*

Resumo

Os corantes sintéticos são um dos poluentes mais comuns e frequentemente encontrados na indústria têxtil. O efluente contendo corantes para corpos de água é extremamente importante do ponto de vista ambiental, já que mesmo em baixas concentrações os corantes podem ser altamente tóxicos para sistemas aquáticos. A elevada toxicidade é um dos grandes problemas de águas residuais contendo corantes. Este estudo examinou como ecomaterial de escama de peixe e suas respectivas hidroxiapatitas como adsorvente de corante direto. Os materiais naturais e obtidos no laboratório foram caracterizados por FTIR, TG e MEV a fim de se obter informação sobre suas características estruturais e morfológicas. Experimentos em coluna de adsorção foram realizados para averiguar adsorção dos corantes. As concentrações foram avaliadas em espectrofotômetro UV/Vis. As hidroxiapatitas apresentam maior capacidade adsorptiva que as escamas, e as obtidas pelo método de obtenção de biopolímero nitrogenado apresentaram os melhores resultados. O nitrogênio é um elemento de grande importância para todos os organismos e para obtenção de biopolímero nitrogenado de escama de peixe utilizando solução básica e sonicação, compreendendo o método: a lavagem, secagem e moagem da escama de peixe, adicionando solução NaOH 51% a escama de peixe, e, em seguida, sonicado em temperatura de 60°C; centrifugação e retirada do sólido para posterior neutralização com solução de CH₃COOH 5% por 8 horas. O sólido é filtrado e ao mesmo é adicionado uma solução de NH₄OH até a precipitação do material, posteriormente neutralizado e seco em estufa a 60°C. Após a filtração do material nitrogenado, a fração inorgânica retida no filtro é lavada até neutralidade e calcinada a 800°C por 4 horas possibilitando a extração da hidroxiapatita. Os biopolímeros obtidos de escama de peixe tiveram média de 80% de grau de desacetilação medidos pela técnica de FTIR e RMN e rendimento variando de 11 a 40,7%. Os materiais cerâmicos obtidos pelo método sol-gel apresentaram um grau de adsorptividade de baixa a moderada, o que é relacionado à quantidade de hidroxiapatita presente no material. Todas as metodologias aventadas neste trabalho apresentam reais possibilidades de valorar um resíduo industrial de baixo custo, mas que se descartado e depositado no ambiente podem trazer sérios problemas ao meio ambiente a médio e longo prazo.

Palavras-chaves: Escama de peixe. Adsorventes. Corantes têxteis.

Abstract

Synthetic dyes are one of the most common pollutants and often found in the textile industry. The effluent containing dyes to water bodies is extremely important from an environmental perspective, since even at low concentrations the dyes can be highly toxic to aquatic systems. The high toxicity is a major problem of wastewater containing dyes. This study examined how ecomaterial of fish scales and their hydroxyapatites as adsorbent direct dye. Natural materials were obtained in the laboratory and characterized by FTIR, TG and SEM to information on their structural and morphological characteristics is obtained. Column adsorption experiments were performed to investigate the adsorption of the dyes. Concentrations were evaluated in a UV/Vis spectrophotometer. The hydroxyapatites have higher adsorption capacity than scales and that obtained by the method of obtaining nitrogen biopolymer showed the best results. Nitrogen is an important element for all organisms and to obtain nitrogen biopolymer fish scale using sonication and basic solution, the method comprising: washing, drying and grinding the fish scale by adding NaOH solution 51% scale fish, and then sonicated at 60°C; centrifugation and removal of solid solution for subsequent neutralization with 5% CH₃COOH for 8 hours. The solid is filtered and it is added to a solution of NH₄OH until precipitation of the material, subsequently neutralized and dried at 60°C. After filtering nitrogenous material, the inorganic fraction retained on the filter is washed until neutrality and calcined at 800°C for 4 hours allowing the extraction of hydroxyapatite. Biopolymers obtained from fish scale had a mean 80% degree of deacetylation measured by FTIR and NMR technique and yield ranging from 11 to 40.7%. The obtained ceramic materials by sol-gel method exhibited a degree of low to moderate adsorptivity, which is related to the amount of hydroxyapatite present in the material. All methodologies aired this work have real possibilities of evaluating an industrial residue low cost, but it dropped and deposited in the environment might cause serious problems to the environment in the medium and long term.

Key-words: Scale fish. Adsorbents. Textile dyes.

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Peixes utilizados no experimento	16
Figura 1.2 – Escamas utilizadas no experimento	20
Figura 2.1 – Estrutura idealizada da hidroxiapatita de cálcio.	23
Figura 2.2 – Visão da estrutura da hidroxiapatita, mostrando os canais hexagonais.	23
Figura 2.3 – Processo de obtenção do ecomaterial das escamas	26
Figura 2.4 – Processo adsorção em coluna de ecomaterial.	27
Figura 2.5 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de escama de tambaqui.	30
Figura 2.6 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de escama de tilápia.	30
Figura 2.7 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de escama de pirarucu.	31
Figura 2.8 – Curvas de perda de massa das amostras.	33
Figura 2.9 – Espectro de absorção na região de UV-Visível.	36
Figura 2.10–Cinética da adsorção de corante Azul por g de Escama de Tilápia.	37
Figura 2.11–Cinética da adsorção de corante amarelo.	37
Figura 2.12–Cinética da adsorção de corante azul.	38
Figura 2.13–Cinética da adsorção de corante vermelho.	38
Figura 3.1 – Diagrama de estabilidade do sistema Ca-P-H ₂ O a 25°C.	40
Figura 3.2 – Processo de obtenção das HAp das escamas.	42
Figura 3.3 – Processo adsorção em coluna de HAp.	44
Figura 3.4 – Microscopia de Varredura Eletrônica da HAp de Tilápia.	45
Figura 3.5 – Microscopia de Varredura Eletrônica da HAp de Pirarucu.	46
Figura 3.6 – Espectro de infravermelho do pó de HAp de Tilápia.	47
Figura 3.7 – Espectro de infravermelho do pó de HAp de Tambaqui.	47
Figura 3.8 – Espectro de infravermelho do pó de HAp de Pirarucu.	48
Figura 3.9 – Cinética da adsorção de corante Amarelo pelas HAp.	52
Figura 3.10–Cinética da adsorção de corante Azul pelas HAp.	52
Figura 3.11–Cinética da adsorção de corante Vermelho pelas HAp.	53
Figura 4.1 – Estrutura do polímero quitosana (poli-beta-(1-4)-D-Glicosamina).	57
Figura 4.2 – Espectro sonoro.	57
Figura 4.3 – Crescimento de bolha e implosão num líquido irradiado com ultrassom.	58
Figura 4.4 – Processo de obtenção dos materiais nitrogenados das escamas de peixe.	60
Figura 4.5 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de material nitrogenado a partir de escama de tilápia.	63
Figura 4.6 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de material nitrogenado a partir de escama de tambaqui.	63
Figura 4.7 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de material nitrogenado a partir de escama de pirarucu.	64

Figura 4.8 – Espectro de RMN obtido para amostra de material nitrogenado oriundo de escama de tilápia.	65
Figura 4.9 – Espectro de RMN obtido para amostra de material nitrogenado oriundo de escama de tambaqui.	65
Figura 4.10–Espectro de RMN obtido para amostra de material nitrogenado oriundo de escama de pirarucu.	66
Figura 4.11–Espectro de infravermelho obtido para amostra biopolímero obtida a partir do camarão cinza (<i>Litopenaeus vannamei</i>) utilizando a metodologia apresentada neste capítulo.	67
Figura 5.1 – Processo de obtenção das Hidroxiapatitas fração inorgânica após retirada do material nitrogenado das escamas de peixe.	70
Figura 5.2 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de HAp de Tilápia. . .	72
Figura 5.3 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de HAp de Tambaqui. .	72
Figura 5.4 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de HAp de Pirarucu. .	73
Figura 5.5 – Cinética da adsorção de corante Azul pela Hidroxiapatita Neutra de Escama de Tilápia.	76
Figura 5.6 – Eficiência (%) de adsorção de corante azul pela HAp Neutra de Tilápia.	77
Figura 5.7 – Cinética da adsorção de corante Azul pela Hidroxiapatita Neutra de Escama de Pirarucu.	78
Figura 5.8 – Eficiência (%) de adsorção de corante azul pela HAp Neutra de Pirarucu.	78
Figura 6.1 – Estrutura Cristalina da Hidroxiapatita.	84
Figura 6.2 – Estrutura da sílica gel.	85
Figura 6.3 – Superfície simplificada da sílica gel.	86
Figura 6.4 – Sistema para processo de adsorção em coluna de HAp.	88
Figura 6.5 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de escama de tilápia HAp1.	89
Figura 6.6 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de escama de tilápia HAp2.	89
Figura 6.7 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de escama de tilápia HAp3.	90
Figura 6.8 – Espectros de infravermelho obtido para amostras de material cerâmico.	91
Figura 6.9 – Cinética da adsorção de corante vermelho pela Cerâmica com HAp de escama de peixe.	93
Figura 6.10–Cinética da adsorção de corante azul pela Cerâmica com HAp de escama de peixe.	93

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Características dos corantes direto utilizados no experimento	25
Tabela 2.2 – Limites aceitáveis de emissões de estação de tratamento para efluentes coloridos na região de Severn Trent (Reino Unido) e o limite normal aceitável estabelecido pela EA (Environmental Agency).	29
Tabela 2.3 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante amarelo direto em temperatura ambiente 22°C.	34
Tabela 2.4 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante azul direto em temperatura ambiente 22°C.	34
Tabela 2.5 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante vermelho direto em temperatura ambiente 22°C.	35
Tabela 2.6 – Resumo	35
Tabela 2.7 – pH inicial e final na adsorção dos corantes em temperatura ambiente 22°C	36
Tabela 3.1 – Características dos corantes direto utilizados no experimento	41
Tabela 3.2 – Bandas de adsorção na região do infravermelho da HAp ^{11,12}	48
Tabela 3.3 – Rendimento de HAp de suas respectivas fontes.	49
Tabela 3.4 – pH inicial e final na adsorção dos corantes em temperatura ambiente 22°C	49
Tabela 3.5 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante amarelo direto em temperatura ambiente 22°C.	50
Tabela 3.6 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante vermelho direto em temperatura ambiente 22°C.	50
Tabela 3.7 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante azul direto em temperatura ambiente 22°C.	51
Tabela 3.8 – Resumo	51
Tabela 4.1 – Rendimento do Material Nitrogenado de suas respectivas fontes	64

Tabela 4.2 – Grau médio de desacetilação (GD) dos Materiais Nitrogenados de diferentes procedências, utilizando as técnicas de FTIR e de RMN ¹ H	66
Tabela 5.1 – Características dos corantes direto utilizados no experimento.	69
Tabela 5.2 – Bandas de adsorção na região do infravermelho da Hidroxiapatita	74
Tabela 5.3 – Rendimento de Hidroxiapatita de suas respectivas fontes.	74
Tabela 5.4 – pH inicial e final na adsorção dos corantes em temperatura ambiente 22°C.	75
Tabela 5.5 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação da remoção do corante azul direto por HAp Neutra de tilápia.	75
Tabela 5.6 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação da remoção do corante azul direto por HAp Neutra de pirarucu.	76
Tabela 5.7 – Valores de Eficiência na remoção (%), Massa adsorvida (mg/volume de solução) e Massa adsorvida (qm) corresponde à massa de soluto adsorvida requerida para saturar completamente a monocamada do adsorvente em mg/g na avaliação do corante vermelho direto pela HAp Neutra de tilápia.	77
Tabela 5.8 – Valores de Eficiência na remoção (%), Massa adsorvida (mg/volume de solução) e Massa adsorvida (qm) corresponde à massa de soluto adsorvida requerida para saturar completamente a monocamada do adsorvente em mg/g na avaliação do corante vermelho direto pela HAp Neutra de pirarucu.	79
Tabela 6.1 – Rendimento dos Materiais cerâmicos de suas respectivas fontes.	90
Tabela 6.2 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante vermelho direto em temperatura ambiente 22°C.	91
Tabela 6.3 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante azul direto em temperatura ambiente 22°C.	92
Tabela 6.4 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente (Sílica pura) com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante azul direto em temperatura ambiente 22°C.	92
Tabela 6.5 – Resumo	92

Tabela 7.1 – Comparação da capacidade de adsorção entre os diferentes adsorventes para diferentes corantes.	97
Tabela 7.2 – Comparação da capacidade de adsorção entre os diferentes adsorventes para diferentes corantes.	98

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Introdução	16
1.2	Objetivos	21
1.2.1	Objetivo Principal	21
1.2.2	Objetivos Específicos	21
2	CARACTERIZAÇÃO DE ESCAMA DE TRÊS DIFERENTES TIPOS DE PEIXES E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS	22
2.1	Introdução	22
2.2	Materiais e Métodos	24
2.2.1	Corantes	24
2.2.2	Adsorvente	25
2.2.2.1	Preparo das Escamas	26
2.2.2.2	Coluna Preenchida com Escama de Peixe	26
2.2.3	Caracterização das Escamas	27
2.2.3.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	27
2.2.3.2	Análise Térmica	27
2.2.3.3	Experimentos de Adsorção em Coluna Adsorvente	28
2.2.3.4	Cinética Adsorção por espectroscopia no Ultravioleta Visível	28
2.2.3.5	Parâmetros de Cor de Efluente	29
2.2.3.6	Coeficiente de Cor (DFZ)	29
2.2.3.7	Medidas de pH	29
2.3	Resultados e Discussão	30
2.3.1	Caracterização de Escamas	30
2.3.1.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	30
2.3.1.2	Análise Térmica	32
2.4	Experimentos de Adsorção em coluna	32
2.4.1	Cinética de Adsorção dos Corantes amarelo, azul e vermelho	32
2.4.2	Coeficiente de Cor (DFZ)	35
2.4.3	pH	35
2.5	Conclusão	36
3	EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA DE ESCAMA DE PEIXE E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS	39

3.1	Introdução	39
3.2	Materiais e métodos	41
3.2.1	Corantes	41
3.2.2	Adsorvente	42
3.2.2.1	Extração de Hidroxiapatita (HAp)	42
3.2.3	Caracterização Hidroxiapatita	43
3.2.3.1	MEV	43
3.2.3.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	43
3.2.3.3	Rendimentos	43
3.2.4	Experimentos de Adsorção pela HAp	44
3.2.4.1	Influência do pH	44
3.2.4.2	Cinética e Isotermas de Adsorção	44
3.3	Resultados e Discussão	45
3.3.1	Caracterização da HAp	45
3.3.1.1	MEV	45
3.3.1.2	FT-IR	46
3.3.1.3	Rendimentos	49
3.3.2	Experimentos de Adsorção em Coluna de HAp	49
3.3.2.1	pH	49
3.3.2.2	Cinética de Adsorção	49
3.3.2.3	Curva de cinética	50
3.4	Conclusão	53
4	MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE BIOPOLÍMERO NITROGENADO DE ESCAMA DE PEIXE.	55
4.1	Introdução	55
4.2	Material e Métodos	59
4.2.1	Material Nitrogenado	59
4.3	Caracterização	61
4.3.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	61
4.3.2	Rendimentos	61
4.3.3	Ressonância Magnética Nuclear	61
4.3.4	Grau de acetilação	61
4.4	Resultados e Discussão	62
4.4.1	Caracterização	62
4.4.1.1	FT-IR	62
4.4.1.2	Rendimentos	64
4.4.1.3	RMN	64
4.4.1.4	Grau de Desacetilação	66

4.4.1.5	Teste da metodologia utilizando Camarão cinza (<i>Litopenaeus vannamei</i>)	67
4.5	Conclusão	67
5	CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA FRAÇÃO INORGÂNICA DA EXTRAÇÃO DO COMPOSTO NITROGENADO DE ESCAMA DE PEIXE E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS	68
5.1	Introdução	68
5.2	Material e Métodos	69
5.2.1	Corante	69
5.2.2	Adsorvente	70
5.2.2.1	Obtenção de Hidroxiapatita (HAp)	70
5.2.3	Caracterização Hidroxiapatita	70
5.2.3.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	70
5.2.3.2	Rendimentos	71
5.2.4	Experimentos de Adsorção pela Hidroxiapatita	71
5.2.4.1	Influência do pH	71
5.2.4.2	Cinética e Isotermas de Adsorção	71
5.3	Resultados e discussão	72
5.3.1	Caracterização da HAp	72
5.3.1.1	FT-IR	72
5.3.1.2	Rendimentos	74
5.3.2	Experimentos de Adsorção em Coluna de Hidroxiapatita	74
5.3.2.1	pH	74
5.3.2.2	Cinética de Adsorção	75
5.3.2.3	Curva de cinética	76
5.4	Conclusão	80
6	OBTENÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO UTILIZANDO MÉTODO SOL-GEL E ESCAMA DE PEIXE E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL	81
6.1	Introdução	81
6.1.1	Materiais Cerâmicos	82
6.1.2	Hidroxiapatita	83
6.1.2.1	Hidroxiapatita dopada com Silício	84
6.1.2.2	Sílica gel	84
6.2	Matéria Prima utilizada no experimento	85
6.2.1	Princípios básicos da síntese por Reação Sol-Gel	86
6.2.2	Metodologia	87
6.3	Caracterização das Amostras	87

6.3.1	Análise por espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)	87
6.3.2	Rendimentos	87
6.3.3	Cinética e Isotermas de Adsorção	88
6.4	Trabalhos Preliminares	88
6.5	Resultados e Discussão	90
6.5.1	FT-IR	90
6.5.2	Cinética de Adsorção	91
6.5.3	Curva de cinética	93
6.6	Conclusão	93
7	ESTUDO COMPARATIVO	95
7.1	Introdução	95
7.2	Comparação entre as capacidades de Adsorção	96
7.3	Conclusão	98
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	99
8.1	Conclusões	99
8.2	Proposições futuras	99
	Referências	101

1 Introdução

1.1 Introdução

O Brasil é o país que possui a maior quantidade de água doce do Mundo, em torno de 13% e um extenso litoral. Um dos grandes incentivos do governo é o de aumentar a produção de pescado assim como o seu consumo que é menor que o recomendado pela Organização Mundial da Saúde que é de 12 Kg de pescado por ano por habitante. No resto do planeta em média, cada habitante consome deste tipo de proteína 18,8 Kg de pescado por ano, de acordo com a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura⁽¹⁾, sendo que o Brasil possui a maior biodiversidade de pescado do planeta. O peixe é a proteína animal mais consumida no mercado internacional, e a que encontra mais espaço para crescer. Além de oferecer um mundo de sabores sendo que cada espécie, afinal, tem o seu diferencial na culinária, o pescado é leve e saudável. Em 2011, a produção mundial atingiu 154 milhões de toneladas, das quais 131 milhões foram destinadas a consumo humano. Como a pesca de captura não pode aumentar muito o chamado “esforço de pesca”, para não comprometer os estoques pesqueiros, a atividade aquícola (cultivo de pescado) está encontrando um gigantesco espaço para crescer e atender a demanda atual e futura. Neste contexto, o Brasil, por suas características físicas e matriz energética, tem perfil para se tornar um importante produtor de pescado. A cadeia produtiva do setor envolve produção de alevinos (filhotes de peixe), ração, equipamentos, plantas de beneficiamento, conservação, transporte e comercialização. Tudo capaz de gerar milhares de empregos. No momento, as principais espécies cultivadas no País são tilápia (*Oreochromis niloticus*) [Figura 1.1\(a\)](#) e tambaqui (*Colossoma macropomum*) [Figura 1.1\(b\)](#), mas outras podem conquistar um lugar de destaque, como o pirarucu (*Arapaima gigas*) da Amazônia [Figura 1.1\(c\)](#), que encanta a brasileiros e estrangeiros.



(a) Tilápia



(b) Tambaqui



(c) Pirarucu

Figura 1.1 – Peixes utilizados no experimento

Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Brasil>

O desenvolvimento tecnológico e o aumento produtivo trazem agressões ao meio ambiente, transformam a natureza, afetando a qualidade do meio ambiente e a saúde das pessoas. Nos dias atuais as indústrias vêm assumindo uma posição mais proativa, reconhecendo que uma gestão ambiental sensata pode melhorar a imagem da empresa, aumentar seus lucros e sua competitividade, além de eliminar possíveis problemas futuros com a poluição por resíduos industriais, os quais necessitariam de grandes investimentos para o caso de descontaminações posteriores.

Neste contexto a indústria têxtil é um grande exemplo por possuir um dos processos de maior geração de poluentes, contribuindo tanto quantitativa como qualitativamente com carga poluidora despejada no meio ambiente, os quais, quando não corretamente tratados, são indutores de sérios problemas de contaminação ambiental em grande parte por conta dos corantes não biodegradáveis e de difícil remoção total.

Em geral, os corantes são materiais normalmente aplicados em solução que se fixam de alguma maneira a um substrato, que pode ser um tecido, papel, cabelo, couro ou outros materiais. Assim, a molécula de corante é constituída por duas partes principais: o grupo cromóforo, que dá a cor ao composto, e grupos auxiliares (auxocromos), que facilitam a sua afinidade para o substrato e que é responsável pela fixação do corante, conferindo uma coloração resistente à luz e à lavagem⁽¹⁾.

Os corantes sintéticos apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante o seu processo de síntese, grande quantidade de reações intermediárias. São compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver seletivamente a luz visível devido à presença de grupos cromóforos, tais como nitro, nitroso, azo e carbonila. A cor destes compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos, tais como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo. Entre as muitas variedades estruturais de corantes estão os tipo catiônicos, não iônico, aniônico, corantes diretos, ácidos e reativos⁽²⁾.

A fixação dos corantes à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes. Estima-se que cerca de 20% do total utilizado são perdidos durante o processo e liberados para o meio ambiente como efluentes. Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm².

Desta forma as indústrias de tingimento destacam-se dentre os vários segmentos produtivos como as que podem mais comprometer a qualidade ambiental, pois é geradora de grandes volumes de efluentes com alta carga orgânica, forte coloração advinda da presença

de corantes provenientes dos processos de tingimento e que são descartados após tratamento biológico. Essa coloração pode ser altamente interferente nos processos fotossintéticos naturais podendo ocasionar alterações na biota aquática com potencial acumulação e/ou ainda transportados para as estações de tratamento de águas municipais (principalmente os corantes com alta solubilidade em água), contribuindo para a contaminação dos mananciais e da água distribuída à população⁽³⁾.

A maioria dos corantes comercialmente usados são resistentes à biodegradação, à fotodegradação e à ação de agentes oxidantes. Além dos malefícios supra citados, outros problemas podem ser comumente causados pelos corantes como: toxicidade a certas formas de vida aquática devido à presença de metais; sendo alguns carcinogênicos e mutagênicos e interferindo em certos procedimentos operacionais dos tratamentos de água residuária entre outros aspectos⁽³⁾.

A grande diversidade e complexidade dos efluentes gerados durante os processos têxteis, aliadas às imposições da legislação que exigem tratamentos eficientes antes do descarte, têm levado ao desenvolvimento de novas tecnologias que buscam o melhor tratamento e o mais adequado, considerando custos, tempo e eficiência dos processos⁽⁴⁾. Os tratamentos de resíduos líquidos das indústrias têxteis e das fábricas de produção de corantes apresentam elevada dificuldade por ser altamente coloridos, com composição muito heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico e recalcitrante que deve ser considerada importante. Em parte por conter grande variedade de compostos contaminantes, entre tais, destacam-se ácidos e bases, compostos tóxicos e por apresentar cor elevada de difícil remoção. É importante resaltar que esses corantes possuem uma baixa degradabilidade frente aos métodos tradicionais utilizados em seus tratamentos, levando ao descarte de um efluente com alto índice de coloração⁽³⁾.

O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes é objeto de grande interesse nos últimos tempos, devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais^{(5),(6),(7)}. As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros^{(8),(9)}.

A adsorção é uma das técnicas mais empregada como tratamento conjugado na remoção de corantes e que consiste na transferência de massa da espécie química presente no banho para o adsorvente, que pode ser carvão ativo, sílica gel, bauxita, resinas de troca-iônica, derivados de celulose, entre outros. Este processo encontra grande aplicação industrial, pois associa custos operacionais relativamente baixos com elevadas taxas de remoção⁽¹⁰⁾. A fim de aprimorar essa técnica surge a necessidade de novas tecnologias para obtenção de novos adsorventes com processo de obtenção ambientalmente adequado assim como seu uso. Diante de tal necessidade, o conceito de ecomaterial ou também conhecido na comunidade científica como materiais de baixo custo passou a ser

disseminado. Segundo Ferreira⁽¹¹⁾, ecomateriais são materiais que substituem outros de impacto ambiental negativo ou com aplicações voltadas para a despoluição, tratamento de resíduos ou estabilização dos mesmos através de incorporação em fase sólida.

Neste contexto, a escama de peixe pode ser utilizada como ecomaterial adsorvente, de baixo custo a qual é então, neste sentido, aproveitada deixando de ser apenas um rejeito da indústria de pescado. Esse adsorvente possui duas regiões: uma fase inorgânica, composta principalmente por apatita, e uma fase orgânica, composta principalmente por colágeno^{(12),(13)}. Apresentam uma composição média de 49,7% de fração inorgânica e 50,3% de fração orgânica e a cada quilo de peixe consumido 6% de escamas são produzidas⁽¹⁴⁾.

No tocante à produção de pescado, o Brasil poderá se tornar um dos maiores países do mundo até 2030 nesta área. A estimativa é da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), que prevê um aumento de 100 milhões de toneladas de pescados nos próximos 20 anos⁽¹⁵⁾. O País é um dos poucos países em condições de atender à crescente demanda mundial por produtos de origem pesqueira. De acordo com as projeções da FAO, a expectativa é que em 2030 a produção de pescado no Brasil dobre e atinja 20 milhões de toneladas⁽¹⁵⁾.

Piscicultura ou aquicultura é uma indústria crescente cheia de oportunidades, principalmente devido ao aumento da demanda por peixe como fonte de nutrientes importantes para uma vida saudável. Ao contrário da cadeia produtiva bovina, que aproveita 100% de sua matéria-prima, a produção de pescado tem um aproveitamento de cerca de 30% a 50%. As vísceras e a cabeça do peixe, que representam de 50% a 70% restantes, são descartados, sendo que é fundamental aproveitá-los para reduzir o impacto ambiental. E com o surgimento das novas exigências feitas pelas autoridades mundiais, muitas empresas estão adequando seus métodos produtivos a fim de garantir maior produtividade e menor desperdício, reduzindo a emissão e descarte de resíduos e afluentes no meio ambiente. A forma de descarte das escamas mais comumente empregada é sua incorporação a ração animal mas que não contribui nutricionalmente porque seus constituintes não são de fácil digestibilidade e por não ter seu conteúdo biodisponível.

Exemplos de escamas de peixes brasileiros que foram utilizadas neste estudo são mostradas na [Figura 1.2](#) onde é possível observar diferentes características como coloração, tamanho e textura.

A partir da escama é possível extrair parte proteica conhecida como gelatina/colágeno e seus hidrolisados que tem como aplicação o campo alimentar (texturizante), farmacêutico (transportador de princípios ativos, tratamento hemostático, regeneração de cartilagem), colas e a parte inorgânica hidroxiapatita que pode ser aplicada em implantes ósseos (por apresentar biocompatibilidade)⁽¹⁶⁾, purificação de águas residuais (troca iônica com metais pesados)⁽¹⁷⁾ e colunas cromatográficas (separação proteínas)⁽¹⁸⁾. Na [Figura 1.2](#) é possível observar as escamas de tilápia (*Oreochromis niloticus*), escamas de tambaqui

(*Colossoma macropomum*) e escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*) na sequência.



(a) Tilápia



(b) Tambaqui



(c) Pirarucu

Figura 1.2 – Escamas utilizadas no experimento

Fonte: Arquivos Pessoais

Tendo como ponto de partida todo o contexto anteriormente mencionado, foi realizado o presente projeto que pretende ampliar as possibilidades de aplicação da escama de peixe com reais aplicações ambientais e será esta dissertação, organizada em oito capítulos. No capítulo 1, apresenta-se uma introdução geral e os objetivos do presente trabalho. No capítulo 2, apresenta-se uma avaliação dos ecomateriais como adsorventes alternativos com escamas de tilápia, tambaqui e pirarucu, caracterização e utilização na remoção de corantes diretos comerciais Amarelo, Vermelho e Azul Marinho da marca Guarany[®] (Composição Cloreto de sódio, Corante Direto e Dispersante) adquiridos no comércio local de Dourados/MS. No capítulo 3, Obtenção das Hidroxiapatitas das escamas de tilápia, tambaqui e pirarucu, caracterização e sua utilização como alternativos na remoção de corantes diretos comerciais Amarelo, Vermelho e Azul Marinho da marca Guarany[®] (Composição Cloreto de sódio, Corante Direto e Dispersante) adquiridos no comércio local de Dourados/MS. No capítulo 4, método de extração do material nitrogenado a partir de escama de peixe e caracterização. No capítulo 5, caracterização do material inorgânico obtido após obtenção do material nitrogenado e sua utilização na remoção de corantes diretos comerciais Amarelo, Vermelho e Azul Marinho da marca Guarany[®] (Composição Cloreto de sódio, Corante Direto e Dispersante) adquiridos no comércio local de Dourados/MS. No Capítulo 6, obtenção de Material cerâmico utilizando método sol-gel e escama de peixe e aplicação na remoção de corante têxtil. No capítulo 7, estudo comparativo da capacidade adsortiva dos materiais inorgânicos obtidos no estudo. No capítulo 8 apresentam-se as considerações finais e as perspectivas para trabalhos futuros.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Principal

Alternativas de aproveitamento de escama de peixe de água doce com aplicação ambiental.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o desempenho de escama de peixe como material adsorvente dos corantes diretos: 03 Amarelo, 09 Vermelho e 16 Azul Marinho da marca Guarany[®] (Composição Cloreto de sódio, Corante Direto e Dispersante) adquiridos no comércio local de Dourados/MS e sua caracterização;
- Sintetizar os materiais com base em hidroxiapatita obtida de escama de três diferentes peixes;
- Extrair material nitrogenado a partir das escamas de Tambaqui, Tilápia e Pirarucu, suas respectivas caracterização e utilização da fração inorgânica e suas caracterizações;
- Caracterizar os adsorventes inorgânicos in natura/sem tratamento (Escamas de Tambaqui, Tilápia e Pirarucu) e as Hidroxiapatitas obtidas deste ecomaterial quanto as suas propriedades;
- Investigar capacidade de adsorção, utilizando corantes comerciais em um sistema de coluna adsortiva;
- Obtenção de um material cerâmico pelo método de sol-gel de composição final sílica e hidroxiapatita e sua utilização como adsorvente de corantes comerciais.

2 Caracterização de escama de três diferentes tipos de peixes e sua utilização na remoção de corantes têxteis

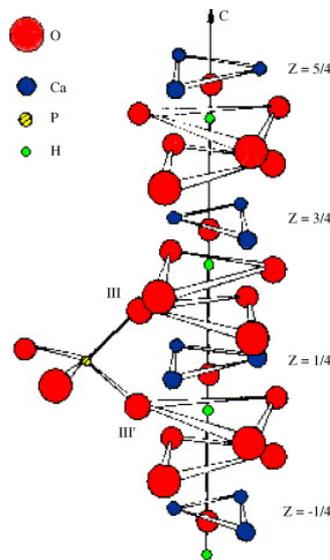
2.1 Introdução

As escamas de peixe podem ser consideradas um material bastante versátil. Por tratar-se de um composto formado principalmente por Hidroxiapatita de cálcio ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)- HAp, e por fibras de colágeno do tipo I, componentes individuais biocompatíveis, sugere-se que este seja um biomaterial em potencial⁽¹⁹⁾.

A busca por novos materiais para o tratamento de efluentes industriais motivou o crescente interesse no estudo da capacidade da HAp como adsorvente na remoção de poluentes. As propriedades da HAp como alto poder de adsorção e forte atividade catalítica, aliadas ao baixo custo do material são propícias para aplicação do material nessa área^{1,2}. Entre as principais aplicações estudadas, estão à remoção de metais pesados como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} de solos contaminados, águas residuais, a utilização como catalisador na decomposição de compostos orgânicos clorados poluentes provenientes da indústria metalúrgica e no tratamento de gases provenientes da incineração do lixo industrial. Além disso, a HAp é um catalisador efetivo para desidratação e desidrogenação de alcoóis primários para aldeídos e cetonas, a altas temperaturas^{(20),(21), (22)}.

A estrutura da HAp por ser aberta e hospedeira o que por sua vez permite a substituição de todos os seus íons, Ca^{2+} , PO_4^{3-} e OH^- , mantendo a eletroneutralidade. Conforme pode ser observado na [Figura 2.1](#), consiste da união de grupos tetraédricos PO_4^{3-} distribuídos ao longo de uma coluna (eixo c). Os tetraedros dos grupos PO_4^{3-} estão arranjados de tal forma que formam dois tipos de canais perpendiculares ao plano basal. O primeiro canal tem um diâmetro de 2,5 Å e está delimitado por íons Ca^{2+} (denominado Ca (I)). Cada célula unitária contém dois destes canais contendo dois íons de cálcio, na altura de 0 e 1/2 da célula unitária. O segundo canal tem um diâmetro de 3–3,5 Å e sua parede é delimitada por átomos de oxigênio e por íons Ca^{2+} localizados a altura de 1/4 e 3/4 da célula unitária, respectivamente, os quais constituem dois triângulos equiláteros perpendiculares ao eixo c, compensados entre si por uma rotação de 60°. A existência de dois diferentes sítios de cálcio é de especial interesse por causa das propriedades do material que podem ser alteradas dependendo do sítio ocupado^{(21), (23)}.

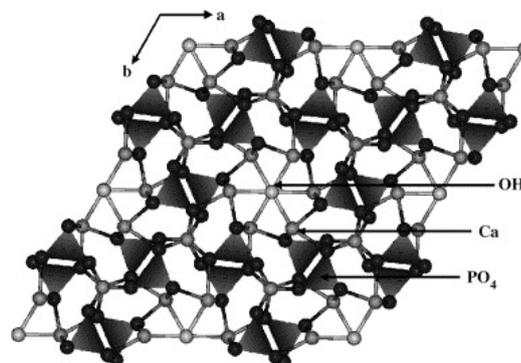
Figura 2.1 – Estrutura idealizada da hidroxiapatita de cálcio.



Fonte: Resende, Nele e Salim em(21).

Na Figura 2.2 verifica-se a projeção dos grupos $(\text{PO}_4)^{3-}$ no plano basal. O interior da célula unitária do tetraedro $(\text{PO}_4)^{3-}$ está dividido em duas camadas, na altura de $1/4$ e $3/4$ da célula unitária, respectivamente. A forma resultante do segundo tipo de canal é hexagonal e nesse canal estão localizados grupos OH^- , ainda que diferentes ânions (O^{2-} , F^- , Cl^-) ou impurezas possam ser encontrados neste canal(23).

Figura 2.2 – Visão da estrutura da hidroxiapatita, mostrando os canais hexagonais.



Fonte: Filgueiras, Mkhonto e Leeuw em(23).

Nota: (O preto, Ca cinza e OH cinza claro, PO_4 mostrados como tetraedros).

Os íons OH^- presentes nos canais estão localizados em colunas perpendiculares a face da célula unitária e ao centro do hexágono formado por grupos de íons cálcio

coplanares. O oxigênio do grupo hidroxila está localizado 0,4 Å abaixo do plano formado pelo íon cálcio, e o hidrogênio 1 Å mais distante, quase no triângulo plano de cálcio. O ambiente ao redor dos sítios OH^- é muito atrativo para substituições, porque ele permite um controle não somente da força dos sítios ácidos, mas também da relação entre sítios ácidos Lewis e Bronsted^{(21), (23)}.

Assim, o uso de adsorventes para a remoção de corantes de efluentes tem recebido uma considerável atenção e diversos tipos de adsorventes têm sido desenvolvidos e estudados com essa finalidade. Dentre estes, destacam-se os resíduos contendo quitina, o bagaço da cana-de-açúcar, fibra da casca do coco e argilas naturais e modificadas. Entretanto, ainda é escasso o número de publicações deste material no que diz respeito à remoção de corante.

Para este estudo, são de interesse os corantes aplicáveis às fibras celulósicas, tais como corantes diretos. Até 1884, todos os corantes sintéticos existentes não eram substantivos para o algodão, o qual era tingido por processos complexos e longos. Havia a necessidade de métodos simples para produção de roupas em massa com o advento da Revolução Industrial. Paul Böttiger preparou Vermelho Congo e descobriu que este corante tingia o algodão simplesmente fervendo o substrato em uma solução de corante⁽²⁴⁾. Logo surgiram vários corantes similares, chamados corantes diretos, os quais são utilizados até hoje em muitas aplicações. O ponto fraco desta classe de corantes era a falta de solidez à lavagem e a outros tratamentos úmidos.

O grupo de corantes diretos caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos e pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos.

Diante desta breve exposição, pode-se constatar que o uso de escama de peixe para remoção de corantes pode ser considerada uma técnica viável ou mesmo auxiliar ao tratamento de efluente têxtil convencional. Desta forma o objetivo deste capítulo foi avaliar a viabilidade de seu uso como adsorvente na remoção dos corantes têxteis azul, vermelho e amarelo do tipo direto.

2.2 Materiais e Métodos

2.2.1 Corantes

Como adsorbatos foram utilizados os corantes direto 03 amarelo, 09 vermelho e 16 azul Marinho da marca Guarany[®] (composição cloreto de sódio, corante direto e dispersante) adquiridos no comércio local de Dourados/MS, na concentração de 130 mg/L

em água destilada. A estrutura química, fórmula, massa molar, caráter e faixa do visível de cada corante estão apresentados na Tabela 2.1.

O corante direto também chamado de corante substantivo pode ser aplicado, em solução aquosa, diretamente sobre as fibras, em banhos neutros ou alcalinos, sem tratamento preliminar. Caracterizam-se por uma menor perda durante aplicação e menor teor no efluente, tingindo diretamente as fibras por meio das interações de van der Waals. Os corantes diretos são bastante aplicados nos substratos, tais como lã, seda e algodão com perda para o efluente de 5 a 30%⁽²⁵⁾.

Tabela 2.1 – Características dos corantes direto utilizados no experimento

Nome Corante Direto (Corante Guarany)	Fórmula/ Massa Molar	Estrutura Química	Ácido Básico ou Neutro (Faixa do Visível)
Amarelo 12 (3)	$C_{30}H_{26}N_4O_8S_2$ (634,12 g·mol ⁻¹)		Neutra (420nm)
Azul 1 (16)	$C_{26}H_{24}N_6O_{16}S_4$ (900,24 g·mol ⁻¹)		Básico (570nm)
Vermelho 81 (9)	$C_{29}H_{19}N_5O_8 S_2 Na_2$ (675,00 g·mol ⁻¹)		Básico (498nm)

Para cada corante foi obtida uma curva de calibração com base nos resultados de varredura da máxima absorvância determinados em um espectrofotômetro Cary 50 do Laboratório Espectroscopia e Cromatografia Aplicada (LECA) da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados. A partir dessa curva pôde-se encontrar a concentração em cada alíquota retirada após contato com o ecomaterial adsorvente remanescente na fase fluida.

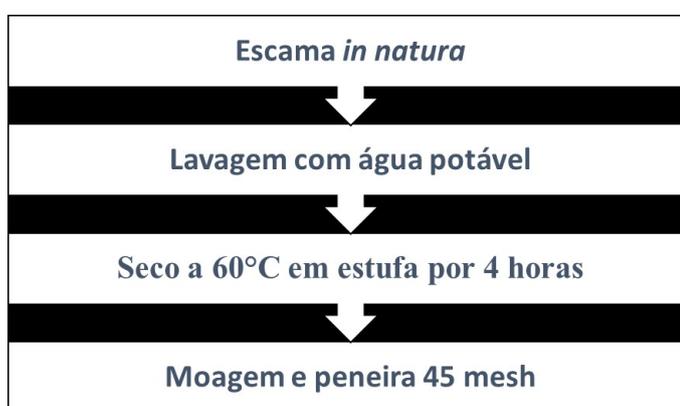
2.2.2 Adsorvente

As escamas do peixe tilápia (*Oreochromis niloticus*) e do peixe pirarucu (*Arapaima gigas*) foram fornecidas pelo Frigorífico Mar & Terra situado na cidade de Itaporã/MS e as escamas de tambaqui (*Colossoma macropomum*) obtidas no supermercado Extra da cidade de Dourados/MS.

2.2.2.1 Preparo das Escamas

O fluxograma proposto pela [Figura 2.3](#) apresenta as etapas do processo para obtenção do material. Uma breve descrição é apresentada a seguir: primeiramente, as escamas foram lavadas em água corrente e colocadas para secar em estufa a 60°C durante 6 horas e, posteriormente, armazenadas em dessecador. Amostra das escamas foram trituradas em um moinho de faca Micro modelo - SL 30 de propriedade do curso de Engenharia de Alimentos da UFGD, resultando em uma mistura na forma de pó e de fibras. Neste trabalho, utilizaram-se escamas em forma de pó, que foram separadas das fibras com auxílio de uma peneira de 45 mesh. O material obtido (pó de escama) foi denominado de ecomaterial.

Figura 2.3 – Processo de obtenção do ecomaterial das escamas



2.2.2.2 Coluna Preenchida com Escama de Peixe

Para a realização deste experimento, foram tomadas colunas de plástico de 7,7 cm de comprimento e 13,0 mm de diâmetro as quais foram preenchidas com 0,50 g de escama de peixe, extraída das espécies citadas no item 2.2.2. As colunas foram seladas tanto na parte inferior como na superior por filtros reaproveitados retirados da coluna de HPLC OASIS HLB Cartridge. Os ensaios foram desenvolvidos nestas colunas, os quais seguiram a seguinte metodologia: As amostras passaram pela coluna através da pressão negativa usando outra seringa com êmbolo para forçar a solução de corante atravessar a coluna como mostrado na [Figura 2.4](#). Desta coluna, foram coletadas alíquotas de 5 mL por ciclo, as quais foram determinadas as leituras das absorbâncias, para verificar a eficiência da escama, na remoção do corante.

Figura 2.4 – Processo adsorção em coluna de ecomaterial.



Fonte: autora

2.2.3 Caracterização das Escamas

2.2.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região de infravermelho do adsorvente antes do processo foram analisados e registrados em um espectrômetro modelo FT-IR JASCO série 4000, monitoradas na região entre 400 – 4000 cm^{-1} do Laboratório de Ótica da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal da Grande Dourados. Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando pastilhas de 1% em KBr, o qual foi previamente seco em estufa VACUOTERM a 150°C e resfriado em dessecador até a temperatura ambiente. As escamas em forma de pó seco e o KBr foram macerados em almofariz de ágata, para completa homogeneização. Em seguida, o material foi prensado em uma prensa hidráulica e analisado no FTIR.

2.2.3.2 Análise Térmica

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma Termobalança, marca DuPont, modelo 1090, em um intervalo de 300 a 1200 K, com razão de aquecimento 0,16 K s^{-1} , em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 $\text{cm}^{-3}/\text{min}$, em cadinho de platina utilizando uma massa de aproximadamente 50 mg. Esta técnica foi utilizada para avaliação da perda de massa dos compostos com o aumento da temperatura, avaliando assim a estabilidade térmica dos fosfatos de cálcio organicamente modificados.

2.2.3.3 Experimentos de Adsorção em Coluna Adsorviva

Os experimentos de adsorção foram realizados em colunas contendo o adsorvente e passando a solução de corantes visando à obtenção do efeito da cinética da adsorção e da concentração (massa adsorvida) à temperatura ambiente (24-28°C).

2.2.3.4 Cinética Adsorção por espectroscopia no Ultravioleta Visível

Para a obtenção da cinética de adsorção um volume de solução (5 mL) dos corantes com concentração conhecida (130 mgL⁻¹) foram colocados em contato com o adsorvente (0,5 g) em seringa com capacidade para 8 mL, os quais foram contidos por tampão cerâmico e foi passado de 5 em 5 mL (Figura 2.4) à influência da temperatura ambiente (24-28°C).

As alíquotas retiradas de 5 em 5 mL foram analisadas em espectrofotômetro (Cary 50) por meio das leituras de absorvância. A quantidade adsorvida e o percentual de remoção foram determinados e apresentados nas s 2.3, 2.4 e 2.5 por alíquota de 5 em 5 mL.

As curvas de adsorção foram expressas através da relação entre a concentração relativa adimensional C/C_0 (concentração de corante na amostra/concentração inicial de corante) e o número de volumes (ciclos de 5 mL) (volume escoado de solução no interior da coluna).

A massa de soluto adsorvida pelo ecomaterial foi calculada pela concentração média de soluto presente em cada tubo coletado, conforme a Equação (2.1):

$$q_m(mg/g) = \frac{(C_0 - C_{eq}) V}{W} \quad (2.1)$$

Onde:

C_0 é a concentração (mg/L) inicial;

C_{eq} é a concentração de equilíbrio do corante (mg/L);

V é o volume da solução (L) e

W a massa de adsorvente utilizada (g).

O percentual de remoção foi obtido pelo uso da Equação (2.2).

$$\text{Eficiência}(\%) = \frac{100 \times (C_0 - C_{eq})}{C_0} \quad (2.2)$$

Onde:

C_0 é a concentração inicial das soluções;

C_{eq} é a concentração final das amostras em cada ciclo (5 mL).

2.2.3.5 Parâmetros de Cor de Efluente

Alguns limites aceitáveis para efluentes provenientes de estações de tratamento, no Reino Unido, que recebem efluentes coloridos estão apresentados na Tabela 2.2. Localidades como Leek, Wanlip e Pinxton apresentam limites inferiores ao limite normal aceitável por serem regiões em que a concentração de indústrias têxteis é grande e, portanto, as restrições aplicadas são maiores a fim de prevenir a poluição do corpo d'água receptor. O limite normal aceitável refere-se a regiões onde não existem muitas tinturarias.

Tabela 2.2 – Limites aceitáveis de emissões de estação de tratamento para efluentes coloridos na região de Severn Trent (Reino Unido) e o limite normal aceitável estabelecido pela EA (Environmental Agency).

Comprimento de onda (nm)	LeeK (Abs/cm)	Wanlip (Abs/cm)	Pinxton (Abs/cm)	Limite normal aceitável (Abs/cm)
400	0,060	-	-	0,115
450	0,040	-	-	0,085
500	0,035	0,020	0,028	0,065
550	0,025	0,021	0,025	0,055
600	0,025	0,012	0,024	0,040
650	0,015	0,012	0,017	0,028
700	-	-	-	0,013

Fonte: O'Neill et al⁽⁷⁾, 1999.

2.2.3.6 Coeficiente de Cor (DFZ)

O procedimento para determinação do índice de cor segue a norma alemã DIN 7887/1994. As amostras de solução de corante após contato com a coluna adsorvente foram analisadas em um espectrofotômetro UV-Visível Varian, em cubetas de vidro de 1 cm de caminho ótico para os comprimentos de onda de 436, 525 e 620 nm. O coeficiente de cor foi determinado pela equação (2.3):

$$DFZ = \frac{A}{m} [m^2] \quad (2.3)$$

Onde:

A é a absorbância em 436, 525 e 620 nm e m o caminho ótico, em metros.

2.2.3.7 Medidas de pH

O pH foi medido em um pHmetro Metrohm (modelo 827) de propriedade do Laboratório de Materiais Híbridos (LMH) da UFGD. O pHmetro foi calibrado com soluções padrão tampão de pH 4 e 7, conforme indicado no manual do equipamento. Os resultados do pH para as soluções contendo corantes estudadas em contato com os três tipos de escama de peixe são apresentados na Tabela 2.7.

2.3 Resultados e Discussão

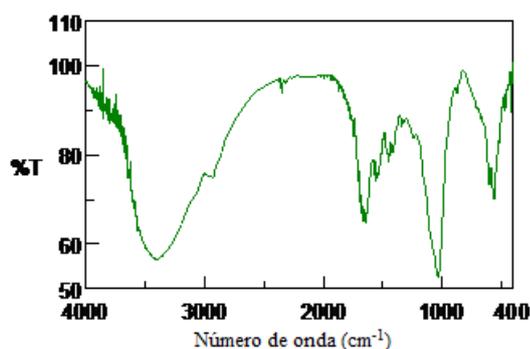
2.3.1 Caracterização de Escamas

2.3.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma importante técnica de caracterização de materiais. Um espectro de IR traz informações acerca da estrutura do composto, a natureza de suas substituições e da água constitucional do mesmo. Na espectroscopia de IR, frequentemente julgam-se importantes as bandas de absorção referentes aos grupos estruturais OH^- e todos os demais grupos⁽²⁶⁾.

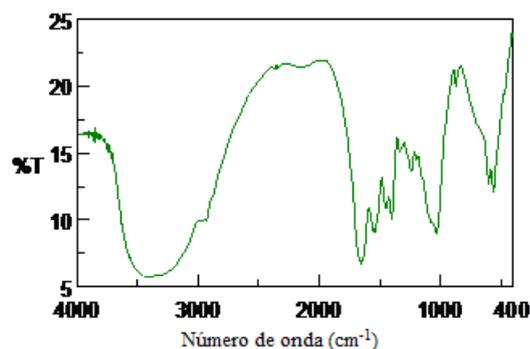
Na [Figura 2.5](#) é possível visualizar o FTIR da escama de tambaqui, na [Figura 2.6](#) da escama de tilápia e na [Figura 2.7](#) da escama de pirarucu.

Figura 2.5 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de escama de tambaqui.



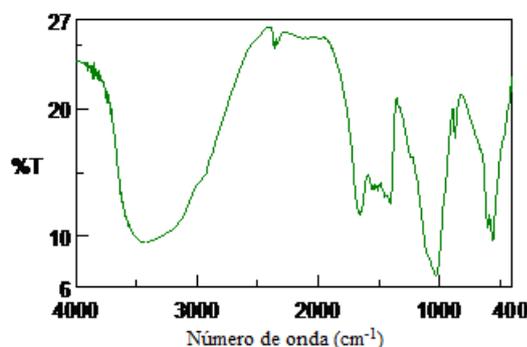
Fonte: Elaboração da autora.

Figura 2.6 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de escama de tilápia.



Fonte: Elaboração da autora.

Figura 2.7 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de escama de pirarucu.



Fonte: Elaboração da autora.

Nos espectros de FTIR, na [Figura 2.5](#), [Figura 2.6](#) e [Figura 2.7](#) observam-se duas bandas de absorção em 3400 e 2926 cm^{-1} atribuídas às ligações O-H da associação macromolecular e às ligações CH_2 da cadeia carbônica, respectivamente^{(27), (28)}. As fortes bandas de absorção em 600 e 1020 cm^{-1} correspondem ao modo vibracional normal dos íons fosfatos na rede da hidroxiapatita. Os picos em 875, 1420 e 1448 cm^{-1} correspondem à ligação C-O dos grupos carbonatos incorporados na estrutura da apatita^{(28), (12)}.

A banda de amida I, com frequências características na faixa de 1600-1700 cm^{-1} , relaciona-se à vibrações de estiramento dos grupos carbonila (ligação C=O) ao longo da estrutura polipeptídica do colágeno. Em relação à região de absorção das bandas de amida II (1550 a 1600 cm^{-1}), nota-se o posicionamento, para este tipo de amida, em 1557 cm^{-1} , o que sugere a existência de grande quantidade de ligações de hidrogênio presentes na estrutura do colágeno⁽²⁹⁾.

O espectro também exhibe três bandas correspondentes às amidas I, II e III de colágeno tipo I^{(27), (30)}. Todas as amidas apresentam uma banda de absorção de carbonila, mais conhecida como “banda de amida I”. Sua posição depende do grau de ligação hidrogênio e do estado físico do composto. As amidas primárias têm, em fase sólida, uma banda de amida I intensa em 1650 cm^{-1} correspondente às vibrações de deformação axial de C=O, o que está de acordo com o resultado encontrado neste trabalho, no qual esta banda foi observada em 1653 cm^{-1} . As amidas primárias e secundárias têm uma ou mais bandas entre 1650 e 1515 cm^{-1} , atribuídas à deformação angular de NH_2 ou NH , geralmente chamada de “banda de amida II”. Esta banda envolve acoplamento da deformação de N-H com outras vibrações fundamentais e nas amidas secundárias, no estado sólido, aparece entre 1570 e 1515 cm^{-1} .

Com base nestas informações, a banda observada em 1567 cm^{-1} no espectro da [Figura 2.5](#), [Figura 2.6](#) e [Figura 2.7](#) foi atribuída como sendo da amida II. Nas amidas

terciárias, uma banda de absorção mais fraca pode aparecer próximo de 1250 cm^{-1} , resultante da interação entre a deformação angular de N-H e da deformação axial⁹ de C-N, no espectro da escama esta banda chamada de “banda de amida III” aparece em 1242 cm^{-1} . Nos espectros da escama de tambaqui e de pirarucu não é evidente, por estar suprimida.

Os espectros são bastante semelhantes em relação aos grupamentos observados nos compostos, porém diferem, principalmente na de Tambaqui, na proporção destes constituintes.

2.3.1.2 Análise Térmica

A Figura 2.8 ilustra as curvas de perda de massa para as três amostras de escama de peixe, submetidas às análises de temperatura ambiente a 1000°C , com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Observa-se a existência de dois eventos bem definidos de perda de massa. O primeiro deles ocorre por conta do evento de saída de água que ocorre até cerca de 142°C , perda de água adsorvida. Observa-se que na amostra E3 (escama de pirarucu), este evento de saída de água é um pouco mais abrupto, pois não existe uma estabilização deste evento. O segundo evento de perda de massa é referente à perda da matéria orgânica, para as amostras E1 (escama de tilápia) e E2 (escama de tambaqui), ocorrem a partir de 253°C e inicia com 80% de massa. Para a amostra E3, nesta temperatura o respectivo valor de massa é ca. 72,9% em massa. Comportamento semelhante aos observados na literatura para este material⁽³⁰⁾.

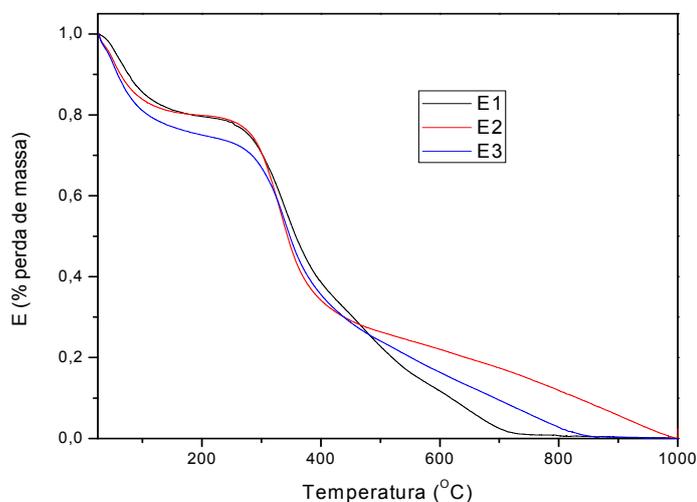
A decomposição das fibras de colágeno, processo exotérmico, foi observada de 300°C até aproximadamente 630°C . Em um trabalho relatado anteriormente⁽³⁰⁾ os autores afirmam que na fase orgânica da escama podem estar presentes, em pequenas quantidades, alguns biopolímeros como, por exemplo, polissacarídeos. Este resultado sugere que a composição da escama de peixe deve ser realmente a indicada por termogravimetria, visto que existe a possibilidade de outros biopolímeros estarem fazendo parte da composição orgânica.

2.4 Experimentos de Adsorção em coluna

2.4.1 Cinética de Adsorção dos Corantes amarelo, azul e vermelho

O perfil da adsorção obtido para o corante amarelo apresentado na Tabela 2.3, para o corante azul na Tabela 2.4 e para o corante vermelho na Tabela 2.5 os resultados ilustram a influência do contato com ecomaterial adsorvente. Conforme pode-se constatar no resultado tanto para o corante azul como para o corante vermelho, pode ser atribuído a presença de grupos básicos (NH_2 e OH), que não estão presente na estrutura do corante

Figura 2.8 – Curvas de perda de massa das amostras.



Fonte: Elaboração da autora.

Nota: E1 (Preto - escama de tilápia), E2 (Vermelho - escama de tambaqui) e E3 (Azul - escama de pirarucu).

amarelo. Assim como acontece a interação do corante a fibra de celulose, pode também ocorrer afinidade pela parte orgânica da escama e como esta é maior na Escama de Tambaqui, pode ser este o mecanismo predominante.

Os corantes apresentam estrutura bastante planar e esta favorece a interação com a celulose e promove o seu tingimento. Possivelmente é exatamente esta característica que faz com que a escama adquira coloração diminuindo assim a concentração inicial da solução.

Por ter sido utilizada a escama em pó no experimento de coluna de adsorção, a desintegração da estrutura inicial do ecomaterial permitiu que parte fosse transferida para a solução de corante. O processo de remoção sofreu influência das características dos corantes e do ecomaterial, outro fator para o comportamento da eficiência é a ocorrência de que no início do processo, há uma grande quantidade de sítios disponíveis para a adsorção. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui devido à presença das forças atrativas e repulsivas das moléculas dos corantes já adsorvidas, o que pode ter contribuído na diminuição do processo de adsorção nos sítios remanescentes. E como estes sítios podem não estar totalmente disponíveis, sua ação adsorvente se apresenta limitada.

O mecanismo de adsorção de um adsorbato em sólidos porosos pode ser descrito através de fatores, a saber, como: contato entre as moléculas do adsorbato e a superfície externa do adsorvente; adsorção nos sítios da superfície externa; difusão das moléculas do adsorbato nos poros; adsorção das moléculas do adsorbato nos sítios disponíveis na

Tabela 2.3 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante amarelo direto em temperatura ambiente 22°C.

Escama Cor Amarela									
mL	Tilápia(393,24nm)			Pirarucu(391,84nm)			Tambaqui(392,70nm)		
	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)
130mg/L	0,0668	0,65		0,0660	0,650		0,0660	0,650	
5	0,1923	0	0	0,0629	0,031	4,70	0,0660	0,000	0
10	0,1472	0	0	0,0583	0,076	11,67	0,0526	0,132	20,30
15	0,1052	0	0	0,0504	0,154	23,64	0,0387	0,269	41,36
20	0,0907	0	0	0,0484	0,173	26,67	0,0342	0,313	48,18

Fonte: Elaboração da autora.

Tabela 2.4 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante amarelo direto em temperatura ambiente 22°C.

Escama Cor Azul									
mL	Tilápia(562,33nm)			Pirarucu(566,55nm)			Tambaqui(562,33nm)		
	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)
130mg/L	0,2437	0,650		0,2437	0,650		0,2436	0,650	
5	0,1306	0,302	46,41	0,1705	0,195	30,04	0,2144	0,078	11,99
10	0,0996	0,384	59,13	0,1327	0,296	45,55	0,2236	0,053	8,21
15	0,1008	0,381	58,64	0,1178	0,336	51,66	0,2098	0,090	13,88
20	0,1042	0,372	57,24	0,1166	0,339	52,15	0,2041	0,105	16,22
25	0,1111	0,354	54,41	0,1143	0,345	53,10	0,1992	0,118	18,23

Fonte: Elaboração da autora.

superfície interna. A interação corante com as escamas também pode ser avaliada pelos gráficos de C/Co e Eficiência (%) apresentada na [Figura 2.11](#) corante amarelo, [Figura 2.12](#) corante azul e [Figura 2.13](#) corante vermelho.

Pode-se notar que a adsorção do corante Azul pela escama de tambaqui foi o que apresentou maior resultado 3,64 mg g⁻¹, seguido pela escama de tilápia adsorvendo 3,59 mg g⁻¹ do corante azul. O aumento do valor de absorbância após contato adsorvente solução pode ser atribuída ao desprendimento de íons possivelmente de cálcio, proporcionando uma turbidez.

No gráfico da [Figura 2.9](#) é possível observar a cinética de adsorção do corante azul por escama de Tilápia in natura por 12 horas, sendo 1 espectro a cada 2 minutos. Após 75 minutos a absorbância é reduzida de 0,18 u.a. para 0,06 u.a.

Tabela 2.5 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante amarelo direto em temperatura ambiente 22°C.

Escama Cor Vermelho									
mL	Tilápia(506,18nm)			Pirarucu(506,18nm)			Tambaqui(505,64nm)		
	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)
130mg/L	0,8352	0,650		0,8353	0,650		0,8353	0,650	
5	0,7244	0,086	13,27	0,5509	0,221	34,05	0,5409	0,229	35,24
10	0,6938	0,110	16,93	0,4529	0,298	45,78	0,3879	0,348	53,56
15	0,6517	0,143	21,97	0,4491	0,301	46,23	0,3076	0,411	63,17
20	0,6479	0,146	22,43	0,4606	0,292	44,86	0,2923	0,423	65,01
25	0,6326	0,158	24,26	0,4759	0,280	43,03	0,3041	0,413	63,59

Fonte: Elaboração da autora.

Tabela 2.6 – Resumo

Corante	TILÁPIA			PIRARUCU			TAMBAQUI		
	Eficiência (%)	M _{ads} (mg/XmL)	Q _m (mg/g)	Eficiência (%)	M _{ads} (mg/XmL)	Q _m (mg/g)	Eficiência (%)	M _{ads} (mg/XmL)	Q _m (mg/g)
Amarelo	27,46	0,714/20	1,428	-	-	-	16,65	0,433/20	0,886
Azul	55,17	1,793/25	0,890	55,17	1,793/25	3,586	46,49	1,511/25	3,022
Vermelho	56,12	1,824/25	3,648	19,78	0,643/25	1,286	42,80	1,391/25	2,782

Fonte: Elaboração da autora.

2.4.2 Coeficiente de Cor (DFZ)

Considerando a absorbância em 620 nm o coeficiente de cor é de 13,11 no início do experimento e 3,3 após o contato do adsorbato Azul 130 ppm pelo adsorvente escama de Tilápia, uma redução de 75%, contribuindo consideravelmente com a redução de cor aparente. Com uma hora de contato a redução já é de 59% e esta cinética foi realizada somente para o corante Azul adsorvido pela escama de Tilápia a fim de comprovar a interação adsorvente e adsorbato ao longo do tempo. A pretensão deste trabalho é que a interação corante adsorvente ocorra em fluxo no material empacotado.

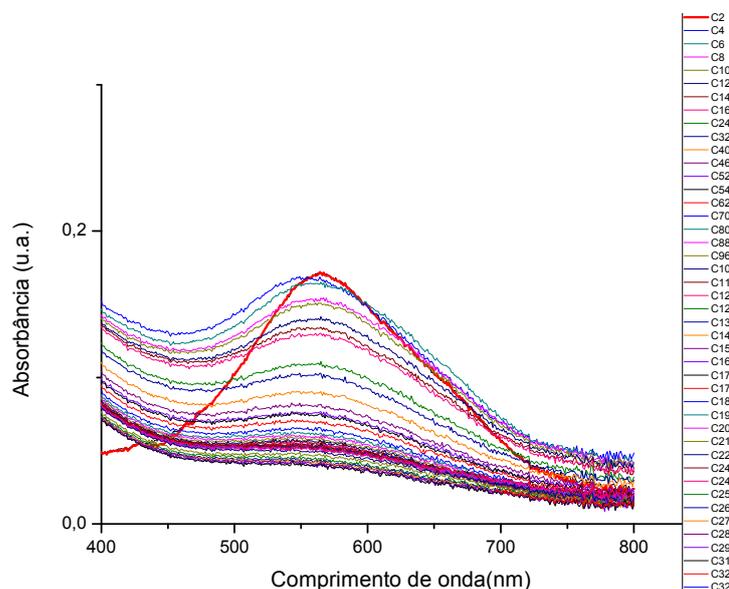
Interação entre adsorvente e adsorbato pode ser observada na cinética do corante vermelho, na escama de tilápia e pirarucu com o corante azul e no corante amarelo com a escama de tambaqui. O contato da escama de tilápia com a solução do corante amarelo permitiu que parte do adsorvente solubilizasse na solução aumentando assim a absorbância.

2.4.3 pH

O contato com o ecomaterial elevou o pH da solução conforme dados apresentados na Tabela 2.7 .

A alteração de pH propiciada pelo ecomaterial ao adsorbato não foi de grande

Figura 2.9 – Espectro de absorção na região de UV-Visível.



Fonte: Elaboração da autora.

Nota: 130 ppm de corante direto azul 1 em escama de Tilápia por 12 h sendo 1 espectro a cada 2 min

Tabela 2.7 – pH inicial e final na adsorção dos corantes em temperatura ambiente 22°C.

Corante	Esc. Tilápia (0,5 g)		Esc. Pirarucu (0,5 g)		Esc tambaqui (0,5 g)	
	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final
Amarelo	6,7	6,9	6,7	7,0	6,8	7,2
Azul	6,8	7,1	6,8	7,2	6,7	7,0
Vermelho	6,8	7,2	6,7	6,8	6,8	7,3

Fonte: Elaboração da autora.

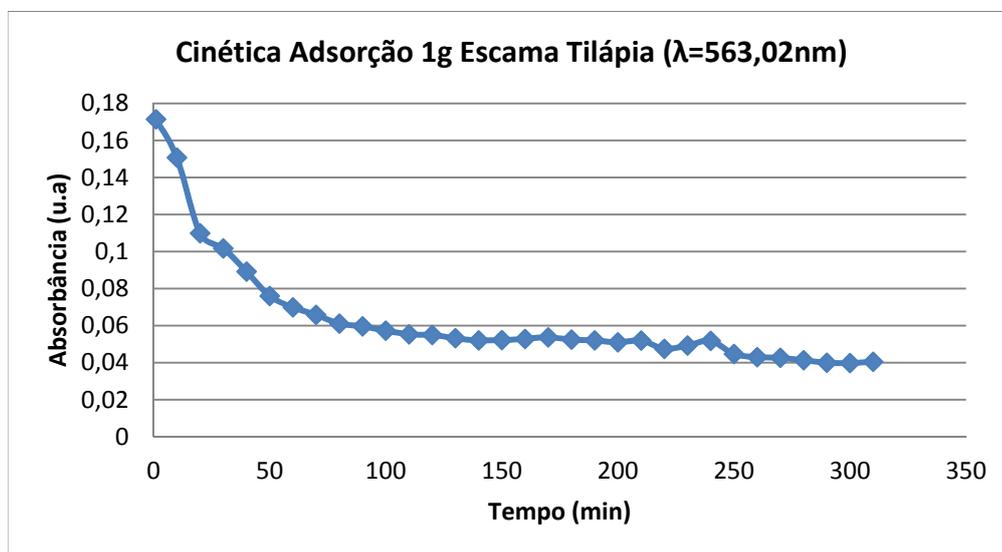
expressão em nenhuma cinética experimentada.

2.5 Conclusão

O uso de escama de peixe na adsorção de corante direto pelo método de coluna adsorptiva pode ser atraente para retenção de moléculas de corantes mais escuros sendo que a de tambaqui apresentou regularidade nos resultados obtidos.

Portanto, as escamas in natura são ecomateriais renováveis, de baixo custo e apresentam capacidade de adsorção. Passível de aplicação no tratamento de efluentes têxteis combinado a tratamentos convencionais. Porém este ecomaterial adsorvido de corante pode ser também um problema ambiental, para aprimorar a aplicação está proposta no Capítulo III a obtenção e uso da hidroxiapatita de escama de peixe.

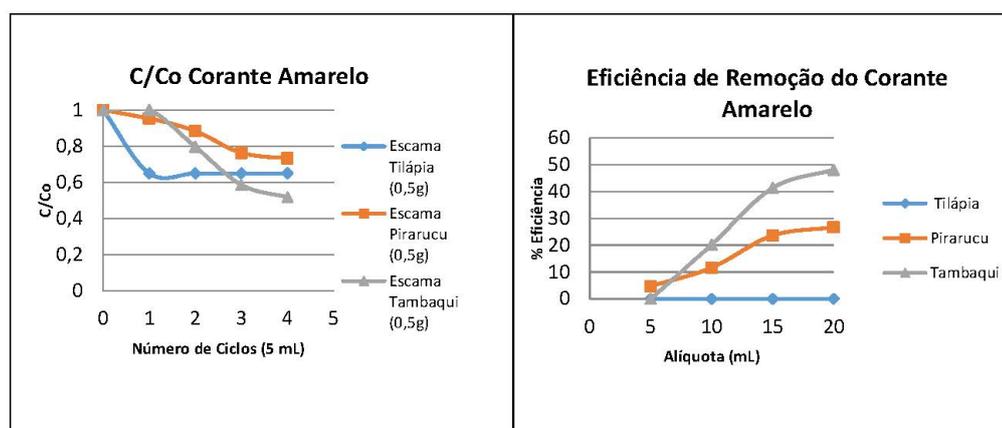
Figura 2.10 – Cinética da adsorção de corante Azul por g de Escama de Tilápia.



Fonte: Elaboração da autora.

Nota: Condições: solução de 10 mL com 130 ppm, Temperatura 22-24°C.

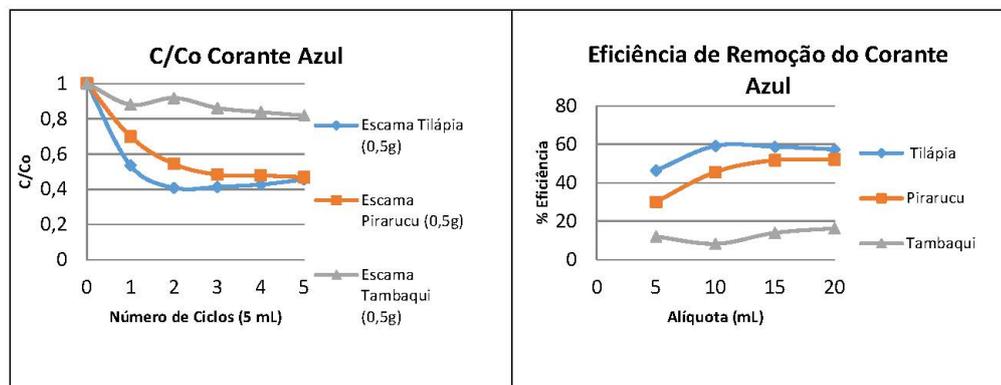
Figura 2.11 – Cinética da adsorção de corante amarelo.



Fonte: Elaboração da autora.

Nota: Condições: Ciclos de 5 mL com 130 ppm Temperatura 22-24°C.

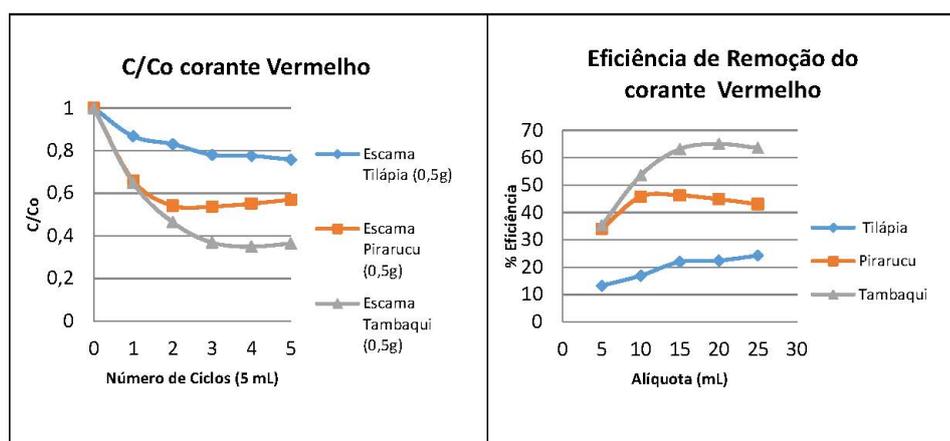
Figura 2.12 – Cinética da adsorção de corante azul.



Fonte: Elaboração da autora.

Nota: Condições: Ciclos de 5 mL com 130 ppm Temperatura 22-24°C.

Figura 2.13 – Cinética da adsorção de corante vermelho.



Fonte: Elaboração da autora.

Nota: Condições: Ciclos de 5 mL com 130 ppm Temperatura 22-24°C.

3 Extração e caracterização de Hidroxiapatita de escama de peixe e sua utilização na remoção de corantes têxteis

3.1 Introdução

A ciência dos materiais teve um desenvolvimento vertiginoso nas últimas décadas, tendo como suportes básicos a Física e a Química⁽³¹⁾.

A proposta de trabalhar em forma interdisciplinar é um desafio tanto no campo científico como no desenvolvimento produtivo. Nos últimos tempos tem-se observado o avanço na descoberta de novos materiais de origens diversas, sendo parte baseados em materiais naturais ou transformados de alguma maneira.

A seleção do material de partida corresponde à necessidade de combinar um material de baixo custo, modificando-o de forma a conferir-lhe propriedades adequadas para sua potencial aplicação em processos de transformações químicas no meio ambiente⁽³²⁾.

Neste trabalho, como as escamas de peixe apresentaram capacidade adsorviva de corante direto, propor-se também a extração da hidroxiapatita para investigar sua capacidade de remoção de corante do tipo direto.

É de interesse ambiental a pesquisa por materiais adsorventes de baixo custo com capacidade de remoção de corantes de modo geral, uma vez que este é aplicado em diversos tipos de materiais localmente disponíveis em grandes quantidades tais como materiais naturais, despejos agrícolas ou subprodutos industriais podem ser usados como adsorventes de baixo custo^{(33),(34)}. De acordo com *Bailey et al*⁽³⁵⁾, para receber esta classificação o material deve apresentar as seguintes características: requerer pouco processamento, ser encontrado em abundância na natureza e ser um subproduto ou material de despejo de alguma atividade industrial⁽³⁵⁾.

Alguns desses materiais podem ser usados como adsorventes necessitando de pouco processamento, ajudando na redução de custos com o processo. Na classe de materiais adsorventes de baixo custo destacam-se as argilas, lodo industrial, carvão natural, resíduo da agroindústria, cascas e sementes de frutas, zeólitas naturais e sintéticas, polissacarídeos como a celulose e a quitosana, etc⁽²⁵⁾.

A hidroxiapatita é um mineral de fórmula estequiométrica $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com razão Ca/P igual a 1,67 estável em meio neutro e alcalino. A sua estrutura permite substituições catiônica e aniônica isomorfas com grande facilidade⁽²²⁾. O Ca^{2+} pode ser

substituído por alguns cátions de metais tais como Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , etc; os grupos fosfatos podem ser substituídos por alguns ânions tais como carbonato e vanadatos e as hidroxilas podem ser substituídas por carbonatos, flúor e cloro⁽³⁶⁾. Ocorre raramente na natureza, porém sua estrutura é similar a fluorapatita, com os íons OH^- ocupando os sítios do F^- .

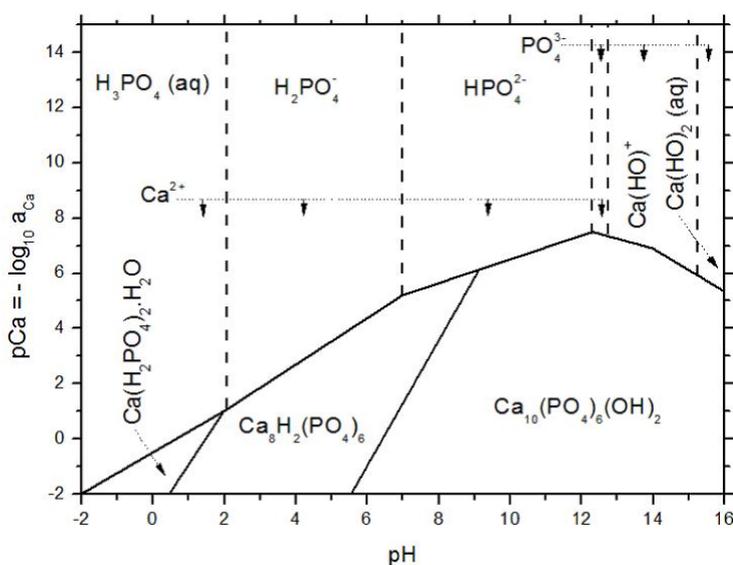
A presença de grupos ativos como, por exemplo, hidroxila, amida, carboxilatos, fosfatos, entre outros, bem como a capacidade de troca iônica da hidroxiapatita atribuem a escama de peixe características de um material com grande potencialidade para adsorção de corante, metais pesados e outros poluentes.

O diagrama apresentado na Figura 3.1 apresenta a estabilidade do sistema $Ca-P-H_2O$ a 25°C na forma do logaritmo da concentração total de cálcio da solução em função do pH da suspensão.

A hidroxiapatita apresenta alta capacidade em remover metais perigosos, não só de efluentes e solos contaminados, como também de dejetos industriais⁽³⁷⁾. Essa aplicação é objeto de grandes investigações devido ao alto grau de toxicidade desses metais, em especial o chumbo, aliado ao fato da HAp representar um material relativamente barato que poderia ser usado no controle da poluição ambiental⁽²²⁾.

Também na área ambiental, a HAp pode ser utilizada como catalisador na decomposição de compostos orgânicos clorados, provenientes da indústria metalúrgica e da incineração do lixo industrial. É também um catalisador efetivo para desidratação e desidrogenação de álcoois primários para aldeídos e cetonas, a altas temperaturas⁽³⁸⁾.

Figura 3.1 – Diagrama de estabilidade do sistema $Ca-P-H_2O$ a 25°C.



Fonte: Gouveia em⁽³⁸⁾.

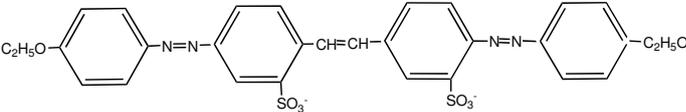
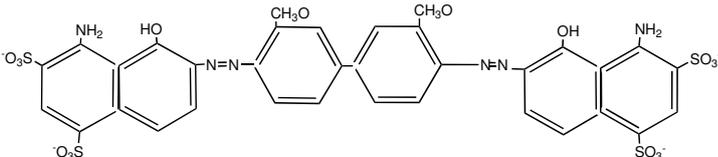
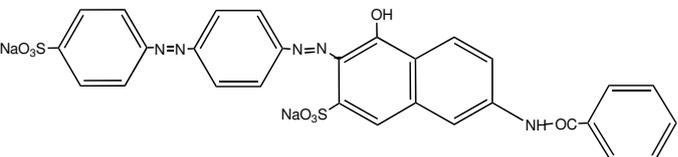
3.2 Materiais e métodos

3.2.1 Corantes

Como adsorbatos foram utilizados os corantes direto 03 Amarelo, 09 Vermelho e 16 Azul Marinho da marca Guarany[®] (Composição Cloreto de sódio, Corante Direto e Dispersante) adquiridos no comércio local de Dourados/MS, na concentração de 130 mg/L em água destilada. A estrutura química, fórmula, massa molar, caráter e faixa do visível de cada corante estão apresentados na [Tabela 3.1](#).

O corante direto também chamado de corante substantivo pode ser aplicado, em solução aquosa, diretamente sobre as fibras, em banhos neutros ou alcalinos, sem tratamento preliminar. Caracterizam-se por uma menor perda durante aplicação e menor teor no efluente, tingindo diretamente as fibras por meio das interações de van der Waals. Os corantes diretos são bastante aplicados nos substratos, tais como lã, seda e algodão com perda para o efluente de 5 a 30%⁽³⁹⁾.

Tabela 3.1 – Características dos corantes direto utilizados no experimento

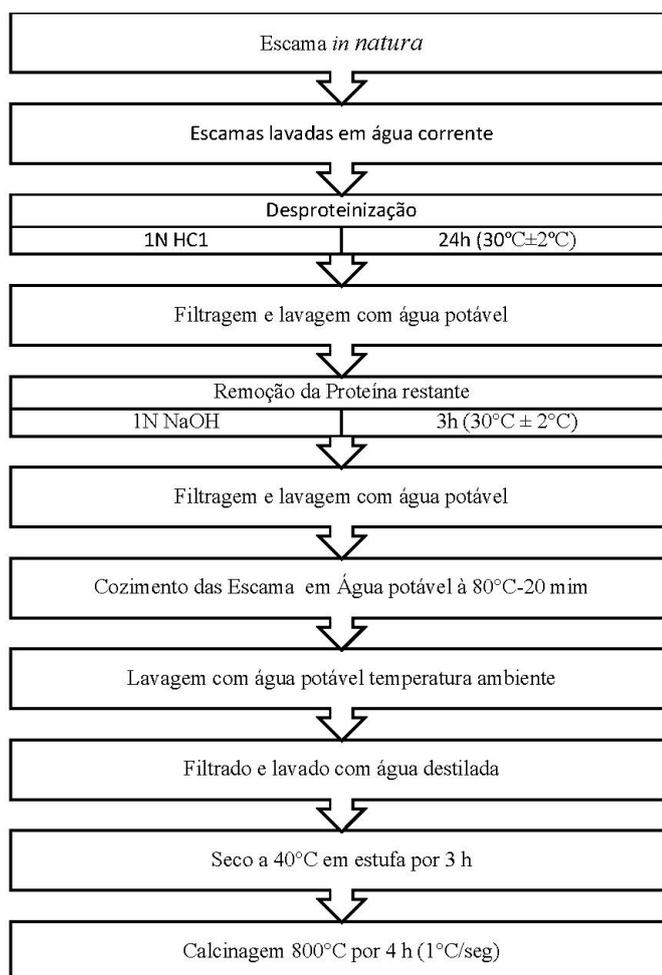
Nome Corante Direto (Corante Guarany)	Fórmula/ Massa Molar	Estrutura Química	Ácido Básico ou Neutro (Faixa do Visível)
Amarelo 12 (3)	$C_{30}H_{26}N_4O_8S_2$ (634,12 g·mol ⁻¹)		Neutra (420nm)
Azul 1 (16)	$C_{26}H_{24}N_6O_{16}S_4$ (900,24 g·mol ⁻¹)		Básico (570nm)
Vermelho 81 (9)	$C_{29}H_{19}N_5O_8 S_2 Na_2$ (675,00 g·mol ⁻¹)		Básico (498nm)

Para cada corante foi obtida uma curva de calibração com base nos resultados de varredura da máxima absorvância determinados em um espectrofotômetro Cary 50 do Laboratório Espectroscopia e Cromatografia Aplicada (LECA) da UFGD. A partir dessa curva pôde-se encontrar a concentração em cada alíquota retirada após contato com o ecomaterial adsorvente remanescente na fase fluida.

3.2.2 Adsorvente

3.2.2.1 Extração de Hidroxiapatita (HAp)

Figura 3.2 – Processo de obtenção das HAp das escamas.



Fonte: MA et al. em(40).

Nesse estudo foi empregada HAp obtida seguindo o fluxograma mostrado na Figura 3.2 que descreve o procedimento experimental utilizado para sintetizar HAp de escama de peixe, obedeceu-se aos métodos recomendados por conforme Mondal⁽⁴⁰⁾ et. al. Foram coletadas escama de três diferentes espécies de peixe Tilápia (*Oreochromis niloticus*), Tambaqui (*Colossoma macropomum*) e Pirarucu (*Arapaima gigas*). Todas as escamas de peixes de água doce são lavadas em água corrente. Essas escamas foram inicialmente desproteínizada externamente com Solução a 1 (N) de Ácido Clorídrico (Vetec, 35%) na proporção de 2:1,v/w,água HCl/escama por 24 h à temperatura ambiente (30±2°C). A solução ácida foi decantada e as escamas desproteínizadas lavou-se cuidadosamente com água potável por várias vezes. As proteínas remanescentes foram então tratados com

Solução a 1 (N) de Hidróxido de Sódio (Impex, 99%) na proporção de 2:1,v/w, água NaOH/escama por 3 h à temperatura ambiente ($30\pm 2^\circ\text{C}$). As escamas de peixe foram posteriormente filtradas, lavada cuidadosamente com água potável e cozidas em água potável à 80°C por 20 minutos. Filtradas e lavadas com água destilada e secas a 40°C por 3 h. As escamas de peixe tratadas foram calcinadas a temperatura de 800°C por 4 horas com rampa de $1^\circ\text{C}/\text{seg}$ a fim de obter HAp das respectivas escamas de peixe.

3.2.3 Caracterização Hidroxiapatita

3.2.3.1 MEV

As imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) por detecção de elétrons secundários em um microscópio Jeol JSTM-300 de propriedade do Centro de Análises Químicas da Universidade Estadual de Maringá, onde as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por metalização em um instrumento de Plasma Science. Estas medidas foram importantes para detectar a morfologia das partículas.

3.2.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região de infravermelho do adsorvente antes do processo foram analisados e registrados em um espectrômetro modelo FT-IR JASCO série 4000, monitoradas na região entre $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ do Laboratório de Ótica/UFGD. Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando pastilhas de 1% em KBr, o qual foi previamente seco em estufa VACUOTERM a 150°C e resfriado em dessecador até a temperatura ambiente. As hidroxiapatitas em forma de pó seco e o KBr foram macerados em amofariz de ágata, para completa homogeneização. Em seguida, o material foi prensado em uma prensa hidráulica e analisado no FTIR.

3.2.3.3 Rendimentos

Os rendimentos foram calculados considerando a massa seca de escama antes do processamento e a HAp seca obtida após calcinação, equação 3.1. Considerando que para este cálculo foi utilizado 5 g de massa inicial de cada tipo de escama, o rendimento percentual foi obtido conforme Equação 3.1.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{100 \times (\text{Massa Escama-Massa de Hidroxiapatita})}{\text{MassadeEscama}} \quad (3.1)$$

3.2.4 Experimentos de Adsorção pela HAp

3.2.4.1 Influência do pH

Nestes ensaios o pH das soluções foi medido antes na solução de corante e após contato com a coluna de HAp. Os resultados estão apresentados na [Tabela 3.4](#).

3.2.4.2 Cinética e Isotermas de Adsorção

Para a realização deste experimento, foram tomadas colunas de plástico de 7,7 cm de comprimento e 13,0 mm de diâmetro as quais foram preenchidas com como adsorvente na coluna massa de 0,5 g de HAp de Tilápia e Pirarucu e 0,2 g de HAp de Tambaqui, extraída das espécies citadas no item 2.2. As colunas foram seladas tanto na parte inferior como na superior por filtros reaproveitados retirados da coluna de HPLC OASIS HLB Cartridge. Os ensaios foram desenvolvidos nestas colunas, os quais seguiram a seguinte metodologia:

As amostras passaram pela coluna através da pressão negativa usando outra seringa com êmbolo para forçar a solução de corante atravessar a coluna como mostrado na [Figura 3.3](#). Desta coluna, foram coletadas alíquotas de 5 mL por ciclo, as quais foram determinadas as leituras das absorbâncias, para verificar a eficiência das HAp, na remoção do corante.

Figura 3.3 – Processo adsorção em coluna de HAp.



Fonte: Elaboração da autora

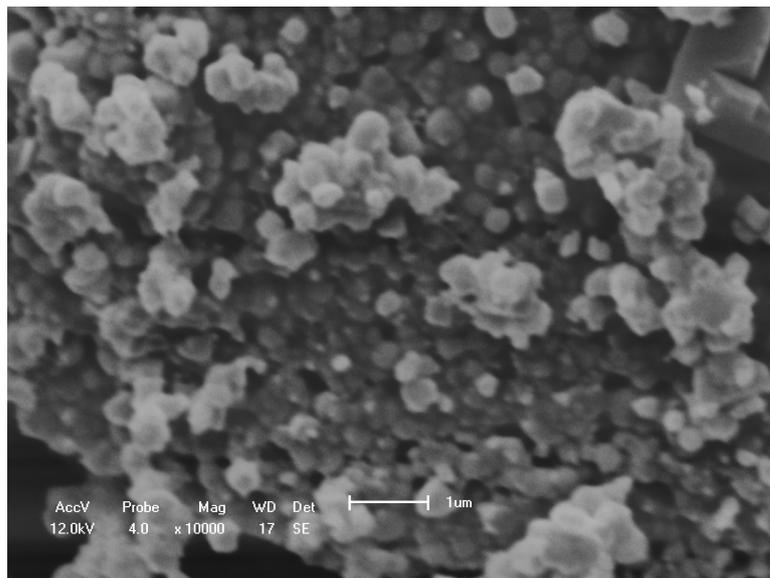
3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Caracterização da HAp

3.3.1.1 MEV

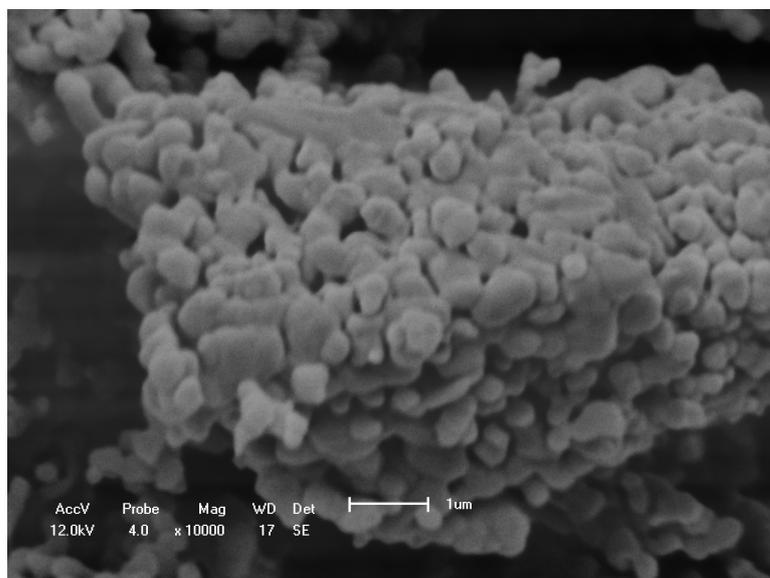
O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um dos equipamentos mais versáteis usado na caracterização dos objetos sólidos, sendo capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 vezes) e resolução. A análise microestrutural da topografia da superfície das amostras estão apresentadas na [Figura 3.4](#) da HAp de Tilápia e na [Figura 3.5](#) a HAp de Pirarucu. Podemos observar na [Figura 3.5](#) uniformidade maior que na [Figura 3.4](#) nas partículas do fosfato, onde estas formam aglomerados, indicando haver uma única fase na composição do fosfato de cálcio.

Figura 3.4 – Microscopia de Varredura Eletrônica da HAp de Tilápia.



Fonte: Elaboração da autora

Figura 3.5 – Microscopia de Varredura Eletrônica da HAp de Pirarucu.

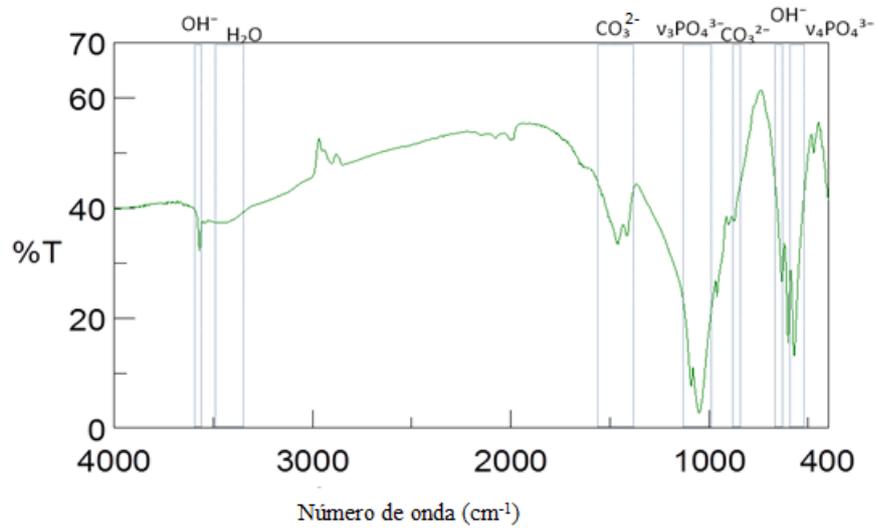


Fonte: Elaboração da autora

3.3.1.2 FT-IR

Os resultados das análises de espectroscopia de FT-IR estão apresentados na [Figura 3.6](#) para HAp de Tilápia, [Figura 3.7](#) para HAp de Tambaqui e [Figura 3.8](#) para HAp de Pirarucu. As bandas características estão indicadas na [Tabela 3.2](#).

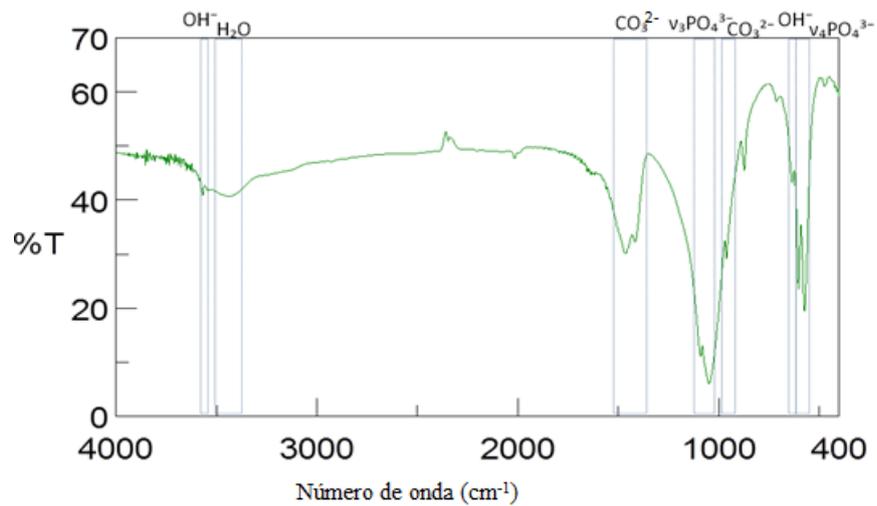
Figura 3.6 – Espectro de infravermelho do pó de HAp de Tilápia.



Fonte: Elaboração da autora

Nota: Calcinação a 800°C por 4 horas.

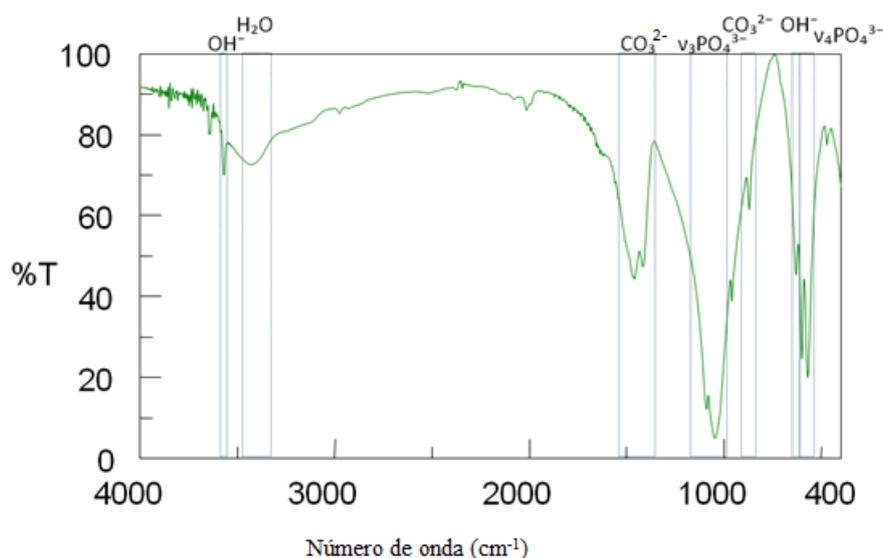
Figura 3.7 – Espectro de infravermelho do pó de HAp de Tambaqui.



Fonte: Elaboração da autora

Nota: Calcinação a 800°C por 4 horas.

Figura 3.8 – Espectro de infravermelho do pó de HAp de Pirarucu.



Fonte: Elaboração da autora

Nota: Calcinada a 800°C por 4 horas.

Tabela 3.2 – Bandas de adsorção na região do infravermelho da HAp^{(41),(42)}.

Região de Adsorção (cm ⁻¹)	Designação
3700-2500	ν O-H de H ₂ O adsorvida e O-H de grupos OH
1620	δ O-H de H ₂ O adsorvida
1087	ν P-O do grupo PO ₄ ³⁻
1030	ν P-O do grupo PO ₄ ³⁻
956	ν P-O do grupo PO ₄ ³⁻
865	ν P-O(H) do grupo HPO ₄ ²⁻
640	δ O-H de grupo OH
610	δ P-O do grupo PO ₄ ³⁻
560, 450	δ P-O(H) do grupo HPO ₄ ³⁻

O grupo fosfato (PO₄³⁻) apresenta quatro modos ativos no infravermelho: modo de vibração de estiramento assimétrico ν_3 , caracterizado por uma banda intensa nas regiões de 1033-1038 e 1089-1094 cm⁻¹; uma banda de intensidade média por volta de 962 cm⁻¹ atribuída às vibrações de estiramento simétrico ν_1 ; a vibração angular ν_4 , caracterizada por bandas localizadas nas regiões de 565-567 e 601-603 cm⁻¹; e uma banda fraca na região de 472-474 cm⁻¹ correspondente à vibração angular ν_2 ^{(38), (43), (44)}.

As bandas características do grupo OH⁻ na região de 3571-3576 cm⁻¹ são claramente identificadas. Com o aparecimento da banda de OH⁻ em 630 cm⁻¹, nas HAp das figuras Figura 3.6, Figura 3.7 e Figura 3.8, ficam evidentes um sinal característico de HAp: um triplete bem definido que se relaciona com as ligações PO₄³⁻ em 601 e 570 cm⁻¹ e a ligação -OH do grupo apatita em 630 cm⁻¹⁽⁴³⁾.

Observa-se que as bandas do modo de vibração de estiramento assimétrico ν_3 do grupo fosfato na região de 1000 a 1100 são largas (característica de mostras pouco cristalinas) ⁽⁴⁴⁾ e estão sobrepostas. A banda em 3410 cm^{-1} evidencia a presença de água incorporada na estrutura da HAp.

3.3.1.3 Rendimentos

Tabela 3.3 – Rendimento de HAp de suas respectivas fontes.

Espécies de Peixes	Rendimento (g)	rendimento (%)
Tilápia	1,726	34,52
Pirarucu	2,091	41,82
Tambaqui	0,264	5,28

Fonte: Elaboração da autora

3.3.2 Experimentos de Adsorção em Coluna de HAp

3.3.2.1 pH

Por se tratar de HAp era esperado interferência no pH final após contato com as soluções de corante, principalmente pela grande quantidade de carbonato de cálcio em todas as HAp.

Tabela 3.4 – pH inicial e final na adsorção dos corantes em temperatura ambiente 22°C.

Corante	Esc. Tilápia (0,5 g)		Esc. Pirarucu (0,5 g)		Esc tambaqui (0,5 g)	
	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final
Amarelo	6,7	11,5	6,7	11,4	6,8	11,6
Azul	6,8	11,5	6,8	11,6	6,7	11,5
Vermelho	6,8	11,4	6,7	11,6	6,8	11,4

Fonte: Elaboração da autora.

3.3.2.2 Cinética de Adsorção

A utilização de HAp para a adsorção tem se destacado devido sua alta seletividade e seu relativo baixo custo por possui dois sítios de adsorção diferentes: um carregado positivamente com íons Ca^{2+} , e outro carregado negativamente com íons PO_4^{3-} . Os grupamentos hidroxila distribuídos sobre a superfície do cristal também participam do processo de adsorção além destes sítios de interação, a substituição dos íons Ca^{2+} da HAp por outros íons metálicos, como o Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} e o Cd^{2+} tem sido explorada também na purificação de proteínas.

O aumento no valor de absorvância após o contato do adsorvente com a solução de corante pode ser atribuída a liberação de íons livres possivelmente de cálcio da HAp na solução ocasionando assim turbidez.

Tabela 3.5 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante amarelo direto em temperatura ambiente 22°C.

HIDROXIAPATITA COR Amarela									
mL	Tilápia 0,5 g (391,21 nm)			Pirarucu 0,5 g (391,84 nm)			Tambaqui 0,2 g (391,21 nm)		
	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)
130mg/L	0,11			0,1116			0,1418		
5	0,1483	–	0	0,0563	0,322	49,55	0,0868	0,252	38,79
10	0,1068	–	0	0,0851	0,154	23,75	0,1112	0,140	21,58
15	0,1124	–	0	0,0578	0,313	48,21	0,1205	0,098	15,02
20	0,1044	–	0	0,1124	0	0	0,1265	0,070	10,79
25	0,1332	–	0	0,0781	0,195	30,02	0,1398	0,009	1,41
30	0,1172	–	0	0,0898	0,127	19,53	0,1387	0,014	2,19

Fonte: Elaboração da autora.

Tabela 3.6 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante vermelho direto em temperatura ambiente 22°C.

HIDROXIAPATITA COR Vermelha									
mL	Tilápia 0,5 g (503,50 nm)			Pirarucu 0,5 g (504,68 nm)			Tambaqui 0,2 g (504,15 nm)		
	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)
130mg/L	0,9767			0,9677			0,9772		
5	0,1347	0,560	86,21	0,1896	0,523	80,41	0,4436	0,355	54,60
10	0,1509	0,550	84,55	0,1901	0,522	80,36	0,5039	0,315	48,43
15	0,2635	0,475	73,02	0,1880	0,524	80,57	0,8281	0,099	15,26
20	0,3600	0,410	63,14	0,2462	0,485	74,56	0,9562	0,014	2,15
25	0,3439	0,421	64,79	0,3169	0,437	67,25	0,9662	0,007	1,13
30	0,7086	0,178	27,45	0,3452	0,418	64,33	0,9679	0,006	0,95

Fonte: Elaboração da autora.

Partindo do princípio do tipo de adsorção é possível afirmar que a HAp pode apresentar maior taxa de adsorção para corantes que apresentem íons metálico (Alumínio, Ferro) como corantes Pré-Metalizados utilizados tintura de fibras protéicas e poliamida.

A escama de Tambaqui foi a que apresentou menor rendimento de HAp, sua eficiência quanto ecomaterial *in natura* pode estar relacionada à parte orgânica (Colágeno, Quitosana ou Proteínas), ou seu arranjo estrutural diferenciado.

3.3.2.3 Curva de cinética

As curvas de cinética obtidas nos sistemas experimentais não são características, isto pode ser explicado pela presença do carbonato de cálcio no material adsorvente. Este interfere drasticamente no pH e na interação adsorvente/adsorbato comprometendo a

Tabela 3.7 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante azul direto em temperatura ambiente 22°C.

HIDROXIAPATITA COR Azul									
mL	Tilápia 0,5 g (563,61 nm)			Pirarucu 0,5 g (562,87 nm)			Tambaqui 0,2 g (563,00 nm)		
	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)	Abs (u.a)	M ads (mg)	Eficiência (%)
130mg/L	0,3035			0,3020			0,3125		
5	0,1715	0,283	43,49	0,0837	0,470	72,28	0,2517	0,126	19,46
10	0,0527	0,537	82,64	0,0806	0,477	73,31	0,2908	0,045	6,94
15	0,0790	0,481	73,97	0,1055	0,423	65,07	0,3039	0,497	2,75
20	0,0792	0,480	73,90	0,1289	0,373	57,32	0,3098	0,602	0,86
25	0,0922	0,453	69,62	0,1336	0,362	55,76	0,3104	0,142	0,67
30	0,0527	0,537	82,64	0,1539	0,319	49,04	0,3117	0,044	0,26

Fonte: Elaboração da autora.

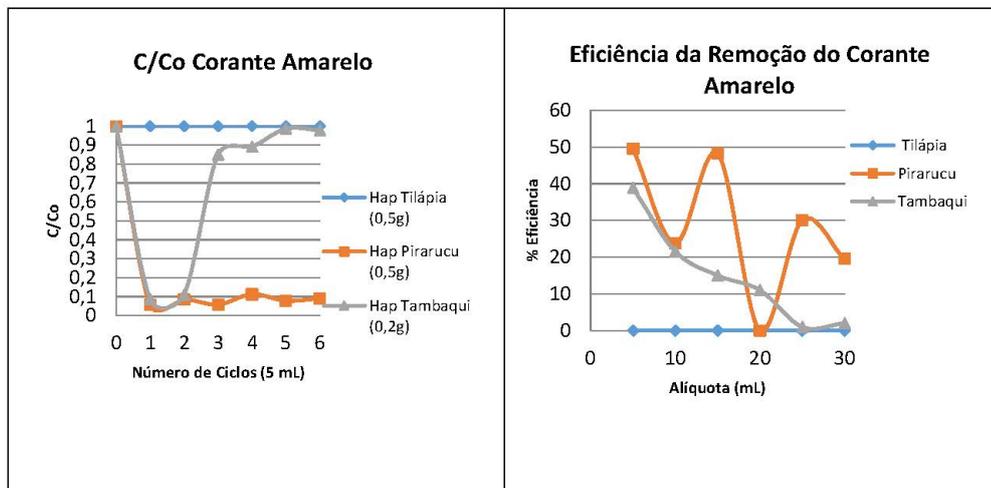
Tabela 3.8 – Resumo

Corante	TILÁPIA (0,5 g)			PIRARUCU (0,5 g)			TAMBAQUI (0,2 g)		
	Eficiência (%)	M_{ads} (mg/XmL)	Q_m (mg/g)	Eficiência (%)	M_{ads} (mg/XmL)	Q_m (mg/g)	Eficiência (%)	M_{ads} (mg/XmL)	Q_m (mg/g)
Amarelo	–	–	–	28,39	1,107/30	2,214	14,96	0,584/30	2,92
Azul	71,05	2,771/30	5,542	62,13	2,423/30	4,846	20,42	0,794/30	3,98
Vermelho	66,54	2,595/30	5,190	74,59	2,909/30	5,818	5,16	0,201/30	1,00

Fonte: Elaboração da autora.

capacidade máxima de adsorção, isto é, a remoção do corante no efluente têxtil. Os gráficos estão apresentados na [Figura 3.9](#), na [Figura 3.10](#) e na [Figura 3.11](#).

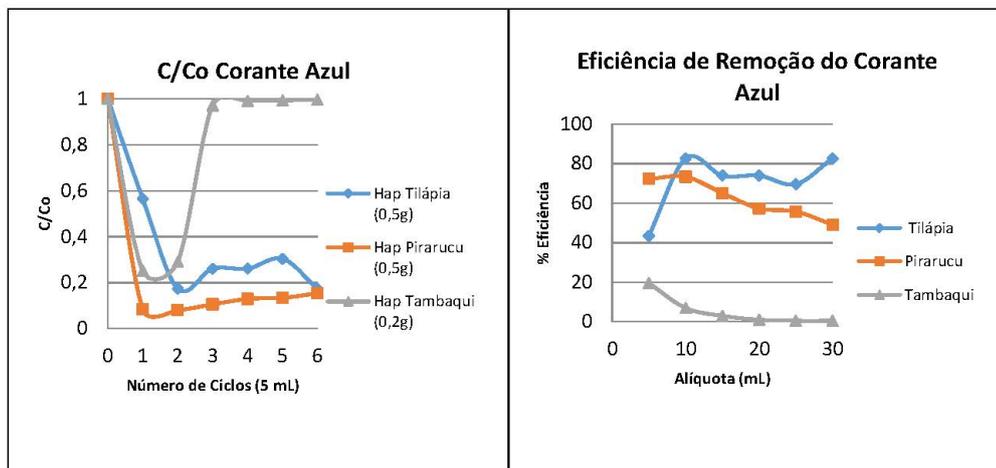
Figura 3.9 – Cinética da adsorção de corante Amarelo pelas HAp.



Fonte: Elaboração da autora

Nota: Condições: Ciclos de 5 mL com 130 ppm Temperatura 22-24°C.

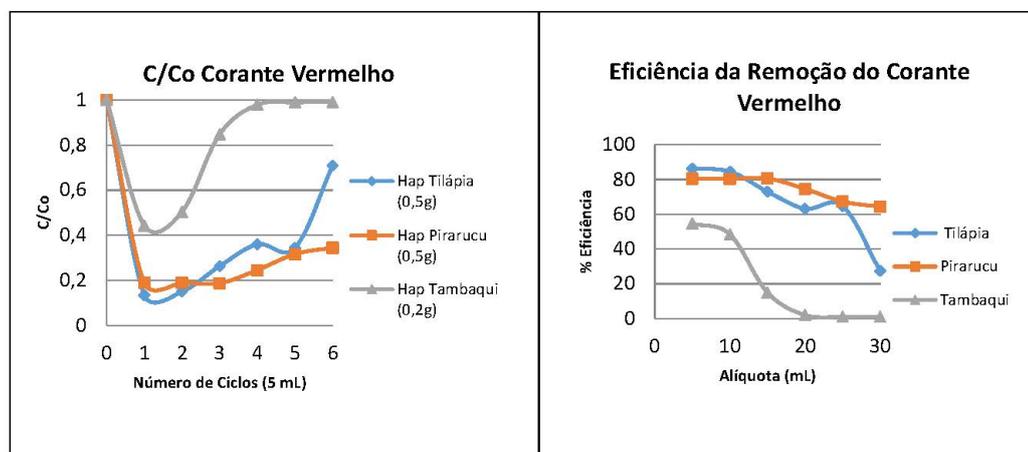
Figura 3.10 – Cinética da adsorção de corante Azul pelas HAp.



Fonte: Elaboração da autora

Nota: Condições: Ciclos de 5 mL com 130 ppm Temperatura 22-24°C.

Figura 3.11 – Cinética da adsorção de corante Vermelho pelas HAp.



Fonte: Elaboração da autora

Nota: Condições: Ciclos de 5 mL com 130 ppm Temperatura 22-24°C.

A HAp de escama de Pirarucu apresentou os melhores resultados, que podem ser atribuídos a sua maior quantidade na matriz. Porém uma investigação quanto aos elementos e a distribuição destes pode elucidar melhor o mecanismo, além da possibilidade de dopagem com metais para aumentar sua capacidade adsorptiva.

Um método que se destaca por sua facilidade possibilita obter a hidroxiapatita natural e de boa qualidade a partir de escama de peixe. Assim, é possível produzir hidroxiapatita natural com matéria prima disponível em qualquer região do país. Outra vantagem desse procedimento é seu baixo custo. As temperaturas de calcinação empregadas podem ser alcançadas em fornos do tipo mufla que tenham um simples controle de temperatura. O processo de produção caracteriza-se por empregar uma faixa de temperatura 800°C em atmosfera livre.

3.4 Conclusão

O método de síntese permitiu a obtenção de um material. Porém a hidroxiapatita ficou com caráter básico, o que pode ter limitado a interação do corante com o adsorvente além de deixar a solução após o contato com pH acima do ideal de descarte no corpo hídrico. A Hidroxiapatita apresentou resultado podendo a mesma ser considerada um material adsorptivo de fácil obtenção e abundância com potencial de remoção de cor remanescente de efluentes têxteis. Um método de obtenção de ecomaterial adsorvente auxiliar aos métodos já consagrados de tratamento de efluente, com possibilidades de reutilização após nova calcinação sem grandes prejuízos a sua estrutura inorgânica. Desvendar as diferenciações

entre as hidroxiapatitas obtidas permite investigar o potencial de escamas de peixe como uma nova rota para materiais inorgânicos porosos com arquiteturas complexas para uso na tecnologia separações, catálise, e aplicações biomédicas.

4 Método de extração de biopolímero nitrogenado de escama de peixe.

4.1 Introdução

Nas diferentes etapas da cadeia produtiva da piscicultura, desde a produção até a comercialização no varejo, é gerada uma quantidade significativa de resíduos orgânicos.

Os tipos e as quantidades de resíduos gerados na industrialização dependerão da espécie de processamento empregado: peixe inteiro eviscerado, eviscerado e sem cabeça, filé, dentre outras. As quantidades relacionam-se ao rendimento de carcaça dos peixes, que varia em função do tipo de processamento, da espécie de peixe, do tamanho do peixe etc⁽⁴⁵⁾.

Atualmente, a espécie de peixe de água doce mais industrializada no Brasil é a tilápia (*Oreochromis niloticus*), processada para a obtenção de filés frescos ou congelados. O rendimento médio em filé é de 30% aproximadamente, e os 70% de resíduos incluem: cabeça, carcaça, vísceras, pele e escamas⁽⁴⁵⁾.

O pirarucu (*Arapaima gigas*) é um dos maiores peixes de escamas de água doce e de grande representatividade para região amazônica, quando adulto, chega ultrapassar 2 metros de comprimento. Sua escama é formada por um compósito graduado altamente mineralizado na superfície e uma série de camadas paralelas de fibras de colágeno, no interior. A superfície mineralizada é toda enrugada, o que permite sua flexibilização. É uma combinação de materiais diferentes funcionando juntos: a superfície endurecida e enrugada se movimenta sobre as fibras mais flexíveis do interior, arrumadas de maneira semelhante às folhas de um compensado. Este arranjo estrutural é único e pode servir de inspiração para compósitos funcionais com uma superfície cerâmica. As corrugações (rugas) criam regiões em que a espessura mineralizada é reduzida a uma fração, permitindo sua movimentação sem quebrar⁽⁴⁶⁾.

O tambaqui (*Colossoma macropomum*) é o segundo maior peixe de escama da América, superado apenas pelo Pirarucu. Nativo da Bacia Amazônica, atualmente vem ganhando destaque na aquicultura familiar e seu consumo tem aumentado gradativamente, principalmente na forma de filé. No entanto, o processo de filetagem de peixes gera um volume de resíduos superior a 50%, que pode se tornar um importante poluente se não tiver um manuseio adequado. Os resíduos da filetagem de tambaquis, com peso médio de 2 kg, podem chegar a 67% de seu peso⁽⁴⁷⁾.

Já a disseminação de produção de tilápia tanto para pequenos criadores como

industrialmente se deve ao fato desta espécie ser resistente ao manuseio e transporte, de arraçoamento fácil e econômico, crescimento rápido e resistente a baixas concentrações de oxigênio dissolvido, além de apresentar a carne de sabor apreciado e com poucos espinhos. Uma espécie oriunda da África, que se adaptou muito bem as condições climáticas do Brasil.

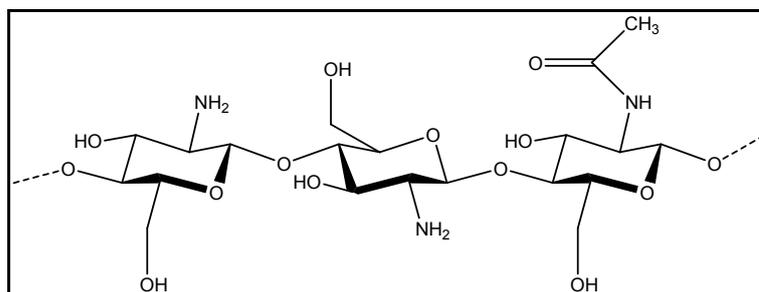
Esses resíduos constituem matéria-prima de alta qualidade para obtenção de diferentes subprodutos da cadeia produtiva da piscicultura. Além disso, seu aproveitamento é ecologicamente recomendável, em razão da alta carga de matéria orgânica que seria descartada no ambiente, se esses não fossem aproveitados. Existem várias utilidades nesse tipo de aproveitamento: extração de colágeno (escamas e peles) para a indústria farmacêutica e alimentícia; curtimento de pele para a indústria mobiliária, vestuário, artesanato e diferentes objetos; produção de polpa para fabricação de empanados, produtos semiprontos; cozinha institucional (da merenda escolar, restaurantes universitários, restaurantes de empresas, hospitais, presídios, etc.); compostagem; farinha e silagem de peixe.

Aproximadamente de 2 a 4% do peso do peixe⁽⁴⁸⁾, as escamas são elementos esqueléticos que cobrem e protegem a pele de peixes, formadas de uma matriz extracelular, principalmente colágeno I, e hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ e ou $[Ca_5(PO_4)_6OH]$ ⁽⁴⁹⁾. Apresentam uma composição média de 49,7% de fração inorgânica e 50,3% de fração orgânica⁽¹⁴⁾, mas ainda não totalmente elucidada. A estrutura básica das escamas, seja de peixe do mar ou de água doce, apresentam-se parecidas, diferem nas quantidades e nos tipos de minerais exceto no que tange à hidroxiapatita. Esta diferença na composição mineral decorre das diferenças dos ambientes aquáticos. Na atividade pesqueira as escamas dos peixes geralmente são descartadas no lixo, salvo quando são coletadas para o artesanato em algumas pequenas comunidades, revelando-se um material de baixo custo e abundante, pouco explorado pela comunidade científica.

O uso de polímeros naturais para aplicações diversificadas têm sido de vital importância para os avanços das ciências e apresentam várias vantagens como ser de fácil obtenção, ser biocompatível e biodegradável como é o caso da quitosana derivada da desacetilação da quitina (poli-(1-4)-2-acetamida 2deoxi- β -Dglicano), podendo o grupo N-acetil sofrer vários graus de desacetilação, gerando, assim, diversos derivados da quitosana. A molécula da quitosana apresentada na [Figura 4.1](#) (poli-beta-(1-4)-D-Glicosamina) tem um grupo amino e um grupo hidroxila, os quais podem ser modificados, alterando apenas as propriedades da quitosana⁽⁵⁰⁾.

Muitas são as fontes de obtenção da quitina, tais como algas verdes, algas marrons, fungos, leveduras, escorpiões, aranhas, formigas, besouros, anelídeos e celenterados⁽⁵¹⁾. A Quitina apresenta grande variedade de usos, principalmente na indústria têxtil, alimentícia e de cosméticos. Entretanto, sua maior aplicação encontra-se na produção de quitosana, que vem sendo utilizada em diferentes setores da produção tecnológica⁽⁵²⁾. Alguns biopolímeros

Figura 4.1 – Estrutura do polímero quitosana (poli-beta-(1-4)-D-Glicosamina).

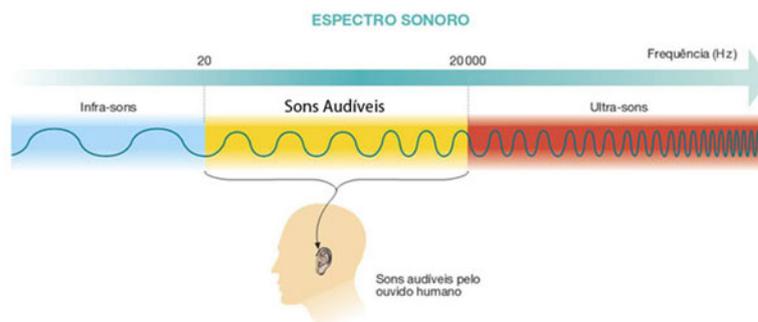


Fonte: Programa Chem Draw Ultra®

como, por exemplo, polissacarídeos podem estar presentes na fase orgânica das escamas, em pequenas quantidades⁽¹²⁾.

A tecnologia empregada para otimizar a extração do material nitrogenado conta com o ultrassom que pode ser simplesmente definido como um som ou como uma frequência que é demasiadamente elevada para o ouvido humano detectar, isto é superior a 20 kHz (20.000 Hz, Hertz ciclo = por segundo) como representado na Figura 4.2⁽⁵³⁾.

Figura 4.2 – Espectro sonoro.

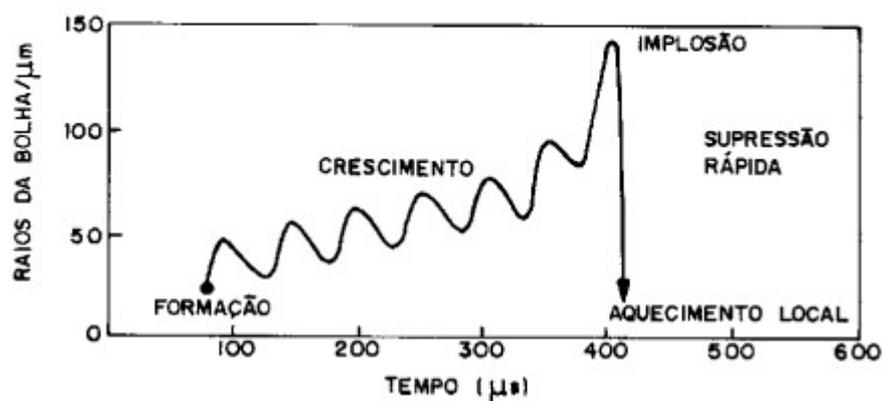


Fonte: http://www.aulas-fisica-quimica.com/8f_07.html. Acesso em 30/01/2014.

Neste processo ocorre a formação de bolhas de cavitação geradas pela onda de ultrassom que passam através do líquido⁽⁵³⁾. A descoberta do ultrassom ocorreu em 1880 por Curie estudando o efeito piezométrico. Langevin em 1912 desenvolveu um aparelho capaz medir a profundidade do mar, atualmente conhecido como Sound Navigation And Ranging – SONAR⁽⁵⁴⁾. O SONAR envia um pulso de ultrassom para o fundo do mar, e depois esta onda é refletida para um detector. Materiais piezoelétricos respondem a aplicação de campo elétrico, com potencial alternado com alta frequência, convertendo energia elétrica em energia mecânica de vibração. O efeito ultrassônico é um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases denominado cavitação

promovendo efeitos de ativação em reações químicas. Durante a etapa de compressão a pressão é positiva, enquanto que a expansão resulta em vácuo, chamado de pressão negativa, constituindo-se em um ciclo de compressão-expansão que gera as cavidades. Em um líquido com partículas sólidas dispersas, os gases são adsorvidos nos poros das partículas. Na etapa de compressão os gases ou vapores, no interior da cavidade, são comprimidos para o interior da partícula e na etapa de expansão esses gases ou vapores são dirigidos para fora da partícula. A cavidade aumenta de tamanho em direção ao interior do líquido, separa-se da partícula permanecendo um núcleo na cavidade. A origem da cavitação se deve ao fato que, durante a expansão, os gases adsorvidos no líquido ao redor da cavidade ou na interface, evaporam-se resultando na expansão da cavidade. Durante a etapa de compressão estes gases ou vapores não retornam completamente ao líquido, resultando num aumento efetivo da cavidade. Ciclos periódicos de compressão e expansão causam aumento do tamanho da cavidade. A cavidade ao atingir um tamanho crítico implode-se, liberando grande quantidade de calor e pressão num curto período de tempo e em pontos localizados do líquido (Figura 4.3)⁽⁵⁵⁾.

Figura 4.3 – Crescimento de bolha e implosão num líquido irradiado com ultrassom.



No ultrassom a precisão do termômetro é comprometida devido ao tempo de alcance do equilíbrio térmico entre o termômetro e o meio líquido de propagação. Portanto, o termômetro mede a média do aquecimento da compressão e de resfriamento da expansão⁽⁵⁵⁾.

A utilização do ultrassom no campo da química orgânica recebeu considerável atenção nas últimas duas décadas. Desde o início da sonoquímica ficou claro que a cavitação acústica apresentaria inúmeras vantagens em relação ao aquecimento convencional, devido à possibilidade de realização de processos sintéticos mais rápidos e mais limpo e em alguns casos com maiores rendimentos, o que vem de encontro com os princípios da Química Verde⁽⁵⁶⁾.

Em 1927, Alfredo Loomis e colaboradores observaram, pela primeira vez, os efeitos das ondas ultra-sonoras em sistemas químicos e biológicos. Em 1950 foram comercializados os primeiros aparelhos geradores de ondas ultra-sonoras, o que possibilitou estudar o efeito dessas ondas sobre os sistemas químicos⁽⁵⁴⁾.

As primeiras tentativas para colocar em evidência o papel específico das ondas de ultrassom na química foram realizadas através de várias reações em meio aquoso, porém os primeiros resultados apresentaram efeitos modestos. Os primeiros resultados significativos para seu uso na química só apareceram com os estudos de sonoquímica em sistemas heterogêneos. A primeira utilização do ultrassom em sistemas heterogêneos sólido-líquido foi empregada por Sjoberg, em 1966, para desprotonar dimetilsulfóxido em presença de hidreto de sódio⁽⁵⁴⁾.

O desenvolvimento tecnológico e o progresso produtivo trazem agressões ao meio ambiente, transformam a natureza, afetando a saúde das pessoas e do meio que elas habitam. As indústrias vêm assumindo uma posição mais proativa, reconhecendo que uma gestão ambiental sensata pode melhorar a imagem da empresa, aumentar seus lucros e sua competitividade, além de eliminar possíveis problemas futuros com a poluição por resíduos industriais, os quais necessitariam de grandes investimentos para o caso de descontaminações posteriores. Sendo assim, a utilização do resíduo do processamento de peixes para obtenção de novos produtos deve ser realizada de forma correta possibilitando um aumento da receita e contribuindo para preservação ambiental.

4.2 Material e Métodos

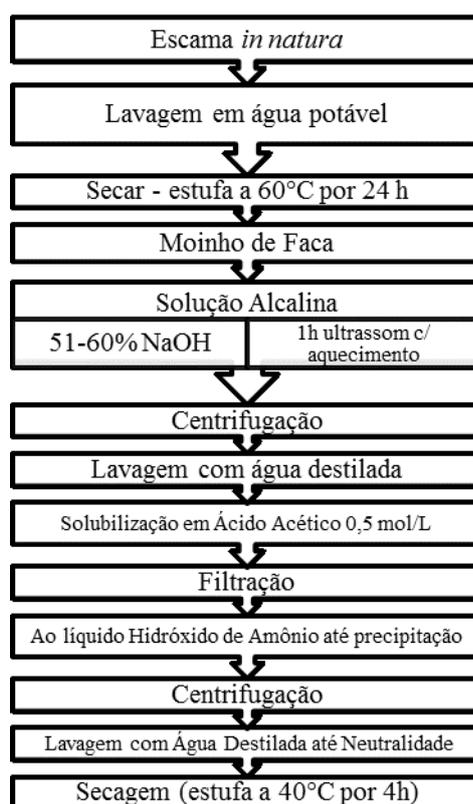
4.2.1 Material Nitrogenado

As escamas do peixe tilápia (*Oreochromis niloticus*) e do peixe pirarucu (*Arapaima gigas*) foram fornecidas pelo Frigorífico Mar & Terra situado na cidade de Itaporã/MS e as Escamas de tambaqui (*Colossoma macropomum*) obtidas no Supermercado Extra da cidade de Dourados/MS.

A metodologia de extração do material nitrogenado natural (Figura 4.4) oriundo de escama de peixe, como por exemplo, pirarucu (*Arapaima gigas*), tambaqui (*Colossoma macropomum*) e tilápia (*Oreochromis niloticus*) consiste em separar somente as escamas, lavá-las em água corrente e secá-las em estufa a 60°C por 24 h. Depois, triturá-las em instrumento como moinho de faca (tipo Willye) modelo SP-31 com 4 facas móveis e 4 facas fixas ou liquidificar ou aparelhos afins; peneirar em peneira de granulometria entre 45 a 50 mesh; adicionar, para um frasco do tipo erlenmeyer de 125 mL, 2,5g da escama seca e peneirada e foram transferidas com uma solução ou composição de 25,95 g de base de NaOH (solução alcalina de NaOH de 51% a 60% à escama de peixe com ou sem aditivos

(por exemplo, 1% de borohidreto de sódio – NaBH_4) em 46 mL de água destilada (14,1 mol/L). Em seguida, introduzir esse frasco do tipo erlenmeyer com a solução, durante 1 (uma) hora, em equipamento de ultrassom (Frequência Ultra-Sônica 40 ou 25 kHz Potência Ultra-Sônica 135 Watts) com aquecimento e sonicação a 60°C; Então, posterior separação por centrifugação em 3000 rpm em tubos tipo corning; neutralização do sólido por lavagem com água destilada até aproximadamente pH 7; centrifugação em 3000 rpm em tubos tipo corning. Após extração realiza-se a purificação: ao sólido é adicionado uma solução de ácido acético (CH_3COOH) a 0,5 mol/L até completa solubilização do sólido e filtrado em papel filtro e posteriormente em membrana 0,45 μm e ao filtrado adicionado hidróxido de amônio (NH_4OH) ou outro agente floculante (por exemplo: Sulfato de alumínio, Cloreto férrico) até total precipitação da quitosana e/ou biopolímero nitrogenado. O material sólido precipitado, deve ser lavado com água destilada até se obter pH em 7,0 - 7,5, centrifugado e seco em estufa com passagem de gás a 60°C por 6 horas.

Figura 4.4 – Processo de obtenção dos materiais nitrogenados das escamas de peixe.



Fonte: Elaboração da autora

4.3 Caracterização

4.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região de infravermelho do adsorvente antes do processo foram analisados e registrados em um espectrômetro modelo FT-IR JASCO série 4000, monitoradas na região entre 400 – 4000 cm^{-1} do Laboratório de Ótica/UFGD. Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando pastilhas de 1% em KBr, o qual foi previamente seco em estufa VACUOTERM a 150°C e resfriado em dessecador até a temperatura ambiente. As hidroxiapatitas em forma de pó seco e o KBr foram macerados em amofariz de ágata, para completa homogeneização. Em seguida, o material foi prensado em uma prensa hidráulica e analisado no FTIR.

4.3.2 Rendimentos

Os rendimentos foram calculados pela equação 4.1, considerando a massa seca de escama antes do processamento e o Material Nitrogenado seco obtida após secagem. Considerando que para este cálculo foi utilizado 5g de massa inicial de cada tipo de escama.

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{100 \times (\text{Massa Escama} - \text{Massa Material Nitrogenado})}{\text{Massa de Escama}} \quad (4.1)$$

4.3.3 Ressonância Magnética Nuclear

Determinou-se o grau de acetilação (GA) da quitosana através do espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H , que foi obtido em um espectrômetro BRUKER 300 MHz com campo magnético de 11,74 Tesla, utilizando uma amostra de quitosana com concentração de 10 mg mL^{-1} em solução de água deuterada-ácido clorídrico 100:1 (v/v). A análise foi feita à 80°C, utilizando o pulso de 90°C (8,2 $\mu\text{segundos}$) e 16 varreduras de espectro acumulados.

O grau de acetilação foi determinado utilizando a seguinte expressão:

$$\text{GA}\% = \frac{A_{\text{CH}_3}}{3A_{\text{H}_2}} \times 100 \quad (4.2)$$

onde,

A_{CH_3} = área dos prótons metílicos do grupo acetamida

A_{H_2} = área dos prótons ligados ao carbono C(2) do anel glicopiranosídico.

4.3.4 Grau de acetilação

O grau de acetilação das amostras de quitosana foi determinado por Infravermelho através do método proposto por Moore e Roberts⁽⁵⁷⁾. Este método envolve o uso da banda

de amida I, a 1655 cm^{-1} , e da banda de hidroxila a 3450 cm^{-1} . A porcentagem dos grupos amino-acetilados (%) foi determinada pela Equação 5.3.

$$\% \text{Acetilação} (GA) = \frac{A_{1655} \times 100}{\frac{A_{3450}}{1,33}} \quad (4.3)$$

onde,

A_{1655} = Absorbância a 1655 cm^{-1}

A_{3450} = Absorbância a 3450 cm^{-1}

1,33 = constante que representa a razão A_{1655}/A_{3450} .

$$\% GD = 100 - \% GA \quad (4.4)$$

A Equação 4.4, então, determina o grau médio de desacetilação dos materiais nitrogenados obtidos. O grau médio de desacetilação obtido para cada material empregando-se a técnica FTIR e ressonância magnética nuclear de hidrogênio são apresentados na Tabela 4.2.

4.4 Resultados e Discussão

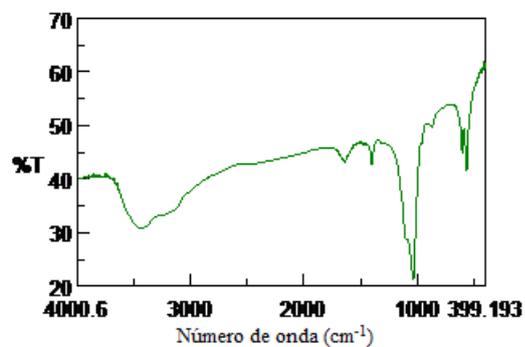
4.4.1 Caracterização

4.4.1.1 FT-IR

Os resultados estão apresentados na [Figura 4.5](#), [Figura 4.6](#) e [Figura 4.7](#), e referem-se respectivamente ao material nitrogenado de escama de tilápia, material nitrogenado de escama de tambaqui e ao material nitrogenado de escama de pirarucu.

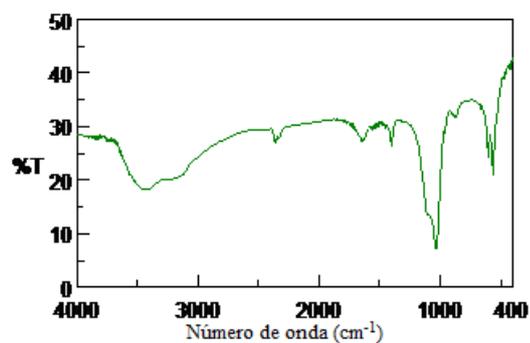
As principais bandas observadas nos espectros das amostras do material nitrogenado foram: banda de estiramento axial de OH e NH_2 entre 3440 a 3480 cm^{-1} , a qual aparece sobreposta à banda de estiramento N-H; deformação axial de C = O de amida I (entre 1661 a 1671 cm^{-1}); deformação angular de N-H (entre 1583 a 1594 cm^{-1}); deformação angular simétrica de CH_3 (entre 1380 a 1383 cm^{-1}); deformação axial de C-N de amida (por volta de 1425 cm^{-1}) e deformação axial de C-N de grupos amino (entre 1308 a 1380 cm^{-1}), além de bandas de estruturas polissacarídicas na região de $890 - 1156\text{ cm}^{-1}$ [(58)].

Figura 4.5 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de material nitrogenado a partir de escama de tilápia.



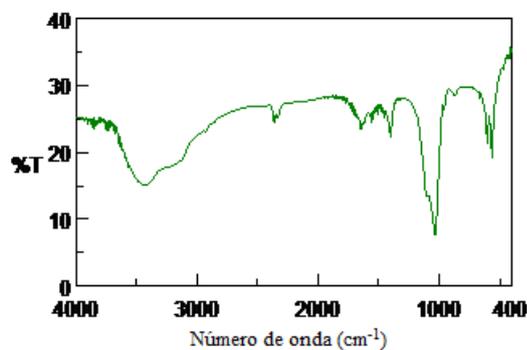
Fonte: Elaboração da autora

Figura 4.6 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de material nitrogenado a partir de escama de tambaqui.



Fonte: Elaboração da autora

Figura 4.7 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de material nitrogenado a partir de escama de pirarucu.



Fonte: Elaboração da autora

4.4.1.2 Rendimentos

Tabela 4.1 – Rendimento do Material Nitrogenado de suas respectivas fontes

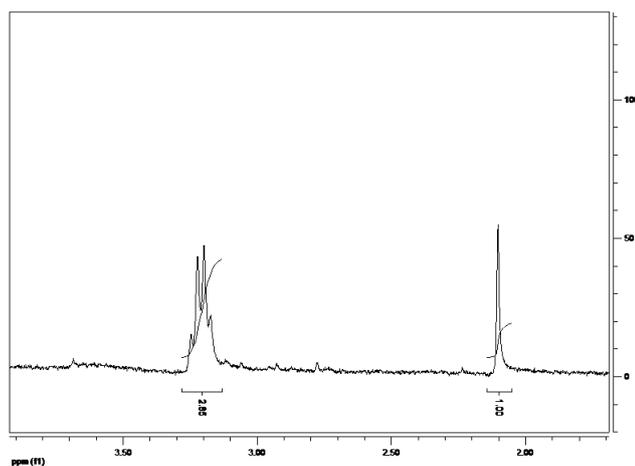
Espécies de peixes	Rendimento(%)
tilápia	11,0
tambaqui	14,7
pirarucu	40,7

Fonte: Elaboração da autora

4.4.1.3 RMN

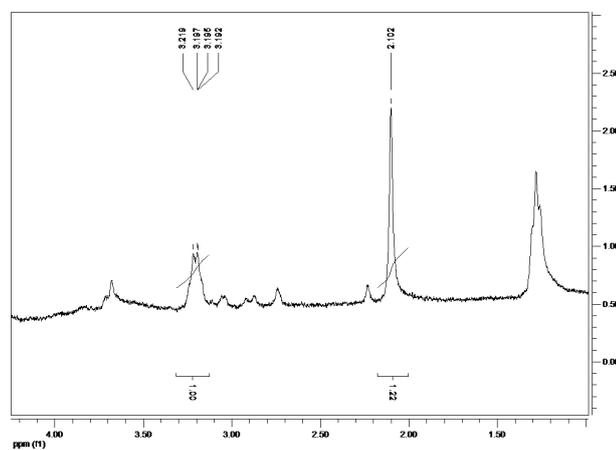
Os resultados de RMN estão apresentados na [Figura 4.8](#), [Figura 4.9](#) e [Figura 4.10](#), para o material nitrogenado de escama de tilápia, o material nitrogenado de escama de tambaqui e para o material nitrogenado de escama de pirarucu, respectivamente.

Figura 4.8 – Espectro de RMN obtido para amostra de material nitrogenado oriundo de escama de tilápia.



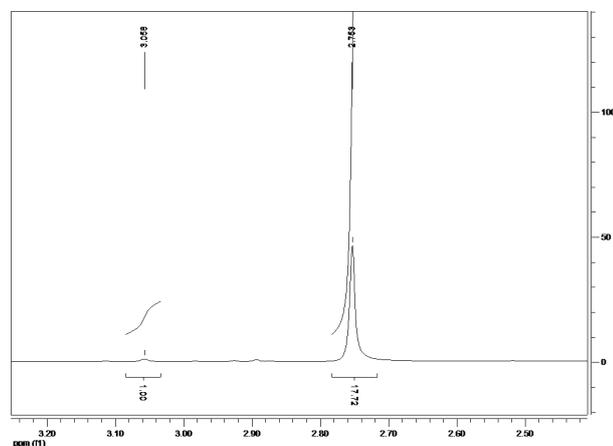
Fonte: Elaboração da autora

Figura 4.9 – Espectro de RMN obtido para amostra de material nitrogenado oriundo de escama de tambaqui.



Fonte: Elaboração da autora

Figura 4.10 – Espectro de RMN obtido para amostra de material nitrogenado oriundo de escama de pirarucu.



Fonte: Elaboração da autora

A determinação de grau médio de acetilação GA por RMN ^1H das amostras investigadas foi feita utilizando a área do pico na região de 2 ppm atribuído aos núcleos de hidrogênio da metila do grupo acetamido (ACH_3) e a área do pico em 3,2 ppm atribuído ao núcleo de hidrogênio na posição 2 do anel de glicosamino (AH_2), segundo procedimento descrito por Signini e Campana-Filho⁽⁵⁹⁾.

4.4.1.4 Grau de Desacetilação

Tabela 4.2 – Grau médio de desacetilação (GD) dos Materiais Nitrogenados de diferentes procedências, utilizando as técnicas de FTIR e de RMN ^1H

Material Nitrogenado	GD 1* (%)	GD 2** (%)
Escama de tilápia	82	88
Escama de tambaqui	71	78
Escama de pirarucu	72	79

*FTIR, **RMN ^1H

Fonte: Elaboração da autora

O grau de desacetilação tem sido explorado para investigar métodos de caracterização da quitosana. As propriedades da quitosana não dependem apenas do seu grau de desacetilação, mas também da distribuição média dos grupos acetil ao longo da cadeia principal, além do seu peso molecular⁽⁶⁰⁾. Características fundamentais a aplicação do material nitrogenado obtido no estudo.

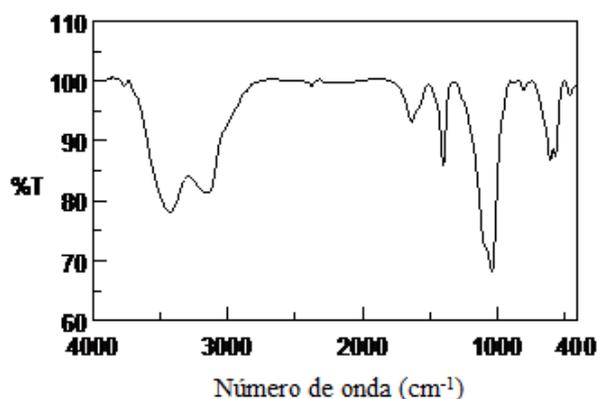
A desacetilação raramente é completa, embora tal não constitua um problema na maioria dos casos, uma vez que um grau de desacetilação de aproximadamente 60

% já permite a solubilização do polímero em soluções ácidas diluídas. Aliás, tem sido este critério de solubilidade o parâmetro adaptado por muitos autores⁽⁶¹⁾. Alguns autores consideram quitosana com grau de desacetilação a partir de 50%⁽⁶²⁾.

4.4.1.5 Teste da metodologia utilizando Camarão cinza (*Litopenaeus vannamei*)

A fim de testar a metodologia aplicada para obtenção dos biopolímeros de escama de peixe, esta foi testada na casca do camarão cinza (*Litopenaeus vannamei*), obtido no supermercado Extra de Dourados/MS. O rendimento foi de 5%, e o Grau de Desacetilação (GD) de 88,5%, medido pelas Equações 4.3 e 4.4 a partir do FTIR apresentado na Figura 4.11.

Figura 4.11 – Espectro de infravermelho obtido para amostra biopolímero obtida a partir do camarão cinza (*Litopenaeus vannamei*) utilizando a metodologia apresentada neste capítulo.



Fonte: Elaboração da autora

4.5 Conclusão

É de grande importância a extração de um material nitrogenado de baixo custo com ampla utilização por uma metodologia com menor número de etapas, valorização de um resíduo da indústria de pescado que vem recebendo grandes incentivos financeiros e maior cobrança ambiental.

5 Caracterização de hidroxiapatita fração inorgânica da extração do composto nitrogenado de escama de peixe e sua utilização na remoção de corantes têxteis

5.1 Introdução

As escamas são elementos esqueléticos que cobrem e protegem a pele de peixes, formadas de uma matriz extracelular, principalmente colágeno I, e hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e ou $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6\text{OH}$]⁽⁴⁹⁾. Apresentam uma composição média de 49,7% de fração inorgânica e 50,3% de fração orgânica⁽¹⁴⁾. A estrutura básica das escamas, seja de peixe do mar ou de água doce, apresentam-se parecidas, diferem nas quantidades e nos tipos de minerais exceto no que tange à hidroxiapatita. Esta diferença na composição mineral decorre das diferenças dos ambientes aquáticos. Na atividade pesqueira as escamas dos peixes geralmente são descartadas no lixo, salvo quando são coletadas para o artesanato em algumas pequenas comunidades, revelando-se um material de baixo custo e abundante, pouco explorado pela comunidade científica⁽⁶³⁾.

Neste trabalho, como foi extraído o material nitrogenado a partir de escama de peixe apresentado no Cap. IV, que representa parte da fração orgânica presente na escama e no procedimento experimental ocorreu à separação por filtração da parte inorgânica que permaneceu retida no filtro. Como também nesta dissertação foi investigada a fração inorgânica extraída por outra metodologia e observada a capacidade adsorptiva, neste capítulo a parte inorgânica composta principalmente pela hidroxiapatita retida no filtro foi caracterizada e testada a aplicação em adsorção de corante do tipo direto.

A hidroxiapatita é um mineral de fórmula estequiométrica $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, com razão Ca/P igual a 1,67. A sua estrutura permite substituições catiônica e aniônica isomorfas com grande facilidade⁽²²⁾. O Ca^{2+} pode ser substituído por alguns cátions de metais tais como Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , etc; os grupos fosfatos podem ser substituídos por alguns ânions tais como carbonato e vanadatos e as hidroxilas podem ser substituídas por carbonatos, flúor e cloro⁽³⁶⁾. Ocorre raramente na natureza, porém sua estrutura é similar a fluorapatita, com os íons OH^- ocupando os sítios do F^- .

A presença de grupos ativos como, por exemplo, hidroxila, amida, carboxilatos, fosfatos, entre outros, bem como a capacidade de troca iônica da hidroxiapatita atribuem a escama de peixe características de um material com grande potencialidade para adsorção

de corante, metais pesados e outros poluentes.

A adsorção consiste na separação de componentes de uma mistura em que ocorre transferência de massa, sendo um composto diluído em uma fase fluida e um outro sólido adsorvente⁽⁶⁴⁾. É um processo eficiente e econômico com baixo consumo de energia, que vem despertando grandes interesses em relação à pesquisa de novos materiais que possam ser utilizados como adsorventes, principalmente em relação à bioadsorção. A bioadsorção também é um processo de purificação, em que materiais poluentes são removidos do ambiente aquático, através da adsorção com produtos naturais, chamados bioadsorventes⁽⁶⁵⁾.

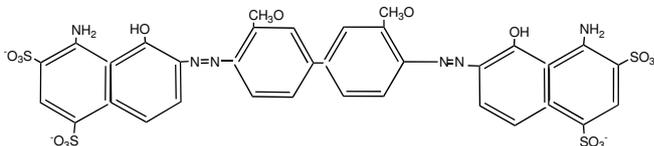
5.2 Material e Métodos

5.2.1 Corante

Como adsorbato foi utilizado o corante direto 16 Azul Marinho da marca Guarany[®] (Composição Cloreto de sódio, Corante Direto e Dispersante) adquiridos no comércio local de Dourados/MS, na concentração de 130 mg/L em água destilada. A estrutura química, fórmula, massa molar, caráter e faixa do visível do corante esta apresentado na [Tabela 5.1](#).

O corante direto também chamado de corante substantivo pode ser aplicado, em solução aquosa, diretamente sobre as fibras, em banhos neutros ou alcalinos, sem tratamento preliminar. Caracterizam-se por uma menor perda durante aplicação e menor teor no efluente, tingindo diretamente as fibras por meio das interações de van der Waals. Os corantes diretos são bastante aplicados nos substratos, tais como lã, seda e algodão com perda para o efluente de 5 à 30%⁽⁶⁶⁾.

Tabela 5.1 – Características dos corantes direto utilizados no experimento

Nome Corante Direto (Corante Guarany)	Fórmula/Massa Molar	Estrutura Química	Ácido Básico ou Neutro (Faixa do Visível)
Azul 1 (16)	C ₂₆ H ₂₄ N ₆ O ₁₆ S ₄ (900,24 g·mol ⁻¹)		Básico (570nm)

Fonte: TROTMAN, E.R. Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers. 6. Ed. Charles Griffin & Company Limited, England, 1984 e <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10839.html>

Foi obtida uma curva de calibração com base nos resultados de varredura da máxima absorvância determinados em um espectrofotômetro Cary 50 do Laboratório de Espectroscopia e Cromatografia Aplicada (LECA) da UFGD. A partir dessa curva pôde-se encontrar a concentração em cada alíquota retirada após contato com a hidroxiapatitas (Neutras) adsorvente remanescente na fase fluida.

5.2.2 Adsorvente

5.2.2.1 Obtenção de Hidroxiapatita (HAp)

Nesse estudo foi empregada Hidroxiapatita obtida após a extração do material nitrogenado descrito no capítulo IV. O sólido retido no filtro é lavado com água destilada até neutralidade e seco em estufa a 60°C por 4 horas e posteriormente calcinada a temperatura de 800°C por 4 horas com rampa de 1°C seg⁻¹ a fim de obter hidroxiapatita de suas respectivas escamas de peixe. Procedimento descrito na [Figura 5.1](#).

Figura 5.1 – Processo de obtenção das Hidroxiapatitas fração inorgânica após retirada do material nitrogenado das escamas de peixe.



Fonte: Elaboração da autora

5.2.3 Caracterização Hidroxiapatita

5.2.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região de infravermelho do adsorvente antes do processo foram analisados e registrados em um espectrômetro modelo FT-IR JASCO série 4000, monitoradas na região entre 400 – 4000 cm⁻¹ do Laboratório de Ótica da UFGD. Os espectros de

FTIR foram obtidos utilizando pastilhas de 1% em KBr, o qual foi previamente seco em estufa VACUOTERM a 150°C e resfriado em dessecador até a temperatura ambiente. As hidroxiapatitas em forma de pó seco e o KBr foram macerados em amofariz de ágata, para completa homogeneização. Em seguida, o material foi prensado em uma prensa hidráulica e analisado no FTIR.

5.2.3.2 Rendimentos

Os rendimentos foram calculados considerando a massa seca de escama antes do processamento e a hidroxiapatita seca obtida após calcinação, equação 5.1.

$$Rendimento(\%) = \frac{100 \times (Massa Escama - Massa Hidroxiapatita)}{Massa de Escama} \quad (5.1)$$

5.2.4 Experimentos de Adsorção pela Hidroxiapatita

5.2.4.1 Influência do pH

Nestes ensaios o pH das soluções foi medido antes na solução de corante e após contato com a coluna de HAp (Neutras). Os resultados estão apresentados na [Tabela 5.2](#).

5.2.4.2 Cinética e Isotermas de Adsorção

Para a realização deste experimento, foram tomadas colunas de plástico de 7,7 cm de comprimento e 13,0 mm de diâmetro as quais foram preenchidas com como adsorvente na coluna massa de 0,5 g de HAp de tilápia, extraída conforme procedimento citado no item 2.2.1 e de pirarucu para segunda parte do experimento. As colunas foram seladas tanto na parte inferior como na superior por filtros reaproveitados retirados da coluna de HPLC OASIS HLB Cartridge.

Os ensaios foram desenvolvidos nestas colunas, os quais seguiram a seguinte metodologia: as amostras passaram pela coluna através da pressão negativa usando outra seringa com êmbolo para forçar a solução de corante atravessar a coluna. Desta coluna, foram coletadas alíquotas de 5 mL por ciclo, as quais foram determinadas as leituras das absorvâncias, para verificar a eficiência das HAp Neutras, na remoção do corante.

A solução inicial foi obtida diluindo 0,130 g do corante em estudo em 1 litro de água destilada e desta foi sendo retirada alíquotas de 5 mL por vez para atravessar a coluna de HAp, desta forma toda alíquota antes do contato com o adsorvente tem 130 ppm e apresenta uma absorvância referente. Após o contato de cada alíquota de 5 mL com HAp é medida a absorvância e calculada tendo como base a curva de calibração a quantidade de corante que ficou retida no adsorvente e qual a eficiência de remoção.

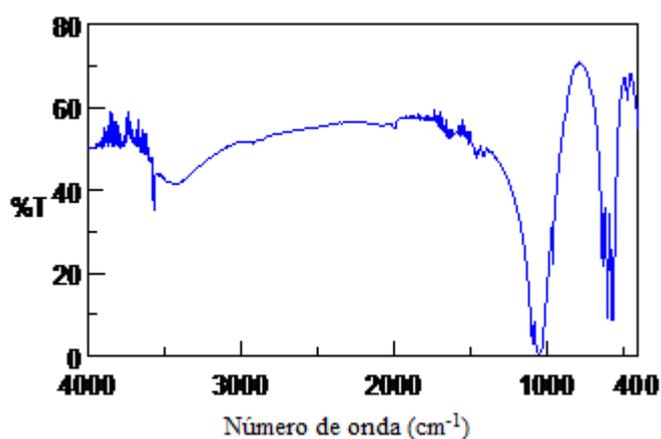
5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Caracterização da HAp

5.3.1.1 FT-IR

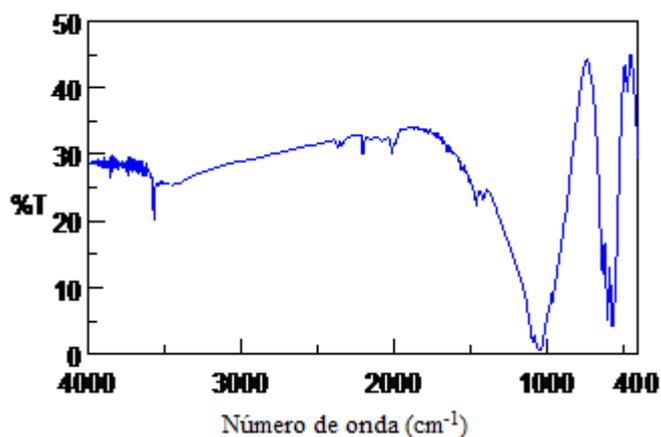
Os resultados estão apresentados na [Figura 5.2](#) para HAp de Tilápia, na [Figura 5.3](#) para HAp de Tambaqui e na [Figura 5.4](#) para HAp de Pirarucu. As bandas características estão indicadas assim como apresentadas na [Tabela 5.2](#).

Figura 5.2 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de HAp de Tilápia.



Fonte: Elaboração da autora

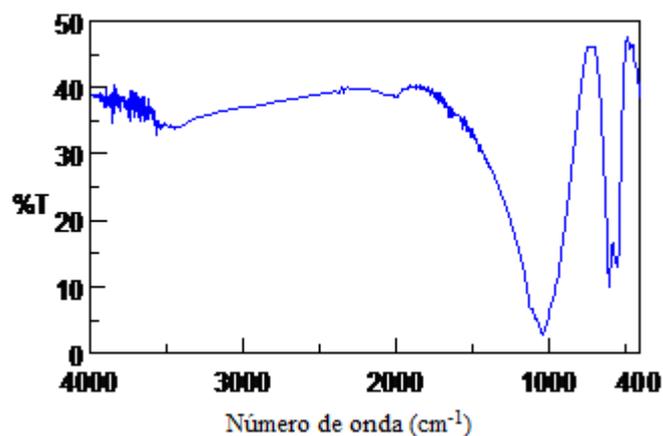
Figura 5.3 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de HAp de Tambaqui.



Fonte: Elaboração da autora

O grupo fosfato (PO_4^{3-}) apresenta quatro modos ativos no infravermelho: modo de vibração de estiramento assimétrico ν_3 , caracterizado por uma banda intensa nas regiões

Figura 5.4 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de HAp de Pirarucu.



Fonte: Elaboração da autora

de 1033-1038 e 1089-1094 cm^{-1} , uma banda de intensidade média por volta de 962 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento simétrico ν_1 ; a vibração angular ν_4 , caracterizada por bandas localizadas nas regiões de 565-567 e 601-603 cm^{-1} ; e uma banda fraca na região de 472-474 cm^{-1} correspondente à vibração angular ν_2 ^{(43), (38), (43), (44)}.

As bandas características do grupo OH^- na região de 35071-3576 cm^{-1} são claramente identificadas. Com o aparecimento da banda de OH^- em 630 cm^{-1} , nas HAp de tilápia e tambaqui, fica evidente um sinal característico de HAp: um triplete bem definido que se relaciona com as ligações PO_4^{3-} em 601 e 570 cm^{-1} e a ligação O-H do grupo apatita em 630 cm^{-1} ⁽³⁸⁾.

Na Figura 5.2, Figura 5.3 e Figura 5.4 observa-se que as bandas do modo de vibração de estiramento assimétrico ν_3 do grupo fosfato na região de 1000 a 1100 são largas (característica de mostras pouco cristalinas) e estão sobrepostas. Banda em 3410 cm^{-1} evidencia a presença de água incorporada na estrutura da HAp.

Tabela 5.2 – Bandas de adsorção na região do infravermelho da Hidroxiapatita

Região de Adsorção (cm ⁻¹)	Designação
3700-2500	ν O-H de H ₂ O adsorvida e O-H de grupos OH
1600	δ O-H de H ₂ O adsorvida
1087	ν P-O do grupo PO ₄ ³⁻
1030	ν P-O do grupo PO ₄ ³⁻
956	ν P-O do grupo PO ₄ ³⁻
865	ν P-O(H) do grupo HPO ₄ ²⁻
640	δ O-H do grupo OH
610	δ P-O do grupo PO ₄ ³⁻
560, 450	δ P-O(H) do grupo HPO ₄ ²⁻

Fonte: Referências (38) e (43)

5.3.1.2 Rendimentos

Tabela 5.3 – Rendimento de Hidroxiapatita de suas respectivas fontes.

Espécies de peixes	Rendimento (%)
Tilápia	30
Tambaqui	38
Pirarucu	5

Fonte: Elaboração da autora

Muitos são os trabalhos que relatam que a fração orgânica e inorgânica presente na escama de peixe é praticamente 50/50, porém nas investigações realizadas neste estudo comprova que esta é uma inverdade e que não é possível generalizar tal conformação. A Escama de tambaqui é um grande exemplo, uma vez que sua fração inorgânica obtida por métodos distintos é de apenas 5% o que inviabiliza a obtenção de hidroxiapatita.

Por esta dificuldade não foi realizado a cinética utilizado este material, e vale salientar a importância da obtenção da fração orgânica presente.

5.3.2 Experimentos de Adsorção em Coluna de Hidroxiapatita

5.3.2.1 pH

Por se tratar de hidroxiapatia era esperado interferência no pH final após contato com as soluções de corante.

Tabela 5.4 – pH inicial e final na adsorção dos corantes em temperatura ambiente 22°C.

Corante	Tilápia (0,5 g)		Tilápia (0,5 g)	
	pH inicial	pH Final	pH inicial	pH Final
Azul	6,8	7,2	6,8	7,4

Fonte: Elaboração da autora

5.3.2.2 Cinética de Adsorção

Tabela 5.5 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação da remoção do corante azul direto por HAp Neutra de tilápia.

mL	Ciclo	Abs (u.a)	M ads (g)	Efic. (%)									
	1	0,2430	0,650		0,2044	0,650		0,3449	0,650		0,2276	0,650	
5	2	0,0250	0,583	89,712	0,0061	0,631	97,016	0,0200	0,612	94,201	0,0109	0,619	95,211
10	3	0,0218	0,592	91,029	0,0022	0,643	98,924	0,0104	0,630	96,985	0,0093	0,623	95,914
15	4	0,0125	0,617	94,856	0,0022	0,643	98,924	0,0035	0,643	98,985	0,0109	0,619	95,211
20	5	0,0093	0,625	96,173	0,0022	0,643	98,924	0,0064	0,638	98,144	0,0125	0,614	94,508
25	6	0,0218	0,592	91,029	0,0061	0,631	97,016	0,0034	0,644	99,014	0,0156	0,605	93,146
30	7	0,0187	0,600	92,305	0,0022	0,643	98,924	0,0035	0,643	98,985	0,0203	0,592	91,081
35	8	0,0218	0,592	91,029	0,0022	0,643	98,924	0,0069	0,637	97,999	0,0187	0,597	91,784
40	9	0,0219	0,591	90,988	0,0061	0,631	81,605	0,0034	0,644	99,014	0,0186	0,597	91,828
45	10	0,0218	0,592	91,029	0,0139	0,606	93,200	0,0069	0,637	97,999	0,0171	0,601	92,487
50	11	0,0312	0,567	87,160	0,0022	0,643	98,924	0,0068	0,637	98,028	0,0172	0,601	92,443
55	12	0,0406	0,541	83,292	0,0061	0,631	97,016	0,0069	0,637	97,999	0,0156	0,605	93,146
60	13	0,0437	0,533	82,016	0,0100	0,618	95,108	0,0069	0,637	97,999	0,0140	0,610	93,849
65	14	0,0454	0,529	81,317	0,0100	0,618	95,108	0,0104	0,630	96,985	0,0141	0,610	93,805
70	15	0,0472	0,524	80,576	0,0061	0,631	97,016	0,0139	0,624	95,970	0,0093	0,623	95,914
75	16	0,0497	0,517	79,547	0,0178	0,593	91,292	0,0208	0,611	93,969	0,0156	0,605	93,146

Fonte: Elaboração da autora

Tabela 5.6 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação da remoção do corante azul direto por HAp Neutra de pirarucu.

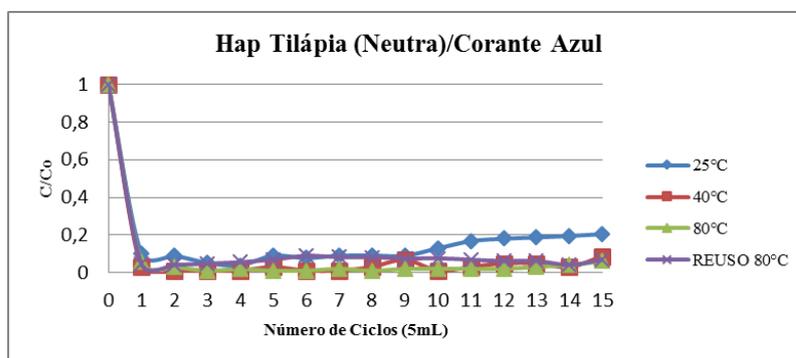
mL	Ciclo	Abs (u.a)	M ads (g)	Efici- (%)									
	1	0,243	0,65		0,2043	0,65		0,345	0,65		0,343	0,65	
5	2	0,018	0,602	92,593	0,0053	0,633	97,406	0,003	0,644	99,13	0,0104	0,63	96,968
10	3	0,017	0,605	93,004	0,0003	0,649	99,853	0,001	0,648	99,71	0,0093	0,632	97,289
15	4	0,009	0,626	96,296	0,0002	0,649	99,902	0,002	0,646	99,42	0,0103	0,63	96,997
20	5	0,007	0,631	97,119	0,0003	0,649	99,853	0,0032	0,644	99,072	0,0109	0,629	96,822
25	6	0,007	0,631	97,119	0,0002	0,649	99,902	0,0026	0,645	99,246	0,0116	0,628	96,618
30	7	0,013	0,615	94,65	0,0008	0,647	99,608	0,0025	0,645	99,275	0,0107	0,63	96,88
35	8	0,006	0,634	97,531	0,0011	0,647	99,462	0,0022	0,646	99,362	0,012	0,627	96,501
40	9	0,0109	0,621	95,514	0,0013	0,646	99,364	0,0023	0,646	99,333	0,0132	0,625	96,152
45	10	0,0121	0,618	95,021	0,0019	0,644	99,07	0,0051	0,64	98,522	0,0133	0,625	96,122
50	11	0,0136	0,614	94,403	0,0068	0,628	96,672	0,0043	0,642	98,754	0,0119	0,627	96,531
55	12	0,0296	0,571	87,819	0,0079	0,625	96,133	0,0068	0,637	98,029	0,0106	0,63	96,91
60	13	0,0278	0,576	88,56	0,0098	0,619	95,203	0,0062	0,638	98,203	0,0059	0,639	98,28
65	14	0,0356	0,555	85,35	0,0097	0,619	95,252	0,0102	0,631	97,043	0,0091	0,633	97,347
70	15	0,0298	0,57	87,737	0,0249	0,571	87,812	0,0122	0,627	96,464	0,0066	0,637	98,076
75	16	0,0407	0,541	83,251	0,0342	0,541	83,26	0,0308	0,592	91,072	0,0156	0,62	95,452

Fonte: Elaboração da autora

5.3.2.3 Curva de cinética

As curvas de cinética obtidas nos sistemas experimentais são características de material adsorvente com boa interação adsorvente/adsorbato. Reduzindo consideravelmente a cor aparente do corante no efluente têxtil.

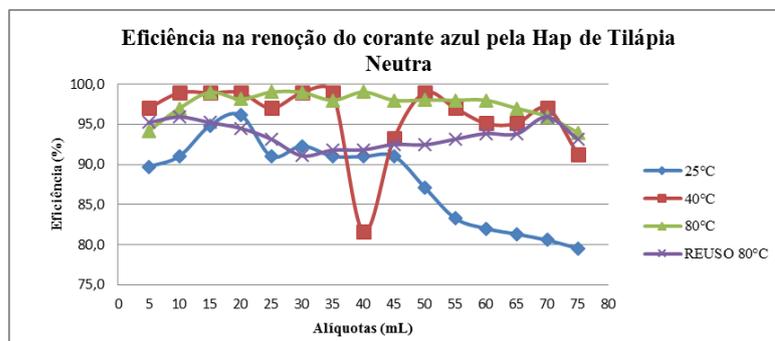
Figura 5.5 – Cinética da adsorção de corante Azul pela Hidroxiapatita Neutra de Escama de Tilápia.



Fonte: Elaboração da autora

Nota: Condições: Ciclos de 5 mL com 130 ppm em Temperaturas de 25°C, 40°C, 80°C e Reutilização após calcinação 80°C.

Figura 5.6 – Eficiência (%) de adsorção de corante azul pela HAp Neutra de Tilápia.



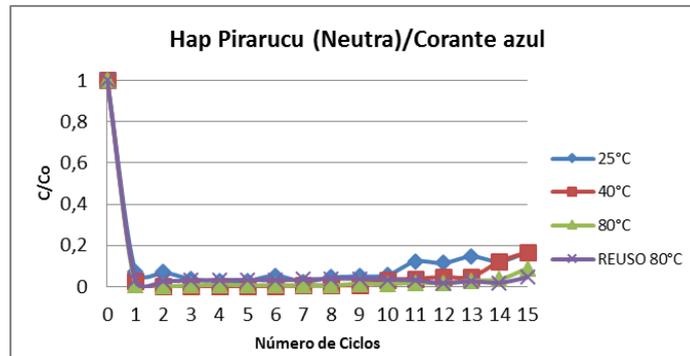
Fonte: Elaboração da autora

Tabela 5.7 – Valores de Eficiência na remoção (%), Massa adsorvida (mg/volume de solução) e Massa adsorvida (qm) corresponde à massa de soluto adsorvida requerida para saturar completamente a monocamada do adsorvente em mg/g na avaliação do corante vermelho direto pela HAp Neutra de tilápia.

HAp Neutra Tilápia			
	Eficiência(%)	Massa Ads(mg/XmL)	qm(mg/g)
25°C	88,14	8,6/75mL	17,2
40°C	95,9	9,4/75mL	18,8
80°C	97,5	9,5/75mL	19
Reuso 80°C	93,5	9,1/75mL	18,2

Fonte: Elaboração da autora

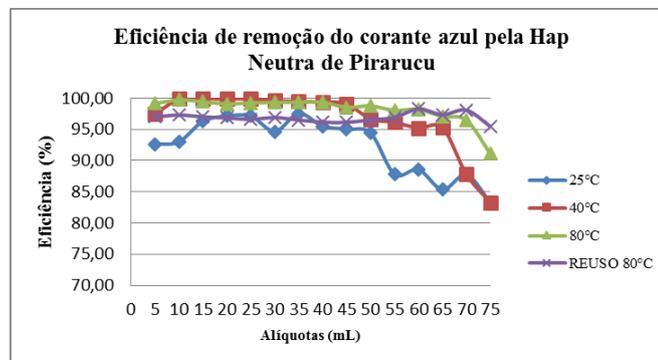
Figura 5.7 – Cinética da adsorção de corante Azul pela Hidroxiapatita Neutra de Escama de Pirarucu.



Fonte: Elaboração da autora

Nota: Condições: Ciclos de 5 mL com 130 ppm em Temperaturas de 25°C, 40°C, 80°C e Reutilização após calcinação 80°C.

Figura 5.8 – Eficiência (%) de adsorção de corante azul pela HAP Neutra de Pirarucu.



Fonte: Elaboração da autora

Tabela 5.8 – Valores de Eficiência na remoção (%), Massa adsorvida (mg/volume de solução) e Massa adsorvida (qm) corresponde à massa de soluto adsorvida requerida para saturar completamente a monocamada do adsorvente em mg/g na avaliação do corante vermelho direto pela HAp Neutra de pirarucu.

HAp Neutra Pirarucu			
	Eficiência(%)	Massa Ads(mg/XmL)	qm(mg/g)
25°C	94	9,0/75mL	18
40°C	96,6	9,4/75mL	18,8
80°C	98,2	9,6/75mL	19,2
Reuso 80°C	96,9	9,4/75mL	18,8

Fonte: Elaboração da autora

A temperatura contribuiu para aumentar a quantidade de corante adsorvida e a capacidade de ambas HAp utilizadas no estudo apresentando boa interação com o corante do tipo direto azul. Em comparação com adsorventes consagrados na adsorção de corantes têxteis como é o caso do carvão ativo e argilas ativadas, que apresentam altas capacidades adsorptivas ($300-700 \text{ mg g}^{-1}$), a hidroxiapatita obtida apresenta competitividade quando a opção de reutilização é viável e contínua.

As indústrias têxteis constituem de fato uma atividade de grande importância na economia do Brasil, principalmente do ponto de vista ambiental por serem consideradas causadoras de grandes impactos, estas procuram um tratamento efetivo e de custo moderado visto que sua atividade gera grandes volumes de efluentes fortemente coloridos, de alto grau de toxicidade e a grande maioria é considerada carcinogênica.

Desta forma, sabendo que o custo do carvão ativado gira em torno de R\$ 680,00 o quilo e que cálculos preliminares considerando os reagentes e o custo da calcinação mostram que o de HAp pode ser obtido por R\$ 410,00, mesmo sendo menos eficiente que seu melhor concorrente a HAp pode ser industrialmente aplicável por ser completamente regenerada sua capacidade adsorptiva após calcinação. Diferente do carvão ativado ou da argila ativada que necessitaria de várias etapas e ainda assim não voltaria a sua condição inicial.

Tanto pela investigação realizada no Cap.III como neste é possível observar a grande variação nas matrizes pesquisada no que tange fração orgânica e fração inorgânica. As escamas de peixe não apresentam sempre fração inorgânica próxima a 50%, a escama de tambaqui se apresenta como uma grande exceção quando pelos dois métodos de obtenção apresenta apenas 5%.

5.4 Conclusão

Um método alternativo de obtenção de hidroxiapatita com caráter próximo a neutralidade e com alta adsorção do corante direto azul. Uma forma eficiente de obtenção da fração inorgânica presente na escama de peixe e com possibilidades de reutilização após nova calcinação sem grandes prejuízos a sua estrutura inorgânica.

Portanto, pode-se concluir que o aproveitamento da hidroxiapatita fração inorgânica após a obtenção do material nitrogenado apresenta viabilidade, proporcionando a reciclagem total desse resíduo agroindustrial, sem a geração de novos resíduos. Os equipamentos necessários são comumente encontrados em laboratórios reagentes comerciais utilizados não têm custo excessivo. Além disso, o produto obtido em grande importância tecnológica e vasta gama de aplicações.

6 Obtenção de Material Cerâmico Utilizando Método Sol-Gel e Escama de peixe e Aplicação na Remoção de Corante Têxtil

6.1 Introdução

Recentemente observa-se na literatura grande interesse na utilização de matrizes sólidas naturais ou sintéticas mecanicamente estáveis em muitas aplicações, À medida que as técnicas de processamento para materiais cerâmicos foram sendo inovadas, com o passar dos anos, dando abertura às cerâmicas avançadas com melhores propriedades e consequentemente um maior interesse em aplicações diversas⁽⁶⁷⁾.

O desenvolvimento de novos materiais para utilização em implantologia pode ser efetuado através da criação de um novo material, pelo aperfeiçoamento do material existente, pela modificação da composição química, física e estrutural do mesmo. Uma das principais áreas de estudo é a utilização na área médica, porém nosso trabalho de pesquisa se baseia na obtenção de um material cerâmico com aplicação ambiental, principalmente na remoção de corantes têxteis, mas com amplas possibilidades.

A Hidroxiapatita tem como fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, e é a fase mineral que compõe o tecido osso, esta é usada como substituto de partes pequenas do osso, assim como também para o recobrimento de implantes⁽⁶⁸⁾, ⁽⁶⁹⁾, ela apresenta uma estrutura hexagonal com grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$ ⁽⁷⁰⁾. Estudos feitos por Carlisle⁽⁷¹⁾, ⁽⁷²⁾ mostram a importância do silício na formação e calcificação dos ossos. Na atualidade foram reportados em uma grande variedade de trabalhos onde a incorporação do Silício na estrutura da Hidroxiapatita, melhora grandemente a bioatividade do material, acelerando com isto diversos processos biológicos⁽⁷³⁾, ⁽⁷⁴⁾.

A sílica gel amorfa é, sem dúvida, a mais estudada, com uma variedade incrível de utilidades. Um dos fatos da sílica gel ser a mais estudada está relacionado com a facilidade que esta apresenta em formar ligação covalente simples na superfície. Esta característica faz com que a sílica desperte enorme interesse em várias áreas de pesquisa, como adsorção, catálise, separação e sensores, além da possibilidade de formar híbridos inorgânico-orgânico. Em particular, o grande avanço nesse campo proveniente do método reformador resultante da formação de micelas, que possibilita a obtenção de sílicas mesoporosas. A reatividade tanto da sílica gel amorfa propriamente dita, como de outros polímeros contendo sílica em suas superfícies, está associada à alta concentração de grupos silanóis Si-OH, os quais são centros reativos que possibilitam a imobilização de moléculas, com o objetivo de modificar

a superfície e o interior dos poros⁽⁷⁵⁾.

O presente trabalho tem objetivo a caracterização estrutural de uma variedade de amostras de Hidroxiapatita (HAp) dopadas com silício (HApSi) com diferença na quantidade incorporada por apresentar-se em concentrações diferentes na matriz utilizada como fonte da fração inorgânica. No qual estas amostras foram feitas com o uso de escamas do peixe tilápia (*Oreochromis niloticus*), escamas do peixe pirarucu (*Arapaima gigas*) e escamas do peixe tambaqui (*Colossoma macropomum*). Preparadas pelos métodos Sol-Gel, que consiste em materiais inorgânicos podem ser preparados a partir de soluções contendo compostos metálicos tais como alcóxidos, ou outros sais orgânicos ou inorgânicos como fontes de cátions, água como agente de hidrólise e álcoois como solventes. Como resultado da hidrólise dos precursores metálicos a solução se torna um sol. As reações continuam, e pouco a pouco interligam as partículas, solidificando o sol em um gel. Os géis, após secagem, podem ser em alguns casos os produtos finais ou podem ser submetidos à calcinação e/ou sinterização a temperaturas relativamente baixas para obter pós, fibras, monólitos ou recobrimentos cerâmicos.

Dióxido de silício (SiO_2) amorfo, tem sido extensivamente utilizado na engenharia de materiais avançados. As propriedades em tamanho particulado conferem ao material maior ductilidade, fragilidade reduzida⁽⁷⁶⁾, e dependendo da morfologia adquirem forte interação química⁽⁷⁷⁾ e propriedades ópticas⁽⁷⁸⁾. Sua estrutura tetracoordenada e sua semicondutividade extrínseca capaz de apresentar-se hora em semicondutor (tipo n ou p), dependendo do elemento hospedeiro à sua matrix, amplia sua gama de aplicações. Dentre a vasta gama de aplicabilidades a catálise⁽⁷⁹⁾,⁽⁸⁰⁾ se destaca, devido sua alta capacidade adsortiva e afinidade do silício, podem ser observadas também aplicabilidades ópticas⁽⁸¹⁾,⁽⁸²⁾ e em biomateriais⁽⁷⁷⁾.

O método de síntese via bottom-up, por sol-gel, possibilita a modificação estrutural da cerâmica em nível atômico ou molecular, sendo que um processo físico de síntese não permitiria tal interação⁽⁷⁶⁾,⁽⁸³⁾. No presente trabalho a associação do precursor alcóxido tetraetilortossilicato (TEOS), o solvente e a escama de peixe que tem como principal composto inorgânico a hidroxiapatita, na metodologia inframencionada, resulta a criação de uma nova cerâmica. A associação destes dois materiais em um, significa a associação de SiO_2 com $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6\text{OH}$ seja por atrações Coulômbica (forças eletrostáticas) entre as duas cerâmicas, ou pela substituição do silício ao fósforo⁽⁸⁴⁾ onde ambos possui raio atômico próximos, 1,18 Å e 1,10 Å respectivamente.

6.1.1 Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos, muito estáveis e não reativos, são produzidos a temperaturas superiores a 1000°C. Em termos físico-químicos, pode-se dizer que os materiais cerâmicos são:

1. Frágeis, duros e resistentes ao desgaste;
2. Altamente resistentes aos ácidos;
3. Estáveis a altas temperaturas;
4. Isolantes térmicos e elétricos.

Esses tipos de materiais podem-se dividir geralmente em três grupos: o primeiro são aqueles constituídos por os cerâmicos oxidados que ao serem implantados nos tecidos orgânicos, mantem-se estáveis e inertes, como exemplo, temos aos Óxidos de Alumina, Óxidos de Zircônio e Óxidos de Magnésio, entre outros⁽⁸⁵⁾. No segundo grupo temos os materiais cerâmicos tipo Fosfatos de Cálcio, possuindo um comportamento biológico diferente. Os materiais mais representativos deste grupo são os Fosfatos Tricálcicos (TCP do inglês, Tri-Calcium Phosphate) e as Apatitas^{(86), (87), (88), (89)}.

Por último, no terceiro grupo podem se considerar os vidros de sílica e os vidros cerâmicos^{(90), (91)}.

6.1.2 Hidroxiapatita

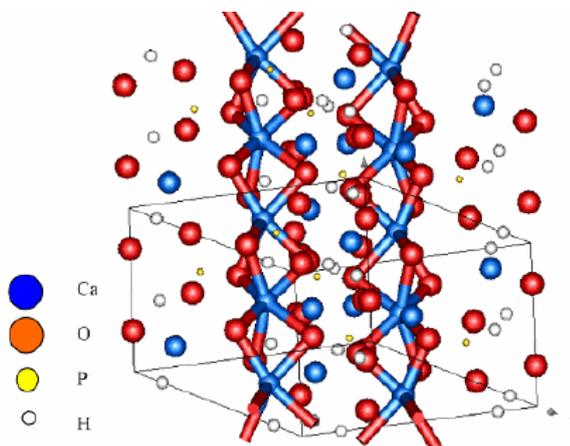
A Hidroxiapatita é um biomaterial do grupo dos cerâmicos bioativos, cuja fórmula química é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Este fosfato de cálcio pode-se obter obtido na forma sintética, pois apresenta características de biocompatibilidade, não é toxica, estável quimicamente, boa osteocondução e uma grande bioatividade, tais propriedades fazem que o material sintético possa ser usado no campo médico. A HAp sintética pode ser usada como substituto de partes pequenas do osso, preenchimento de cavidades dentais, recobrimento de implantes metálicos, transporte e liberador de fármacos, entre outros.

O estudo da estrutura deste biomaterial foi realizado há muitas décadas, Aaron e Posner⁽⁷⁰⁾ no ano 1958 propuseram a primeira estrutura cristalina a partir da análise de um monocristal, onde o tipo estrutural na qual a HAp estabiliza é uma rede hexagonal com grupo espacial $P6_3/m$ e parâmetros $a=b= 9,432$ e $c= 6,881 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. A estabilidade térmica da HAp vai até os 1500°C , além disso, possui uma grande capacidade de troca iônica, isso proporciona a grande facilidade de intercambiar íons da rede por outros de tamanho similar (diferença não maior a 15%) mantendo o mesmo tipo estrutural, entre os íons mais comuns encontra-se K, Mg, F, Cl, Br, Si, Fe entre outros. A relação ideal entre Ca/P é 1,6667, e as suas propriedades mecânicas variam segundo o seu processo de síntese ou obtenção.

Existe uma grande variedade de métodos de síntese da HAp, entre eles podemos citar os métodos de precipitação, Sol-Gel, Sonoquímico, e cada um deles usam diferentes tipos de materiais precursores. Nosso trabalho de pesquisa baseia-se na caracterização

estrutural de pós de Hidroxiapatita com Silício preparados por Reação Sol-Gel utilizando a escama de peixe como fonte de HAp. Na Figura 6.1 pode-se observar alguns detalhes da estrutura da HAp.

Figura 6.1 – Estrutura Cristalina da Hidroxiapatita.



Fonte: Araujo e Santos Filho em(92).

6.1.2.1 Hidroxiapatita dopada com Silício

Em 1970 Carlisle propôs que o Silício pode atuar como um excelente aliado no início da mineralização do tecido ósseo⁽⁷¹⁾. Logo após do posposto por Carlisle, vários pesquisadores começaram investigar a incorporação, substituindo Silício na estrutura da Hidroxiapatita, para isso estabelece-se a condição onde o Silício (Si) ocupa as posições do Fósforo (P) sem a modificação de estrutura inicial, então são usados os mesmos detalhes estruturais para amostras sem dopagem, assumindo que não exista algum tipo de mudança estrutural após da dopagem.

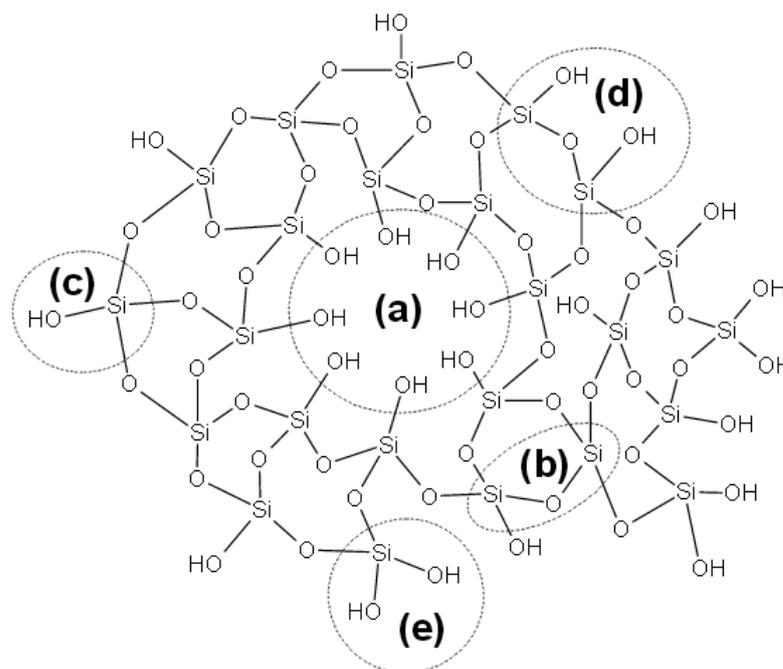
6.1.2.2 Sílica gel

A sílica gel é um adsorvente inorgânico bastante usado como suporte na reação Sol-Gel. Seu comportamento químico, determinado pela reatividade dos grupos silanóis presentes na superfície, permite não só a adsorção física de várias substâncias, mas também reações químicas com moléculas orgânicas, modificando inteiramente as propriedades da sílica original⁽⁹³⁾. A sílica gel, por se tratar de um adsorvente comercial relativamente barato é comumente usada como dessecante e suporte catalítico, pode ser facilmente modificada através de reações com ligantes orgânicos específicos e aplicados na adsorção de um grande número de compostos.

A sílica gel é um dos óxidos inorgânicos mais utilizados como matriz precursora para a síntese de novos materiais, através de reações simples, baseadas no ancoramento

de agentes sililantes. Esta facilidade de ancoramento é possível porque a sílica é formada por unidades tetraédricas. Este polímero tem mostrado grandes aplicações na química de superfície como suporte⁽⁹⁴⁾. Entre as suas diversas vantagens, destacam-se as características peculiares, como: o fato de ser termicamente estável, mantendo sua estrutura mesmo quando submetida a altas pressões. Além disso, apresenta grande estabilidade, inerte ao meio reacional, podendo ser regenerada para um posterior uso^{(94), (95), (96), (97)}. Essas características têm permitido a realização das reações de imobilização de moléculas orgânicas^{(98), (99), (100), (101)}, ampliando seu uso como fase estacionária em cromatografia gasosa^{(98), (99), (100), (101), (102)}, catalisador⁽⁹⁷⁾, e sequestrante de metais tóxicos presentes em água e efluentes^{(103), (104), (105)}. Os grupos silanóis podem ser classificados em três categorias: silanóis livres (isolados), geminais e vicinais, sendo que estes últimos apresentam-se ligados através de ligações de hidrogênio conforme ilustrado na [Figura 6.2](#).

Figura 6.2 – Estrutura da sílica gel.



Fonte: da Costa em(106).

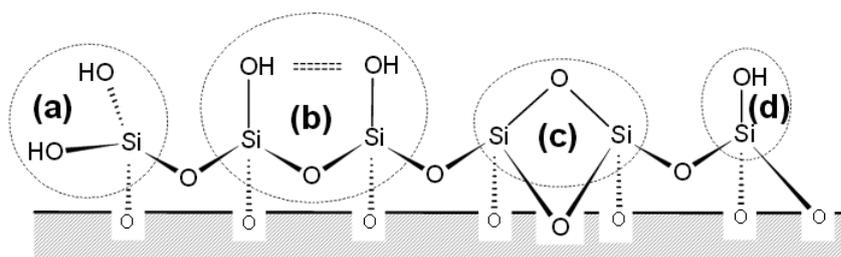
Nota: Mostrando um possível poro da partícula de sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminais (e).

A [Figura 6.3](#) mostra a superfície da sílica gel de forma simplificada.

6.2 Matéria Prima utilizada no experimento

Os pós utilizados para a síntese da HApSi foram os seguintes:

Figura 6.3 – Superfície simplificada da sílica gel.



Fonte: da Costa em(106).

Nota: O círculo (a) destaca grupos silanóis geminais, o (b) destaca grupos silanóis vicinais, o (c) um grupo siloxano e o (d) destaca um grupo silanol isolado.

1. Escamas do peixe tilápia (*Oreochromis niloticus*) triturada e peneirada em peneira de granulometria entre 45 a 50 mesh;
2. Escamas do peixe pirarucu (*Arapaima gigas*) triturada e peneirada em peneira de granulometria entre 45 a 50 mesh e
3. Escamas do peixe tambaqui (*Colossoma macropomum*) triturada e peneirada em peneira de granulometria entre 45 a 50 mesh.

6.2.1 Princípios básicos da síntese por Reação Sol-Gel

A técnica usada na síntese das diferentes variedades de Hidroxiapatita dopadas com silício foi a reação Sol-Gel, baseia-se em um processo químico utilizado para síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, sol e subsequentemente a formação de um material de fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente, gel úmido. Este gel é uma rede sólida ocupada com uma segunda fase de dimensões coloidais, ou líquidos ou gás que também forma uma rede tridimensional interconectada. Quando o solvente é removido, o gel úmido converte para um xerogel através de secagem a pressão ambiente ou um aerogel por uma secagem acima de uma pressão crítica e uma temperatura crítica. Métodos relativamente simples e que não requer equipamentos técnicos especiais. As principais vantagens deste método são homogeneidade química, controle preciso e direto da estequiometria e temperaturas de síntese relativamente mais baixas. No entanto, existem algumas limitações tais como longo tempo de processamento e algumas vezes difícil reprodutibilidade⁽¹⁰⁷⁾.

6.2.2 Metodologia

Para obtenção do material cerâmico de escama de tilápia foi colocado 1 g de escama de peixe de tilápia em contato com solução 51% de ácido acético (20 mL [10,2 mL de ácido acético P.A. + 9,8 mL de água destilada]) por 1 hora no ultrassom com aquecimento, posteriormente foi colocado em agitação sem temperatura adicionando 10 mL de álcool etílico, posteriormente gotejado 10 mL de alcóxido tetraetilortossilicato (TEOS). Permaneceu em agitação por 2 horas, desligada a agitação do bruto reacional permaneceu em repouso por 24 horas, e foi seco em estufa à 100°C por 24 horas. Após seco foi calcinado em Mufla a 800°C por 4 horas após rampa de 1°C por segundo. O mesmo procedimento foi utilizado para obtenção do material cerâmico de escama de pirarucu e de escama de tambaqui.

6.3 Caracterização das Amostras

6.3.1 Análise por espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

Esta técnica é utilizada para a identificação de grupos funcionais pela comparação do modo vibracional de um material padrão. Quando essas moléculas são expostas a radiação com energia semelhante à correspondente a essas vibrações (radiação infravermelha), as moléculas podem alterar o seu estado de vibração (excitação), e ocorre a absorção da radiação correspondente à diferença de energia entre o estado inicial e o estado excitado. Para a análise de apatitas utiliza-se a região que se estende de 4000 a 400 cm^{-1} correspondente à radiação infravermelha, utilizando neste caso a transformada de Fourier.

A importância de se aplicar esta técnica deve-se à possibilidade de identificação de grupos funcionais pela comparação do modo vibracional dos materiais. Além disso, permite identificar algumas substituições importantes ou alterações na composição das apatitas. Pode-se diferenciar a substituição dos grupos OH^- e $(\text{PO}_4)^{-3}$ pelos grupos $(\text{CO}_3)^{-2}$ por meio da presença das bandas de absorção característica^{6,44}, principais grupos funcionais encontradas nas apatitas e seus respectivos comprimentos de onda no espectro de infravermelho^{(108), (109)}.

6.3.2 Rendimentos

Os rendimentos foram calculados considerando a massa inicial sendo a massa de sílica obtida pelo mesmo procedimento sem adição de escama de peixe e a final como massa material após procedimento adicionado de escama de peixe.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{100 \times (\text{Massa Sílica} - \text{Massa do Material Cerâmico})}{\text{Massa Sílica}} \quad (6.1)$$

6.3.3 Cinética e Isotermas de Adsorção

Para a realização deste experimento, foram tomadas colunas de plástico de 7,7 cm de comprimento e 13,0 mm de diâmetro as quais foram preenchidas com material cerâmico adsorvente na coluna, massa de 0,5 g de Material Cerâmico com HAp de tilápia, HAp de pirarucu, HAp de tambaqui e material cerâmico sem adição de escama de peixe. As colunas foram seladas tanto na parte inferior como na superior por filtros reaproveitados retirados da coluna de HPLC OASIS HLB Cartridge. Os ensaios foram desenvolvidos nestas colunas, os quais seguiram a seguinte metodologia:

As amostras passaram pela coluna através da pressão negativa usando outra seringa com êmbolo para forçar a solução de corante atravessar a coluna como mostrado na [Figura 6.4](#). Desta coluna, foram coletadas alíquotas de 5 mL por ciclo, as quais foram determinadas as leituras das absorvâncias, para verificar a eficiência das Cerâmicas de HAp oriundas de escama de peixe, na remoção do corante direto.

Figura 6.4 – Sistema para processo de adsorção em coluna de HAp.



Fonte: Elaboração da autora

6.4 Trabalhos Preliminares

Nesta seção são apresentados alguns testes que foram realizados com a escama de tilápia e alcóxido tetraetilortossilicato (TEOS) a fim de avaliar o melhor método de obtenção do material cerâmico. As amostras obtidas foram analisadas por FTIR.

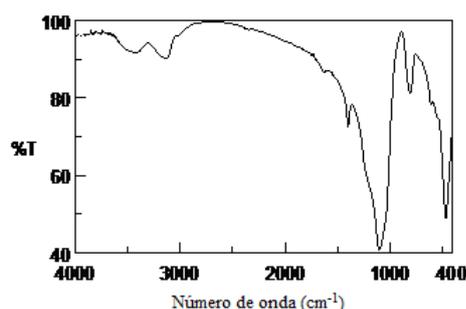
Foram preparados três distintos materiais, aos quais chamaremos de HAp1 ([Figura 6.5](#)), HAp2 ([Figura 6.6](#)) e HAp3 ([Figura 6.7](#)).

Em HAp1 foram adicionados na ordem, de forma ininterrupta e contínua 1 g da escama de peixe Tilápia (hidroxiapatita) previamente preparada (1 g de Escama de Tilápia em 20 mL Solução de ácido acético Glacial P.A. 51% por 1 hora de ultrassom com aquecimento), 0,4 g de TEOS e 0,4 g de etanol em agitação a temperatura ambiente e 2 gotas de ácido nítrico 65% P.A.

Em HAp2 e HAp3 foram adicionados na ordem, de forma ininterrupta e contínua 1 g da hidroxiapatita previamente preparada 1 g de Escama de Tilápia em 28,8 mL de solução de hidróxido de sódio 51% por 1 hora no ultrassom. Posteriormente foi adicionado gotas de Ácido Clorídrico até pH 1 e formou uma fase sólida e uma fase líquida. Ambas foram separadas e tanto a fase sólida (HAp2) como a fase líquida (HAp3) adicionado a cada 0,4 g de TEOS e 0,4 g de etanol e 2 gotas de ácido nítrico 65% P.A. em agitação a temperatura ambiente.

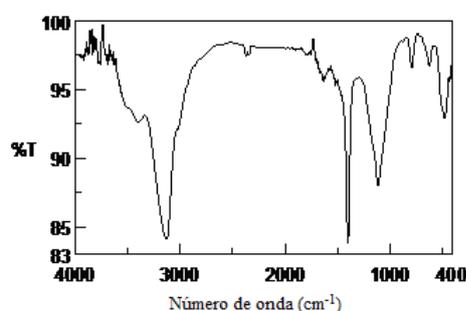
As etapas posteriores foram as mesmas para os três materiais. A agitação após a adição de todos os reagentes perdurou por 2 horas. Cessada a agitação os materiais foram deixados em repouso em atmosfera livre de umidade por 24 horas, havendo assim a formação dos géis. O material foi então seco em estufa por 24 horas a 100°C. Em seguida houve o tratamento térmico em atmosfera de ar estático por 4 horas a 800°C, em rampa de 1°C·s⁻¹.

Figura 6.5 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de escama de tilápia HAp1.



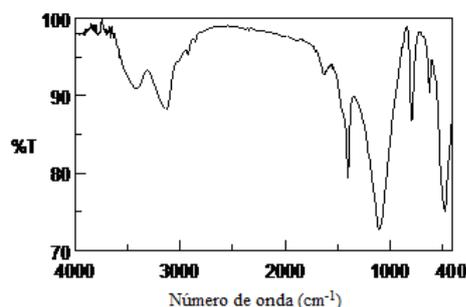
Fonte: Elaboração da autora

Figura 6.6 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de escama de tilápia HAp2.



Fonte: Elaboração da autora

Figura 6.7 – Espectro de infravermelho obtido para amostra de escama de tilápia HAp3.



Fonte: Elaboração da autora

Pelas análises de FTIR é possível observar o aparecimento da banda referente ao carbonato nos métodos HAp2 e HAp3 bastante pronunciada, diferente do método HAp1. Isso ocorreu devido à desestruturação da hidroxiapatita.

6.5 Resultados e Discussão

6.5.1 FT-IR

Os resultados estão apresentados na [Figura 6.8](#) para material cerâmico sem adição de escama de peixe, material cerâmico de escama de tilápia, material cerâmico de escama de tambaqui e material cerâmico de escama de pirarucu.

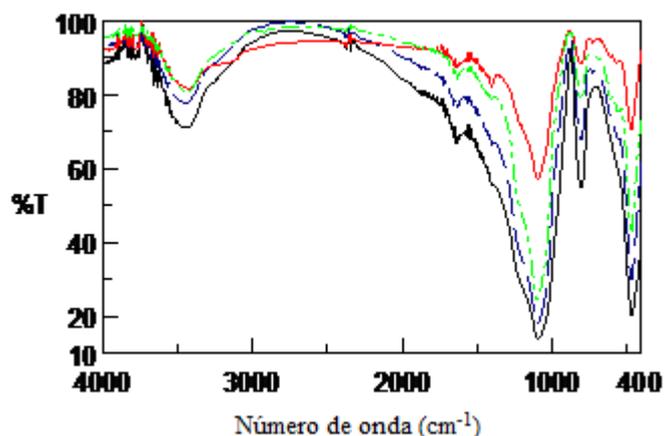
Na [Figura 6.8](#), observou-se bandas características dos grupos funcionais da HAp: ortofosfatos (PO_4^{3-}), hidroxilas (OH^-) e ainda bandas correspondentes a H_2O adsorvida e ao grupo carbonato (CO_3^{2-}). Porém a sílica apresenta um banda entre 1080 e 1160 cm^{-1} relativa ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si do SiO_4 . A banda a 810 cm^{-1} é relativa ao estiramento simétrico da ligação Si-O e a banda a 460 cm^{-1} esta relacionada ao modo de vibração de deformação Si-O-Si. Por apresentarem sinais nas mesmas regiões não é possível inferir sobre a composição dos materiais obtidos.

Tabela 6.1 – Rendimento dos Materiais cerâmicos de suas respectivas fontes.

Espécies de peixes	Rendimento Material Cerâmico (g)	% HAp no Material Cerâmico
Sílica	2,55	0
Tilápia	3	17,6
Pirarucu	3,14	23,1
Tambaqui	2,87	12,5

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 6.8 – Espectros de infravermelho obtido para amostras de material cerâmico.



Fonte: Elaboração da autora

Nota: **Preto:**material sem adição de escama de peixe. **Vermelho:** material de escama de tilápia. **Azul:** material de escama de tambaqui. **Verde:** material de escama de pirarucu.

6.5.2 Cinética de Adsorção

Tabela 6.2 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante vermelho direto em temperatura ambiente 22°C.

Si + HIDROXIAPATITA COR Vermelha									
mL	Tilápia 0,5g (505,96nm)			Pirarucu 0,5g (503,61nm)			Tambaqui 0,5g (504,89nm)		
	Abs (u.a.)	M ads (g)	Eficiência (%)	Abs (u.a.)	M ads (g)	Eficiência (%)	Abs (u.a.)	M ads (g)	Eficiência (%)
	1,0789	0,65		1,0802	0,65		1,0789	0,65	
5	0,0992	0,59	90,805	0,0412	0,625	96,186	0,5795	0,301	46,232
10	0,5985	0,289	44,527	0,0541	0,617	94,992	0,9125	0,1	15,405
15	0,9876	0,055	8,462	0,0412	0,625	96,186	0,9718	0,065	9,915
20	0,9969	0,049	7,6	0,054	0,618	95,001	0,9889	0,054	8,332
25	0,9963	0,05	7,656	0,0541	0,617	94,992	0,9943	0,051	7,832
30	1,04	0,023	3,606	0,0669	0,61	93,807	1,063	0,01	1,472

Fonte: Elaboração da autora

Tabela 6.3 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante azul direto em temperatura ambiente 22°C.

Si + HIDROXIAPATITA COR Azul									
mL	Tilápia \bar{g} (560,46nm)			Pirarucu g (563,67nm)			Tambaqui g (563,67nm)		
	Abs	M ads	Eficiência	Abs	M ads	Eficiência	Abs	M ads	Eficiência
	(u.a.)	(g)	%	(u.a.)	(g)	%	(u.a.)	(g)	%
	0,4848	0,65		0,4848	0,65		0,4848	0,65	
5	0,2617	0,299	46,019	0,0741	0,551	84,715	0,3102	0,234	36,015
10	0,3458	0,186	53,114	0,0612	0,568	87,376	0,4751	0,013	2,001
15	0,3641	0,162	24,897	0,0483	0,585	90,037	0,4767	0,011	1,671
20	0,4687	0,022	3,321	0,0418	0,283	91,378	0,4816	0,004	0,66

Fonte: Elaboração da autora

Tabela 6.4 – Valores de Absorbância obtida após contato do adsorvente (Sílica pura) com o adsorbato a cada ciclo de 5 mL, massa adsorvida por ciclo e Eficiência do Adsorvente na avaliação do corante azul direto em temperatura ambiente 22°C.

Sílica		
	Massa Ads	Eficiência
	(mg/XmL)	(%)
Amarelo	0/15	0
Azul	0,014/15	1,1
Vermelho	0,075/15	5,8

Fonte: Elaborada pela autora.

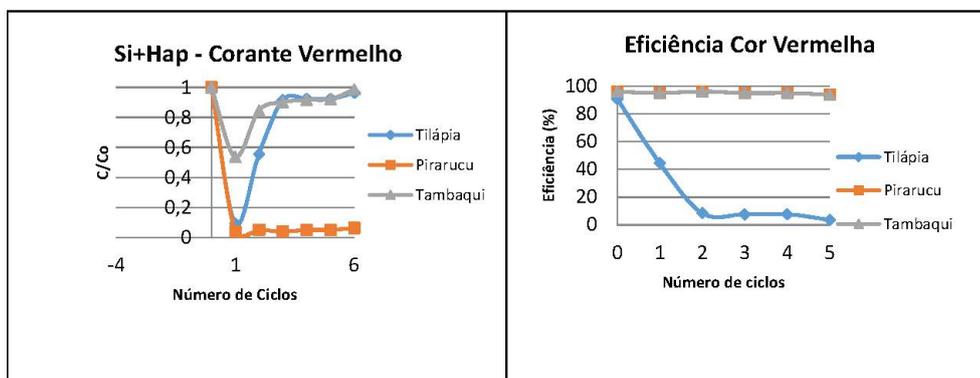
Tabela 6.5 – Resumo

	Tambaqui			Tilápia			Pirarucu		
	Eficiência (%)	Massa Ads (mg/XmL)	qm (mg/g)	Eficiência (%)	Massa Ads (mg/XmL)	qm (mg/g)	Eficiência (%)	Massa Ads (mg/XmL)	qm (mg/g)
Amarelo	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Azul	10	0,26/20	0,48	49,57	0,67/20	1,34	88,38	1,99/20	3,98
Vermelho	15	0,58/30	0,8	67,67	1,06/30	2,12	95,19	3,71/30	7,42

Fonte: Elaborada pela autora.

6.5.3 Curva de cinética

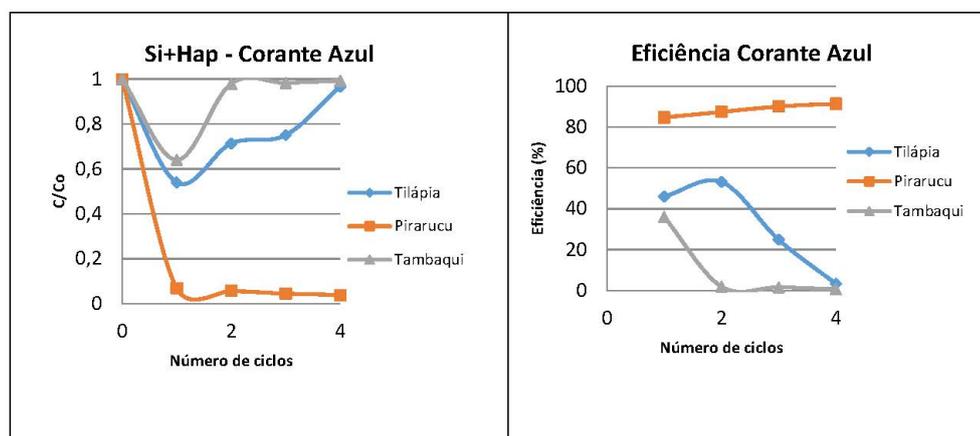
Figura 6.9 – Cinética da adsorção de corante vermelho pela Cerâmica com HAp de escama de peixe.



Fonte: Elaboração da autora

Nota: Condições: Ciclos de 5 mL com 130 ppm Temperatura 22-24°C.

Figura 6.10 – Cinética da adsorção de corante azul pela Cerâmica com HAp de escama de peixe.



Fonte: Elaboração da autora

Nota: Condições: Ciclos de 5 mL com 130 ppm Temperatura 22-24°C.

6.6 Conclusão

Um método que se destaca por sua facilidade, que possibilita obter a hidroxiapatita natural e de boa qualidade com sílica a partir de escama de peixe. Assim, é possível

produzir sílica com hidroxiapatita natural com matéria prima disponível em qualquer região do país. Outra vantagem desse procedimento é seu baixo custo. As temperaturas de calcinação empregadas podem ser alcançadas em fornos do tipo mufla que tenham um simples controle de temperatura. Com possibilidades de aplicação em outras áreas com grande apelo ambiental ou até mesmo biológica.

7 Estudo Comparativo

7.1 Introdução

Os efluentes industriais têxteis apresentam características bastante variáveis quanto aos tons e concentrações de espécies que o conferem cor, o que torna bastante difícil quantificar e mesmo em baixíssima concentração, muito próxima à zero, provoca sérios problemas ambientais. Esses efluentes coloridos vão promover sérios desajustes nos processos biológicos do corpo hídrico⁽¹¹⁰⁾. A maior preocupação está associada à classe de corantes que possuem o grupo azo devido a sua grande resistência à degradação natural e seu potencial carcinogênico e mutagênico⁽¹¹¹⁾. Entretanto, mesmo corantes de baixa toxicidade, se não tratados adequadamente causam impactos ao corpo hídrico, além dos problemas relacionados à estética, vão interferir nas atividades fotossintéticas da biota aquática e dificultar ou encarecer o processo de tratamento de água para abastecimento público⁽¹¹²⁾.

A eficiência de um material é um aspecto importante como alternativa a esta problemática ambiental, mas é de suma importância à comparação destes em relação a algum adsorvente padrão ou algum outro que se aproxime do material sob investigação.

Geralmente, um adequado adsorvente de corantes deve satisfazer vários requisitos: (i) ser eficientes para a remoção de uma grande variedade de corantes, (ii) de capacidade elevada e taxa de adsorção, (iii) uma elevada seletividade para diferentes concentrações e (iv) tolerante de uma vasta gama de parâmetros de águas residuais⁽¹¹³⁾.

Cada adsorvente tem suas características físicas e químicas, tais como porosidade, área superficial e resistência física, bem como vantagens e desvantagens inerentes ao tratamento de efluentes. Além disso, as capacidades de adsorção de adsorventes variam, dependendo das condições experimentais. Portanto, a comparação do desempenho de adsorção é difícil de realizar. No entanto, foi observado a partir desta pesquisa que materiais não convencionais podem ter potencial como adsorventes facilmente disponíveis.

A Resolução CONAMA nº 020/86, que estabelece os padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos brasileiros não fixa valores máximos para o parâmetro de cor. Entretanto, a mesma estabelece que o lançamento não poderá modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não poderá haver alteração. Os valores máximos permitidos para o padrão de cor em cada classe de corpo hídrico, medido em miligramas de platina-cobalto⁽¹¹⁴⁾ por litro (solução padrão de platina-cobalto, variando de zero para o mais transparente até 500 g Pt/L para o mais escuro), metodologia válida para águas de coloração próxima à natural e não deverão ser ultrapassados após o lançamento. A inexistência de valores numéricos para os parâmetros de lançamento,

entretanto, pode causar dificuldades em classificar um efluente como próprio para o lançamento, especialmente quando a fiscalização é feita exclusivamente em função das características do efluente⁽¹¹⁵⁾.

Efluentes provenientes de processo de tingimento apresentam uma grande variedade e intensidade de colorações que dependem do tipo de corante utilizado, tornando assim a metodologia tradicional inapropriada.

Os estudos até a presente data, publicados utilizando a HAp como adsorvente em efluente têxtil foram obtidas por síntese. Os vários métodos como precipitações em soluções aquosas⁽¹¹⁶⁾, ⁽¹¹⁷⁾, reações no estado sólido⁽¹¹⁸⁾, ⁽¹¹⁹⁾, métodos hidrotérmicos⁽¹²⁰⁾, ⁽¹²¹⁾ e processo sol-gel⁽¹²²⁾, ⁽¹²³⁾ permitem um material com maior capacidade adsorvente e maior custo de obtenção.

Barka et al. ⁽¹²⁴⁾ avaliou a adsorção de um corante reativo (Reactive Yellow 84) em HAp obtida por decomposição dupla de acordo com o procedimento descrito por Rey et al. ⁽¹²⁵⁾ A capacidade de remoção foi de 50,25 mg/g.

Os corantes utilizados foram corantes diretos amarelo 12, azul 1 e vermelho 81 com estrutura média, planar, com grupos aromáticos e com diferentes grupamentos funcionais. Desta forma, neste capítulo serão discutidos e comparados os resultados obtidos na remoção dos corantes diretos pelos três materiais propostos in natura e suas frações inorgânicas.

7.2 Comparação entre as capacidades de Adsorção

As Tabelas resumo 2.6 (Cap. II), 3.8 (Cap. III) mostram as quantidades adsorvidas e o percentual de remoção obtido e analisados a partir dos ensaios de cinética obtidos para os corantes, a fins comparativos do comportamento e eficiência dos processos confrontados à aplicação dos materiais propostos neste estudo.

Diversos resíduos industriais e vegetais vêm sendo investigados quanto ao seu potencial na remoção de corantes. Dentre os materiais estudados pode-se citar: palha de palmeira⁽¹²⁶⁾; escória de aço e pena de ave⁽¹²⁷⁾, resíduo de siderúrgicas⁽¹²⁸⁾, lama vermelha⁽¹²⁹⁾, resíduo de curtume⁽¹³⁰⁾, folha de azadirachta indica⁽¹³¹⁾, casca de semente de araucária⁽¹³²⁾. A [Tabela 7.1](#) apresenta um resumo comparativo dos parâmetros de adsorção para diferentes corantes utilizando diversos resíduos.

Tantas investigações em materiais adsorventes de corante se justificam quando observa-se padrões europeus de emissão de efluente têxtil em zero de absorvância, ou seja ausência total de cor. Para viabilizar esta normativa ainda não implantada no Brasil é preciso maximizar o custo/benefício dos métodos existentes e principalmente a associação de diferentes métodos.

Para obtenção da quantidade de corante adsorvido, q (mg/g), foi calculada através

Tabela 7.1 – Comparação da capacidade de adsorção entre os diferentes adsorventes para diferentes corantes.

Adsorvente	qm (mg/g)	Corante	Referências
Serragem de Madeira	119	Direct Green 26	(133)
Carvão comercial	434	Remazol Black B	(134)
Carvão comercial	400	Remazol red	(134)
Salvília sp	133	Rodamina B	(135)
Microesfera de quitosana	30,4 (pH 2,0) 5,69 (pH 9,5)	Reativo Laranja 16	(136)
Carvão de casca de coco	11,04	Remazol vermelho RG	(137)
Carvão de casca de eucalipto	90	Remazol Black B	(138)
Argila Esmectita	370,37	Solophenyl Turquesa	(139)
<i>In natura</i>		BRLE 400%	
Argila Esmectita Ativada	769,23	Solophenyl Turquesa BRLE 400%	(139)

Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: q_m corresponde à massa de soluto adsorvida requerida para saturar completamente a monocamada do adsorvente em mg/g.

do balanço de massa da equação 7.1⁽¹⁴⁰⁾:

$$q_m \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{W} \quad (7.1)$$

Onde:

C_0 é a concentração (mg/L) inicial;

C_{eq} é a concentração de equilíbrio do corante (mg/L);

V é o volume da solução (L) e

W a massa de adsorvente utilizada (g).

Na Tabela 7.2 estão representados os valores correspondentes aos resultados encontrados para capacidade máxima de adsorção nos ensaios. Em se tratando de corante direto é possível que ligações de van der Waals com forças atrativas de curto alcance entre grupos químicos em contato e o leve deslocamento de cargas tenham regido o processo. A outra possibilidade de interação adsorvente/adsorvato efeito da força iônica pode ter sido bastante limitado pela presença em excesso de carbonato de cálcio.

Diante do exposto são imprescindíveis os estudos sobre os fenômenos decorrentes das interações de corantes em suas diversas classes com determinados tipos de materiais adsorventes, os quais proporcionam processos de adsorção e remoção de compostos orgânicos de forma diferenciada devido as suas características peculiares, podendo esses mecanismos serem de difícil identificação, uma vez que, para entender bem os processos envolvidos é necessário determinar as propriedades químicas das espécies adsorvidas, sua localização na superfície dos adsorventes e sítios superficiais, que grupos funcionais do soluto interagem com a superfície e sua dinâmica molecular.

Tabela 7.2 – Comparação da capacidade de adsorção entre os diferentes adsorventes para diferentes corantes.

Adsorvente	q_m (mg/g)		
	Amarelo	Azul	Vermelho
Escama Tambaqui 22°C	1,43	0,89	3,65
Escama Tilápia 22°C	*	3,59	1,29
Escama Pirarucu 22°C	0,87	3,02	2,78
HAp Tambaqui 22°C	2,92	3,98	1
HAp Tilápia 22°C	*	5,54	5,19
HAp Pirarucu 22°C	2,21	4,85	5,82
HAp Neutra Tilápia 25°C	-	17,2	-
HAp Neutra Pirarucu 25°C	-	18	-
HAp Neutra Tilápia 40°C	-	18,8	-
HAp Neutra Pirarucu 40°C	-	18,8	-
HAp Neutra Tilápia 80°C	-	19	-
HAp Neutra Pirarucu 80°C	-	19,2	-
HAp Neutra /Reuso Tilápia 80°C	-	18,2	-
HAp Neutra /Reuso Pirarucu 80°C	-	18,8	-
Material Cerâmico (Tambaqui) 22°C	*	0,48	0,8
Material Cerâmico (Tilápia) 22°C	*	1,34	2,12
Material Cerâmico (Pirarucu) 22°C	*	3,98	7,42
Sílica 22°C	*	*	*

Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: q_m corresponde à massa de soluto adsorvida requerida para saturar completamente a monocamada do adsorvente em mg/g.

Sabendo-se que a adsorção do material cerâmico de pirarucu é de 3,98 mg por grama e da HAp de pirarucu Neutra de 18 mg por grama, proporcionalmente representa 22% de aumento e sabendo que a quantidade de HAp de pirarucu na cerâmica é de 23% a interação sílica hidroxiapatita não aumentou a capacidade adsortiva.

7.3 Conclusão

Foi possível entender que em grande parte do estudo o tamanho das moléculas, suas polaridades e cargas determinaram as interações com as superfícies dos adsorventes.

Embora a quantidade retida nas escamas e nas suas respectivas HAp não possa ser integralmente comparada com a do carbono, observou-se que, o projeto pode ser interessante, principalmente envolvendo as HAp naturais de fácil obtenção com possibilidade de modificações a partir destas.

Um trabalho que tem tanto na obtenção como no uso a preocupação ambiental, assim como o custo e a possibilidade de reuso do adsorvente de HAp.

Segundo os dados apresentados neste estudo, os adsorventes analisados podem adsorver corantes têxteis do tipo direto.

8 Considerações Finais

8.1 Conclusões

O trabalho desenvolvido permitiu concluir que alguns dos adsorventes utilizados apresentam potencial para o desenvolvimento de adsorventes específicos para corante têxtil do tipo direto, porque além de apresentarem uma boa capacidade de sorção, são adsorventes com considerável apelo ambiental.

Na primeira parte do trabalho foi avaliado o desempenho dos adsorventes *in natura*, que apresentaram baixa afinidade ao corante têxtil do tipo direto. Os materiais testados, nesta fase, não se mostraram bons adsorventes de corante têxtil do tipo direto presente em soluções aquosas e o que se refere às hidroxiapatitas obtidas das escamas, pelos dois métodos a adsorção é maior que a escama *in natura*. As hidroxiapatitas neutras possuem um melhor desempenho quando comparados com as obtidas pela metodologia do Cap. III, em relação a massa de adsorvente os resultados para HAp (5,5 mg de corante azul/g HAp) e HAp (Neutra) (17,2 mg de corante azul/g HAp (Neutra)) a temperatura ambiente. Já na avaliação da temperatura é possível observar uma maior interação a 80°C e que as HAp apresenta possibilidade de regeneração do adsorvente com a calcinação.

O nitrogênio é um nutriente de grande importância para todos os organismos além de grande possibilidade de aplicação e foi de grande valia a sua obtenção de resíduos pouco explorados como é as escamas de peixe.

O trabalho apresenta alternativas viáveis de valorização um resíduo industrial de baixo custo mas que se descartado e depositado no ambiente podem trazer sérios problemas ao meio ambiente a médio e longo prazo. É de grande importância o aproveitamento de resíduos para evitar os desperdícios, reduzir os custos de produção do pescado e a poluição ambiental, contribuindo para o desenvolvimento sustentável.

8.2 Proposições futuras

- Testar outros tipos de corantes utilizados pelas indústrias têxteis, com possibilidade de reutilização do efluente;
- Agregar metais aos materiais cerâmicos, e aplicar na remoção de compostos orgânicos como pesticidas, herbicidas, medicamentos e etc.;
- Testar aplicação biológica tanto do material nitrogenado como da hidroxiapatita obtida das escama de peixe utilizadas neste experimento;

- Aprimorar a investigação da relação cálcio e fósforo presente nas hidroxiapatitas de escama de peixe por diferentes métodos;
- Realizar testes de dessorção nas amostras de HAp.

Referências

- 1 ZOLLINGER, H. *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 17.
- 2 GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000. Citado na página 17.
- 3 VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, v. 93, p. 154–168, 2012. Citado na página 18.
- 4 KUNZ, A.; REGINATTO, V.; DURÁN, N. Combined treatment of textile effluent using the sequence phanerochaete chrysosporium–ozone. *Chemosphere*, v. 44, n. 2, p. 281–287, 2001. Citado na página 18.
- 5 CLARKE, E. A.; ANLIKER, R. Organic dyes and pigments. In: HUTZINGER, O. (Ed.). *Handbook of Environmental chemistry*. [S.l.]: Springer Berlin, 1980. v. 3A. Citado na página 18.
- 6 HOLME, J. *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*. Oxford: Blackwell Science Inc, 1984. Citado na página 18.
- 7 MOTSCHI, H. *Chemical Safety: International reference manual*. [S.l.]: Verlagsgesellschaft VHC, 1994. 329 p. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 29.
- 8 COOPER, P. Removing colour from dyehouse waste waters - a critical review of technology available. *J. Soc. Dyers and Colour*, v. 109, n. 3, p. 97–100, 1993. Citado na página 18.
- 9 HITZ, H. R.; HUBER, W.; REED, R. H. The adsorption of dyes on activated sludge. *J. Soc. Dyers and Colour*, v. 94, n. 2, p. 71–76, 1978. Citado na página 18.
- 10 MOUZDAHIR, Y. E.; ELMCHAOURI, A.; MAHBOUB, R. G.; KARELI, S. A. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. *Desalination*, v. 250, n. 1, p. 335–338, 2010. Citado na página 18.
- 11 FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; GOUVEIA, D. X.; FILHO, A. G. S.; PAIVA, J. A. C. D.; FILHO, J. M. Thermal decomposition and structural reconstruction effect on mg–fe based hydrotalcite compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, n. 9, p. 3058–3069, 2004. Citado na página 19.
- 12 IKOMA, T.; KOBAYASHI, H.; TANAKA, J.; WALSH, D.; MANN, S. Microstructure, mechanical and biomimetic properties of fish scales from *pagrus major*. *Journal of Structural Biology*, v. 142, n. 3, p. 327–333, 2003. Citado 3 vezes nas páginas 19, 31 e 57.
- 13 BIGI, A.; BURGHAMMER, M.; FALCONI, R.; KOCK, M. H. J.; PANZAVOLTA, S.; RIEKEL, C. Twisted plywood pattern of collagen fibrils in teleost scales: an x-ray diffraction investigation. *Journal of Structural Biology*, n. 136, p. 137–143, 2001. Citado na página 19.

- 14 ESPINOSA, J. F. V.; ESPARZA, M. H.; TREVIN, F. A. R. Adsorptive properties of fish scales of *Oreochromis niloticus* (mojarra tilapia) for metallic ion removal from waste water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 16, p. 3563–3569, 2001. Citado 3 vezes nas páginas 19, 56 e 68.
- 15 FAO. *The State of World Fisheries and Aquaculture 2012*. Roma: International Labour Office, 2012. 209 p. Citado na página 19.
- 16 MOORE, W. R.; GRAVES, S. E.; BAIN, G. I. Synthetic bone graft substitutes. *ANZ journal of surgery*, v. 6, n. 71, p. 354–361, 2001. Citado na página 19.
- 17 YASUSHI, T.; SUZUKI, T.; ARAI, H. A study of equilibrium and mass transfer in processes for removal of heavy-metal ions by hydroxyapatite. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 21, n. 1, p. 98–100, 1988. Citado na página 19.
- 18 CUMMINGS, L. J.; SNYDER, M. A.; BRISACK, K. Chapter 21 protein chromatography on hydroxyapatite columns. *Methods in Enzymology*, v. 463, p. 387–404, 2009. Citado na página 19.
- 19 MHAMMEDI, M. A.; ACHAK, M.; BAKASSE, M.; CHTAINI, A. Physico-chemical characterization of electrochemical deposit of $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ on copper surfaces. *Applied Surface Science*, v. 253, n. 14, p. 5925–5930, 2007. Citado na página 22.
- 20 FREITAS, J. S.; SALOMÃO, G. C.; GOMES, M. F. T. Remoção de íons metálicos de soluções aquosas, por apatitas sintéticas, usando o método de troca iônica em coluna. *Eclética Química*, v. 25, 2000. Citado na página 22.
- 21 RESENDE, N. S.; NELE, M.; SALIM, V. M. M. Effects of anion substitution on the acid properties of hydroxyapatite. *Thermochimica Acta*, v. 451, p. 16–21, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 22, 23 e 24.
- 22 MAVROPOULOS, E. *A hidroxiapatita como removedora de chumbo*. Dissertação (Mestrado) — Fundação Oswaldo Cruz - Escola Nacional de Saúde Pública e Toxicológica, Rio de Janeiro, 1999. Citado 4 vezes nas páginas 22, 39, 40 e 68.
- 23 FILGUEIRAS, M. R. T.; MKHONTO, D.; LEEUW, N. H. Computer simulations of the adsorption of citric acid at hydroxyapatite surfaces. *Journal of Crystal Growth*, v. 294, p. 60–68, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 22, 23 e 24.
- 24 MA, H.; WANG, M.; YANG, R.; WANG, W.; ZHAO, J.; SHEN, Z.; YAO, S. Radiation degradation of congo red in aqueous solution. *Chemosphere*, v. 68, n. 6, p. 1098–1104, 2007. Citado na página 24.
- 25 EASTON, J. R. The dye maker's view. In: COOPER, P. (Ed.). *Colour in Dyehouse Effluent*. Oxford: The Society of dyers and Colourists, The Alden Press, 1995. p. 9–21. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 39.
- 26 MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Base line studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, v. 49, p. 410–432, outubro 2001. Citado na página 30.
- 27 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Rio de Janeiro, RJ: LTC 6, 2000. Citado na página 31.

- 28 MINAMISAWA, M.; MINAMISAWA, H.; YOSHIDA, S.; TAKAI, N. Adsorption behavior of heavy metals on biomaterials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 52, n. 18, p. 5606–5611, 2004. Citado na página 31.
- 29 CALACE, N.; NARDI, E.; PETRÔNIO, B. M.; PIETROLETTI, M.; TOSTI, G. Metal ion removal from water by sorption on paper mill sludge. *Chemosphere*, v. 51, n. 8, p. 797–803, 2003. Citado na página 31.
- 30 IKOMA, T.; KOBAYASHI, H.; TANAKA, J.; WALSH, D.; MANN, S. Microstruture, mechanical and biomimetic properties of fish scales from pagrus major. *Journal of Structural Biology*, v. 142, n. 3, p. 327–333, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- 31 CALLISTER JR, W. D. *Ciência e engenharia dos materiais, uma introdução*. 7^a. ed. Rio de Janeiro,RJ: Ed. Guanabara, 2008. Citado na página 39.
- 32 MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy. *Developments in Clay Science*, v. 2, n. 1, p. 46–54, 2007. Citado na página 39.
- 33 KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W. H.; BABEL, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wasterwaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, v. 366, n. 2-3, p. 409–426, 2005. Citado na página 39.
- 34 WENG, C. H.; TSAI, C. Z.; CHU, S. H.; SHARMA, Y. C. Adsorption characteristics of copper(II) onto spent activated clay. *Separation and Purification Technology*, v. 54, n. 2, p. 187–197, 2007. Citado na página 39.
- 35 BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, M.; ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost adsorbents for heavy metals. *Water Research*, v. 33, p. 2469–2479, 1999. Citado na página 39.
- 36 MA, Q. Y.; LOGAN, T. J.; TRAINA, S. J. Effects of NO_3^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} and CO_3^{2-} on Pb^{2+} immobilization by hydroxyapatite. *Environmental Science Technology*, v. 28, n. 3, p. 408–418, 1994. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 68.
- 37 MONDAL, S.; MAHATA, S.; KUNDU, S.; MONDAL, B. Processing of natural resourced hydroxyapatite ceramics from fish scale. *Advances In Applied Ceramics*, n. 109, p. 234–239, 2010. Citado na página 40.
- 38 GOUVEIA, D. S. *Obtenção de pós nanométricos de Hidroxiapatita sintetizados com magnésio utilizando ultrassom*. Tese (Doutorado em Ciências, Área de concentração: Tecnologia Nuclear - Materiais) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 40, 48, 73 e 74.
- 39 EASTON, J. R. The dye maker's view. In: COOPER, P. (Ed.). *Colour in Dyehouse Effluent*. [S.l.]: Oxford, The Society of dyers and Colourists, The Alden Press, 1995. p. 9–21. Citado na página 41.
- 40 MA, Q. Y.; TRAINA, S. J.; LOGAN, T. J.; RYAN, J. A. In situ lead immobilization by apatite. *Environmental Science Technology*, v. 27, n. 9, p. 1803–1810, 1993. Citado na página 42.
- 41 VISWANATHAN, K.; NAYAR, V. U.; ARULDHAS, G. Vibrational spectra of cesium tellurate phosphate. *Infrared Physics*, v. 26, n. 6, p. 353–356, 1986. Citado na página 48.

- 42 ARENDS, J.; CHRISTOFFERSEN, J.; CHRISTOFFERSEN, M. R.; ECKERT, H.; FOWLER, B. O.; HEUGHEBAERT, J.; NANCOLLAS, G. H.; YESINOWSKI, J.; ZAWACKI, S. A calcium hydroxyapatite precipitated from an aqueous solution: an international multimethod analysis. *Crystal Growth*, v. 84, n. 3, p. 515–532, 1987. Citado na página 48.
- 43 VOLKMER, T. M. *Obtenção e caracterização de Hidroxiapatita porosa pelo método gelcasting de espumas para uso como implantes*. Dissertação (Mestrado em Engenharia, Área de Concentração: Ciência dos Materiais) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Rio Grande do Sul, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 48, 73 e 74.
- 44 RIBEIRO, C. *Obtenção e caracterização de biocerâmicas porosas a base de fosfato de cálcio processadas com a utilização de albumina*. Tese (Doutorado em Ciências, Área de concentração: Tecnologia Nuclear - Materiais) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 48, 49 e 73.
- 45 VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, G. S. Produção e caracterização de silagem, farinha e óleo de tilápia e sua utilização na alimentação animal. Centro Avançado de Pesquisa Tecnológica do Agronegócio do Pescado Continental Instituto de Pesca - APTA – SAA, São José do Rio Preto, SP, outubro 2006. Disponível em: <ftp://ftp.sp.gov.br/ftppesca/producao_caracterizacao.pdf>. Citado na página 55.
- 46 ZIMMERMANN, E. A.; GLUDOVATZ, B.; SCHAIBLE, E.; DAVE, N. K. N.; YANG, W.; MEYERS, M. A.; RITCHIE, R. Mechanical adaptability of the bouligand-type structure in natural dermal armour. *Nature Communications*, n. 4, 2013. Citado na página 55.
- 47 GONÇALVES, A. A. *Tecnologia do pescado: ciência, tecnologia, inovação e legislação*. São Paulo: Atheneu, 2011. 608 p. Citado na página 55.
- 48 KUBITZA, F.; CAMPOS, J. L. O aproveitamento dos subprodutos do processamento de pescado. *Panorama da Aquicultura*, v. 16, n. 94, p. 23–29, 2006. Citado na página 56.
- 49 TORRES, F. G.; TRONCOSO, O.; GRANDE, C. J.; GÓMEZ, C. M. Characterization of the nanocomposite laminate structure occurring in fish scales from arapaima gigas. *Materials Science and Engineering:C*, n. 28, p. 1276–1283, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 68.
- 50 CAMPOS-TAKAKI, G. M. The fungal versatility on the copolymers chitin and chitosan production. In: DUTTA, P. K. (Ed.). *Chitin and chitosan opportunities and challenges*. India: International Publications, 2005. p. 69–94. Citado na página 56.
- 51 DALLAN, P. R. M. *Síntese e caracterização de membranas de quitosana para aplicação na regeneração de pele*. 180 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP, São Paulo, 2005. Citado na página 56.
- 52 SINGLA, A. K.; CHAWLA, M. Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects. an update. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, n. 53, p. 1047–1067, 2001. Citado na página 56.

- 53 LEONELLI, C.; TIMOTHY, J. M. Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry. *Chemical Engineering and Processing*, n. 49, p. 885–900, 2010. Citado na página 57.
- 54 BARBOSA, J. C. S.; SERRA, A. A. Ultra-som (i): Influencia do ultra-som na química. *Química Nova*, n. 15, p. 302–316, 1992. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 59.
- 55 MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JUNIOR, M. J. O efeito do ultra-som em reações químicas. *Química Nova*, n. 23, p. 251–256, 2000. Citado na página 58.
- 56 SUDHA, S.; PASHA, M. A. Ultrasound assisted synthesis of tetrahydrobenzo[c]xanthene-11-ones using can as catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, n. 19, p. 994–998, 2012. Citado na página 58.
- 57 MOORE, G. K.; ROBERTS, G. A. F. Chitosan gels: 2. mechanism of gelation. *International Journal of Biological Macromolecules*, n. 2, p. 78–80, 1980. Citado na página 61.
- 58 SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R.; FILHO, S. P. C.; CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 4, n. 13, p. 242–249, 2003. Citado na página 62.
- 59 SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P. Purificação e caracterização de quitosana comercial. *Polímeros, Ciência e Tecnologia*, v. 8, n. 4, p. 63–68, 1998. Citado na página 66.
- 60 KUBOTA, N.; EGUCHI, Y. Facile preparation of water-soluble n-acetylated chitosan and molecular weight dependence of its water-solubility. *Polymer Journal*, v. 123, n. 29, p. 7, 1997. Citado na página 66.
- 61 RINAUDO, M.; PAVLOV, G.; DESBRIERES, J. Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer*, v. 25, n. 40, p. 7029–2032, 1999. Citado na página 67.
- 62 CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO, A. C.; QUEIROZ, D. C. *Quitosana: A fibra do futuro*. [S.l.]: Editora Universitária, 1998. 261-266 p. Citado na página 67.
- 63 MOURA, K. O. *Utilização de escamas do peixe corvina para adsorção de Cr (VI) em meio aquoso – cinética e termodinâmica por calorimetria isotérmica contínua*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Sergipe, Aracajú, SE, 2011. Citado na página 68.
- 64 MARELLA, M. S. F.; DA SILVA, M. G. C. Processo de remoção de cádmio em zeólita. *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, Campinas, SP, v. 1, p. 8–8, 2005. Citado na página 69.
- 65 BRANDÃO, P. C. *Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2006. Citado na página 69.
- 66 RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, n. 177, p. 70–80, 2010. Citado na página 69.

- 67 JAL, P. K.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta*, v. 62, n. 5, p. 1005–1028, 2004. Citado na página 81.
- 68 SHACKELFORD, J. F. *Bioceramics: Advanced ceramics volume 1*. [S.l.]: CRC Press, 1999. Citado na página 81.
- 69 TODRES, Z. V. *Organic Mechano chemistry and its Practical Applications*. [S.l.]: CRC Press, 2006. Citado na página 81.
- 70 KAY, M.; YOUNG, R.; POSNER, A. S. Crystal structure of hydroxyapatite. *Nature*, v. 204, p. 1050–1052, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 81 e 83.
- 71 CARLISLE, E. Silicon: A possible factor in bone calcification. *Science*, v. 167, n. 3916, p. 279–280, 1970. Citado 2 vezes nas páginas 81 e 84.
- 72 CARLISLE, E. Silicon: a requirement in bone formation independent of vitamin d. *Calcified Tissue International*, n. 33, p. 27–34, 1981. Citado na página 81.
- 73 ARCOS, D.; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J.; VALLET-REGÍ, M. The effect of the silicon incorporation on the hydroxylapatite structure. a neutron diffraction study. *Solid State Sciences*, v. 6, n. 9, p. 987–994, 2004. Citado na página 81.
- 74 PORTER, A.; PATEL, N.; SKEPPER, J.; BEST, S.; BONFIELD, W. Comparison of in vivo dissolution processes in hydroxyapatite and silicon-substituted hydroxyapatite bioceramics. *Biomaterials*, v. 24, n. 25, p. 4609–4620, 2003. Citado na página 81.
- 75 AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 144–153, 2008. Citado na página 82.
- 76 RAHMAN, I. A.; PADAVETTAN, V. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites – a review. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, n. 2012, p. 15, 2012. Citado na página 82.
- 77 ANDRADE, G. F.; SOARES, D. C. F.; SANTOS, R. G.; SOUSA, E. M. B. Mesoporous silica sba-16 nanoparticles: Synthesis, physicochemical characterization, release profile, and in vitro cytocompatibility studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 168, p. 102–110, 2013. Citado na página 82.
- 78 NEVES, M. C.; TRINDADE, T.; PERES, M. Photoluminescence of zinc oxide supported on submicron silica particles. *Materials Science and Engineering: C*, v. 25, n. 5-8, p. 654–657, 2005. Citado na página 82.
- 79 PARIDA, S. K.; DASH, S.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 121, n. 1-3, p. 77–110, 2006. Citado na página 82.
- 80 GUN'KO, V. M.; VORONIN, E. F.; NOSACH, L. V. Textural and adsorption characteristics of nanosilica mechanochemically activated in different media. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 355, n. 2, p. 300–311, 2011. Citado na página 82.

- 81 KURUMOTO, N.; YAMADA, T.; UCHINO, T. Enhanced blue photoluminescence from SiC₁₄-treated nanometer-sized sílica particles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 353, n. 5-7, p. 684–686, 2007. Citado na página 82.
- 82 JAFARZADEH, M.; RAHMAN, I. A.; SIPAUT, C. S. Optical properties of amorphous organo-modified silica nanoparticles produced via co-condensation method. *Ceramics International*, v. 36, n. 1, p. 333–338, 2010. Citado na página 82.
- 83 FATEIXA, S.; NEVES, M. C.; ALMEIDA, A.; OLIVEIRA, J.; TRINDADE, T. Anti-fungal activity of SiO₂/ag₂S nanocomposites against aspergillus niger. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 74, n. 1, p. 304–308, 2009. Citado na página 82.
- 84 WAKAMURA, M.; KANDOR, I. K.; ISHIKAWA, T. Surface composition of calcium hydroxyapatite modified with metal ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 142, n. 1, p. 107–116, 1998. Citado na página 82.
- 85 MUSTER, D. Biomateriaux et biomateriels en chirurgie osseuse et dentaire. *Encyclopedie Medio-Chirurgicale – Stomatologie*, Editions Techniques, Paris, v. 22, n. 14, 1993. Citado na página 83.
- 86 REID, J. W.; TUCK, L.; SAYER, M.; FARGO, K.; HENDRY, J. A. Synthesis and characterization of single-phase silicon-substituted α -tricalcium phosphate. *Biomaterials*, v. 27, n. 15, p. 2916–2925, 2006. Citado na página 83.
- 87 HIGASHI, S.; YAMAMURO, T.; NAKAMURA, T.; IKADA, Y.; HYON, S.-H.; JAMSHIDI, K. Polymer-hydroxyapatite composites for biodegradable bone fillers. *Biomaterials*, v. 7, n. 3, p. 183–187, 1986. Citado na página 83.
- 88 OHGUSHI, H.; OKUMURA, M.; YOSHIKAWA, T.; INBOUE, K.; SENPUKU, N.; TAMAI, S.; SHORS, E. C. Bone formation process in porous calcium carbonate and hydroxyapatite. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 26, n. 7, p. 885–895, 1992. Citado na página 83.
- 89 LEGEROS, R. Z. Calcium phosphate materials in restorative dentistry: a review. *Advances in Dental Research*, v. 2, n. 1, p. 164–180, 1988. Citado na página 83.
- 90 HENCH, L. L.; WILSON, J. Surface-active biomaterials. *Science*, v. 226, n. 4675, p. 630–636, 1984. Citado na página 83.
- 91 HENCH, L. L.; WILSON, J. Bioactive materials: The potential for tissue regeneration. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 41, n. 4, p. 511–518, 1986. Citado na página 83.
- 92 ARAUJO, T. S. de; SANTOS FILHO, J. ao Batista dos. *Hidroxiapatita Pura e dopada com Cr³⁺*. [S.l.]: Santos-Filho & T.S. Araujo, 2008. Citado na página 84.
- 93 YANG, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. Citado na página 84.
- 94 PRICE, P. M.; CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J. Modified silicas for clean technology. *Journal of Chemistry Society - Dalton Transactions*, n. 2, p. 101–110, 2000. Citado na página 85.

- 95 MACQUARRIE, D. J. Chemistry on the inside: Green chemistry in mesoporous materials. *Philosophical Transactions of The Royal Society Of London Series A*, v. 358, n. 1766, p. 419–430, 2000. Citado na página 85.
- 96 MACQUARRIE, D. J.; MAGGI, R.; MAZZACANI, A.; SARTORI, G.; SARTORIO, R. Understanding the influence of the immobilization procedure on the catalytic activity of aminopropylsilicas in c–c forming reactions. *Applied Catalysis A: General*, v. 246, n. 1, p. 183–188, 2003. Citado na página 85.
- 97 ARAKAKI, L. N. H.; ESPÍNOLA, J. G. P.; FONSECA, M. G. da ; DE OLIVEIRA, S. F.; DE SOUSA, A. N.; ARAKAKI, T.; AIROLDI, C. Thioglycolic acid grafted onto silica gel and its properties in relation to extracting cations from ethanolic solution determined by calorimetric technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 273, n. 1, p. 211–217, 2004. Citado na página 85.
- 98 MORAIS, L. S.; JARDIM, I. C. Characterization of a new stationary phase based on microwave immobilized polybutadiene on titanium oxide-modified silica. *Journal of Chromatography A*, v. 1073, n. 1-2, p. 127–135, 2005. Citado na página 85.
- 99 SILVA, C. R.; AIROLDI, C.; COLLINS, K. E.; COLLINS, C. H. Influence of the TiO₂ content on the chromatographic performance and high pH stability of C₁₈ titanized phases. *Journal of Chromatography A*, v. 1114, n. 1, p. 45–52, 2006. Citado na página 85.
- 100 ARAKAKI, L. N.; NUNES, L. M.; SIMONI, J. A.; AIROLDI, C. Ethyleneimine anchored on thiol- modified sílica gel surface- adsorption of divalent cations and calorimetric data. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 228, n. 1, p. 46–51, 2000. Citado na página 85.
- 101 ZHANG, L.; YU, C.; ZHAO, W.; HUA, Z.; CHEN, H.; LI, L.; SHI, J. Preparation of multi-amine-grafted mesoporous silicas and their application to heavy metal ions adsorption. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 353, n. 44-46, p. 4055–4061, 2007. Citado na página 85.
- 102 BOTTOLI, C. B. G.; CHAUDHRY, Z. F.; FONSECA, D. A.; COLLINS, K. E.; COLLINS, C. H. Poly(alkylmethylsiloxanes) thermally immobilized on silica as stationary phases for high- performance liquid chromatography. *Journal Chromatography A*, v. 948, n. 1-2, p. 121–128, 2002. Citado na página 85.
- 103 ARAKAKI, L. N. H.; AUGUSTOFILHA, V. L.; ESPÍNOLA, J. G.; DA FONSECA, M. G.; DE OLIVEIRA, S. F.; ARAKAKI, T.; AIROLDI, C. New thiol adsorbent grafted on silica gel: synthesis, characterization and employment for heavy metal adsorptions. *Journal Environmental Monitoring*, v. 5, n. 2, p. 366–370, 2003. Citado na página 85.
- 104 SALES, J. A. A.; AIROLDI, C. Calorimetric investigation of metal ion adsorption on 3- glycidoxypropyltrimethylsiloxane + propane-1,3-diamine immobilized on silica gel. *Thermochimica Acta*, v. 427, n. 1-2, p. 77–83, 2005. Citado na página 85.
- 105 SALES, J. A. A.; PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Thermodynamic data for divalent cations onto new modified glycidoxy silica surface at solid/liquid interface. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 70, p. 135–141, 2002. Citado na página 85.

- 106 DA COSTA, J. R. *Novos Agentes Sililantes Contendo Nitrogênio e Enxofre como Precursores para a Síntese de Sílica Gel e de Sílicas Mesoporosas Modificadas*. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) — Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa/PB, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 85 e 86.
- 107 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego: Academic Press, 1990. Citado na página 86.
- 108 ELLIOTT, J. C.; MACKIE, P. E.; YOUNG, R. A. Monoclinic hydroxyapatite. *Science*, v. 180, n. 4090, p. 1055–1057, 1973. Citado na página 87.
- 109 LIMA, I. R.; SANTOS, S. R. A.; SANTIAGO, D. L.; ROSSI, A. M.; GRANJEIRO, J. M. Cytotoxicity analysis of apatites modified with divalent metals. *Key Engineering Materials*, v. 361-363, p. 1135–1138, 2008. Citado na página 87.
- 110 KAO, C. M.; CHOU, M. S.; FANG, W. L.; LIU, B. W.; HUANG, B. R. Regulating colored textile wastewaters by 3/31 wavelength admittance methods in taiwan. *Chemosphere*, v. 44, n. 5, p. 1055–1063, 2001. Citado na página 95.
- 111 GOTTLIEB, A.; SHAW, C.; SMITH, A.; WHEATLEY, A.; FORSYTHE, S. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *Journal of Biotechnology*, v. 101, n. 1, p. 49 – 56, 2003. Citado na página 95.
- 112 GONÇALVES, M. S.; OLIVEIRA-CAMPOS, A. M.; PINTO, E. M.; PLASÊNCIA, P. M.; QUEIROZ, M. J. ao R. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. *Chemosphere*, v. 39, n. 5, p. 781 – 786, 1999. Citado na página 95.
- 113 CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Biore-source Technology*, v. 97, n. 9, p. 1061 – 1085, 2006. Citado na página 95.
- 114 EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; ASSOCIATION, A. P. H.; GREENBERG, A. E.; FEDERATION, W. P. C.; ASSOCIATION, A. W. W.; FRANSON, A. H.; FEDERATION, W. E. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. [S.l.]: American Public Health Association, 1995. Citado na página 95.
- 115 CONAMA. *CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Nº 20, de 18 de junho de 1986. MINISTÉRIO DO DESENVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE*. Brasília-DF: [s.n.], 1986. Citado na página 96.
- 116 ANDO, J. Tricalcium phosphate and its variation. *Bulletin The Chemical Society of Japan*, v. 31, n. 2, p. 196–201, 1958. Citado na página 96.
- 117 MAVIS, B.; TAS, A. C. Dip coating of calcium hydroxyapatite on Ti-6Al-4V substrates. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, p. 989–991, 2000. Citado na página 96.
- 118 LIMA, C. B.; AIROLDI, C. Topotactic exchange and intercalation of calcium phosphate. *Solid State Sciences*, v. 6, n. 11, p. 1245 – 1250, 2004. Citado na página 96.
- 119 THOMAS, G.; DEHBI, H. Effect of water on monetite synthesis in the solid state. *Materials Chemistry and Physics*, v. 15, n. 1, p. 1 – 13, 1986. Citado na página 96.
- 120 HSU, Y.-S.; CHANG, E.; LIU, H.-S. Hydrothermally-grown monetite (CaHPO₄) on hydroxyapatite. *Ceramics International*, v. 24, n. 4, p. 249 – 254, 1998. Citado na página 96.

- 121 SUCHANEK, W. L.; YOSHIMURA, M. Preparation of fibrous, porous hydroxyapatite ceramics from hydroxyapatite whiskers. *Journal of the American Ceramic Society*, American Ceramics Society, v. 81, n. 3, p. 765–767, 1998. Citado na página 96.
- 122 LIVAGE, J.; BARBOUX, P.; VANDENBORRE, M.; SCHMUTZ, C.; TAULELLE, F. Sol-gel synthesis of phosphates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 147–148, p. 18 – 23, 1992. Advanced Materials from Gels Proceedings of the Sixth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels. Citado na página 96.
- 123 WENG, W.; BAPTISTA, J. L. Preparation and characterization of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V alloy by a sol-gel method. *Journal of the American Ceramic Society*, American Ceramics Society, v. 82, n. 1, p. 27–32, 1999. Citado na página 96.
- 124 BARKA, N.; QOURZAL, S.; ASSABBANE, A.; NOUNAH, A.; AIT-ICHOU, Y. Removal of reactive yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 15, n. 3, p. 263 – 267, 2011. Citado na página 96.
- 125 REY, C.; LIAN, J.; GRYPAS, M.; SHAPIRO, F.; ZYLBERBERG, L.; GLIMCHER, M. J. Non-apatitic environments in bone mineral: FT-IR detection, biological properties and changes in several disease states. *Connective Tissue Research*, v. 21, n. 1-4, p. 267–273, 1989. Citado na página 96.
- 126 NASSAR, M. M.; MAGDY, Y. H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. *Chemical Engineering Journal*, v. 66, n. 3, p. 223 – 226, 1997. Citado na página 96.
- 127 RAMAKRISHNA, K. R.; VIRARAGHAVAN, T. Dye removal using low cost adsorbents. *Water Science and Technology*, v. 36, n. 2–3, p. 189 – 196, 1997. Pretreatment of Industrial Wastewaters {II} Selected Proceedings of the Second {IAWQ} International Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters. Citado na página 96.
- 128 DE AMORIN, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F.; FLORES, R. G.; FONSECA, M. A. D. S. Remoção de corantes têxteis através da adsorção em resíduos do alto forno da indústria siderúrgica. *Anais In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Belo Horizonte – MG, único, 2007. Citado na página 96.
- 129 FILHO, E. B. da S.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. da; OLIVEIRA, E. H. da C.; JUNIOR, W. B. Estudo sobre a utilização de lama vermelha para a remoção de corante em efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 31, n. 5, p. 985–989, 2008. Citado na página 96.
- 130 DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtume como adsorventes para a remoção de corante em meio aquoso. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 433–437, 2005. Citado na página 96.
- 131 IMMICH, A. P. S. *Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Santa Catarina, 2006. Citado na página 96.
- 132 ROYER, B. *Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária Angustifolia como biossorvente*. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Rio Grande do Sul, 2007. Citado na página 96.

- 133 ANTUNES, M. L. P.; DE CAMARGO, S. R. G.; DE JESUS, C. P.; RUSSO, A. C. Estudo da utilização de serragem de madeira como adsorvente para tratamento de efluentes têxteis. *Revista de estudos ambientais*, (Online) 12, n. 2, p. 6–14, jul./dez. 2010. Citado na página 97.
- 134 AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.; ALLEN, S.; AHMAD, M. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 927 – 935, 2000. Citado na página 97.
- 135 FINCATO, F.; WALBER, M.; SCHNEIDER, I. A. H. Remoção do corante Rodamina B de efluentes do tingimento de ágatas por adsorção na biomassa do macrófito aquático salvinia sp. *Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Florianópolis-SC, p. 357–364, 2000. Citado na página 97.
- 136 KIMURA, I. Y.; FÁVERE, V. T. de; LARANJEIRA, M. C. M.; JOSUÉ, A.; NASCIMENTO, A. do. Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. *Acta Scientiarum*, v. 22, p. 1161–1166, 2000. Citado na página 97.
- 137 KOROISHI Érika T.; BONAN, A. A.; ANDRADE, C. B. de; SILVA, A. F. da; SANTOS, W. L. F. dos; SILVA, C. F. da. Determinação de isotermas de adsorção de corante têxtil em carvão ativo, serragem e algas marinhas arribadas. *Acta Scientiarum*, v. 22, p. 1185–1188, 2000. Citado na página 97.
- 138 MORAIS, L. C.; FREITAS, O. M.; GONÇALVES, E. P.; VASCONCELOS, L. T.; BEÇA, C. G. G. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. *Water Research*, v. 33, n. 4, p. 979 – 988, 1999. Citado na página 97.
- 139 SILVA, G. H.; SILVA, G. L. da; DE ABREU, C. A. M.; DA SILVA, V. L.; DA MOTTA, M. Estudo da cinética de adsorção de um corante de efluente de indústria têxtil por argilas esmectitas da região do araripe-PE. *Anais In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Mato Grosso do Sul, único, 2005. Citado na página 97.
- 140 MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 113, n. 1–3, p. 81 – 88, 2004. Citado na página 97.