

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM**

NATALIA GUETENER TONETTO

**ADSORÇÃO DE CORANTES COM USO DE MICROESFERAS DE
HIDROXIAPATITA NATURAL NANOESTRUTURADA DE OSSOS DE TILÁPIA E
ALGINATO DE SÓDIO**

**Criciúma
2024**

NATALIA GUETENER TONETTO

**ADSORÇÃO DE CORANTES COM USO DE MICROESFERAS DE
HIDROXIAPATITA NATURAL NANOESTRUTURADA DE OSSOS DE TILÁPIA E
ALGINATO DE SÓDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientadora: Prof^(a). Dr^(a). Sabrina Arcaro

Criciúma

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

T664a Tonetto, Natalia Guetener.

Adsorção de corantes com uso de microesferas de hidroxiapatita natural nanoestruturada de ossos de tilápia e alginato de sódio / Natalia Guetener Tonetto. - 2024.

128 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2024.

Orientação: : Sabrina Arcaro.

1. Adsorção. 2. Corantes. 3. Microesferas. 4. Hidroxiapatita. 5. Águas residuais - Purificação - Tratamento biológico. I. Título.

CDD 23. ed. 620.19

Natalia Guetener Tonetto

Adsorção de corantes com uso de microesferas de hidroxiapatita natural nanoestruturada de ossos de tilápia e alginato de sódio.

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 29 de fevereiro de 2024.

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente



OSCAR RUBEM KLEGUES MONTEDO

Data: 29/02/2024 11:10:53-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Documento assinado digitalmente



TIAGO BENDER WERMUTH

Data: 29/02/2024 15:55:04-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Tiago Bender Wermuth
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Documento assinado digitalmente

MARIA ALICE PRADO CECHINEL

Data: 29/02/2024 14:32:41-0300

CPF: ***.755.959-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof^a Dr^a Maria Alice Prado Cechinel
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Dedico este trabalho aos meus pais, Zilmar e Edervanea.

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento deste trabalho contou com a contribuição de diversas pessoas, dentre as quais agradeço:

A minha orientadora, Sabrina Arcaro, por ser luz nesta jornada, me apoiar e me dar todo o suporte necessário durante a elaboração deste projeto. Obrigada por me acudir, por ter acreditado e depositado sua confiança em mim. Agradeço todo o conhecimento compartilhado, a sua determinação em fazer dar certo e a sua extrema dedicação para com a ciência. Por fim, agradeço por me ORIENTAR.

A uma pessoa muito especial, Maria Alice Prado Cechinel, por contribuir de forma inestimável para o desenvolvimento desta pesquisa. Agradeço por toda dedicação em me ensinar sobre adsorção e por me guiar durante as experimentações.

Aos professores do PPGCEM por todo conhecimento compartilhado, em especial ao Fabiano e Oscar pelas contribuições sugeridas após a apresentação do projeto.

Aos meus pais, Zilmar e Edervanea, por serem essenciais na minha vida e por todo incentivo durante todos os anos de estudo.

A minha família e amigos por compreender minha ausência e incentivarem aos estudos.

Ao meu namorado Marcelo por todo apoio e incentivo durante esta jornada.

As minhas colegas de trabalho Chaiane, Adriana e Celine pelo apoio fornecido durante todo o período, em especial a minha líder Andreia por apoiar esta jornada de estudos concomitante a jornada de trabalho.

A todos os colegas do Laboratório CERTEC pela companhia e ajuda no uso de equipamentos, em especial ao Henrique, Tiago, Natália, Juliana, Ronaldo, Giovane e Renata.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização da minha pesquisa.

Por fim, agradeço ao PROGRAMA UNIEDU/FUMDES PÓS-GRADUAÇÃO – Chamada Pública 261/SED/2022, pelo apoio financeiro necessário e fundamental para esta pesquisa.

Nossa maior fraqueza está em desistir. A maneira mais certa de ter sucesso é sempre tentar mais uma vez.

Thomas Edison

RESUMO

O presente trabalho relata o estudo da adsorção de corantes industriais com uso de microesferas de hidroxiapatita natural nanoestruturada obtida de ossos de tilápia e alginato de sódio. Foram produzidas microesferas liofilizadas e dessecadas. As microesferas de HAP foram caracterizadas usando análises de picnometria em gás hélio, MEV, FTIR, BET e BJH. Os resultados destacaram a alta pureza da HAP produzida com formação de agregados de partículas em forma de placas que dão origem a poros na forma de fendas. A área superficial foi determinada como 56,503 m²/g para as microesferas dessecadas e 87,178 m²/g para as liofilizadas, ambas são mesoporosas. Dentre os corantes testados, os que apresentaram maior potencial para este estudo foram o verde malaquita oxalato (C₄₆H₅₀N₄ · 2 C₂HO₄ · C₂H₂O₄) e o vermelho Congo (C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂). A adsorção do corante vermelho ocorreu superficialmente, enquanto no corante verde houve a difusão do corante para o interior da microesfera, devido ao tamanho das moléculas dos corantes e a outros fatores, como a carga superficial das microesferas, e a natureza da interação entre os grupos funcionais da superfície da microesfera e os corantes. O tempo de equilíbrio de adsorção para estes corantes foi determinado como 900 min, sendo a dosagem ideal para o corante verde de 0,5 g/L e para o corante vermelho 3 g/L. A cinética de adsorção do corante verde seguiu o modelo de pseudoprimeira ordem, R² = 0,988, para microesferas dessecadas e pseudossegunda ordem, R² = 0,964, para microesferas liofilizadas, enquanto a do corante vermelho seguiu o modelo de difusão intrapartícula (R² = 0,925 para microesferas dessecadas e R² = 0,983 para microesferas liofilizadas). Determinou-se que as microesferas dessecadas são mais adequadas para o processo de adsorção, pois apresentam maior eficiência na remoção de corante e são mais econômicas, considerando que o processo de liofilização envolve um alto custo energético. Os dados de equilíbrio ajustaram-se melhor à isoterma de Freundlich (R² = 0,8769 para o corante verde e R² = 0,9173 para o corante vermelho). A maior capacidade de adsorção para o corante verde foi determinada como 202,75 mg/g e para o corante vermelho foi de 6,59 mg/g. Quanto ao reuso dos adsorventes foi utilizado o dessorvente etanol para o corante vermelho e ácido acético 0,01 M para o corante verde, estes dessorventes não apresentaram bons resultados, sendo que o ácido acético degradou as microesferas. Os resultados

obtidos sugerem que as microesferas produzidas possuem um papel promissor para aplicações em remediação ambiental.

Palavras-chave: adsorção; corantes; microesferas; hidroxiapatita.

ABSTRACT

This paper reports on the adsorption of industrial dyes using nanostructured natural hydroxyapatite microspheres obtained from tilapia bones and sodium alginate. Freeze-dried and desiccated microspheres were produced. The PAH microspheres were characterized using pycnometry analysis in helium gas, SEM, FTIR, BET and BJH. The results highlighted the high purity of the PAH produced with the formation of aggregates of particles in the form of plates that give rise to pores in the form of slits. The surface area was determined to be 56.503 m²/g for the desiccated microspheres and 87.178 m²/g for the freeze-dried ones, both of which are mesoporous. Among the dyes tested, the ones with the greatest potential for this study were malachite oxalate green (C₄₆H₅₀N₄ · 2 C₂H₂O₄ · C₂H₂O₄) and Congo red (C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂). The red dye was adsorbed superficially, while the green dye diffused into the microsphere, due to the size of the dye molecules and other factors such as the surface charge of the microspheres and the nature of the interaction between the functional groups on the microsphere surface and the dyes. The adsorption equilibrium time for these dyes was determined as 900 min, with the ideal dosage for the green dye being 0.5 g/L and for the red dye 3 g/L. The adsorption kinetics of the green dye followed the pseudo-first order model, R² = 0.988, for desiccated microspheres and pseudo-second order, R² = 0.964, for freeze-dried microspheres, while that of the red dye followed the intraparticle diffusion model (R² = 0.925 for desiccated microspheres and R² = 0.983 for freeze-dried microspheres). It was determined that desiccated microspheres are more suitable for the adsorption process, as they show greater efficiency in removing the dye and are more economical, considering that the freeze-drying process involves a high energy cost. The equilibrium data best fitted the Freundlich isotherm (R² = 0.8769 for the green dye and R² = 0.9173 for the red dye). The highest adsorption capacity for the green dye was determined to be 202.75 mg/g and for the red dye it was 6.59 mg/g. With regard to the reuse of the adsorbents, the desorbent ethanol was used for the red dye and 0.01 M acetic acid for the green dye; these desorbents did not give good results, with the acetic acid degrading the microspheres. The results obtained suggest that the microspheres produced have a promising role for applications in environmental remediation.

Keywords: adsorption; dyes; microspheres; hydroxyapatite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração digital da adsorção em uma partícula porosa.	23
Figura 2 – Fórmula estrutural Vermelho Congo.	28
Figura 3 – Fórmula estrutural Verde Malaquita.	29
Figura 4 – Fórmula estrutural Alaranjado de Metila.	30
Figura 5 – Fórmula estrutural Tartrazina.	30
Figura 6 – Fórmula estrutural Rodamina B.	31
Figura 7 – Etapas da cinética de adsorção.	33
Figura 8 – Formas de isotermas de adsorção.	35
Figura 9 – Estrutura química da HAP.	38
Figura 10 – Principais fontes e meios de extração da hidroxiapatita de fontes naturais.	38
Figura 11 – Fluxograma de obtenção de HAP nanoestruturada.	43
Figura 12 – Fluxograma da produção das microesferas.	46
Figura 13 – DRX da hidroxiapatita produzida.	53
Figura 14 – Espectro FTIR da hidroxiapatita produzida.	54
Figura 15 – Microscopia de Transmissão da hidroxiapatita produzida a partir de espinhas de tilápia.	55
Figura 16 – Isotermas de adsorção-dessorção da hidroxiapatita.	56
Figura 17 – Potencial zeta da hidroxiapatita produzida.	57
Figura 18 – Micrografias com aumento de 100x das microesferas a) dessecadas e b) liofilizadas.	59
Figura 19 – Micrografias das microesferas dessecadas com aumento de a) 500 vezes e b) 1.000 vezes e das microesferas liofilizadas com aumento de c) 500 vezes e d) 1.000 vezes.	60
Figura 20 – Espectro FTIR do a) alginato de sódio e b) microesferas.	62
Figura 21 – Disco de Newton.	63
Figura 22 – Gráfico de absorbância do corante tartrazina.	64
Figura 23 – Espectro FTIR do corante tartrazina.	65
Figura 24 – Gráfico de absorbância do corante alaranjado de metila.	67
Figura 25 – Espectro FTIR do corante alaranjado de metila.	68
Figura 26 – Gráfico de absorbância do corante rodamina B.	69
Figura 27 – Espectro FTIR do corante rodamina B.	70

Figura 28 – Gráfico de absorbância do corante verde malaquita oxalato.	71
Figura 29 – Espectro FTIR do corante verde malaquita oxalato.	72
Figura 30 – Gráfico de absorbância do corante vermelho Congo.	73
Figura 31 – Espectro FTIR do corante vermelho Congo.	74
Figura 32 – Curva de calibração do corante verde malaquita oxalato.	76
Figura 33 – Curva de calibração do corante vermelho Congo.	76
Figura 34 – Efeito do tempo de contato na adsorção do corante verde malaquita oxalato.	78
Figura 35 – Efeito do tempo de contato na adsorção do corante vermelho Congo. ..	79
Figura 36 – Cinética de adsorção do corante verde malaquita oxalato.	82
Figura 37 – Cinética de adsorção do corante vermelho Congo.	83
Figura 38 – Cinética de adsorção de a) pseudoprimeira ordem b) pseudossegunda ordem e c) difusão intrapartícula do corante verde malaquita oxalato e de d) pseudoprimeira ordem e) pseudossegunda ordem e f) difusão intrapartícula do corante vermelho Congo.	85
Figura 39 – Isoterma de adsorção do corante verde malaquita oxalato.	92
Figura 40 – Isoterma de adsorção do corante vermelho Congo.	92
Figura 41 – Modelos de Langmuir e de Freundlich para a isoterma de adsorção do corante verde malaquita oxalato.	95
Figura 42 – Modelos de Langmuir e de Freundlich para a isoterma de adsorção do corante vermelho Congo.	96
Figura 43 – Porcentagem adsorvida-dessorvida de verde malaquita oxalato por ciclo.	98
Figura 44 – Quantidade adsorvida-dessorvida de vermelho Congo por ciclo.	101
Figura 45 – Cinética de adsorção da mistura até 60 min.	102
Figura 46 – Cinética de adsorção da mistura até 900 min.	103
Figura 47 – a) Eficiência de remoção dos corantes e b) Capacidade de adsorção.	104
Figura 48 – Microesferas após a adsorção dos corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo.	106
Figura 49 – Micrografias das microesferas dessecadas após a adsorção do corante a) vermelho Congo com aumento de 1.000 vezes e b) verde malaquita oxalato com aumento de 500 vezes.	107

Figura 50 – Espectro FTIR das microesferas liofilizadas após a adsorção dos corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo. 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos corantes de acordo com a estrutura química.....	26
Tabela 2 – Análise PIXE (% em massa) da HAP produzida a partir de osso de tilápia.	52
Tabela 3 – Informações sobre HAP.	57
Tabela 4 – Diâmetro, densidades e porosidade das microesferas.....	59
Tabela 5 – Informações sobre as microesferas.	61
Tabela 6 – Constantes cinéticas de adsorção dos contaminantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo pelas microesferas dessecadas e liofilizadas.....	86
Tabela 7 – Valores obtidos dos parâmetros de adsorção dos corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo para os modelos de Langmuir e Freundlich.....	93
Tabela 8 – Comparativo entre os coeficientes de correlação linear das isotermas..	96
Tabela 9 – Agentes dessorventes avaliados para o vermelho Congo.....	100
Tabela 10 – Remoção dos corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo.	104

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BET: Brunauer – Emmett – Teller

BJH: Barrett–Joyner–Halenda

DRX: Difração de raio X

FTIR: *Fourier Transformed InfraRed*

HAP: Hidroxiapatita

MET: Microscópio Eletrônico de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

PIXE: *Particle-Induced X-ray Emission*

ppm: partes por milhão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO GERAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
3 REFERENCIAL TEÓRICO	23
3.1 ADSORÇÃO DE CORANTES INDUSTRIAIS	23
3.1.1 Corantes	25
3.1.1.1 Vermelho Congo.....	28
3.1.1.2 Verde Malaquita Oxalato	29
3.1.1.3 Alaranjado de Metila	29
3.1.1.4 Tartrazina	30
3.1.1.5 Rodamina B.....	31
3.1.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção	31
3.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	33
3.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	35
3.4 HIDROXIAPATITA	37
4 RELEVÂNCIA DO TRABALHO DE PESQUISA	41
5 MATERIAIS E MÉTODOS	42
5.1 MATERIAIS.....	42
5.2 MÉTODOS.....	42
5.2.1 Produção da HAP	42
5.2.2 Caracterização da HAP	43
5.2.2.1 Composição química - PIXE (<i>Particle-Induced X-ray Emission</i>).....	43
5.2.2.2 Análise estrutural - Difração de raios X	44
5.2.2.3 Determinação dos grupos funcionais - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	44
5.2.2.4 Estudo da superfície	45
5.2.2.5 Morfologia: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	45
5.2.3 Produção das microesferas	46
5.2.4 Caracterização das Microesferas	47
5.2.4.1 Caracterização morfológica e microestrutural: Análise visual e microscopia eletrônica de varredura.....	47

5.2.4.2 Porosidade: Análise de picnometria em gás hélio	47
5.2.4.3 Análise de grupos funcionais: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	47
5.2.5 Preparação da curva de calibração dos corantes.....	48
5.2.6 Influência da dosagem de adsorvente	48
5.2.7 Influência do tempo de contato (cinética de adsorção)	49
5.2.8 Isotherma de adsorção.....	49
5.2.9 Ensaios de reuso do adsorvente.....	50
5.2.10 Cinética de adsorção da mistura de corantes.....	51
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
6.1 CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA	52
6.1.1 Caracterização química.....	52
6.1.2 Caracterização estrutural.....	52
6.1.3 Caracterização Morfológica	55
6.1.4 Caracterização Superficial: BET, BJH e potencial zeta	55
6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROESFERAS	58
6.2.1 Caracterização morfológica e microestrutural.....	58
6.2.2 Caracterização Superficial: BET, BJH.....	61
6.2.3 Caracterização dos grupos funcionais	62
6.3 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES PARA ADSORÇÃO PELAS MICROESFERAS.....	62
6.3.1 Adsorção da Tartrazina	64
6.3.2 Adsorção do Alaranjado de Metila	66
6.3.3 Adsorção da rodamina B	69
6.3.4 Adsorção do Verde Malaquita Oxalato	71
6.3.5 Adsorção do Vermelho Congo	73
6.3.6 Seleção dos Corantes Mais Eficientemente Adsorvidos pelas Microesferas.....	75
6.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA SECAGEM.....	77
6.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	82
6.6 MODELOS CINÉTICOS.....	84
6.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	91
6.8 ENSAIOS DE REUSO DO ADSORVENTE	97
6.9 ADSORÇÃO DE MISTURA DE CORANTES.....	101

6.10 MECANISMO DE ADSORÇÃO DOS CORANTES	105
7 CONCLUSÕES	110
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
REFERÊNCIAS	113

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a remediação ambientalmente adequada e eficiente de águas contaminadas tem sido objeto de estudos em diversas áreas multidisciplinares. Como a adsorção é uma técnica de tratamento de água bem estabelecida e consolidada, e é considerada um procedimento simples que permite a seletividade aprimorada para poluentes específicos e a capacidade de regeneração de adsorventes gastos, tem sido muito aplicada para tratamento de efluentes (Medeiros, Chelme-Ayala e El-Din, 2023; Pandey *et al.*, 2023).

Os efluentes contaminados por corantes são um problema ambiental significativo em muitas indústrias, como a têxtil, de papel e de tintas, entre outras. Esses corantes são compostos orgânicos altamente coloridos e, muitas vezes, tóxicos, que podem causar sérios danos aos ecossistemas aquáticos e à saúde humana (Lan *et al.*, 2022). Quando liberados nos corpos d'água sem tratamento adequado, os corantes podem afetar a fotossíntese das plantas, reduzir a qualidade da água e prejudicar a vida aquática. Além disso, muitos desses corantes são persistentes no ambiente, o que significa que podem levar anos para se decompor naturalmente (Liu *et al.*, 2013).

Nesse sentido, a adsorção é uma opção atraente para a remoção de corantes de águas contaminadas por ser uma técnica relativamente simples e de baixo custo, o que a torna viável para aplicações em países em desenvolvimento ou com recursos limitados. Por outro lado, algumas das desvantagens da adsorção incluem a necessidade de descarte adequado dos resíduos gerados no processo, a possibilidade de saturação do adsorvente e a necessidade de regeneração ou substituição do adsorvente utilizado (Velempini, Ahamed e Pillay, 2023; Yagub *et al.*, 2014).

A hidroxiapatita (HAP) é um fosfato de cálcio que possui diversas aplicações no campo da biologia e da química, mas, em especial, apresenta inúmeras aplicações biomédicas como, por exemplo, enxerto ósseo artificial (Alt *et al.*, 2023; Sopyan *et al.*, 2007; Take *et al.*, 2020) e sistemas de liberação de fármacos (Abdian *et al.*, 2023; Asghar *et al.*, 2023; Uskoković e Desai, 2014).

Devido à sua excelente capacidade de adsorção e propriedade de troca iônica, a HAP tem sido estudada como um adsorvente para tratamento de águas residuais. Estudos relatam a capacidade deste material de remover íons de metais pesados

(Amenaghawon *et al.*, 2022; El-Nagar, Massoud e Ismail, 2020; Feng *et al.*, 2010; Nayak e Bhushan, 2021; Saber-Samandari *et al.*, 2014; Vahdat, Ghasemi e Yousefpour, 2019; Zhao *et al.*, 2022), corantes (Adeogun *et al.*, 2018; Amenaghawon *et al.*, 2022; Farias *et al.*, 2018; Lemlikchi *et al.*, 2015; Piri *et al.*, 2019; Prabhu *et al.*, 2018; Saber-Samandari *et al.*, 2014; Sodhani *et al.*, 2022; Srilakshmi e Saraf, 2016) e fluoretos de soluções aquosas (Adamu *et al.*, 2023; Ojok *et al.*, 2023; Singh, Khare e Chaudhari, 2020).

A busca pelo desenvolvimento sustentável e a geração de renda por meio da economia circular tem levado ao interesse crescente na obtenção de hidroxiapatita natural a partir de subprodutos agroindustriais (Verma *et al.*, 2023). A piscicultura, especialmente o cultivo de tilápia (*Oreochromis niloticus*), destaca-se como um setor produtivo em crescimento, gerando uma considerável quantidade de subprodutos após a filetagem. Estes subprodutos, que representam até 70% da matéria-prima bruta, incluem cabeça, carcaça (ossos), vísceras, escamas e pele (Bronharo, 2019; Higuchi, 2015; Kubitza e Campos, 2006). Atualmente, a maioria desses resíduos é destinada à produção de farinhas de consumo animal (Bronharo, 2019; Kubitza e Campos, 2006), porém, há um crescente interesse em explorar alternativas de alto valor agregado. A utilização desses subprodutos como fonte de materiais à base de fosfato de cálcio destaca-se como uma possível aplicação para a obtenção de hidroxiapatita natural (Modolon *et al.*, 2021).

As principais propriedades físico-químicas que tornam a hidroxiapatita natural um importante material adsorvente são a capacidade de troca iônica, a capacidade de adsorção, devido à presença de grupos hidroxila em sua superfície e que servem como locais coordenados para adsorção, e a baixa solubilidade em água, que facilita o processo de separação de fases. Para melhor aplicabilidade como adsorvente, podem ser produzidos compósitos com outros materiais, como por exemplo, o alginato de sódio, que é um polissacarídeo natural com propriedades notáveis como biossegurança, biocompatibilidade e renovabilidade. Além disto, o alginato de sódio tem excesso de grupos carboxila e hidroxila na estrutura, levando à afinidade de adsorção para inúmeras moléculas poluentes (Adeogun *et al.*, 2018; Amenaghawon *et al.*, 2022; Guo *et al.*, 2023).

Vários pesquisadores estudam as alterações necessárias nas condições de síntese para aumento da funcionalidade da superfície da hidroxiapatita (Verma *et al.*, 2023), porém apenas com uso de HAP sintética. Materiais nanométricos podem

apresentar maior adsorção de corantes solúveis devido à sua área de superfície específica aumentada; porém, o uso de partículas diminutas para adsorção causa problemas nas etapas de separação e reutilização eficazes dos adsorventes. A imobilização das partículas de nanohidroxiapatita em uma matriz polimérica pode reduzir o problema dos efeitos do tamanho na regeneração do adsorvente. Dependendo do polímero utilizado, pode ocorrer ainda uma ampliação das propriedades adsorptivas. O alginato, por exemplo, é considerado um adsorvente polimérico eficiente, devido à presença de grupos funcionais de carboxilato ao longo de sua cadeia (Vasugi e Girija, 2015).

Os adsorventes em pó são mais populares nos processos de adsorção por possuírem locais ativos adequados para funcionar como locais de ligação. Além disso, eles têm uma grande área de superfície e são porosos (Dlamini *et al.*, 2020). Porém, em uma aplicação prática como leite de adsorção, pode ocorrer a liberação do leite e elevada perda de carga, diminuindo o desempenho geral do adsorvente (Jo *et al.*, 2021; Maji *et al.*, 2013). Além disso, outras desvantagens do uso de HAP em pó como adsorvente incluem a fácil agregação, baixa reciclabilidade e baixa funcionalidade da superfície (Verma *et al.*, 2023; Zhou *et al.*, 2022).

Dessa forma, o presente estudo tem como objetivo avaliar a adsorção de corantes industriais em soluções aquosas por meio de microesferas a base de hidroxiapatita natural nanoestruturada e alginato de sódio. A partir desse estudo, espera-se contribuir para o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis e eficientes para o tratamento de águas residuais e prevenção da contaminação ambiental. Além disso, a HAP utilizada é obtida de um resíduo da indústria alimentícia através do método desenvolvido por um grupo de pesquisa da universidade.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o processo de adsorção de corantes com uso de microesferas de hidroxiapatita natural nanoestruturada de osso de tilápia e alginato de sódio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência do método de secagem na morfologia e porosidade de microesferas de hidroxiapatita e alginato;
- Identificar a estrutura físico-química e morfológica das microesferas de HAP/alginato antes e após o processo de adsorção, a fim de compreender o mecanismo de remoção de corantes;
- Estudar a influência de diferentes parâmetros operacionais, tais como concentração de partículas e tempo de contato, na capacidade de adsorção de corantes pelo material estudado;
- Avaliar a capacidade de recuperação e reuso das microesferas preparadas.

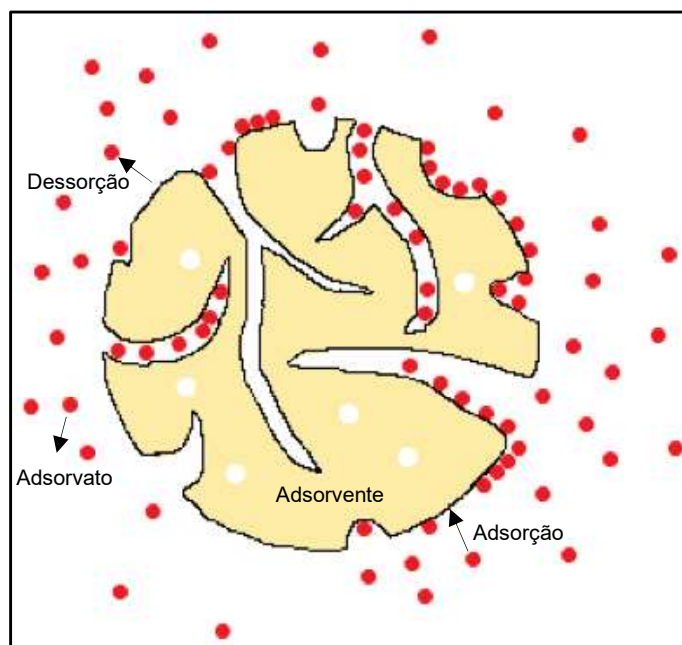
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ADSORÇÃO DE CORANTES INDUSTRIAIS

A adsorção é uma operação de transferência de massa, na qual as substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos concentram-se em superfícies sólidas. Este processo possibilita a separação de componentes desses fluidos. O termo adsorvato designa a espécie que se acumula na superfície do material sólido. Já a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula chama-se adsorvente (Mello, 2019; Nascimento *et al.*, 2020). Já a dessorção se trata do fenômeno inverso da adsorção, com o soluto migrando da fase sólida para a fluída (Cremasco, 2016).

Quando uma fase fluída entra em contato com o adsorvente, as interações fazem determinados componentes dessa fase ficarem retidos na superfície do adsorvente, que é sólido, aumentando a concentração desse componente na interface entre as duas fases (Silva *et al.*, 2021). A Figura 1 ilustra um processo de adsorção, onde parte dos componentes da mistura são adsorvidos e os que não são adsorvidos ficam livres na fase fluída.

Figura 1 – Ilustração digital da adsorção em uma partícula porosa.



Fonte: A autora (2024).

Como ilustrado na Figura 1, na adsorção os adsorvatos ficam aderidos a superfície da partícula, podendo permear pelos poros abertos do adsorvente. Com a superfície do material sólido adsorvendo os componentes, a concentração vai aumentando até atingir um equilíbrio. Assim, cada adsorvente possui um valor máximo de adsorvato que pode ser adsorvido. Esses valores geralmente são expressos em relações massa/massa, geralmente em miligrama de adsorvato por grama de adsorvente (Silva *et al.*, 2021).

Muitos materiais adsorventes são porosos, de modo a fornecer grande superfície interna para a adsorção do soluto (Welty, Rorrer e Foster, 2017). Como a concentração dos componentes adsorvidos é sobre a superfície externa, quanto maior for essa superfície por unidade de massa sólida, maior poderá ser a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas e/ou com elevadas áreas superficiais e alta densidade de cargas (Marcelino, Cuba e Teran, 2021; Nascimento *et al.*, 2020).

A adsorção pode ser classificada quanto à interação entre o adsorvato e o adsorvente em dois tipos: adsorção física e adsorção química, relacionadas a interações físicas e químicas, respectivamente (Nascimento *et al.*, 2020). A adsorção química envolve formação de ligação química entre o adsorvente e o adsorvato, que deverá possuir as características químicas necessárias para interagir com o sítio ativo do adsorvente. Este processo é altamente específico e somente ocorre em determinados pontos do adsorvente, e apenas alguns componentes são capazes de se ligar (Gil, 2023; Shamohammadi *et al.*, 2022). Já a adsorção física ocorre quando existem interações intermoleculares entre adsorvente e adsorvato, como as forças de van der Waals. Pode ocorrer ao longo de toda a superfície do sólido e com diversos componentes da fase fluida (Gil, 2023). Além disso, os contaminantes carregados tendem a adsorver em adsorventes de cargas opostas via força eletrostática de atração (Chai *et al.*, 2021).

Após o tratamento, o material adsorvente é removido da água e pode ser regenerado para reutilização, dependendo do tipo de adsorvente utilizado. O processo de regeneração (ou dessorção) envolve a remoção dos compostos adsorvidos do material adsorvente, permitindo que ele seja reutilizado para remover mais compostos da água (Piol *et al.*, 2019).

Dentre as vantagens da adsorção, estão o fato de ser um procedimento direto e simples, permitir seletividade aprimorada para poluentes específicos, dependendo

das características do adsorvente, e a capacidade de regeneração de adsorventes gastos (Medeiros, Chelme-Ayala e El-Din, 2023; Pandey *et al.*, 2023). Além disso, há uma flexibilidade de operação e os processos de projeto são simplificados (Chai *et al.*, 2021).

Entre as principais desvantagens, pode-se destacar a necessidade de descarte adequado dos adsorventes saturados após a adsorção, caso esses não possam ser regenerados de forma satisfatória. Essa regeneração ou substituição do adsorvente utilizado também pode ser custosa e difícil, especialmente em larga escala. Além disso, muitos adsorventes são caros e são sintetizados justamente para atuarem como adsorvente (Nascimento, 2021).

Diversos estudos remetem à utilização da adsorção para a remoção de corante de águas contaminadas (Allangawi *et al.*, 2023; Munonde *et al.*, 2023; Rahmi *et al.*, 2023; Verma, Gupta e Kumar, 2023; Wadatkar, Shende e Wasewar, 2023; Wang *et al.*, 2023; Zein *et al.*, 2023). O tratamento de águas residuais com corantes é trabalhoso, não só pela presença de resíduos de corantes misturados a outros produtos químicos oriundos do processamento, mas por outros fatores como turbidez, altas concentrações de cloreto e alteração em pH (Kaur, Kushwaha e Sangal, 2017). Além disso, o método de tratamento convencional desses efluentes pode não ser eficiente para remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos e, por esse motivo, a adsorção é utilizada como um método de polimento do efluente após o tratamento convencional (Viali, 2014).

3.1.1 Corantes

Os corantes são moléculas orgânicas altamente estruturadas e de difícil degradação biológica, responsáveis por provocar as modificações físico-químicas que conferem cor ao substrato têxtil ou celulósico. Os corantes podem ser classificados de acordo com sua origem (natural ou sintéticos), estrutura (azo, indigoide, nitroso, dentre outros) ou modo de fixação ou aplicação industrial (reativo, disperso, ácido, entre outros) (Aguiar, 2022). A Tabela 1 apresenta a classificação dos corantes de acordo com a estrutura química (Yagub *et al.*, 2014).

Em sua estrutura, os corantes possuem um grupo cromóforo (azo, carbonil, metil, nitro) e um grupo auxocromo (amina, carboxila, sulfonato, hidroxila). O grupo cromóforo é o responsável pela cor da substância por absorver a luz na região do

visível, enquanto o grupo auxocromo intensifica essa cor e permite a fixação do corante no substrato. Desta forma, a partir do grupo auxocromo, o corante pode se fixar no adsorvente por quatro diferentes interações, sendo elas ligações iônicas, ligações covalentes, ligações de van der Waals ou ligações de hidrogênio (Santos, 2020).

Os corantes são categorizados de acordo com suas estruturas químicas, que influenciam suas características e são divididos em corantes catiônicos ou aniônicos (Aftab *et al.*, 2023).

Tabela 1 – Classificação dos corantes de acordo com a estrutura química.

CLASSE	CROMOSFERAS	EXEMPLO
Corantes azóicos		 Preto reativo 5
Corantes de antraquinona		 Azul reativo 4
Corantes índigoides		 Azul ácido 71
Corantes nitrosos		 Verde ácido 1
Corantes nitro		 Amarelo ácido 24
Corantes triarilmetanos		 Vermelho básico 9

Fonte: Yagub *et al.* (2014).

As substâncias corantes contribuem com a poluição de recursos hídricos, pois dificultam a incidência dos raios solares, prejudicando o metabolismo fotossintético de algumas espécies, além de apresentarem potencial cancerígeno (Lan *et al.*, 2022). Diversas indústrias, como corantes, têxteis, papel, impressão, carpetes, plásticos, alimentos e cosméticos, utilizam corantes para dar cor aos seus produtos. Uma parte desse corante, contudo, não é fixada ao produto e acaba por ser descartada geralmente no corpo d'água (Yagub *et al.*, 2014).

Diversos corantes têm sido associados a problemas de saúde como o câncer, mutação genética, insuficiência hepática e renal. Como os corantes possuem complexas estruturas geralmente contendo anéis aromáticos é um grande desafio degradá-los ou remediá-los (Azeez *et al.*, 2022).

Oladoye *et al.*, 2022 relatam em seu estudo a carcinogenicidade, mutagenicidade e várias toxicidades associadas ao corante vermelho Congo para a flora, fauna e humanos. Este corante possui uma estrutura aromática estável (não biodegradável) e é considerado fitotóxico para a flora aquática e capaz de interferir na atividade reprodutiva da fauna aquática.

Pramanik *et al.*, 2024 discutem os efeitos adversos do corante verde malaquita, amplamente utilizado na aquicultura desde a década de 1930 devido às suas propriedades antimicrobianas e antiparasitárias. Apesar de ser proibido em vários países por seus potenciais efeitos cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos, o corante também é empregado na coloração de tecidos. Seu uso apresenta riscos significativos à saúde humana, incluindo irritação ocular, problemas respiratórios por inalação e efeitos adversos no sistema nervoso, coração, fígado e cérebro em caso de ingestão.

De acordo com Hojjati-Najafabadi *et al.*, 2024, o alaranjado de metila é um corante amplamente utilizado nas indústrias têxtil, de papel, do couro e alimentar. No entanto, sua alta solubilidade em água permite que ele polua o ambiente e entre na cadeia alimentar. Além disso, suas propriedades sensibilizantes e carcinogênicas, bem como sua capacidade de causar irritação na pele, nos olhos e nas vias respiratórias e provocar mutações genéticas, exigem um tratamento adequado antes de ser descarregado em corpos d'água.

El-Fattah *et al.* (2024) apresentam em sua pesquisa que não existe uma doença específica causada pela presença do corante alimentar tartrazina em águas residuais. No entanto, alguns estudos indicam que a exposição à tartrazina pode ter

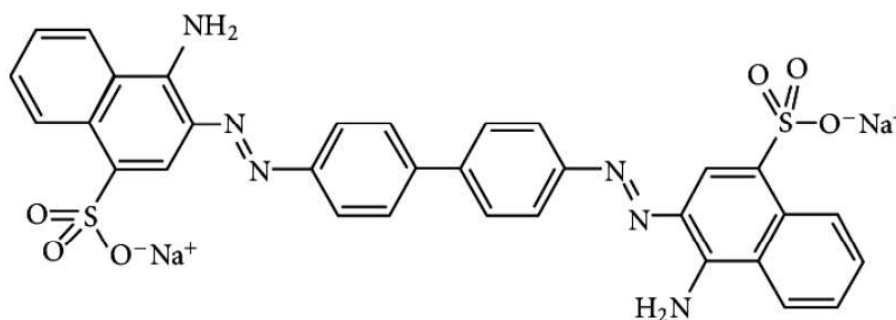
efeitos prejudiciais à saúde humana. Por exemplo, algumas pessoas podem ser sensíveis ou alérgicas ao tartrazina, apresentando sintomas como urticária, coceira, inchaço, asma e, em casos raros, choque anafilático. Além disso, certas pesquisas sugerem que a tartrazina pode estar associada à hiperatividade e a outros problemas comportamentais em crianças, embora as evidências ainda não sejam conclusivas.

De acordo com Priya *et al.* (2024), a Rodamina B se acumula em organismos e interrompe o sistema endócrino, afetando a fertilidade e causando danos genéticos. A água contaminada pode transferir o corante para ecossistemas terrestres por meio da irrigação, impactando plantas e animais. A persistência ambiental dos corantes azo exacerba os impactos ecológicos de longo prazo, pois eles têm o potencial de induzir câncer, neurotoxicidade e teratogenicidade em humanos. Além disso, sua tendência de se acumular nas mitocôndrias leva à interrupção da produção de ATP, eventualmente causando apoptose celular.

3.1.1.1 Vermelho Congo

O vermelho Congo é um corante diazo aniônico de peso molecular 696,66 g/mol que metaboliza em benzidina, o que representa grave risco à saúde humana (Aftab *et al.*, 2023). Sua estrutura aromática confere estabilidade química, térmica e óptica e torna este corante altamente resistente à biodegradação (Jonderian *et al.*, 2024). A Figura 2 apresenta a fórmula estrutural do corante.

Figura 2 – Fórmula estrutural Vermelho Congo.



Fonte: Santos (2020).

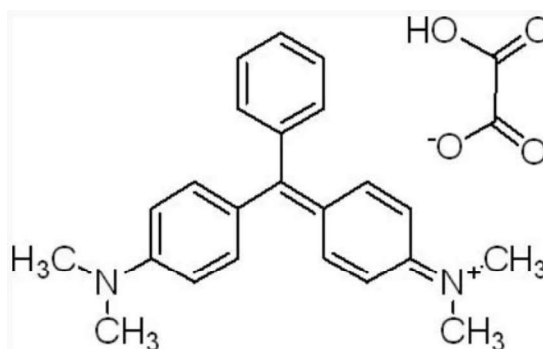
Este corante é utilizado em diversas indústrias, como têxtil, plástico, cosméticos e farmacêutico. Devido aos seus efeitos negativos, é crucial eliminá-lo

dos efluentes antes de descarregá-lo no sistema aquático, para evitar danos ao meio ambiente e à saúde humana (Semwal *et al.*, 2023).

3.1.1.2 Verde Malaquita Oxalato

O verde malaquita oxalato, é um pó de coloração verde escuro, inodoro, que pode ser tóxico se ingerido e gerar irritações oculares graves. Possui peso molecular 927,03 g/mol. É classificado como um corante com características catiônicas, e suas aplicações principais são na indústria têxtil e na área veterinária como fungicida e bactericida para piscicultura (Santos, 2020). A Figura 3 apresenta a fórmula estrutural do corante.

Figura 3 – Fórmula estrutural Verde Malaquita.

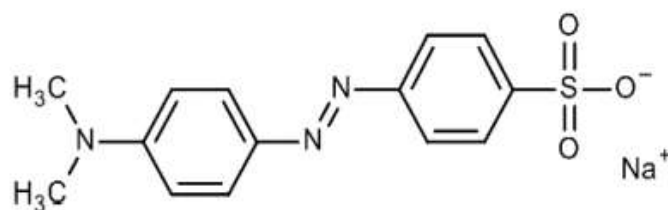


Fonte: Santos (2020).

3.1.1.3 Alaranjado de Metila

O alaranjado de metila é um pó de coloração castanho alaranjado, inodoro e que pode ser tóxico se ingerido ou inalado. Possui peso molecular 327,33 g/mol. É classificado como um corante aniônico, utilizado, principalmente, nas indústrias têxtil, de impressão, de fabricação de papel e farmacêutica (Santos, 2020). A Figura 4 apresenta a fórmula estrutural do corante.

Figura 4 – Fórmula estrutural Alaranjado de Metila.



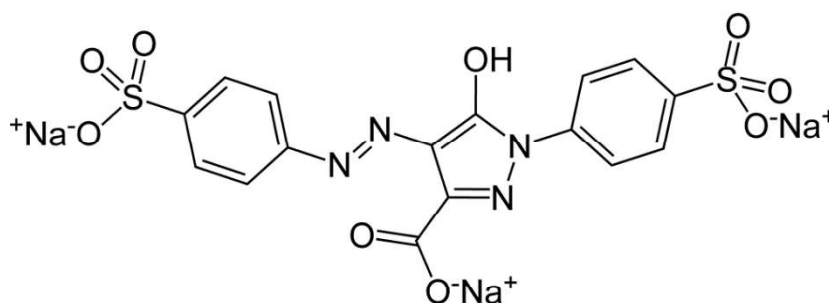
Fonte: Santos (2020).

3.1.1.4 Tartrazina

A tartrazina é um corante azo de cor amarela de peso molecular 534,36 g/mol que está presente como aditivo em muitos alimentos processados, incluindo confeitos, salgadinhos de milho, refrigerantes, produtos assados e salmouras de picles (Kumari *et al.*, 2024; Liu, Wang e Huang, 2023). A tartrazina tem sido associada a efeitos adversos em humanos, incluindo Transtorno de Déficit de Atenção e Hiperatividade (TDAH), respostas inflamatórias e reações alérgicas. Em estudos de alimentação de roedores, toxicidade hepática, efeitos inflamatórios e defeitos de aprendizagem/memória foram observados (Pay *et al.*, 2023).

Quimicamente, a tartrazina (Figura 5) é um corante ácido (aniônico), que se converte em ácido tartrazina em condições ácidas. A estrutura compreende dois grupos p-sulfonilfenil, um ligado diretamente ao grupo azo e outro a um anel hidroxipirazol carboxilado ligado ao grupo azo (Pay *et al.*, 2023).

Figura 5 – Fórmula estrutural Tartrazina.

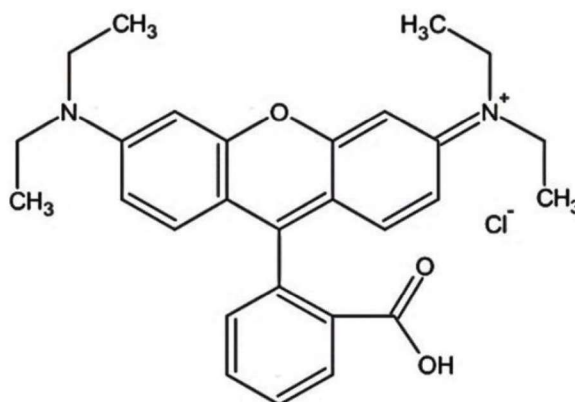


Fonte: KUMARI *et al.* (2024).

3.1.1.5 Rodamina B

A rodamina B consiste em um pó de coloração vermelho escuro, inodoro, é tóxico por ingestão, provoca lesões oculares graves e possui toxicidade crônica em meio aquático. Possui peso molecular 479,02 g/mol. Esta substância é amplamente utilizada como corante nas indústrias têxtil e de plásticos e é um conhecido corante fluorescente aplicado em estudos de química orgânica e biológica. A rodamina B também é uma das substâncias comumente utilizadas como dispositivo antifurto, em caixas automáticos, por exemplo (Ferreira *et al.*, 2017). Este corante é classificado como catiônico. A Figura 6 apresenta a fórmula estrutural do corante.

Figura 6 – Fórmula estrutural Rodamina B.



Fonte: Santos (2020).

3.1.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção

A capacidade de adsorção do material e a eficiência do processo de adsorção dependem de alguns fatores que podem estar relacionados ao adsorvente (área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material), ao adsorvato (polaridade do componente, tamanho da molécula, solubilidade e acidez / basicidade) e às condições operacionais (temperatura, pH e natureza do solvente) (Silva *et al.*, 2021):

- Área superficial: a intensidade da adsorção é proporcional à área superficial do adsorvente disponível para interação com o adsorvato, uma área mais elevada pode proporcionar mais sítios de adsorção para os poluentes (Gao *et al.*, 2021);

- Propriedades do adsorvente: fatores como porosidade, volume específico de poros e tamanho de poros fazem com que a interação com os componentes da fase fluida apresente maior ou menor eficiência, como por exemplo, um tamanho de partícula maior reduzirá a absorção final devido à área de superfície específica mais baixa. Quando a área de superfície do adsorvente aumenta, novos sítios ativos são formados, permitindo assim maior ligação das moléculas do adsorbato. No geral, quanto maior o tamanho de poro maior a eficiência de adsorção (Karimi, Tavakkoli Yaraki e Karri, 2019);
- Propriedades do adsorbato: visto que os semelhantes interagem entre si, é essencial que as propriedades do adsorbato estejam alinhadas com as do adsorvente para que a interação seja efetiva. Por exemplo, de acordo com a sua polaridade, o componente interagirá mais com a fase fluida ou com o material sólido (Silva *et al.*, 2021);
- Temperatura: a temperatura da solução exerce uma influência importante nos comportamentos de adsorção. Estudos mostram que a capacidade de adsorção de corantes aumenta com o aumento da temperatura. Já os processos exotérmicos são favoráveis a uma temperatura mais baixa (Gao *et al.*, 2021; Hassan Ibrahim *et al.*, 2024);
- pH: o fato de o meio ser ácido ou básico influi na carga da superfície do adsorvente, de modo que, se ela for positiva ou negativa, haverá interação distinta com os componentes da fase fluida (Zhang *et al.*, 2023).

Além destes, outros fatores podem interferir, como hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade do adsorvente, salinidade da solução, tempo de contato, dosagem de adsorvente, velocidade de agitação, concentração inicial de adsorbato, entre outros (Gao *et al.*, 2021; Karimi, Tavakkoli Yaraki e Karri, 2019; Velarde *et al.*, 2023). Existem, portanto, diversos fatores que podem ser levados em consideração no momento de implementar o processo de adsorção ou de realizar melhorias nele (Silva *et al.*, 2021).

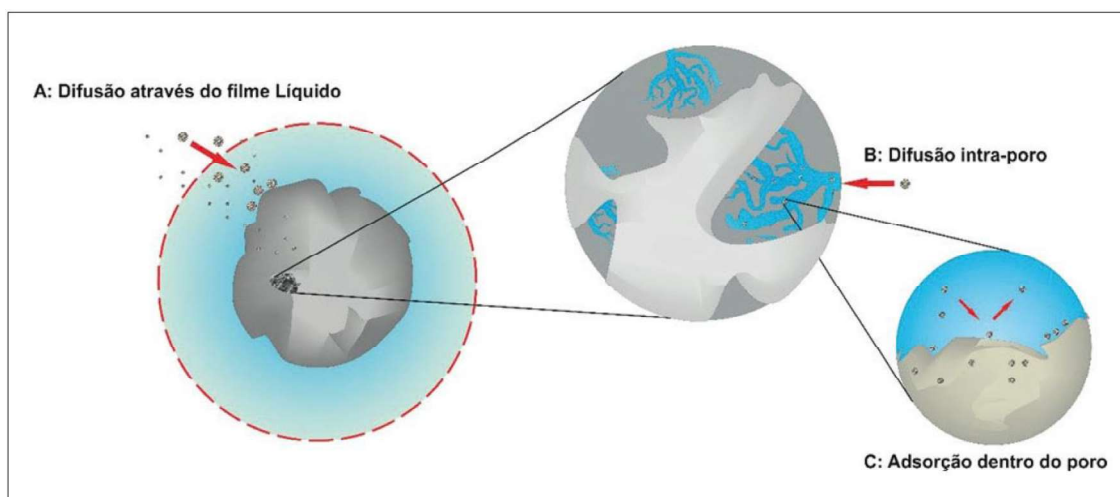
O processo de adsorção ocorre geralmente devido à diversas forças físico-químicas na interface adsorvente-adsorbato. O alto desempenho de adsorção de corantes e metais pesados obtidos por argilas, por exemplo, pode ser explicado por

diversos mecanismos de adsorção, como forças eletrostáticas, forças de van der Waals, interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio, troca iônica e preenchimento de poros (El-Habacha *et al.*, 2023).

3.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção pode ser definida como a taxa de remoção do adsorvato da fase fluida em relação ao tempo para o interior da partícula do adsorvente. Na primeira etapa da adsorção, conhecida como transferência de massa externa, ocorre a transferência de moléculas da solução para superfície externa do adsorvente através de uma camada de fluido que envolve a partícula; este processo pode ser afetado pela concentração do adsorvato e pela agitação. A segunda etapa é considerada determinante por se tratar da difusão no poro, ou seja, ocorre a difusão das moléculas do fluido para o interior dos poros. A terceira etapa se trata da difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro (Nascimento *et al.*, 2014). A Figura 7 apresenta a ilustração destas etapas da cinética de adsorção.

Figura 7 – Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: Nascimento et al. (2020).

Para estudar o processo de adsorção em sólidos, existem modelos cinéticos. Os modelos clássicos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem foram utilizados neste trabalho para descrever as cinéticas de adsorção, e o modelo de difusão intrapartícula.

A Equação 1 apresenta o modelo de *Lagergren* de pseudo-primeira ordem (Vilar, Botelho e Boaventura, 2006).

$$q_t = q_{eq}[1 - \exp(-K_1 t)] \quad (1)$$

Onde q_t (mg/g) é a quantidade de adsorvato na fase sólida no tempo t , q_{eq} (mg/g) é a quantidade adsorvida no equilíbrio, K_1 (1/min) é a constante da taxa do modelo de pseudo-primeira ordem e t (min) é o tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato.

O modelo de Lagergren não se ajusta a toda a faixa de tempo do processo de adsorção, sendo aplicado, geralmente, apenas para os primeiros 30 minutos. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, ao contrário, é ajustável para toda a faixa de tempo (Nascimento *et al.*, 2014).

A Equação 2 apresenta o modelo de pseudossegunda ordem (Vilar, Botelho e Boaventura, 2006).

$$q_t = \frac{q_{eq}^2 K_2 t}{1 + K_2 q_{eq} t} \quad (2)$$

Onde q_t (mg/g) é a quantidade de adsorvato na fase sólida no tempo t , q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida no equilíbrio, K_2 (g/(mg.min)) é a constante da taxa do modelo de pseudo-segunda ordem e t (min) é o tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato.

O modelo de difusão intrapartícula assume que a adsorção intrapartícula é a taxa que controla a adsorção, sendo que existem três estágios: o primeiro de adsorção rápida e externa na superfície do adsorvente, o segundo que se trata da adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a etapa limitante e o terceiro que é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula diminui devido à baixa concentração de adsorbato no líquido e pequena disponibilidade de sítios ativos. O modelo de difusão intrapartícula é expresso pela Equação 3 (Schommer, 2014).

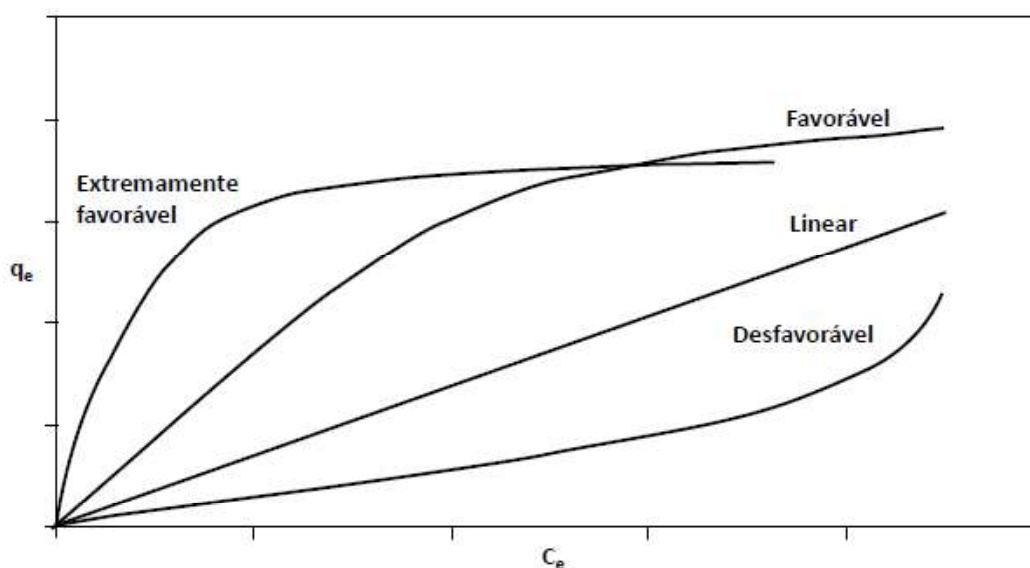
$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (3)$$

Onde q_t (mg/g) é a quantidade adsorvida no tempo t , k_{id} (mg/(g.min)) é a constante de difusão intrapartícula, t é o tempo (min) e C é a intercessão com o eixo das ordenadas (mg/g). O valor de C estima a espessura da camada limite, desta forma, quanto maior o valor, maior a adsorção na camada limite (Schommer, 2014).

3.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

As isotermas são diagramas que mostram a relação entre a quantidade de adsorbato adsorvido na superfície do adsorvente e a concentração de adsorbato em solução, em equilíbrio e em temperatura constante. Podem apresentar-se de vários formatos, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção (McCabe, Smith e Harriott, 1998). As formas mais comuns estão apresentadas na Figura 8.

Figura 8 – Formas de isotermas de adsorção.



Fonte: Nascimento *et al.* (2014).

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q_e versus C_e , sendo, q_e a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio e C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio. Dentre essas, podemos citar as equações de Langmuir e Freundlich (Nascimento *et al.*, 2014).

A equação do modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Esta equação foi desenvolvida assumindo a adsorção em uma monocamada e possui alguns pressupostos, tais como (i) existe um número definido de sítios e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida, (ii) os sítios têm energia equivalente e (iii) as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras (Nascimento *et al.*, 2014).

O modelo de Langmuir prevê a capacidade máxima de adsorção do material e está apresentado pela Equação 4 (Vilar, Botelho e Boaventura, 2006).

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

Onde, q_{eq} é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g), q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg/g), K_L é constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg) e C_{eq} é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

A constante q_{max} representa a concentração das espécies adsorvidas sobre a superfície, ou seja, todos os sítios disponíveis foram preenchidos, uma cobertura completa é atingida. Já a constante K_L está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor de R_L (fator de separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de q_{max} e K_L . O valor de R_L é obtido por meio da Equação 5 (Nascimento *et al.*, 2014):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L q_{max}} \quad (5)$$

Quando a adsorção é favorável, $0 < R_L < 1$. Quando $R_L > 1$, a isoterma é do tipo desfavorável, quando $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear e $R_L = 0$ é irreversível (Cechinel, 2013; Nascimento *et al.*, 2014).

Já o modelo empírico de Freundlich fornece uma suposição mais realista de adsorção multicamadas heterogêneas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. O

modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. A equação da isoterma de Freundlich assume a forma (Khamis *et al.*, 2023):

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (6)$$

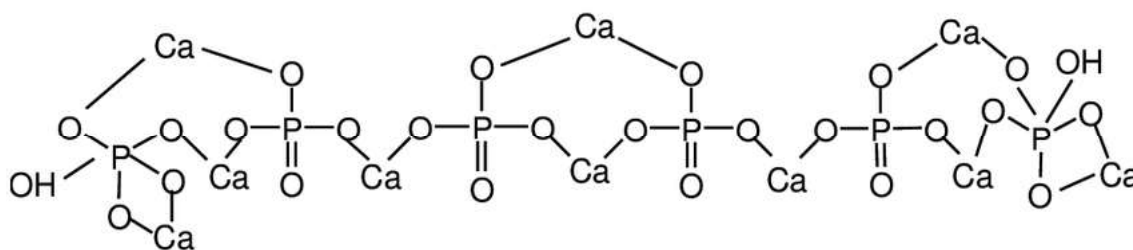
Onde, q_{eq} é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g), C_{eq} é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L), K_F é a constante de Freundlich para a capacidade de adsorção do adsorvente e n é a constante de Freundlich para a intensidade da adsorção. O expoente $1/n$ indica se a isoterma é favorável ou não; quanto mais próximo de 1 for o valor, mais favorável é a adsorção e, desta forma, este modelo não descreve adequadamente o equilíbrio quando q_{eq} tende a zero (Cechinel, 2013).

Dados experimentais que possuem elevados valores de C_{eq} não são bem ajustados à equação de Freundlich. A equação de Freundlich implica que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é essencialmente do tipo exponencial, ao invés do tipo uniforme como considerada no desenvolvimento da equação de Langmuir. Assim, considera-se que alguns sítios são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são muito menos energéticos e, conseqüentemente, a ligação se dá mais fracamente. Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10 (Nascimento *et al.*, 2014).

3.4 HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita (HAP) é um fosfato de cálcio de fórmula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, com estrutura cristalina hexagonal com parâmetros de rede cristalográfica ($a = 9,418 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ$). Dentre os diversos fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita possui razão estequiométrica de 1,67 de Ca/P. A HAP tem solubilidade muito baixa em pH neutro, é estável (insolúvel) em solução básica e solúvel em meio ácido (Amenaghawon *et al.*, 2022). Em pH inferior a 5,5 inicia o processo de desmineralização da HAP (Ferreira, Annies e Viana, 2013). A Figura 9 apresenta a estrutura química da HAP.

Figura 9 – Estrutura química da HAP.

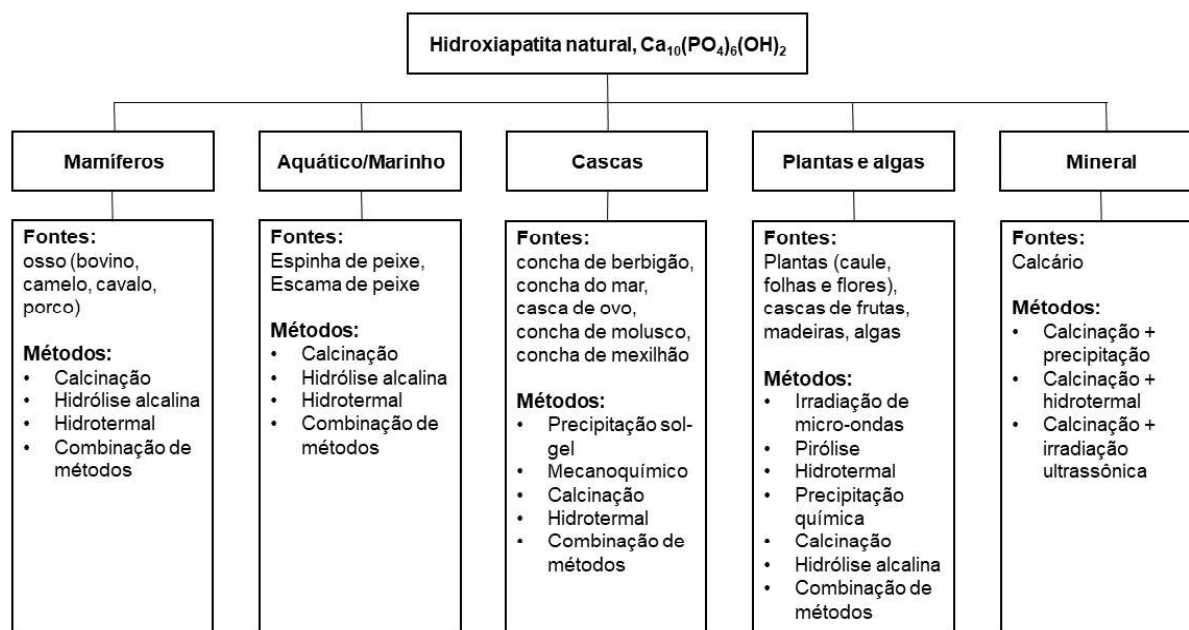


Fonte: Ylinen (2006).

Pode ser obtida por métodos sintéticos, como precipitação (Mobasherpour *et al.*, 2007), sol-gel (Liu, Troczynski e Tseng, 2001), troca iônica (Handley-Sidhu *et al.*, 2011), síntese hidrotermal (Earl, Wood e Milne, 2006), síntese por combustão (Batista *et al.*, 2020), dentre outros. A obtenção por métodos sintéticos, contudo, pode carecer de íons importantes. Desta forma, a HAP pode ser obtida de fontes naturais, sendo este método o mais escolhido para pesquisas com aplicações biomédicas (Firdaus Hussin *et al.*, 2022).

A hidroxiapatita natural é livre de contaminação e é ecologicamente correta por ser obtida de resíduos biogênicos. Dentre as fontes naturais, destacam-se os ossos de mamíferos, ossos e escamas de peixes, conchas e cascas de ovos (Firdaus Hussin *et al.*, 2022). A Figura 10 apresenta as principais fontes de hidroxiapatita natural e os meios de extrair a HAP destes materiais.

Figura 10 – Principais fontes e meios de extração da hidroxiapatita de fontes naturais.



Fonte: Mohd Pu'ad et al. (2019).

No estudo realizado por Modolon *et al.* (2021), foi obtida uma hidroxiapatita com alto grau de pureza a partir dos resíduos gerados no processo de produção de filés de tilápia. Apesar de ele ter utilizado somente a espinha da tilápia, resíduos como cabeças, escamas, peles, e carcaças, constituem uma parte significativa do peso total do peixe processado e podem ser subprodutos importantes. A produção mundial de tilápia atingiu 6,5 milhões de toneladas em 2022, com o Brasil sendo o quarto maior produtor, totalizando mais de 550 mil toneladas (Associação Brasileira da Piscicultura, 2023). No entanto, tradicionalmente, esses subprodutos são utilizados na produção de farinhas para alimentação animal (Bronharo, 2019; Kubitzka e Campos, 2006). A transformação desses resíduos em hidroxiapatita destaca o potencial da tilápia como uma fonte viável para a produção desse material, com implicações promissoras para diversas aplicações, incluindo remediação ambiental, no campo da biologia, química e biomedicina, como o uso em enxerto ósseo artificial (Alt *et al.*, 2023; Sopyan *et al.*, 2007; Take *et al.*, 2020) e sistemas de liberação de fármacos (Abdian *et al.*, 2023; Asghar *et al.*, 2023; Uskoković e Desai, 2014). Conforme já mencionado anteriormente, a HAP também tem sido estudada como um adsorvente para tratamento de águas residuais devido à sua excelente capacidade de adsorção e propriedade de troca iônica.

A utilização da hidroxiapatita como adsorvente apresenta diversas vantagens em relação a outros materiais disponíveis no mercado, tais como sua alta seletividade, baixa solubilidade em água em pHs neutros e básicos, estabilidade térmica, baixo custo de produção e a possibilidade de regeneração do material (Adeogun *et al.*, 2018; Amenaghawon *et al.*, 2022). Um dos métodos mais comuns para a utilização da HAP como adsorvente é a modificação da superfície do material, a fim de aumentar sua afinidade com as moléculas alvo. Essa modificação pode ser realizada por meio de técnicas químicas, físicas ou biológicas. Por exemplo, a modificação da HAP com grupos carboxílicos pode aumentar sua capacidade de adsorção de metais pesados, enquanto a modificação com grupos amino pode melhorar sua afinidade com compostos orgânicos (Saber-Samandari *et al.*, 2014).

Apesar das diversas vantagens apresentadas pela hidroxiapatita como adsorvente, alguns desafios ainda precisam ser superados, como a necessidade de aprimorar a estabilidade do material em soluções aquosas e aumentar sua capacidade de adsorção em pHs mais elevados (Amenaghawon *et al.*, 2022). No estudo realizado por Adeogun *et al.* (2018), foi avaliada a aplicação de casca de ovo

de frango como fonte de cálcio para a síntese de hidroxiapatita via recozimento para aplicação na remoção de corante. A partir dos estudos de adsorção realizados pelos autores, foi concluído que a hidroxiapatita fabricada a partir de resíduos de casca de ovo de aves pode ser efetivamente utilizada como um excelente adsorvente não tóxico e barato para a remoção do corante.

Saber-Samandari (2014) realizou um estudo de esferas compostas de quitosana/hidroxiapatita substituída por Fe para remoção de corante básico e metal pesado de solução aquosa. Para análise dos processos de adsorção de metais pesados e corantes, foram estudados os modelos cinético, termodinâmico e de isoterma de adsorção. Os resultados indicaram que o grânulo é um adsorvente eficiente para o corante azul de metileno e metal pesado chumbo. Os grânulos compostos sintetizados no estudo puderam ser usados repetidamente com perda insignificante de capacidade de adsorção.

Os pesquisadores Vasugi e Girija (2015) desenvolveram um adsorvente nanocomposto de hidroxiapatita/alginato por um método econômico para combinar a alta área de superfície específica do nanomaterial com a estabilidade de uma matriz de polímero para a adsorção de corante. O estudo comprovou que as microesferas compostas pelos dois compostos apresentaram melhor capacidade de adsorção do corante que as microesferas simples com os materiais puros.

4 RELEVÂNCIA DO TRABALHO DE PESQUISA

Com o crescimento da atividade industrial, uma variedade de novos efluentes é gerada, exigindo tratamento adequado antes de serem lançados no meio ambiente. Entre esses poluentes, os corantes industriais, amplamente utilizados em diversos processos produtivos, destacam-se por sua presença nos efluentes e pelos danos que causam tanto ao ecossistema quanto à saúde humana. Diante desse cenário, torna-se crucial a pesquisa contínua de métodos ambientalmente sustentáveis e economicamente viáveis para o tratamento desses efluentes, especialmente aqueles contendo corantes sintéticos.

Este estudo investiga a adsorção de corantes industriais em soluções aquosas utilizando microesferas à base de hidroxiapatita natural nanoestruturada, obtida de ossos de tilápia, combinada com alginato de sódio, ambos materiais biodegradáveis. Ao reaproveitar um subproduto da filetagem de tilápia, o estudo promove o uso de recursos renováveis na criação de materiais de relevância ambiental.

A metodologia adotada incluiu a produção das microesferas por meio de dois métodos de secagem, com o objetivo de determinar qual apresenta o melhor custo-benefício no processo de adsorção de corantes. Os resultados desta pesquisa contribuem para o avanço de tecnologias mais sustentáveis no tratamento de efluentes industriais, auxiliando na prevenção da contaminação ambiental.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, hidroxiapatita nanoestruturada foi obtida a partir de espinhas de tilápia e microesferas de hidroxiapatita com alginato foram produzidas. Os métodos de secagem são fatores importantes que determinam a porosidade das microesferas, e, então, foram avaliados. As microesferas produzidas foram utilizadas como adsorventes de corantes industriais. Os detalhes são apresentados nas próximas seções.

5.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para o processo de adsorção dos corantes são descritos a seguir: Hidroxiapatita nanoestruturada, obtida a partir da moagem e tratamento térmico de espinhas de tilápias (*Oreochromis niloticus*), conforme descrito por Modolon *et al.* (2021); alginato de sódio (Êxodo, 90,8%, Brasil); cloreto de cálcio (Êxodo, 96%, Brasil); corante verde malaquita oxalato P.A. (Neon, Brasil); corante vermelho Congo P.A. (Neon, Brasil); corante alaranjado de metila P.A. (Neon, Brasil); corante tartrazina (Dinâmica, 85%, Brasil); corante Rodamina B (Dinâmica, 90%, Brasil); etanol (Dinâmica, 99,5%, Brasil); e solução aquosa de ácido acético 0,1 M.

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Produção da HAP

A obtenção da hidroxiapatita a partir de ossos de Tilápia (*Oreochromis niloticus*) foi realizada conforme metodologia proposta por Modolon *et al.* (2021). Primeiramente, os ossos da tilápia foram lavados e fervidos para retirada do material carnoso e outras impurezas orgânicas presentes. Posteriormente, este material foi seco em estufa (Cienlab, Ce-220/100) a 100 °C para remoção da umidade, para após ser triturado em um moinho de facas caseiro. Os pedaços triturados foram, então, submetidos à cominuição a seco em um moinho periquito (CT-242 Servitech). Para remoção da matéria orgânica presente junto aos ossos, foi realizado um tratamento térmico a 600 °C em um forno mufla (QR-1300/3, FORTELAB), esta temperatura foi definida visando obter-se uma maior área superficial para a hidroxiapatita produzida

(Modolon *et al.*, 2021). Após o tratamento térmico, foi realizada uma nova moagem em moinho de alta energia (Moinho Retsch) por 1 h (Modolon *et al.*, 2021), com uso de álcool isopropílico (Pureza 99%, Quimidrol). Após a etapa de moagem, o material foi mantido em uma estufa (Cienlab, Ce-220/100) a 100 °C para remoção do álcool isopropílico. A Figura 11 apresenta o fluxograma deste processo de produção da HAP.

Figura 11 – Fluxograma de obtenção de HAP nanoestruturada.



Fonte: A autora (2024).

5.2.2 Caracterização da HAP

5.2.2.1 Composição química - PIXE (*Particle-Induced X-ray Emission*)

Para a determinação da composição química elementar da hidroxiapatita, foi utilizada a técnica de PIXE (*Particle-Induced X-ray Emission*). O equipamento é constituído de acelerador de 500 kW, implantador de íons de 250 kV e acelerador TANDEM de 3 MV, os quais permitem produzir feixes de todos os elementos da tabela periódica. Este método permite a detecção de elementos químicos em concentrações de ppm.

5.2.2.2 Análise estrutural - Difração de raios X

Para identificação das fases cristalinas, a hidroxiapatita obtida foi caracterizada por difração de raios X. O difratômetro utilizado foi o de modelo Lab XRD-6100, marca Shimadzu com análise $0,02^\circ/2\theta$ s com fendas de divergência, anti-espalhamento de $0,5^\circ$, comprimento de onda de $1,54 \text{ \AA}$ e fenda de recepção de $0,15 \text{ mm}$. A identificação das fases foi obtida a partir da comparação dos resultados com os difratogramas contidos no banco de dados PDF2 (2013) do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) do JCPDS (*the Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), empregado no software X'pert High Score Plus. Para quantificação das fases cristalinas formadas, foi utilizado o método Rietveld (Rietveld, 2014). A qualidade do refinamento foi definida pelo número do *Goodness of Fitting*, em que os valores entre 1 e 3 são consideráveis aceitáveis para estes materiais.

O tamanho do cristalito dos fosfatos de cálcio produzidos foi calculado por meio da Equação de Scherrer (Equação 7), onde D é o tamanho do cristalito (nm); K é a constante de Scherrer, que varia de 0,82 a 1,03, de acordo com o fator de forma (foi utilizado 0,91 (Scherrer, 1912); λ é o comprimento de onda dos raios X; B é a largura na meia altura (FWHM) do pico de DRX e θ a posição de pico do DRX (Scherrer, 1912):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (7)$$

Por meio da análise de difração de raios X, também foi possível calcular a fração de cristalinidade, que foi definida pela Equação 8, em que I representa a intensidade do maior pico e V representa o vale entre o maior pico e o primeiro pico à direita:

$$x_c = \frac{I - V}{I} \quad (8)$$

5.2.2.3 Determinação dos grupos funcionais - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a identificação dos modos vibracionais dos grupamentos de ligações químicas presentes nos pós de fosfato de cálcio. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Bruker acoplado com o software OPUS 7.5, modelo Tensor II.

5.2.2.4 Estudo da superfície

Com o propósito de analisar a área superficial dos pós e das microesferas produzidas, o método de Brunauer – Emmett – Teller (BET) (Quantachrome – NOVA 1200e) foi realizado. Este consiste na absorção física de um gás (N_2) envolvendo a superfície dos pós.

Para calcular o volume e diâmetro médio dos poros dos pós e das microesferas foi utilizado o método Barret – Joyner – Halenda (BJH) (Quantachrome – NOVA 1200e), que considera uma camada pré-adsorvida antes do início da condensação nos poros. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão (Brescia e Vasconcelos, 2022).

A carga superficial em meio aquoso da HAP produzida foi avaliada por potencial Zeta (ζ) em um equipamento da marca Anton Paar, acoplado ao analisador de tamanho de partículas Litesizer 500. Esse parâmetro se faz necessário, uma vez que apresenta as propriedades das cargas da superfície (Handley-Sidhu *et al.*, 2016; Mahrouqi, Al, Vinogradov e Jackson, 2017), em que é necessário saber como estão as cargas superficiais e as condições de estabilidade da hidroxiapatita na faixa de pH de 0 a 14. Para obter as medições de potencial zeta, foi realizada a variação do pH utilizando soluções 1 M de hidróxido de sódio e 1 M de ácido clorídrico, além do valor do pH do pó dissolvido em água sem adição de ácido ou base.

5.2.2.5 Morfologia: Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para análise da morfologia e do tamanho de partícula nanoestruturado, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) em um equipamento Microscópio Eletrônico de Transmissão de 120 keV, Jeol, JEM-1400, acoplado com microsonda de EDS localizado na Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

5.2.3 Produção das microesferas

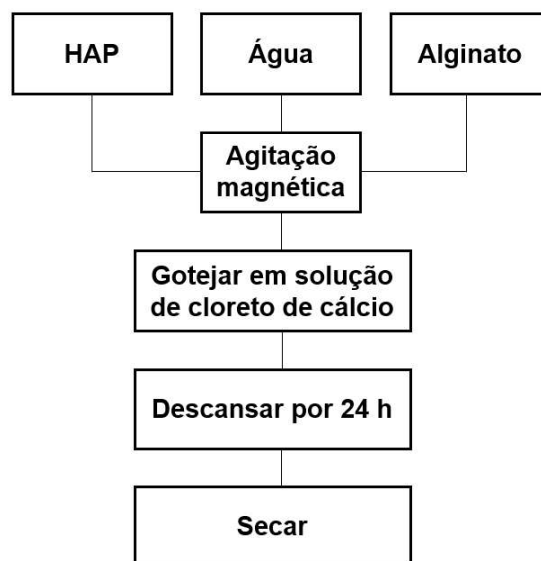
Para obtenção das microesferas (*beads*), a hidroxiapatita foi adicionada a uma solução aquosa 1% (m/v) de alginato de sódio (Êxodo, 90,8%) a uma proporção alginato/HAP de 1:15 (Niero *et al.*, 2023), e levada ao ultrassom (Desruptor Ultronique) por 1 min para completa dispersão. Com o auxílio de uma bomba de seringa com controle de vazão (DBM Eletrotech) a 0,25 mL/min, a mistura foi gotejada numa solução aquosa 0,1 M cloreto de cálcio (CaCl₂) (Êxodo, 96%), a temperatura ambiente, onde permaneceu em descanso por 24 h para total reticulação.

O método de secagem (dessecador à vácuo ou Liofilizador K105, marca LIOTOP) foi avaliado para discutir a sua influência no tamanho e na porosidade das microesferas. Para o processo de secagem por dessecador a vácuo foi utilizado um dessecador de vidro de 300 mm com tampa e saída para vácuo e disco de porcelana, contendo sílica gel azul desumidificante. As microesferas produzidas foram dispostas sobre uma placa de petri, que ficou alojada dentro do dessecador a vácuo por 5 dias, para remoção da umidade das microesferas.

Já, para o processo de secagem por meio da liofilização, as microesferas foram congeladas em banho de nitrogênio líquido por 20 min. Após o congelamento, foram colocadas no liofilizador (K105 LIOTOP) em vácuo de 200 uHg à uma temperatura de -96 °C por 48 h.

A Figura 12 apresenta o fluxograma de produção das microesferas.

Figura 12 – Fluxograma da produção das microesferas.



Fonte: A autora (2024).

5.2.4 Caracterização das Microesferas

5.2.4.1 Caracterização morfológica e microestrutural: Análise visual e microscopia eletrônica de varredura

A análise do diâmetro das microesferas foi feita por meio de um microscópio Bioptika L60 e do *software* Mosaic2.2.1. Após a calibração, o *software* permitiu realizar a medição das microesferas. Posteriormente, as microesferas foram pesadas, para calcular a densidade aparente geométrica a partir de sua relação massa/volume.

A morfologia das microesferas, a porosidade e a interação entre alginato e HAP foram avaliadas qualitativamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV, EVO10, Zeiss).

5.2.4.2 Porosidade: Análise de picnometria em gás hélio

A análise de picnometria em gás hélio (Quantachrome, Ultrapyc 1200e) foi realizada para obter a densidade real das microesferas. A densidade aparente foi calculada a partir da relação massa/volume de uma esfera. A razão densidade aparente e densidade real resulta na densidade relativa e a porosidade do material foi calculada a partir da Equação 9:

$$\% \text{ Porosidade} = (1 - \rho_{\text{relativa}}) \cdot 100 \quad (9)$$

5.2.4.3 Análise de grupos funcionais: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a identificação dos modos vibracionais dos grupamentos de ligações químicas presentes nos *beads*, antes e após o processo de adsorção dos corantes. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Bruker acoplado com o *software* OPUS 7.5, modelo Tensor II.

5.2.5 Preparação da curva de calibração dos corantes

Para a confecção da curva de calibração dos corantes utilizados nesse estudo, foi utilizado um espectrofotômetro de UV-visível (UV-1800, Shimadzu). Com o intuito de se obter o pico máximo de absorção e se determinar o comprimento de onda do corante, foi realizada uma varredura espectral na região do UV visível, na faixa de comprimento de onda de 300 a 780 nm, utilizando-se cubeta de vidro.

A curva de calibração foi estabelecida a partir de um gráfico, no qual a absorbância das soluções de corante com concentrações variadas, obtidas a partir da análise de absorbância, foram plotadas em função da concentração, conforme a lei de Lambert-Beer.

O coeficiente de determinação (R^2) foi obtido a partir do gráfico da curva de calibração. Já o limite de quantificação (abs) da curva de calibração foi calculado por meio da Equação 10:

$$\text{Limite de quantificação} = b + 10 * Sb \quad (10)$$

Onde, b é a ordenada na origem e Sb é a incerteza associada a origem.

5.2.6 Influência da dosagem de adsorvente

A determinação da dosagem ótima de adsorvente foi realizada em duplicatas, utilizando-se Erlenmeyer de 250 mL com soluções de 50 mL com uma concentração pré-fixada de corante, definida a partir da preparação da curva de calibração.

As dosagens de adsorventes testadas foram baseadas na literatura, sendo de 0,5 e 3,0 g/L (Adeogun *et al.*, 2018). Após a adição das massas de adsorvente em cada um dos Erlenmeyer contendo a solução de corante, os frascos foram mantidos sob agitação orbital constante a 170 rpm (Quimis Q225M) por 24 h. Após as 24 h de agitação, a fase líquida foi separada da fase sólida por peneira e analisada em espectrofotômetro de UV-visível (UsV-1800, Shimadzu) para quantificação da concentração residual de corante em solução. Para isso, foi feita a varredura espectral na faixa de comprimento de onda de 300 a 780 nm, utilizando-se cubeta de vidro.

A capacidade de adsorção e a eficiência de remoção do corante foram calculadas conforme Equações 11 e 12:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (11)$$

$$\% \text{Remoção} = \frac{(C_0 - C) \times 100}{C_0} \quad (12)$$

Onde q (mg/g) é a quantidade de corante adsorvida, C_0 e C (mg/L) são as concentrações iniciais e finais do corante em solução, respectivamente, V (L) o volume da solução corante e m (g) a massa de adsorvente utilizada.

5.2.7 Influência do tempo de contato (cinética de adsorção)

Para se avaliar a influência do tempo de contato na capacidade de adsorção, os ensaios em batelada foram realizados em Erlenmeyers de 250 mL, onde 50 mL de solução de corante na concentração 20 mg/L foram colocados em contato com a dosagem ótima de microesferas de adsorvente definida no ensaio anterior. As misturas foram mantidas em agitação orbital de 170 rpm (Quimis Q225M) em temperatura ambiente (25 ± 1 °C) pelos tempos de 15, 30, 45, 60, 120, 240, 480, 900, 1200 e 1440 min. Após o tempo de contato, a fase líquida foi separada por peneira e analisada em espectroscopia UV/VIS para mensurar a concentração residual de corante em solução. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

5.2.8 Isotherma de adsorção

Os ensaios para este estudo foram realizados em batelada, em Erlenmeyers de 250 mL, onde a dosagem ótima de adsorvente definida no ensaio anterior foi colocada em contato com 50 mL de solução corante em concentrações variando de 5 a 200 mg/L, sob temperatura de 25 °C e agitação constante de 170 rpm em mesa agitadora (Quimis Q225M). Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Após o término dos ensaios, a fase líquida foi separada da fase sólida e analisada por espectroscopia UV/VIS. A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, em mg de

corante por g de microesferas, foi calculada e o ajuste das isotermas nos modelos foi realizado conforme equações apresentadas no item 3.3.1 e 3.3.2.

5.2.9 Ensaios de reuso do adsorvente

Os ensaios de dessorção foram realizados em batelada em Erlenmeyer de 250 mL, onde a dosagem ideal de microesferas dessecadas foram colocadas em contato com 50 mL de solução corante na concentração de 20 mg/L, sob temperatura de 25 °C e agitação constante de 170 rpm. Após esta etapa, a massa de adsorvente foi separada por peneira, lavada com água destilada para remoção do corante em excesso e não adsorvido sobre a superfície e devolvida para o mesmo Erlenmeyer limpo para iniciar o processo de dessorção. As partículas saturadas de corante são descritas no trabalho como “esferas saturadas”. A fase líquida foi analisada por espectroscopia UV/VIS.

O etanol (Dinâmica, 99,5%, Brasil) e o ácido acético foram escolhidos como soluções dessorventes com base em testes preliminares e em outros trabalhos disponíveis na literatura (Rind *et al.*, 2024; Wen *et al.*, 2022) . A massa de microesferas saturadas com o corante vermelho Congo foi colocada em contato com 50 mL de etanol e a massa de microesferas saturadas com o corante verde malaquita foi colocada em contato com 50 mL de ácido acético 0,01 M. As misturas ficaram em agitação orbital constante a 170 rpm e 25 °C por 6 h. Após, a fase líquida foi peneirada e analisada por espectroscopia UV/VIS. A porcentagem dessorvida foi calculada a partir da quantidade de material dessorvido e adsorvido e foi determinada conforme Equação 13:

$$\% \text{ Dessorvido} = \frac{\text{Quantidade dessorvida}}{\text{Quantidade adsorvida}} \times 100 \quad (13)$$

Os ensaios de reuso foram realizados, em triplicata, conforme metodologia descrita. Após cada ciclo de adsorção e de dessorção, a massa de adsorvente foi lavada com água destilada finalizando um ciclo de uso. A massa de microesferas foi submetida ao ciclo de uso por três vezes.

5.2.10 Cinética de adsorção da mistura de corantes

Para avaliar o efeito da mistura de corantes e a influência do tempo de contato na capacidade de adsorção, os ensaios foram realizados, em batelada, em Erlenmeyer de 250 mL, onde 50 mL de solução mista de corante, com concentração de 10 mg/L de corante vermelho Congo e 10 mg/L de corante verde malaquita oxalato, foram colocados em contato com 0,5 g/L de microesferas dessecadas pelos tempos de 15, 30, 45, 60, 120, 240, 480 e 900 min. As amostras foram mantidas em agitação em uma mesa agitadora (Quimis Q225M) a 170 rpm em temperatura ambiente. As soluções após a adsorção foram analisadas em espectroscopia UV/VIS para mensurar a concentração residual dos corantes em solução.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 CARACTERIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA

6.1.1 Caracterização química

A Tabela 2 mostra a análise química realizada por PIXE para quantificar os elementos químicos presentes na hidroxiapatita produzida a partir de ossos de tilápia.

Tabela 2 – Análise PIXE (% em massa) da HAP produzida a partir de osso de tilápia.

Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Sr
0,47	0,59	0,16	0,20	34,63	0,10	63,60	0,05	0,01	0,02	0,16

Fonte: A autora (2024).

Analisando-se a Tabela 2, observa-se a presença majoritária de Ca e P, como era esperado, e de frações residuais de Na, Mg, Al, Si, K, Mn, Fe, Zn e Sr. A HAP obtida de fontes naturais contém oligoelementos como Zn^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Si^{2+} (Aenglong *et al.*, 2023; Lee *et al.*, 2022). A presença desses elementos na hidroxiapatita obtida dos ossos de Tilápia do Nilo indica que este material mantém as características típicas de fontes naturais.

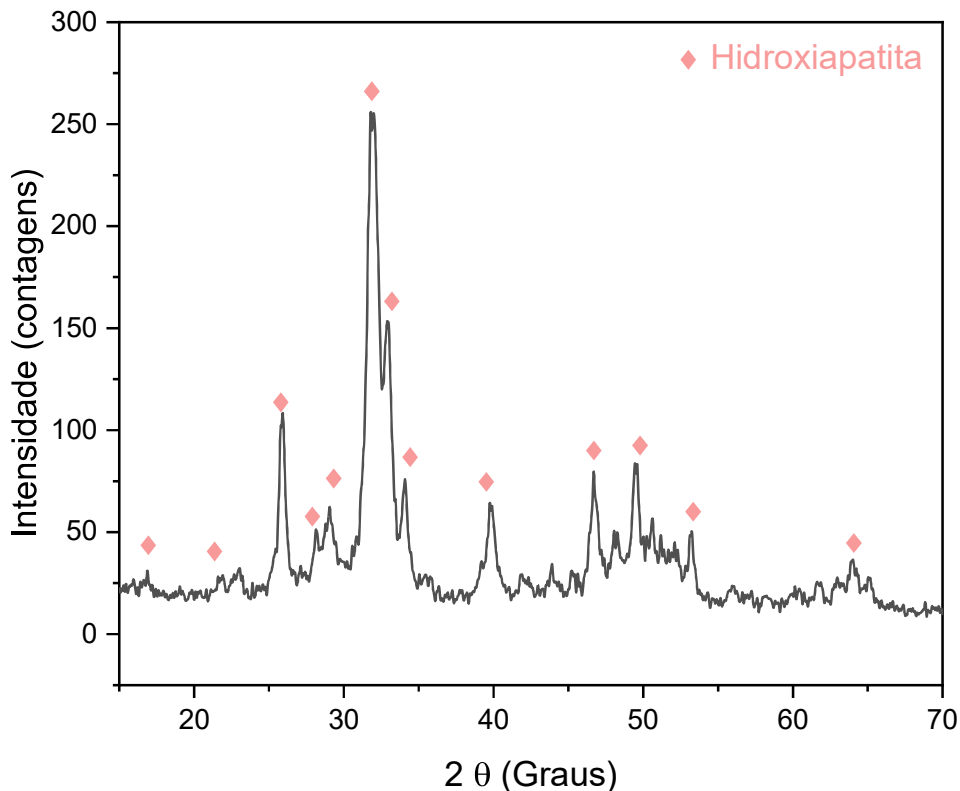
A razão Ca/P da HAP produzida é de 1,84. A metodologia de obtenção da HAP seguiu a metodologia proposta por Modolon *et al.* (2021), que havia obtida uma razão Ca/P de 1,85. Outros autores também realizaram a obtenção de hidroxiapatita a partir de espinhas de tilápia e obtiveram uma razão Ca/P de 1,80 (Nam, Hoa e Trung, 2019).

6.1.2 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural da hidroxiapatita produzida foi realizada através da análise de DRX, conforme apresenta a Figura 13, onde encontram-se destacadas as reflexões da hidroxiapatita. Analisando o difratograma, é possível observar que a única fase presente em todas as amostras é a hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ com simetria hexagonal. Os picos de difração foram perfeitamente indexados a fase hexagonal da HAP, descrita pelo grupo $P6_3 m$, e em concordância com o padrão reportado na ICSD (*Inorganic Crystal Structure Data*) 26204 com o software X'Pert

HighScorePlus®. Os resultados são muito similares aos obtidos por Modolon *et al.* (2021), evidenciando a boa reprodutibilidade dos resultados.

Figura 13 – DRX da hidroxiapatita produzida.



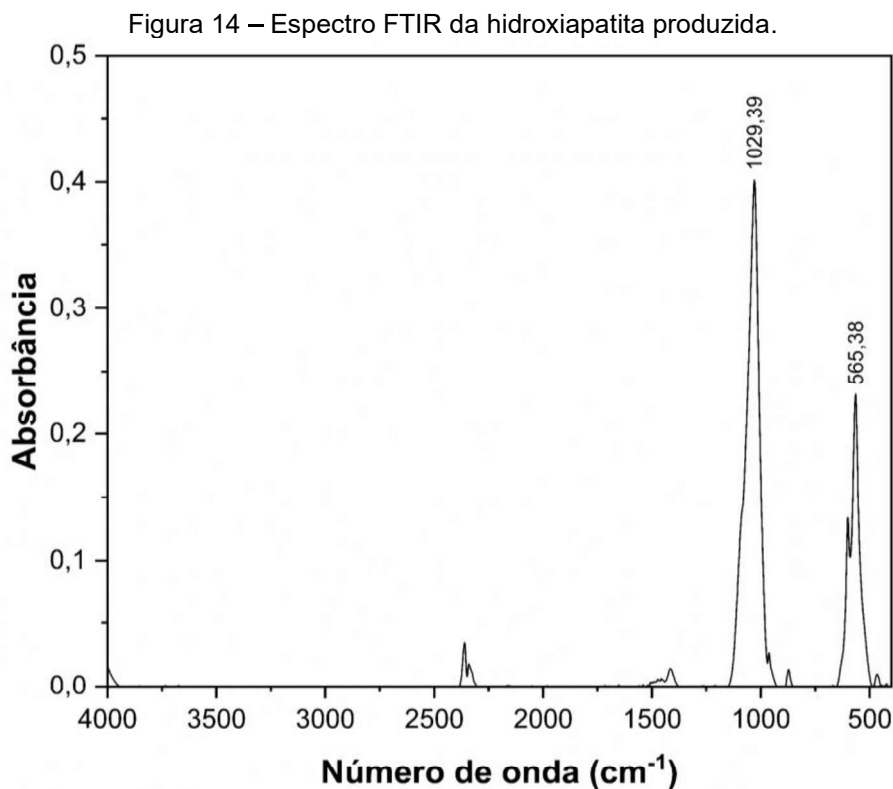
Fonte: A autora (2024).

A partir do difratograma da Figura 12, foi possível calcular o tamanho do cristalito, utilizando o método de Scherrer, que resultou em 18,00 nm, e a cristalinidade da HAP produzida, que foi de 52,4%, por meio das Equações 6 e 7.

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura que indica um tamanho de cristalito de 14,42 nm e uma cristalinidade de 39,46% para a mesma temperatura de tratamento térmico da hidroxiapatita (Modolon *et al.*, 2021). As pequenas variações observadas estão relacionadas ao novo lote de tilápias utilizado, visto que, os parâmetros de produção afetam as propriedades da HAP (Cazalbou *et al.*, 2005).

À medida que o tamanho dos cristalitos e a cristalinidade aumentam, a área superficial da hidroxiapatita diminui (Azevedo, Strecker e Gorgulho, 2015). Desta forma, para um processo de adsorção, quanto menor o tamanho de cristalitos e a cristalinidade, melhor o potencial do material para esta aplicação.

A confirmação da formação de hidroxiapatita também foi realizada por meio da análise dos grupos funcionais a partir do FTIR. A Figura 14 apresenta o espectro FTIR da amostra.



Fonte: A autora (2024).

As vibrações características da hidroxiapatita em 1024 cm^{-1} e 564 cm^{-1} encontram-se identificadas na Figura 13 (Khamkongkao *et al.*, 2023). Na faixa de 500 cm^{-1} a 2.000 cm^{-1} , o espectro de FTIR mostrou as bandas características de PO_4^{3-} (em 1090 cm^{-1} – 1032 cm^{-1} , 960 cm^{-1} e 600 cm^{-1} – 500 cm^{-1}) e bandas de carbonato em 1550 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} e 870 cm^{-1} (Reyes-Gasga *et al.*, 2013). O pico em 2361 cm^{-1} pode ser atribuído ao CO_2 absorvido do meio ambiente (Cavalcante, 2019).

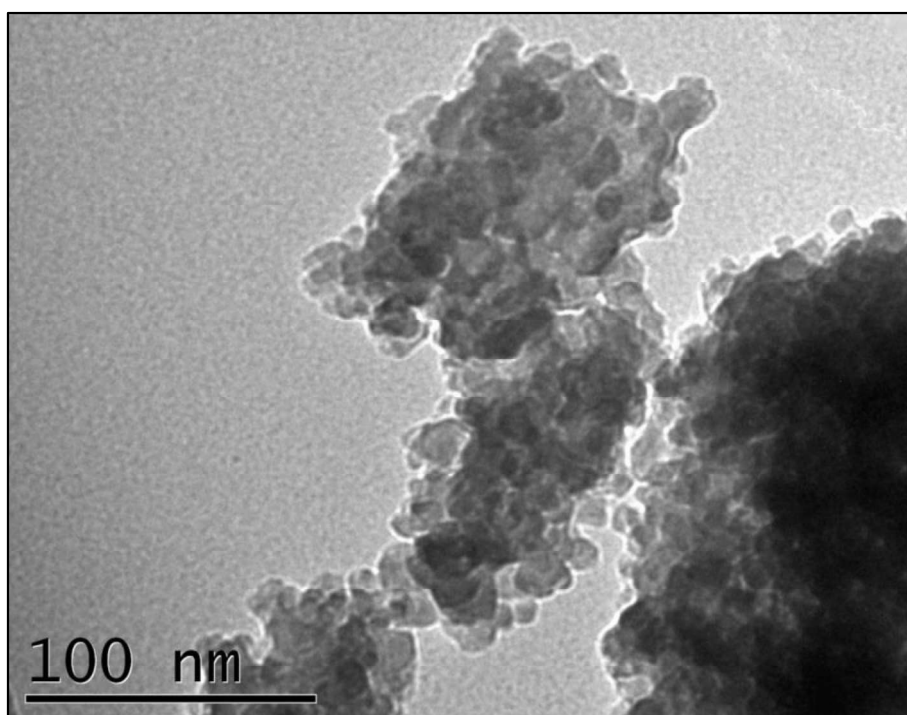
É importante destacar que através de ambos os grupos, OH^- e $(\text{PO}_4)^{3-}$, a HAP pode adsorver corante em sua superfície. Isso é possível uma vez que esses grupos conferem carga à superfície ($\equiv\text{CaOH}_2^+$, $\equiv\text{CaO}^-$ e $\equiv\text{PO}_4^-$), permitindo a adsorção, principalmente de corantes catiônicos e aniônicos, via interações eletrostáticas (García-Sifuentes *et al.*, 2023).

6.1.3 Caracterização Morfológica

A Figura 15 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão que comprova o tamanho nanométrico das partículas de HAP produzidas, com tamanho aproximado na ordem de 10 nm. Apesar de aglomeradas, as partículas apresentam formato pouco irregular.

Partículas finas, especialmente em escala nanométrica, apresentam grandes áreas superficiais e tendem a se aglomerar, formando partículas secundárias para minimizar a energia interfacial ou a área superficial total do sistema (Cunha, 2010). Assim, a aglomeração das partículas de hidroxiapatita tem um efeito negativo para o processo de adsorção, visto que há uma diminuição da área superficial das partículas.

Figura 15 – Microscopia de Transmissão da hidroxiapatita produzida a partir de espinhas de tilápia.



Fonte: A autora (2024).

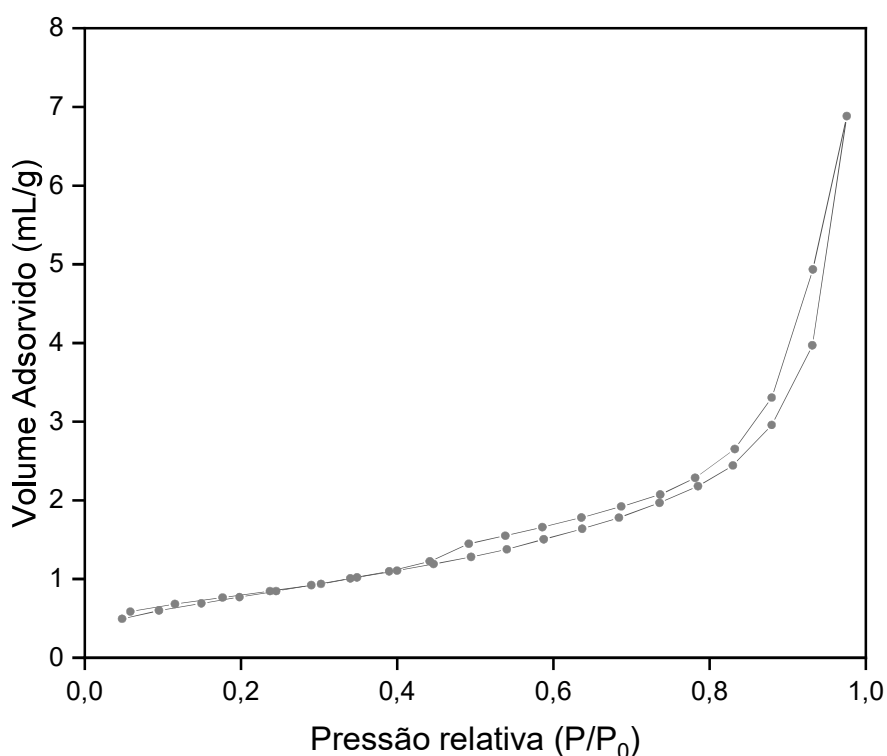
6.1.4 Caracterização Superficial: BET, BJH e potencial zeta

A Figura 16 mostra as isotermas de adsorção-dessorção da hidroxiapatita nanoestruturada. Pode-se classificar as curvas apresentadas como do tipo IV, com histerese do tipo H3 (Rahman *et al.*, 2019), o que indica que há agregados de partículas em forma de placas, dando origem a poros na forma de fendas. As

isotermas do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos, ou seja, de materiais cujos poros têm diâmetro de 2 a 50 nm (Nascimento *et al.*, 2014). Essa classificação sugere que a hidroxiapatita possui uma estrutura porosa que abriga poros com diâmetros na faixa mesoporosa, indicando uma distribuição significativa de tamanho de poro na escala nanométrica.

Essa estrutura porosa complexa é fundamental para várias aplicações, incluindo catálise, armazenamento de gases e adsorção de compostos em sistemas biológicos e ambientais.

Figura 16 – Isotermas de adsorção-dessorção da hidroxiapatita.



Fonte: A autora (2024).

A aplicação do modelo BET indica que o nanomaterial possui uma elevada área superficial de 29,9 m²/g, em comparação com as áreas superficiais de hidroxiapatitas obtidas de outras espécies de peixes, como o peixe-gato (*Pangasius hypophthalmus*) com 2,87 m²/g, o robalo (*Lates calcarifer*) com 16,49 m²/g e o atum (*Thunnus albacares*) com 1,65 m²/g (Costa *et al.*, 2009; Nam, Hoa e Trung, 2019).

A área superficial específica foi obtida empregando-se o método BET, enquanto o volume específico e o diâmetro médio de poro foram obtidos por meio do método BJH, conforme são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Informações sobre HAP.

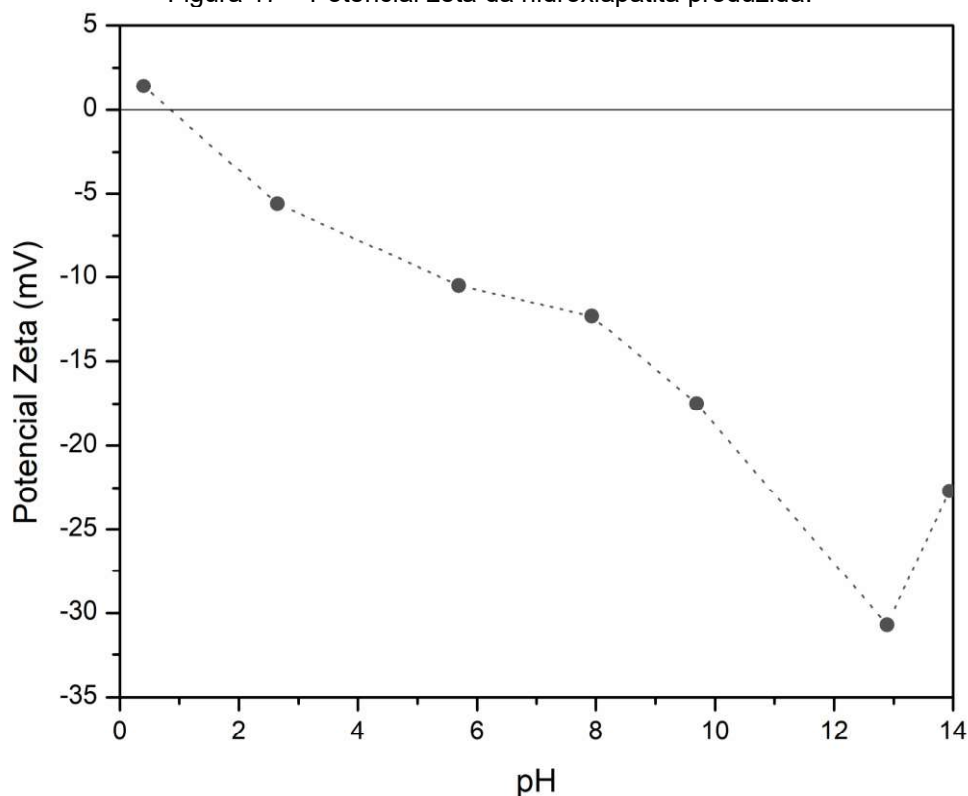
Área superficial específica (m²/g)	29,9
Volume específico do poro (m³/g)	1,3 × 10 ⁻⁷
Diâmetro médio de poro (nm)	10,6

Fonte: A autora (2024).

O diâmetro de 10,6 nm obtido demonstra que a hidroxiapatita produzida se trata de um material mesoporoso (Cavalcante, 2019; Nascimento *et al.*, 2014). Os mesoporos podem, inclusive, ser formados nas estruturas de aglomerados.

Para avaliar as cargas da superfície e as condições de estabilidade da suspensão de hidroxiapatita em água, foi realizado ensaio de potencial zeta. A curva de potencial zeta apresentada na Figura 17 demonstra que a hidroxiapatita possui melhor estabilidade em soluções básicas. Também foi notado que em meios muito ácidos, além da decantação observada, por não estar estável em meio aquoso, houve uma dissolução parcial. Assim, é importante considerar o processamento da suspensão de hidroxiapatita em meios básicos com a adição de um surfactante ou de um dispersante.

Figura 17 – Potencial zeta da hidroxiapatita produzida.



Fonte: A autora (2024).

O ponto de carga zero (pcz) da hidroxiapatita produzida é 0,82. Abaixo deste valor de pH, a HAP atinge carga líquida positiva resultando em fortes atrações eletrostáticas com corantes. Além deste valor de pH, a superfície adquire uma carga negativa. Assim, a adsorção de poluentes aniônicos é preferida em $\text{pH} < \text{pcz}$ e de poluentes catiônicos em $\text{pH} > \text{pcz}$ (Perveen *et al.*, 2022).

6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROESFERAS

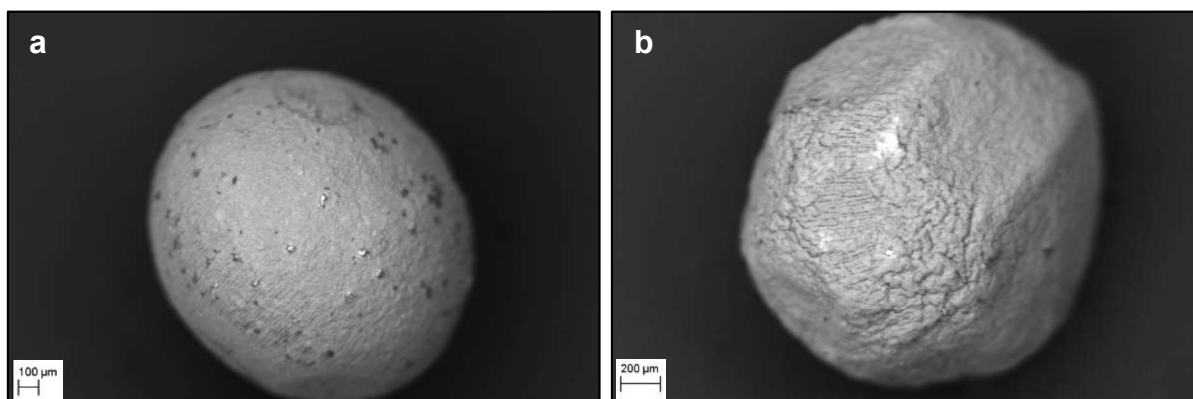
6.2.1 Caracterização morfológica e microestrutural

Os diferentes métodos de secagem podem interferir na morfologia e na porosidade das partículas obtidas, já que os tamanhos de partículas obtidas em mesmas condições, mas secas por métodos diferentes, apresentaram diâmetros diferentes. A partir da Figura 18, pode-se observar que as partículas mais porosas são as que passaram pelo processo de liofilização, já que apresentam a superfície mais rugosa e uma porosidade calculada de aproximadamente 75%, como apresentado na Tabela 5. No caso da liofilização, a água presente nas microesferas é congelada e, em seguida, sublimada sob vácuo, resultando na formação de uma estrutura porosa. Esse processo de remoção da água permite que as partículas mantenham sua estrutura porosa, o que contribui para uma maior porosidade e área superficial.

As partículas secas no dessecador, por sua vez, obtiveram a porosidade de aproximadamente 21%. A secagem no dessecador envolve a exposição das microesferas a uma atmosfera ambiente, onde a água é removida principalmente por evaporação. Esse método de secagem pode resultar em uma estrutura mais compacta e densa, pois a evaporação da água ocorre de forma mais lenta, sem permitir a formação de uma estrutura porosa significativa.

As microesferas dessecadas possuem um diâmetro médio de $1,89 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$, resultando em um volume geométrico de $3,52 \times 10^{-9} \text{ m}^3$. Já as microesferas liofilizadas possuem um diâmetro médio de $2,5 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ e um volume geométrico de $7,92 \times 10^{-9} \text{ m}^3$. Os diâmetros, as densidades e as porosidades das microesferas encontram-se apresentadas na Tabela 4.

Figura 18 – Micrografias com aumento de 100x das microesferas a) dessecadas e b) liofilizadas.



Fonte: A autora (2024).

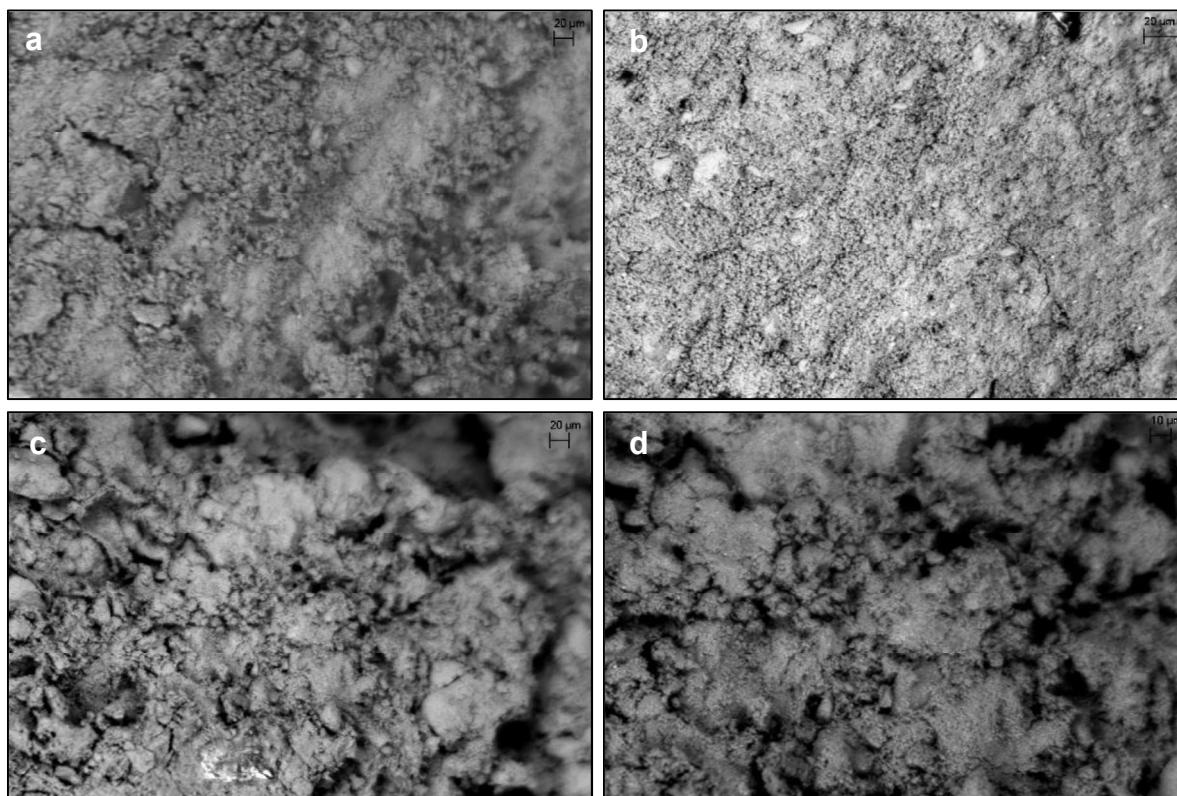
Tabela 4 – Diâmetro, densidades e porosidade das microesferas.

	Dessecadas	Liofilizadas
Diâmetro (mm)	1,89 ± 0,05	2,5 ± 0,1
Densidade aparente (g/cm ³)	2,1736	0,7235
Densidade real (g/cm ³)	2,7351	2,5365
Densidade relativa	0,7947	0,2524
Porosidade (%)	20,53	74,76

Fonte: A autora (2024).

A Figura 19 apresenta as micrografias em maior ampliação das microesferas de hidroxiapatita e alginato de sódio dessecadas e liofilizadas (MEV). A observação das micrografias das microesferas de hidroxiapatita e alginato de sódio dessecadas e liofilizadas fornece uma visão direta da estrutura e morfologia desses materiais. A análise das imagens revela diferenças significativas entre as amostras dessecadas e liofilizadas, corroborando com as demais caracterizações realizadas.

Figura 19 – Micrografias das microesferas dessecadas com aumento de a) 500 vezes e b) 1.000 vezes e das microesferas liofilizadas com aumento de c) 500 vezes e d) 1.000 vezes.



Fonte: A autora (2024).

Primeiramente, pode-se observar que a amostra liofilizada apresenta uma estrutura mais porosa e irregular em comparação com a amostra dessecada. Isso sugere que a remoção controlada da água por sublimação durante a liofilização permite a preservação das características estruturais originais do material, evitando a contração excessiva ou o colapso da estrutura porosa (Silva, Fideles e Fook, 2015). Como resultado, as microesferas liofilizadas tendem a manter uma rede tridimensional de poros interconectados, conferindo-lhes uma porosidade significativa e uma área superficial maior (Kondaveeti, Petri e Jeong, 2022). Essa observação está em concordância com as análises das características de áreas superficiais, volumes e diâmetros de poros, que indicaram uma estrutura porosa mais desenvolvida para as amostras liofilizadas.

As amostras dessecadas, por sua vez, apresentam uma microestrutura com poros menores e com uma menor porosidade, confirmando os valores calculados.

Para aplicações ambientais, como a adsorção de poluentes, uma alta porosidade da hidroxiapatita é especialmente vantajosa, pois aumenta a superfície de

contato disponível, favorecendo a adsorção dos poluentes de maneira mais eficiente (Nam, Hoa e Trung, 2019; Teixeira, Coutinho e Gomes, 2001).

6.2.2 Caracterização Superficial: BET, BJH

Na Tabela 5 estão sendo apresentados os resultados de BET e BJH, os resultados mostram que as microesferas liofilizadas apresentam uma área superficial significativamente maior (87,18 m²/g) em comparação com as microesferas dessecadas (56,50 m²/g). Essa diferença pode ser atribuída às diferentes técnicas de secagem utilizadas, onde a liofilização geralmente preserva melhor a estrutura porosa, resultando em uma maior área superficial. Contudo, os tamanhos de poros calculados por BJH são similares e são mesoporos. Estes mesoporos na estrutura indicam que há poros muito menores do que os visualizados por MEV na estrutura. Eles podem inclusive estar relacionados à hidroxiapatita, que tem mesoporos na faixa de 10 nm, tendo em vista, que a microesfera possui a proporção de 1:15 de alginato/hidroxiapatita.

Corantes com moléculas pequenas e formato linear são adsorvidos de maneira mais eficiente em sólidos que apresentam microporos e pequenos mesoporos, devido à compatibilidade do tamanho molecular com os poros mais estreitos. No entanto, para a adsorção do verde malaquita, que possui um tamanho molecular maior e uma estrutura espacialmente expandida, materiais mesoporosos com uma distribuição de poros na faixa média de mesoporos são mais adequados, pois oferecem maior acessibilidade e espaço para a difusão das moléculas de corante (Zienkiewicz-Strzalka *et al.*, 2024).

Tabela 5 – Informações sobre as microesferas.

	Dessecadas	Liofilizadas
Área superficial específica (m²/g)	56,50	87,18
Volume específico do poro (m³/g)	2,09 × 10 ⁻⁷	2,64 × 10 ⁻⁷
Diâmetro médio de poro (nm)	6,10	6,20

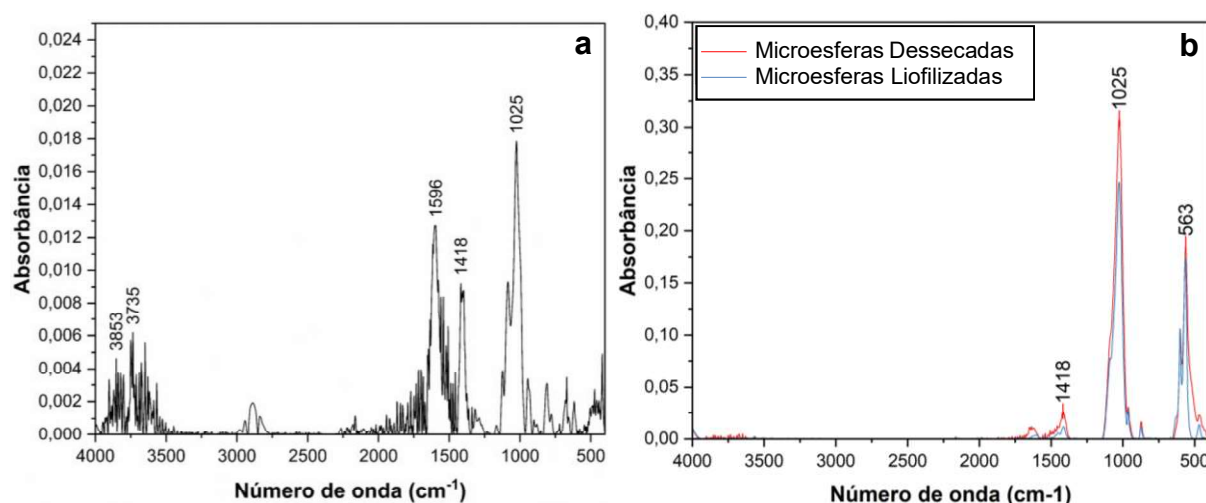
Fonte: A autora (2024).

6.2.3 Caracterização dos grupos funcionais

A Figura 20 apresenta o espectro FTIR do alginato de sódio e das microesferas de hidroxiapatita e alginato de sódio dessecadas e liofilizadas.

O espectro no infravermelho na faixa de 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} obtido para o alginato de sódio (Figura 20a), mostra picos em 1596 cm^{-1} e 1418 cm^{-1} , os quais são atribuídos aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo carboxilato livre, respectivamente. A banda em 1025 cm^{-1} refere-se ao estiramento C–O–C (Iqbal *et al.*, 2023; Maciel, 2013). As bandas de absorbância na região de 1600 cm^{-1} a 1350 cm^{-1} são atribuídas à vibração de estiramento do grupo carboxílico (Xiao, Gu e Tan, 2014). As bandas de 3853 cm^{-1} e 3735 cm^{-1} representam o grupo –NH da amina primária (Mehra *et al.*, 2024). No caso das microesferas, as bandas de hidroxiapatita sobrepõem as bandas de alginato. Após a formação das microesferas, observou-se o desaparecimento do pico em 2361 cm^{-1} presente na HAP, que podia ser atribuído ao CO_2 absorvido do meio ambiente (Cavalcante, 2019).

Figura 20 – Espectro FTIR do a) alginato de sódio e b) microesferas.



Fonte: A autora (2024).

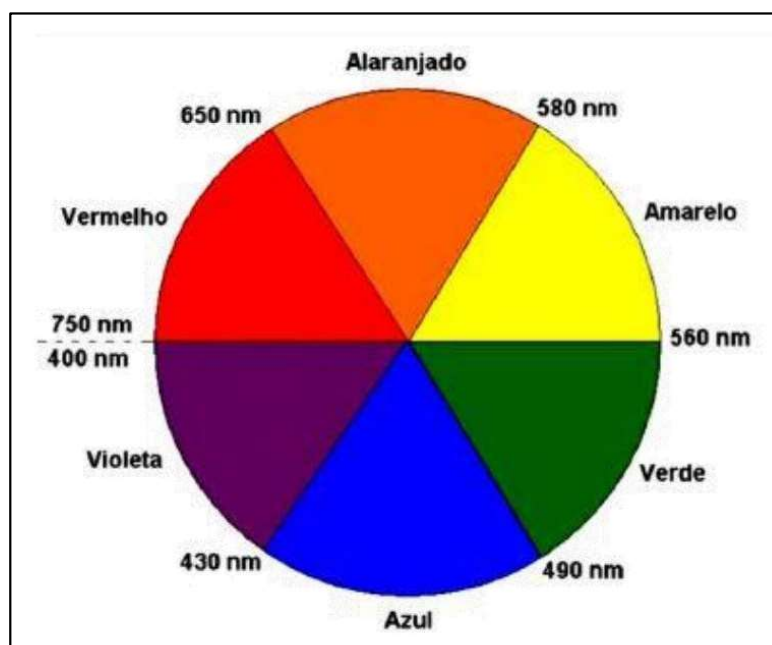
6.3 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES PARA ADSORÇÃO PELAS MICROESFERAS

Para determinar quais corantes são adsorvidos de forma mais eficaz pelas microesferas produzidas, foram selecionados cinco corantes industriais comumente encontrados em efluentes industriais: alaranjado de metila, tartrazina, rodamina B,

vermelho Congo e verde malaquita oxalato. Para esse ensaio, a concentração inicial de corante estabelecida foi de 20 mg/L. Foram realizados ensaios de adsorção utilizando-se dosagem de microesferas descritas pela literatura de 0,5 e 3 g/L (Adeogun *et al.*, 2018), mantidas em contato com as soluções de corante a 170 rpm por 12 h. Esse ensaio foi realizado com as microesferas liofilizadas.

A fim de se estimar a coloração das soluções com base nas cores absorvidas pelos corantes, foi empregado o uso do disco de Newton, uma ferramenta óptica que permite a observação das cores transmitidas pelas soluções. Conforme o princípio deste dispositivo, a cor transmitida é encontrada na região complementar da cor absorvida, evidenciando a relação entre a absorção de luz pelos corantes e a percepção visual das cores. A cor que transmitida, ou seja, a cor que enxergamos a olho nu, encontra-se na região complementar da cor absorvida, logo, do lado oposto do disco de Newton apresentado na Figura 21 (Silva, 2021).

Figura 21 – Disco de Newton.

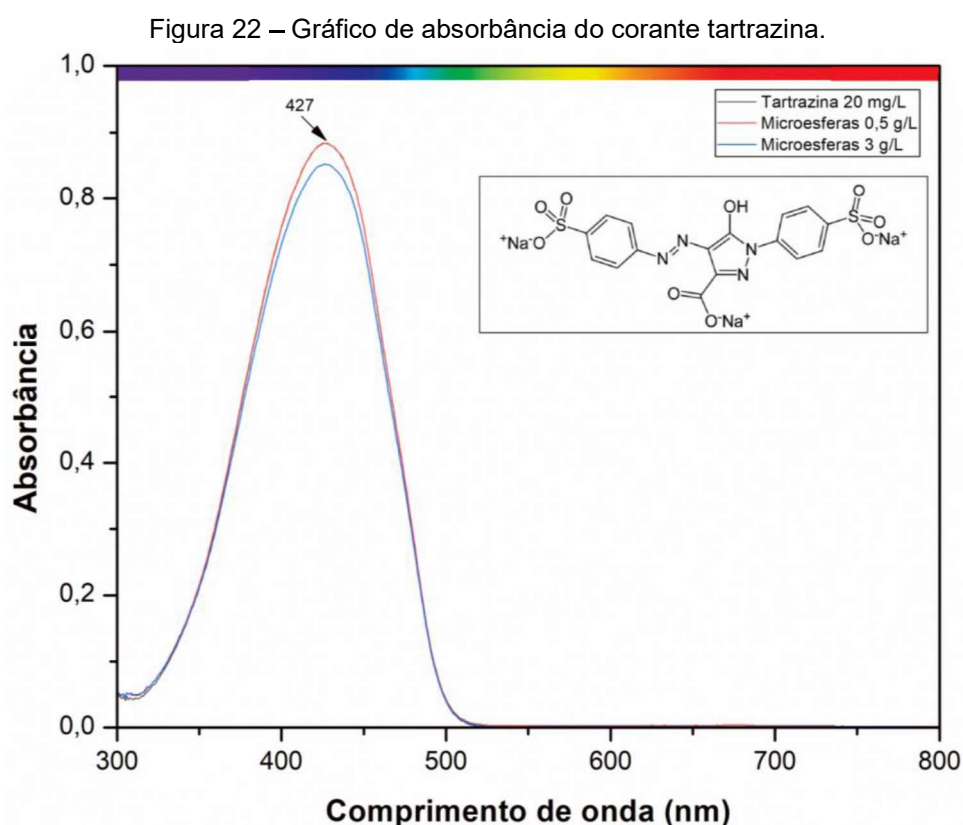


Fonte: Silva (2021).

Os resultados de absorbância na região do visível do espectro eletromagnético (intervalo de todas as frequências de ondas eletromagnéticas existentes) para os corantes tartrazina, alaranjado de metila, rodamina B, verde malaquita oxalato e vermelho Congo contêm o indicativo da quantidade de corante absorvida pelas microesferas em cada comprimento de onda.

6.3.1 Adsorção da Tartrazina

A Figura 22 mostra os resultados de absorvância na região do visível do espectro eletromagnético para o corante tartrazina. Observa-se que o corante tartrazina absorveu no comprimento de 427 nm (Lyrio *et al.*, 2023), que se encontra na faixa da cor violeta, conforme apresenta o disco de Newton; logo, a cor transmitida por este corante é o amarelo.

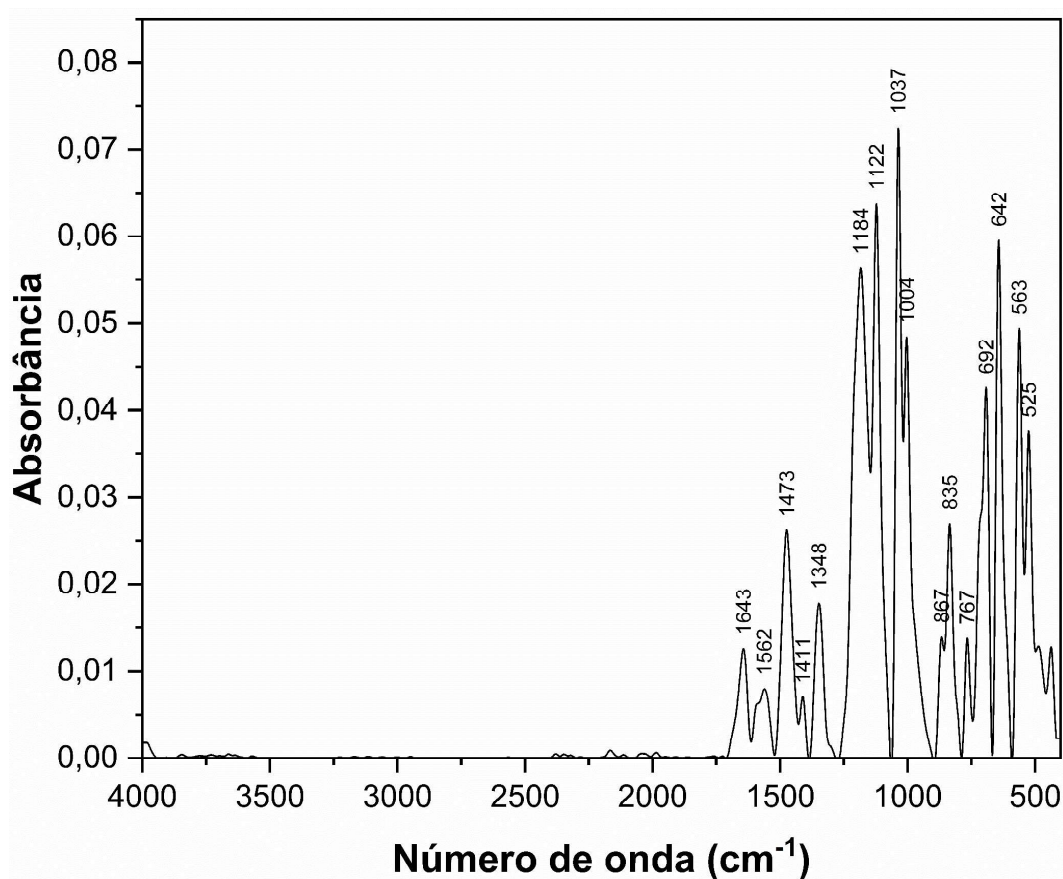


A análise dos espectros de UV-VIS (Figura 22) revela que, após 12 horas de contato com a solução de tartrazina, não houve redução significativa na concentração do corante no ensaio realizado com 0,5 g/L de partículas, uma vez que a absorvância do corante praticamente não se alterou, com uma redução mínima de 1,35%. Com uma dosagem de 3 g/L, observou-se uma leve diminuição na absorvância, de 3,66%, indicando que a remoção do corante da solução foi muito baixa mesmo com o aumento da concentração de partículas.

O espectro FTIR da tartrazina foi analisado para identificar bandas características e grupos funcionais presentes na sua estrutura molecular, a fim de

compreender os possíveis mecanismos de interação entre o corante e as microesferas de hidroxiapatita e alginato. A Figura 23 apresenta o espectro FTIR do corante tartrazina.

Figura 23 – Espectro FTIR do corante tartrazina.



Fonte: A autora (2024).

Analisando-se o espectro da Figura 23, são encontradas bandas características do corante tartrazina, como a banda em 1554 cm^{-1} atribuído às vibrações de núcleos aromáticos C=C. Na faixa de 1463 cm^{-1} e 1340 cm^{-1} estão as bandas de deformação axial de O=S=O, em 1120 cm^{-1} estão as bandas referente à ligação C-O de álcoois e em 1006 cm^{-1} está a banda de grupos -OH ligado ao carbono terciário (Lyrio *et al.*, 2023). Os grupos funcionais presentes no corante não tiveram interação significativa com o alginato ou a hidroxiapatita para que ocorresse adsorção.

Outro ponto avaliado, a fim de compreender o baixo rendimento de adsorção, foi o diâmetro molecular da tartrazina, que é de $1,8\text{ nm}$ (Belém, 2018), o que não seria um impeditivo para a sua adsorção, já que o diâmetro da molécula de corante é menor do que o diâmetro médio dos poros das partículas. Outro fator que afeta

significativamente a adsorção é o pH da solução, pois esse interfere diretamente tanto na carga superficial do material, quanto na carga que a molécula terá em solução ((Gómez *et al.*, 2014). A solução corante de tartrazina de 20 mg/L utilizada possuía pH 7,12, após a adsorção com as microesferas o pH foi de 6,72.

A tartrazina é considerada um corante aniônico visto que, em solução aquosa, ela se dissocia liberando íons com carga negativa (Pay *et al.*, 2023). Estudos comprovam que o aumento do pH culmina no declínio da remoção adsorptiva deste corante, sendo que a remoção máxima deste corante foi alcançada em pH 2 para adsorventes com ponto de carga zero 3,6 (biomassa de palha de trigo), 2,5 (biochar de palha de trigo) e 3,8 (BC-ZrFe₂O₅ NCs). Isto porque, abaixo desses valores de pH, os adsorventes atingem carga líquida positiva devido à protonação do grupo funcional, resultando em fortes atrações eletrostáticas entre o corante aniônico e os adsorventes. Além desse valor de pH, a superfície do sorvente adquire uma carga negativa. Assim, a sorção de poluentes aniônicos (corante) foi preferida em pH < pH_{pzc}, onde as superfícies do sorvente tornam-se carregadas positivamente (Perveen *et al.*, 2022).

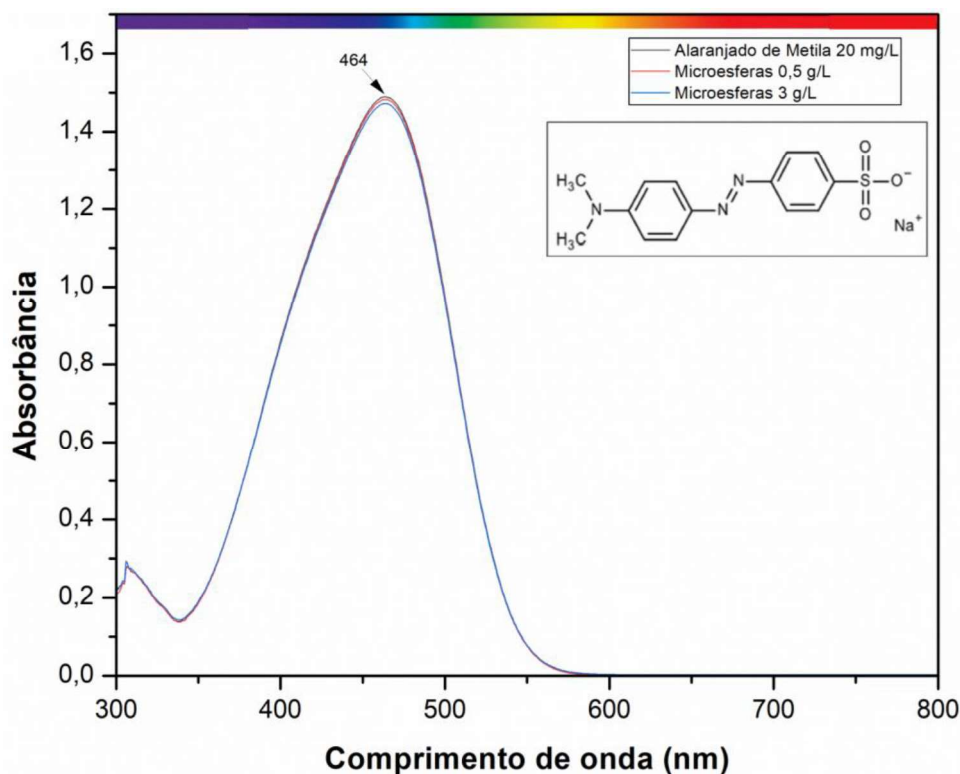
Logo, as cargas dos adsorventes são essenciais para entender um processo de adsorção. A hidroxiapatita utilizada possui ponto de carga zero (pH_{pcz}) em 0,82, enquanto o alginato de sódio possui pH_{pcz} 1,8 (Cortes, 2010). Assim, entre o pH de 6,72 a 7,12, as microesferas produzidas possuem carga negativa.

Os grupos atratores da molécula de tartrazina (SO₃⁻ e COO⁻) tem valores de pKa de 2,0 e 5,0, respectivamente (El-Fattah *et al.*, 2024). Desta forma, em pH 6,72 a 7,12, os grupos estão desprotonados, logo, a molécula possui carga negativa. Ou seja, de fato esse corante não possui nenhum tipo de interação eletrostática com as microesferas produzidas.

6.3.2 Adsorção do Alaranjado de Metila

A Figura 24 apresenta o gráfico de absorvância na região do visível do espectro eletromagnético referente ao corante alaranjado de metila. O corante alaranjado de metila absorveu no comprimento de 464 nm, que se encontra na faixa da cor azul, conforme apresenta o disco de Newton; logo, a cor transmitida por este corante é o alaranjado.

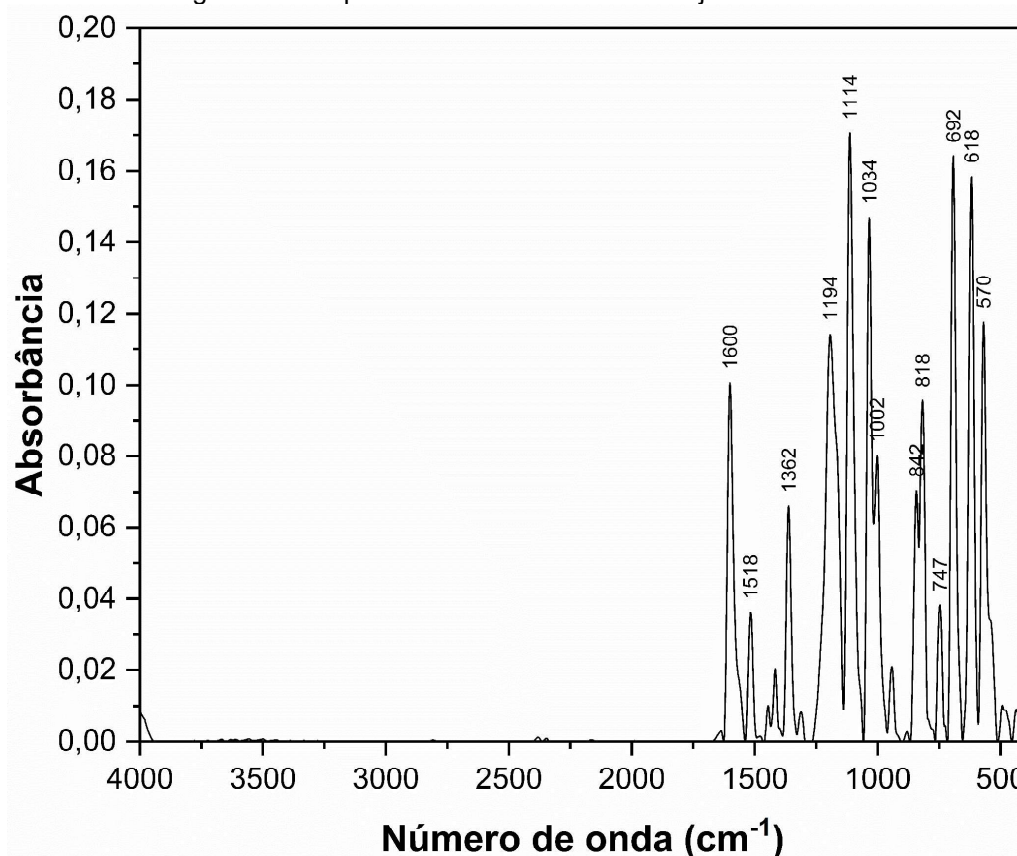
Figura 24 – Gráfico de absorvância do corante alaranjado de metila.



Além disso, a análise da Figura 24 mostra que, após 12 horas de contato com a solução de corante e uma dosagem de adsorvente de 0,5 g/L, não houve uma redução significativa na absorvância do corante, com uma diminuição de apenas 0,69%. Com uma dosagem de 3 g/L, a redução na absorvância foi ainda menor, quase imperceptível, de apenas 0,58%, indicando que a remoção do corante da solução foi extremamente baixa.

O espectro FTIR do alaranjado de metila foi analisado para identificar bandas características e grupos funcionais presentes na sua estrutura molecular, a fim de se compreender os possíveis mecanismos de interação entre o corante e as microesferas de hidroxiapatita e alginato. A Figura 25 apresenta o espectro FTIR do corante alaranjado de metila.

Figura 25 – Espectro FTIR do corante alaranjado de metila.



Fonte: A autora (2024).

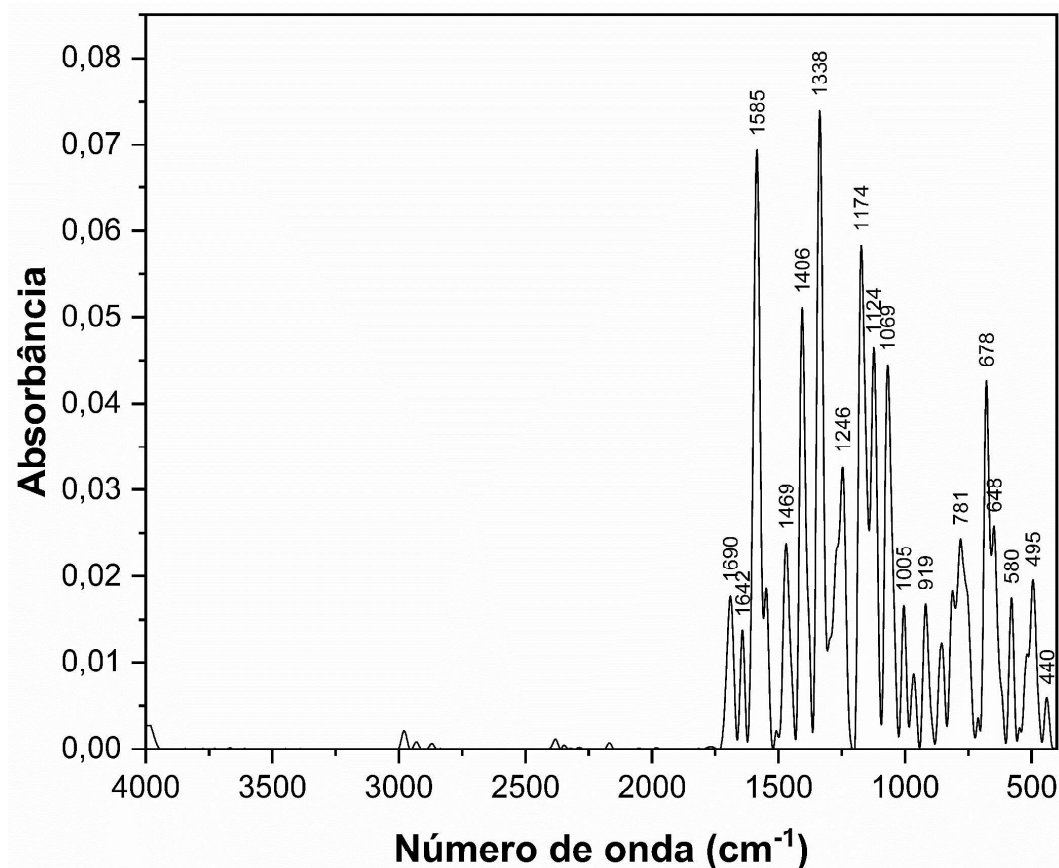
As bandas características do alaranjado de metila apareceram a 749 cm^{-1} , 815 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1314 cm^{-1} , 1521 cm^{-1} , e 1608 cm^{-1} . Os picos característicos em 749 cm^{-1} e 815 cm^{-1} foram atribuídos à vibração de flexão C-H do anel de benzeno, os picos característicos em 1120 cm^{-1} e 1314 cm^{-1} foram atribuídos às vibrações simétricas e assimétricas do grupo sulfona, e os picos característicos em 1521 cm^{-1} e 1608 cm^{-1} foram atribuídos à vibração telescópica do anel aromático C=C (Yang *et al.*, 2023).

A solução corante de 20 mg/L utilizada possuía pH 7,38; após a adsorção com as microesferas, o pH foi de 6,62. O alaranjado de metila é um corante aniônico (Santos, 2020) e estudos comprovam que o aumento do pH proporcionou diminuição na adsorção deste corante, devido à diminuição das interações eletrostáticas (Sá *et al.*, 2020).

O alaranjado de metila apresenta uma carga negativa correspondente ao grupo sulfonato (Previdello *et al.*, 2006). O pKa do corante alaranjado de metila é 3,46 (Lima, Figueira e Canobre, 2023), isto significa, que no pH de 6,62 a 7,38, a molécula deste corante está desprotonada, ou seja, com a carga superficial negativa. Nesta faixa de

sua estrutura molecular, a fim de se compreender os possíveis mecanismos de interação entre o corante e as microesferas de hidroxiapatita e alginato.

Figura 27 – Espectro FTIR do corante rodamina B.



Fonte: A autora (2024).

O FTIR da rodamina B apresenta as principais absorções do corante nas posições 1640 cm⁻¹, 1456 cm⁻¹, 1220 cm⁻¹ e entre 800 cm⁻¹ e 415 cm⁻¹. A banda em 1640 cm⁻¹ corresponde a ligação entre a carbonila C=O presente na estrutura do corante. As bandas em 1456 e 1220 cm⁻¹ são atribuídas às ligações C-N e C-O (éter) da rodamina B, respectivamente (Nascimento, 2015).

A solução corante de 20 mg/L utilizada possuía pH 7,04; após a adsorção com as microesferas, o pH foi de 7,27. Apesar da rodamina B ser catiônica devido a presença do grupo amina, não houve interação adsortiva significativa entre este corante catiônico e as microesferas (Machado, Rosa, Da e Carissimi, 2019).

O pKa da rodamina B é 3,7 (Vizuete, Santana-Romo e Almeida-Naranjo, 2024), desta forma, no pH de 7,04 a 7,27, esta molécula de corante encontra-se

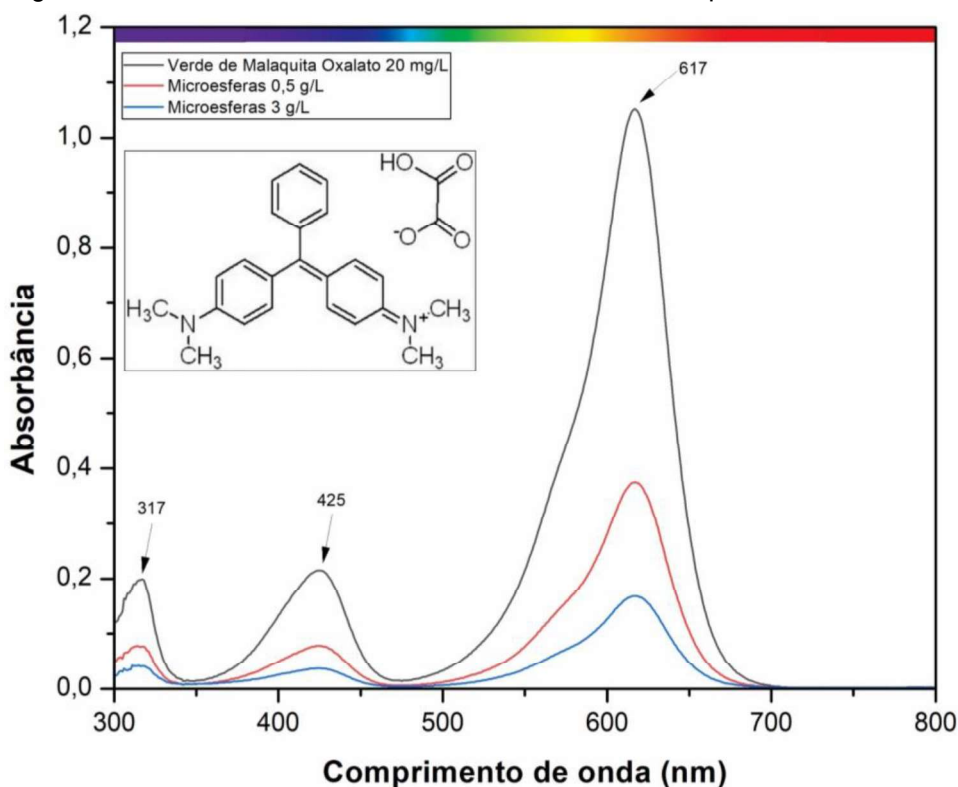
desprotonada, logo, com cargas neutras. Assim, não existe atração eletrostática entre o corante e as microesferas.

Além disto, a rodamina B é uma molécula relativamente grande e complexa, com uma estrutura rígida e volumosa. Isso pode dificultar sua entrada nos mesoporos, onde a adsorção geralmente ocorre com mais eficiência (Zhuang *et al.*, 2009).

6.3.4 Adsorção do Verde Malaquita Oxalato

A Figura 28 apresenta o gráfico de absorvância na região do visível do espectro eletromagnético referente ao corante verde malaquita oxalato. O corante verde malaquita oxalato absorveu no comprimento de 617 nm (Kooravand *et al.*, 2023), que se encontra na faixa da cor alaranjado, conforme apresenta o disco de Newton; logo, a cor transmitida por este corante é o azul.

Figura 28 – Gráfico de absorvância do corante verde malaquita oxalato.



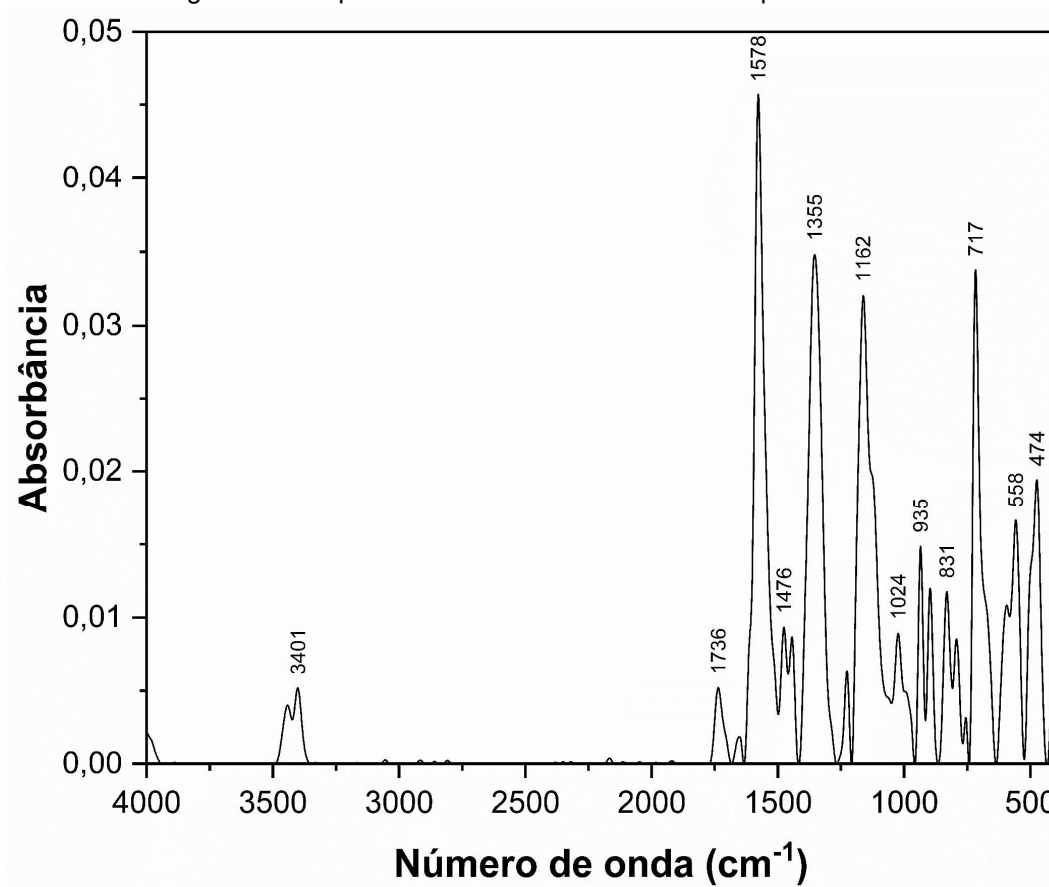
Fonte: A autora (2024).

Analisando-se o gráfico da Figura 28, observa-se que após o processo de adsorção com a dosagem de adsorvente em 0,5 g/L, houve uma redução significativa na área de absorvância do corante verde malaquita oxalato, de 63,48%. Esta

diminuição na absorbância sugere uma eficiente remoção do corante da solução pela adsorção nas microesferas. Com a dosagem de 3 g/L, observou-se uma redução ainda mais expressiva de 82,50% na área de absorbância do corante, indicando uma maior eficácia na remoção do corante da solução. Este resultado reforça a capacidade do adsorvente em adsorver efetivamente as moléculas de corante, destacando seu potencial como material adsorvente para aplicações de tratamento de efluentes e remoção de corantes industriais e merece um estudo mais aprofundado.

A Figura 29 apresenta o espectro FTIR do corante verde malaquita oxalato.

Figura 29 – Espectro FTIR do corante verde malaquita oxalato.



Fonte: A autora (2024).

Os principais picos de absorção do corante verde malaquita são em 504 cm⁻¹, 524 cm⁻¹, 572 cm⁻¹, 748 cm⁻¹, 819 cm⁻¹, 873 cm⁻¹, 1045 cm⁻¹, 1096 cm⁻¹, 1390 cm⁻¹, 1494 cm⁻¹, 3308 cm⁻¹ e 3400 cm⁻¹. A banda em 3041 cm⁻¹ se refere a ligação NH (Freitas, 2014).

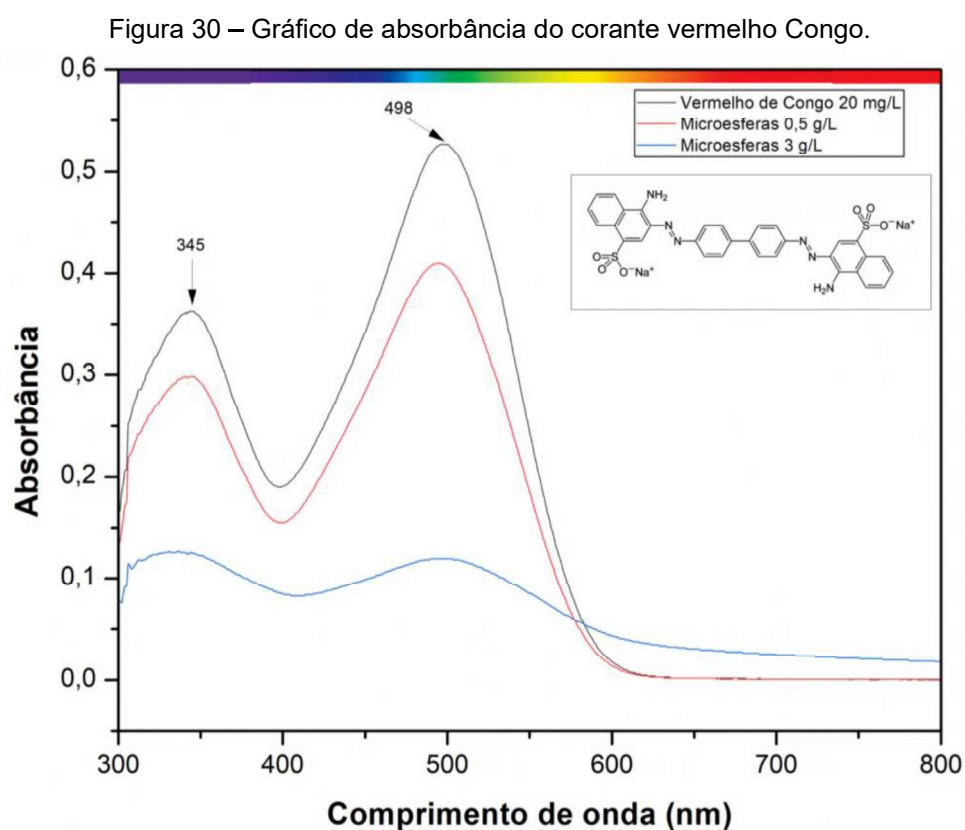
A solução corante de verde malaquita oxalato com concentração de 20 mg/L possuía pH 7,28; após a adsorção com as microesferas, o pH foi para 6,78. O verde

malaquita é considerado um corante catiônico básico devido à presença do íon nitrogênio positivo em sua estrutura. Quando presente em solução, ele ioniza em íon oxalato, dando uma carga global positiva à molécula do corante. Por ser um corante catiônico, o verde malaquita possui carga positiva, o que lhe permite se ligar a moléculas com carga negativa (Umeh *et al.*, 2023). Esse fato pode ter contribuído para os resultados de adsorção por atração eletrostática.

O pKa do verde malaquita oxalato é 6,9 (Sadegh *et al.*, 2024; Silveira, 2019), assim, no pH inicial de 7,28 a molécula de corante encontrava-se desprotonada e no equilíbrio de adsorção no pH de 6,78 a molécula encontrava-se protonada, logo, com carga positiva.

6.3.5 Adsorção do Vermelho Congo

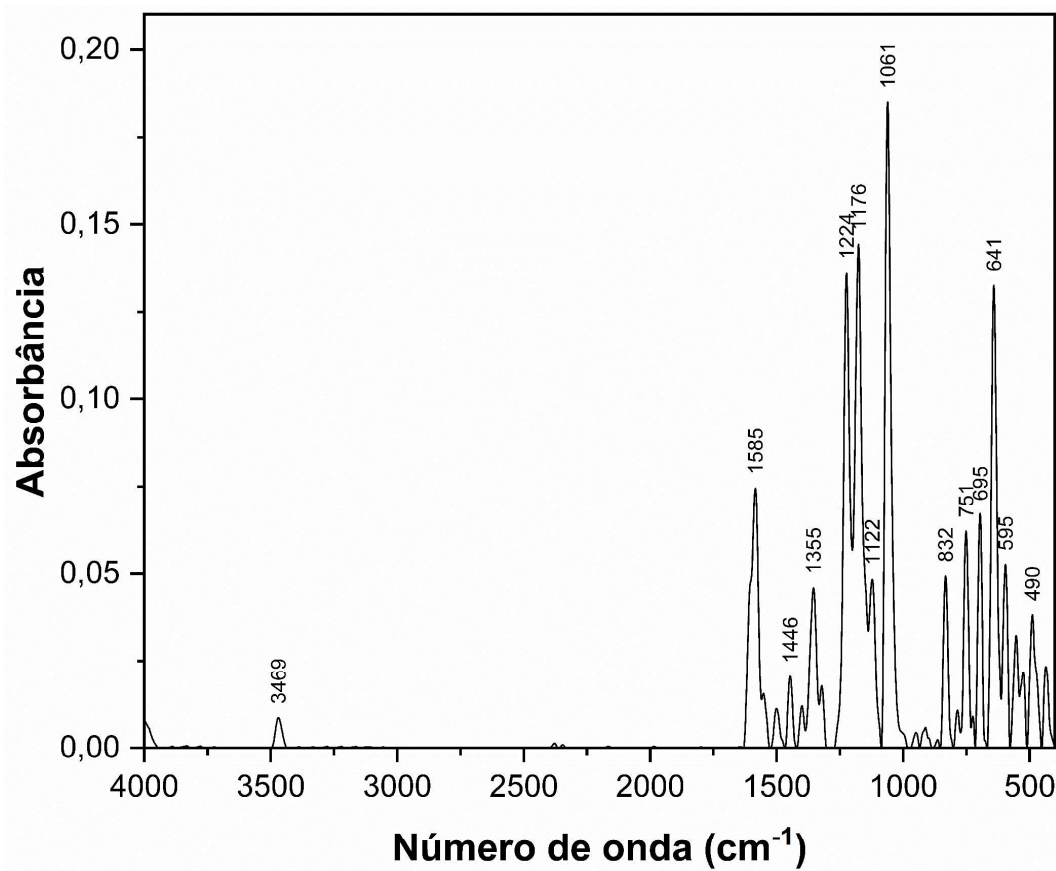
A Figura 30 apresenta o gráfico de absorvância na região do visível do espectro eletromagnético referente ao corante vermelho Congo. O corante vermelho de Congo absorve no comprimento de 498 nm, que se encontra na faixa da cor verde conforme apresenta o disco de Newton; logo, a cor transmitida por este corante é o vermelho.



Fonte: A autora (2024).

Analisando-se o gráfico da Figura 30, observa-se que após o processo de adsorção com a dosagem de adsorvente em 0,5 g/L, houve uma redução de 19,86% na absorvância do corante, sugerindo uma adsorção efetiva das moléculas de corante pelas microesferas. Este resultado é consistente com a capacidade do adsorvente em reter o corante da solução em sua superfície. Ao aumentar a dosagem de adsorvente para 3 g/L, observa-se uma redução ainda mais significativa na absorvância do corante de 61,44%, indicando uma maior eficiência na remoção do corante da solução. Esse comportamento sugere que, à medida que a concentração de adsorvente aumenta, mais sítios de adsorção estão disponíveis para as moléculas de corante, resultando em uma adsorção mais eficaz e consequente diminuição na concentração do corante na solução. Esses resultados fornecem suporte para a eficácia do adsorvente na remoção do corante Vermelho Congo da solução, destacando seu potencial como material adsorvente em aplicações de tratamento de água e efluente e merece uma investigação mais aprofundada sobre o processo de adsorção. A Figura 31 apresenta o espectro FTIR do corante Vermelho Congo.

Figura 31 – Espectro FTIR do corante vermelho Congo.



Fonte: A autora (2024).

O espectro do corante vermelho Congo apresentado na Figura 31 exibiu um pico para as vibrações de estiramento NH da amida secundária em 3469 cm^{-1} . O pico de absorção em 1584 cm^{-1} representa vibrações de estiramento --N=N-- e o pico em 1446 cm^{-1} pode ser atribuído às vibrações de estiramento aromáticas C=C . Enquanto isso, a presença de picos em 1355 e 1063 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de flexão C--N e às vibrações de estiramento S=O do ácido sulfônico, respectivamente. Além disso, os picos observados em 832 , 698 e 640 cm^{-1} podem ser atribuídos às vibrações do anel C--H e vibrações de alongamento, bem como vibrações de flexão C--C , que suportam a existência de aromáticos (Zainudin *et al.*, 2023).

A solução corante de 20 mg/L utilizada possuía pH $5,93$; após a adsorção com as microesferas, o pH foi de $6,48$. O corante vermelho Congo, por sua vez, é um corante aniônico, o que significa que possui carga negativa na sua estrutura molecular (Aftab *et al.*, 2023). Ou seja, este corante possui a mesma carga do adsorvente obtido a partir da hidroxiapatita ($\text{pH}_{\text{pcz}} = 0,82$) e do alginato de sódio ($\text{pH}_{\text{pcz}} = 1,8$) e, desta forma, a adsorção não deve ser decorrente de forças de atração devido a cargas superficiais; logo, a adsorção deve ser governada por algum outro mecanismo relacionado a interações químicas.

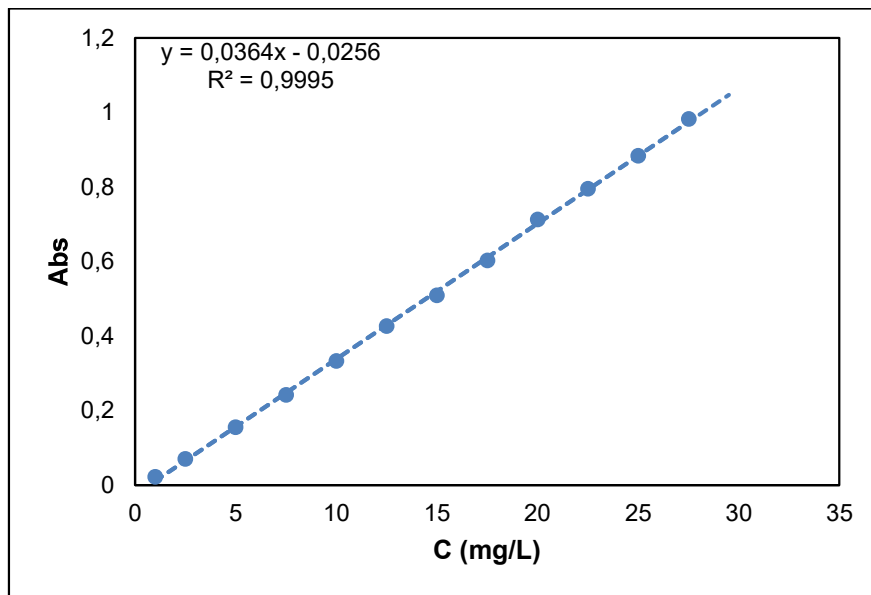
O pKa do corante Vermelho do Congo é aproximadamente $4,5$ (Rasilingwani *et al.*, 2024), logo, no pH de estudo, a molécula do corante encontra-se desprotonada, logo, possui carga negativa. Assim, não existe atração eletrostática entre o corante e as microesferas.

6.3.6 Seleção dos Corantes Mais Eficientemente Adsorvidos pelas Microesferas

Com base nos resultados obtidos, os corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo foram selecionados como compostos modelos para a adsorção pelas microesferas.

Para avaliar de forma efetiva a concentração das soluções de corantes após a adsorção, foi feita uma curva de calibração para o corante verde malaquita oxalato e o corante vermelho Congo no comprimento de onda de absorbância máxima de cada um, ou seja, 617 nm para o verde malaquita oxalato e 498 nm para o vermelho Congo, conforme observado nos espectros das Figuras 28 e 30. A Figura 32 apresenta a curva de calibração do corante verde malaquita oxalato.

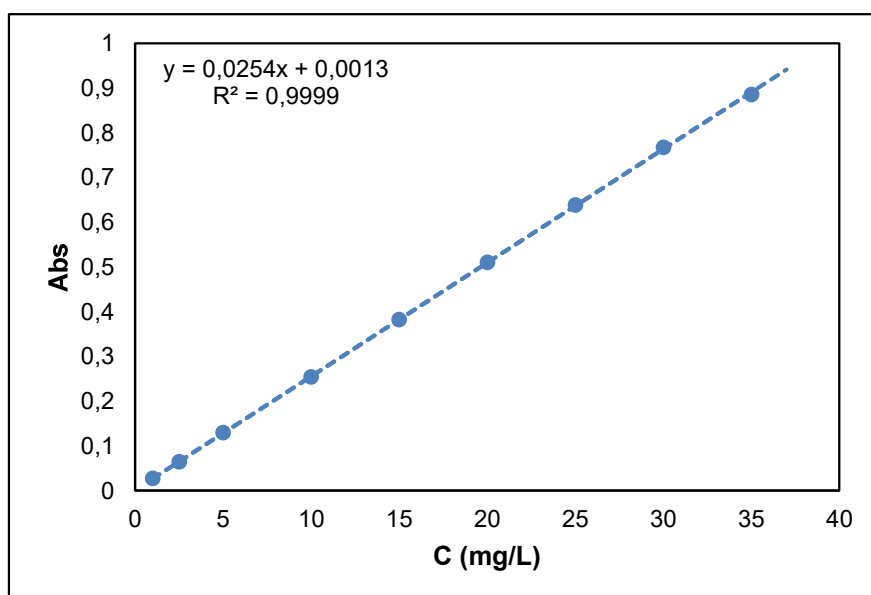
Figura 32 – Curva de calibração do corante verde malaquita oxalato.



Fonte: A autora (2024).

O coeficiente de determinação (R^2) apresentado na Figura 32 foi de 0,9995, o que indica que os dados experimentais tiveram bom ajuste a linha de regressão, sendo possível calcular com precisão a concentração de uma amostra deste corante com concentração desconhecida. O limite de quantificação desta curva é 0,016 de absorbância, ou seja, a curva somente é válida para absorbâncias maiores do que esse valor, o que corresponde a uma concentração de 1,15 mg/L. A Figura 33 apresenta a curva de calibração do corante vermelho Congo.

Figura 33 – Curva de calibração do corante vermelho Congo.



Fonte: A autora (2024).

O coeficiente de determinação (R^2) apresentado na Figura 33 foi de 0,9999, o que indica que os dados experimentais tiveram bom ajuste a linha de regressão, pois quanto mais próximo de 1 o valor de R^2 , melhor o ajuste da regressão linear aos dados. O limite de quantificação desta curva é de 0,015, ou seja, a curva somente é válida para absorvâncias maiores que 0,015. Desta forma, a menor concentração possível de quantificar a partir desta curva é de 0,565 mg/L.

A partir de testes preliminares foi possível determinar que a dosagem ótima de adsorvente para o corante verde malaquita oxalato era de 0,5 g/L e para o corante vermelho Congo era de 3 g/L.

Para o verde malaquita oxalato, o aumento da massa em 6x (de 0,5 para 3,0) aumentou a remoção de 63,48% para 82,50%, não justificando o uso de uma quantidade maior de material.

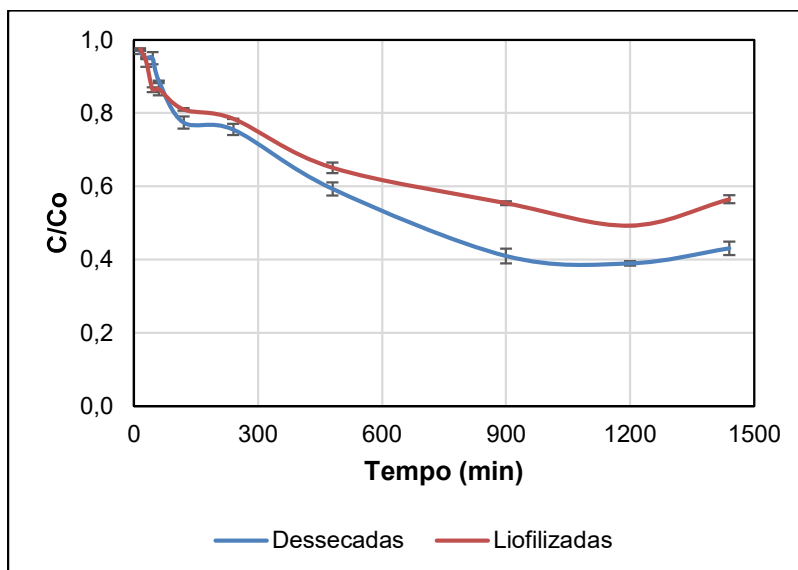
Já para o vermelho Congo, a remoção com 0,5 g/L não foi tão efetiva quanto para o verde, sendo de apenas 19,86%. Escolhemos a maior massa testada (3,0 g/L) pois nesse caso o aumento da massa foi bem mais efetivo (61,44%), removendo 41,58% a mais do que usando 0,5 g/L.

6.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA SECAGEM

O processo de adsorção de corantes por materiais adsorventes é um fenômeno complexo que pode ser influenciado por uma variedade de fatores, incluindo-se o tempo de contato entre o adsorvente e o corante. Como observado na seção 5.3, diferentes corantes podem ser adsorvidos por mecanismos distintos, o que sugere a necessidade de se avaliar cuidadosamente o tempo de adsorção para cada corante, visando otimizar os processos de remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas. Como neste trabalho o tipo de secagem das microesferas também foi avaliado, é importante investigar se o processo de secagem das microesferas influencia a capacidade de adsorção e a cinética do processo.

As Figuras 34 e 35 apresentam o efeito do tempo de contato na adsorção dos corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo na concentração de 20 mg/L, respectivamente, por microesferas de hidroxiapatita e alginato de sódio liofilizadas e dessecadas.

Figura 34 – Efeito do tempo de contato na adsorção do corante verde malaquita oxalato.

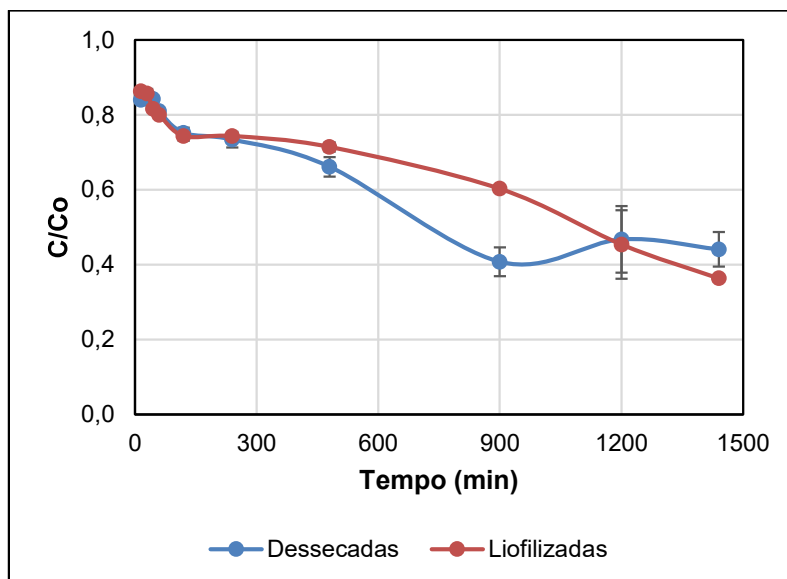


Fonte: A autora (2024).

Conforme apresenta a Figura 34, as microesferas liofilizadas adsorveram aproximadamente 45% do corante verde malaquita oxalato presente na solução em 15 h, com uma capacidade de adsorção máxima de $26,3 \text{ mg/g} \pm 0,1 \text{ mg}$. Já para as microesferas dessecadas, aproximadamente 60% do corante verde malaquita oxalato presente na solução foram adsorvidos em 15 h, com uma capacidade de adsorção máxima de $33,8 \text{ mg/g} \pm 0,6 \text{ mg/g}$.

Para o corante vermelho Congo, apresentado na Figura 35, para as microesferas liofilizadas aproximadamente 55% do corante presente na solução foram adsorvidos em 900 min, com uma capacidade de adsorção máxima de $3,64 \text{ mg/g} \pm 0,03 \text{ mg/g}$. Já para as microesferas dessecadas aproximadamente 60% do corante presente na solução foram adsorvidos pelas microesferas em 900 min, com uma capacidade de adsorção máxima de $4,0 \pm 0,3 \text{ mg/g}$.

Figura 35 – Efeito do tempo de contato na adsorção do corante vermelho Congo.



Fonte: A autora (2024).

No período entre 900 e 1440 min, observa-se uma pequena variação na concentração de corante, configurando um equilíbrio da adsorção.

Por meio da análise das Figuras 37 e 38, o tempo de 1440 min (24 h) é eliminado, pois neste tempo já se inicia o aumento da concentração de corante na solução, o que significa que já ocorreu a liberação de moléculas que haviam adsorvido nas microesferas. Do tempo 900 para 1440 min, ocorre apenas uma pequena diminuição das concentrações de aproximadamente 5%, considerada insignificante. Portanto, o tempo mínimo de contato de 900 min (15 h) foi selecionado para a realização dos ensaios subsequentes, pois permite uma efetiva adsorção dos corantes pelas microesferas, sem apresentar sinais de saturação ou dessorção significativa. Ou seja, em 900 min é alcançado o equilíbrio.

Em um estudo sobre a adsorção de corante verde malaquita oxalato em águas residuais, foram utilizadas nanopartículas magnéticas de hidroxiapatita encapsuladas em géis de alginato de sódio, para formar esferas de hidrogel com a estrutura do pólen de petúnia para adsorção de verde malaquita oxalato, sendo que o equilíbrio foi alcançado em 75 min, considerando uma solução de 200 mg/L do corante e uma dosagem de adsorvente de 15 g/L (Hua *et al.*, 2023). A remoção de corante verde malaquita oxalato de soluções aquosas, utilizando-se hidroxiapatita organicamente modificada pelo surfactante orgânico brometo de etilhexadecildimetil amônio (EHDAB), atingiu a remoção máxima em um tempo de 25 min com uma solução de

100 mg/L do corante e uma dosagem de adsorvente de 1 g/L (El-Zahhar e Awwad, 2015). Com a utilização de um geopolímero poroso de metacaulim como ligante reativo para grânulos adsorventes de hidroxiapatita na remoção de corantes como verde, o equilíbrio foi alcançado em 30 min, considerando uma solução de 20 mg/L do corante e uma dosagem de adsorvente de 3 g/L (Brahmi *et al.*, 2024).

Os estudos que também utilizaram hidroxiapatita para remoção do corante verde malaquita apresentaram baixos tempos de equilíbrio, devido ao fato de que apresentavam encapsulamento, modificação ou adição de composto reativo para melhora da funcionalização da HAP como adsorvente.

No estudo que utilizou casca de ovo como fonte de hidroxiapatita em pó para a adsorção do corante vermelho Congo foram necessários apenas 20 min para atingir o equilíbrio com 96,4% de eficiência de remoção de uma solução de corante de 5 mg/L (Mobarak *et al.*, 2023). Uma hidroxiapatita biogênica funcionalizada com nanopartículas de prata em forma de bastonete foi desenvolvida para adsorção do corante vermelho Congo, o equilíbrio do processo de adsorção foi atingido em 90 min (Azeez *et al.*, 2022). Estes estudos utilizaram a HAP em pó, porém a utilização do adsorvente em pó pode dificultar o processo de regeneração devido à facilidade de perda de massa.

Quando o equilíbrio é alcançado, significa que a taxa de adsorção se iguala à taxa de dessorção, indicando que o processo de adsorção está completo e que a quantidade de corante adsorvido pelo material adsorvente atingiu seu limite máximo (Li *et al.*, 2017).

Os resultados apresentados também indicam que tanto as microesferas liofilizadas quanto as dessecadas são capazes de adsorver os corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo em solução aquosa. No entanto, observou-se uma diferença na capacidade de adsorção entre os dois tipos de microesferas, com as microesferas dessecadas apresentando uma capacidade de adsorção ligeiramente maior em comparação com as liofilizadas. Isso sugere que o método de secagem pode influenciar a porosidade e a estrutura das microesferas, afetando assim sua capacidade de adsorção.

Embora as microesferas liofilizadas tenham uma porosidade significativamente maior, de 74,76% (Tabela 4), as microesferas dessecadas, que possuem uma porosidade de 20,53% (Tabela 4), apresentaram uma capacidade de adsorção ligeiramente superior para ambos os corantes. Isso pode ser atribuído a uma

combinação de fatores, incluindo-se a estrutura mais compacta das microesferas dessecadas, que pode permitir uma maior interação entre as moléculas de corante e os sítios de adsorção na superfície e no interior das partículas. Além disso, a menor porosidade das microesferas dessecadas pode limitar a difusão dos corantes para o interior das partículas, promovendo assim uma maior concentração de corante nas proximidades da superfície adsorvente.

Outro aspecto a considerar é a influência dos grupos funcionais presentes na superfície das microesferas, que podem desempenhar um papel importante na adsorção dos corantes (Okasha *et al.*, 2023). Embora as microesferas liofilizadas possam apresentar uma maior disponibilidade de grupos funcionais devido à sua maior porosidade e área superficial, as microesferas dessecadas ainda podem apresentar uma afinidade mais forte com os corantes devido à sua estrutura mais compacta e à maior concentração de grupos funcionais na superfície (Cai *et al.*, 2016; Peng e Li, 2024; Song *et al.*, 2021).

A liofilização é uma técnica que apresenta algumas limitações, como custo elevado (Terroni *et al.*, 2013) e alto tempo de processamento, além de requerer profissionais capacitados e manutenção regular do equipamento (Tang e Pikal, 2004). Enquanto, o dessecador é de fácil operação e baixo custo (CMS Científica do Brasil, 2022).

Portanto, embora as microesferas liofilizadas possam oferecer vantagens em termos de porosidade e área superficial, as microesferas dessecadas foram as mais eficazes na adsorção dos corantes devido à sua estrutura mais compacta e à possivelmente maior concentração de grupos funcionais na superfície. Esses resultados destacam a importância de se considerar não apenas a porosidade, mas também a estrutura e a química superficial das microesferas ao projetar materiais adsorventes para a remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas. O tamanho da molécula de corante também tem efeito significativo no processo de adsorção.

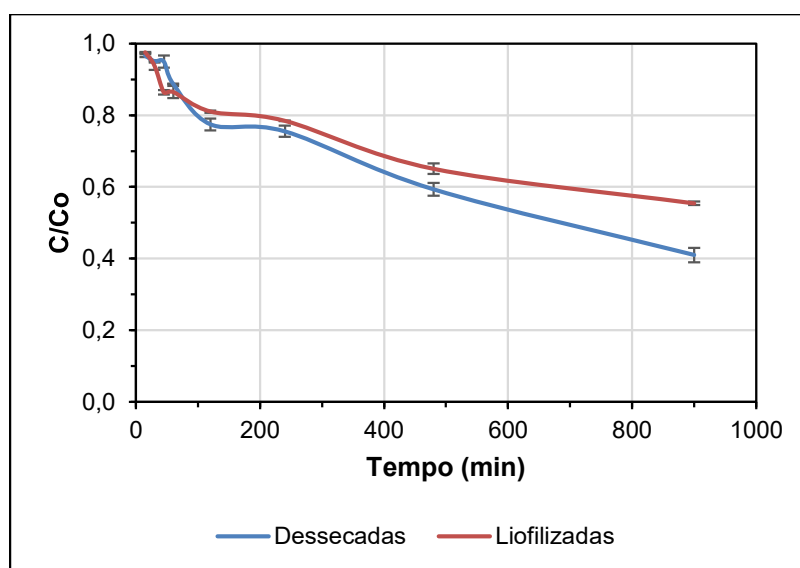
Para confirmar e entender melhor as diferenças na capacidade de adsorção entre as microesferas liofilizadas e dessecadas, é realizado um estudo cinético abrangendo ambas as formas de microesferas. Este estudo permitirá uma análise mais detalhada das taxas de adsorção dos corantes ao longo do tempo e ajudará a elucidar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção.

6.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A compreensão da cinética de adsorção dos corantes é fundamental para determinar a eficiência dos materiais adsorventes na remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior ou superfície do adsorvente (Araujo, 2013). Os perfis cinéticos obtidos com microesferas de hidroxiapatita e alginato de sódio, tanto na forma dessecada quanto liofilizada são apresentados nas Figuras 36 e 37.

Os ensaios cinéticos estão apresentados em curvas de concentração adimensional de corante na concentração de 20 mg/L em função do tempo. A Figura 36 apresenta a cinética de adsorção do corante verde malaquita oxalato.

Figura 36 – Cinética de adsorção do corante verde malaquita oxalato.



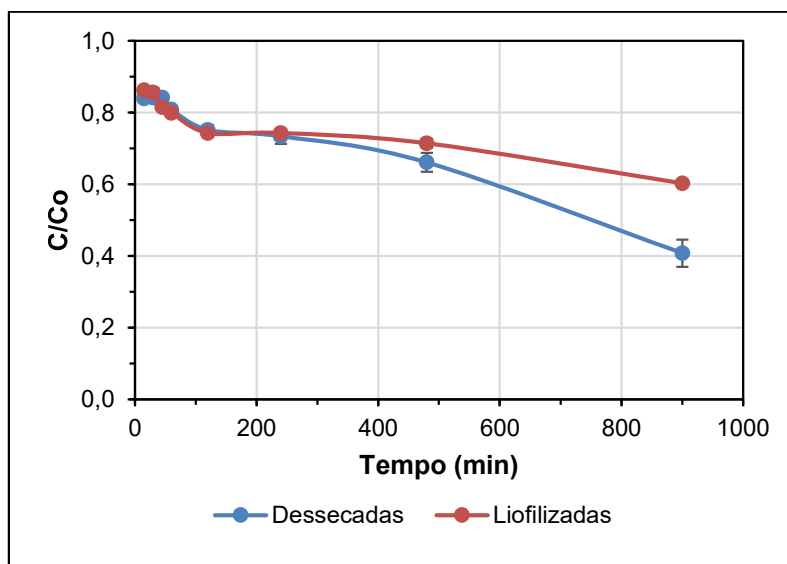
Fonte: A autora (2024).

De forma geral, observa-se na Figura 36 que diferentes taxas de adsorção ocorreram para as partículas dessecadas e liofilizadas. Até 60 min observa-se que houve mais remoção do corante pelas microesferas liofilizadas. Isso deve ter ocorrido devido a maior porosidade destas partículas, contendo mais locais de adsorção vagos e área superficial disponível do adsorvente (Hassan, Abdel-Mohsen e Fouda, 2014). Então a taxa de adsorção diminui gradualmente com o aumento do tempo e a adsorção atinge o equilíbrio em cerca de 900 min e chegando a uma concentração remanescente de 11,08 mg/L. Já para as microesferas dessecadas, a taxa de

adsorção nos tempos iniciais é mais lenta, devido a estrutura mais compacta. No entanto, apesar da diminuição da taxa de adsorção, a concentração de corante verde malaquita oxalato remanescente no equilíbrio para as microesferas dessecadas é de 8,20 mg/L.

Já para o vermelho Congo (Figura 37), é possível observar que a concentração de corante presente na solução diminui rapidamente nos primeiros 120 min do processo de adsorção e se mantém estável até 240 min para as duas microesferas. Após esse tempo, há uma redução da concentração até o alcance do equilíbrio em 900 min.

Figura 37 – Cinética de adsorção do corante vermelho Congo.



Fonte: A autora (2024).

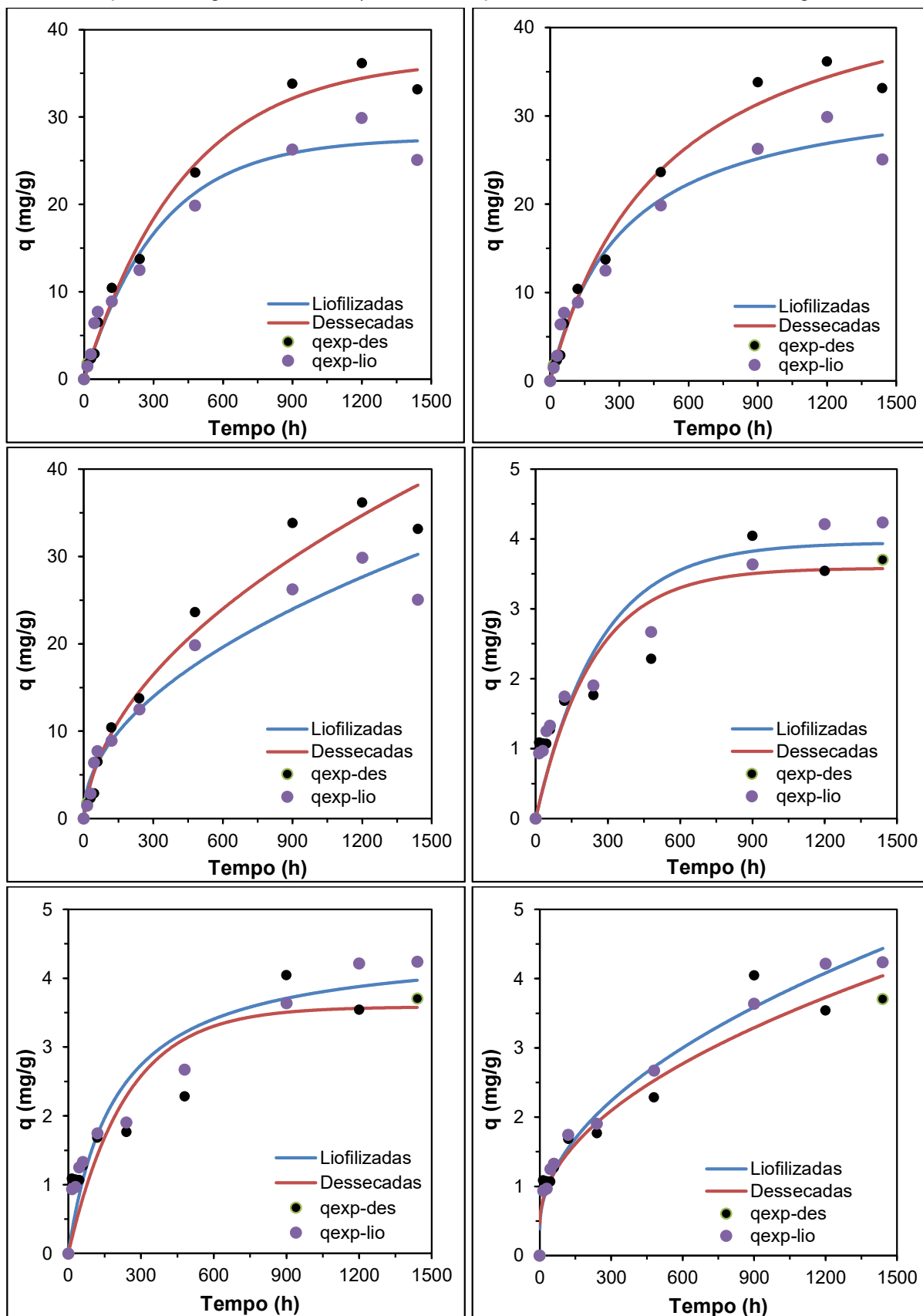
A concentração de vermelho Congo remanescente no equilíbrio para as microesferas dessecadas e liofilizadas foi de 8,33 e 9,08 mg/L, respectivamente. Apesar da pouca diferença, este resultado enfatiza que não somente o tamanho da molécula do corante é responsável pelas diferenças nos mecanismos de adsorção, mas também porosidade, cargas superficiais e grupos funcionais presentes na superfície das partículas.

6.6 MODELOS CINÉTICOS

Os modelos cinéticos desempenham um papel fundamental na análise e interpretação dos dados experimentais, permitindo a descrição matemática dos processos de adsorção ao longo do tempo. No presente estudo, foram investigados os modelos de cinética de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e de difusão intrapartícula para avaliar a adsorção dos corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo por microesferas de hidroxiapatita e alginato de sódio liofilizadas e dessecadas.

A Figura 38 apresenta as cinéticas de adsorção dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula para os corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo.

Figura 38 – Cinética de adsorção de a) pseudoprimeira ordem b) pseudossegunda ordem e c) difusão intrapartícula do corante verde malaquita oxalato e de d) pseudoprimeira ordem e) pseudossegunda ordem e f) difusão intrapartícula do corante vermelho Congo.



Fonte: A autora (2024).

Observando a Figura 38, nota-se que os corantes, verde malaquita oxalato e vermelho Congo, não se ajustaram de maneira satisfatória a qualquer um dos três modelos estudados. Portanto, é necessária uma análise mais aprofundada das constantes cinéticas para determinar qual modelo descreve melhor o comportamento de cada corante.

A Tabela 6 apresenta as constantes cinéticas de adsorção dos contaminantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo pelas microesferas dessecadas e liofilizadas.

Tabela 6 – Constantes cinéticas de adsorção dos contaminantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo pelas microesferas dessecadas e liofilizadas

Contaminante	Modelo	Constantes cinéticas		
			Dessecadas	Liofilizadas
Verde malaquita oxalato	Pseudoprimeira ordem	q_{exp} (mg/g)	$33,8 \pm 0,6$	$26,3 \pm 0,1$
		K_1 (1/min)	0,0023	0,0031
		q_{eq} (mg/g)	36,746	27,599
		R^2	0,988	0,964
		S^2R	21,658	37,353
	Pseudossegunda ordem	K_2 (g/(mg.min ^{0,5}))	0,00004	0,00009
		q_{eq} (mg/g)	48,608	33,870
		R^2	0,985	0,968
		S^2R	26,925	33,249
	Difusão Intrapartícula	K_{id} (mg/(g.min))	1,0528	0,7904
		C (mg/g)	-1,7770	0,2537
		R^2	0,966	0,950
		S^2R	61,931	51,298
Vermelho Congo	Pseudoprimeira ordem	q_{exp} (mg/g)	$4,0 \pm 0,3$	$3,64 \pm 0,03$
		K_1 (1/min)	0,0042	0,0038
		q_{eq} (mg/g)	3,583	3,949
		R^2	0,806	0,868
		S^2R	2,919	2,405
	Pseudossegunda ordem	K_2 (g/(mg.min))	0,0016	0,0012
		q_{eq} (mg/g)	3,996	4,503
		R^2	0,857	0,914
		S^2R	2,162	1,560
	Difusão Intrapartícula	K_{id} (mg/(g.min))	0,0944	0,0045
		C (mg/g)	0,4566	0,0911
		R^2	0,9251	0,9825
		S^2R	1,131	0,318

Fonte: A autora (2024).

Para o corante verde malaquita oxalato, o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou bom desempenho na previsão da quantidade adsorvida no equilíbrio, tanto para as microesferas dessecadas quanto para as liofilizadas. Apesar do valor para o coeficiente de correlação linear (R^2) não apresentar valores tão próximos a unidade, os resultados obtidos para as constantes q_{eq} são significativos, visto que ficaram próximos dos valores obtidos para o q_{exp} que é de $33,8 \pm 0,6$ mg/g para as microesferas dessecadas e de $26,3 \pm 0,1$ mg/g para as microesferas liofilizadas.

Os coeficientes de correlação (R^2) indicam que a adsorção desse corante segue satisfatoriamente o modelo de pseudo-primeira ordem para as microesferas dessecadas ($R^2 = 0,988$). Para as microesferas liofilizadas, os valores de R^2 foram 0,968 para o modelo de pseudo-segunda ordem e 0,964 para o de pseudo-primeira ordem. Como esses valores são muito próximos, isso sugere que ambos os modelos podem ser igualmente válidos para descrever a cinética de adsorção dos corantes, embora o modelo de pseudosegunda ordem possa oferecer uma descrição um pouco melhor dos dados experimentais das amostras liofilizadas ($R^2 = 0,968$) quando comparado ao de pseudoprimeira ordem ($R^2 = 0,964$); o modelo de pseudoprimeira ordem prevê melhor a quantidade adsorvida no equilíbrio de $33,8 \pm 0,6$ mg/g ($q_{eq} = 36,7$ mg/g) para as microesferas dessecadas e de $26,3 \pm 0,1$ mg/g ($q_{eq} = 27,6$ mg/g) para as microesferas liofilizadas.

A constante de taxa K_1 no modelo de pseudoprimeira ordem representa a taxa de adsorção. Um valor K_1 mais alto sugere uma velocidade de adsorção inicial mais rápida, logo, este valor reflete a rapidez com que o sistema se aproxima do equilíbrio (Mandale *et al.*, 2024). Observa-se que a taxa inicial de adsorção das microesferas dessecadas e liofilizadas é bastante próxima, com as microesferas liofilizadas apresentando uma velocidade ligeiramente maior de adsorção. Estudos de adsorção do corante verde malaquita com diferentes adsorventes encontraram valores de K_1 (1/min) semelhantes aos encontrados neste estudo (0,0023 e 0,0031), como 0,049 (Dehbi *et al.*, 2020), 0,03 (Murthy *et al.*, 2019), 0,0129 (Okasha *et al.*, 2023), 0,015 e 0,006 (Robati *et al.*, 2016).

A constante de taxa K_2 no modelo de pseudosegunda ordem está relacionada à adsorção química e representa a taxa com que os sítios ativos são ocupados durante a adsorção (Hubbe, Azizian e Douven, 2019). Considerando os mesmos estudos apresentados no comparativo de K_1 , os valores bibliográficos de K_2 são 0,000076 (Dehbi *et al.*, 2020), 0,00011 (Murthy *et al.*, 2019), 0,000044 (Okasha *et al.*,

2023), 0,036 e 0,267 (Robati *et al.*, 2016). Os valores apresentados são próximos aos encontrados neste estudo, de 0,00004 e 0,00009 (Tabela 6).

O modelo de difusão intrapartícula foi o que apresentou o menor ajuste aos dados experimentais para o corante verde malaquita oxalato. A adsorção intrapartícula é um fenômeno fundamental que ocorre durante o processo de adsorção em materiais porosos, onde as moléculas adsorvidas penetram nos poros do material adsorvente (Hubbe, Azizian e Douven, 2019).

O valor de K_{id} (mg/(g.min)) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula e o valor de C estima a espessura da camada limite, desta forma, quanto maior o valor, maior a adsorção na camada limite (Schommer, 2014).

Para fins de comparação, utilizando os mesmos estudo apresentados para as constantes de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, tem-se para a constante K_{id} : 100,82 e 17,68 (Dehbi *et al.*, 2020), 8,11 (Murthy *et al.*, 2019), 18,00 e 7,00 (Robati *et al.*, 2016). Esses valores são comparáveis aos encontrados neste estudo, que foram de 1,0528 e 0,7904 (Tabela 6).

Para a constante C , os valores encontrados na literatura foram 61,15 e 602,75 (Dehbi *et al.*, 2020), 17,64 (Murthy *et al.*, 2019), 0,053 e 0,016 (Robati *et al.*, 2016). Os valores deste estudo foram de -1,7770 e 0,2537 (Tabela 6). O valor negativo para esta constante pode sugerir que o modelo de difusão intrapartícula não se ajusta adequadamente aos dados experimentais, tendo em vista, que ela representa a espessura da camada limite.

No caso do corante vermelho Congo, para o modelo de pseudoprimeira ordem, os valores de R^2 são mais baixos, especialmente para as microesferas dessecadas, indicando que o modelo de pseudoprimeira ordem pode não ser o mais adequado para descrever a cinética de adsorção para esse corante, pelo menos nas condições experimentais testadas. Neste caso, a cinética de pseudoprimeira ordem das microesferas liofilizadas e dessecadas apresentam baixos coeficientes de correlação linear com R^2 de 0,868 e 0,806, respectivamente.

Porém, a cinética de pseudoprimeira ordem consegue prever de forma satisfatória a quantidade adsorvida no equilíbrio, de $4,0 \pm 0,3$ mg/g para as microesferas dessecadas e $3,64 \pm 0,03$ mg/g para as microesferas liofilizadas. Os valores obtidos para a constante q_{eq} do modelo de pseudoprimeira ordem foram 3,583 mg/g e 3,949 mg/g, para as microesferas dessecadas e liofilizadas, respectivamente.

Como a constante de taxa K_1 no modelo de pseudo-primeira ordem representa a taxa de adsorção, quanto maior o valor K_1 , mais rápida a taxa de adsorção inicial (Mandale *et al.*, 2024). Observa-se que a taxa inicial de adsorção das microesferas dessecadas e liofilizadas é bastante próxima, com as microesferas dessecadas apresentando uma velocidade ligeiramente maior de adsorção.

Estudos de adsorção do corante vermelho Congo com diferentes adsorventes encontraram valores de K_1 (1/min) semelhantes aos encontrados neste estudo (0,0042 e 0,0038), como 0,0432 (Al-Lami, Abdulwahid e Mizhir, 2022), 0,019 (Srilakshmi e Saraf, 2016) e 0,012 (Vairavel, Murty e Nethaji, 2017).

Os valores de R^2 para o modelo de pseudossegunda ordem do corante vermelho Congo são mais altos em comparação com o modelo de pseudoprimeira ordem, sugerindo que o modelo de pseudossegunda ordem pode ser mais apropriado para esse corante, especialmente para as microesferas liofilizadas ($R^2 = 0,914$). Assim, a adsorção do corante vermelho se adequou melhor ao modelo de pseudossegunda ordem, quando comparado ao modelo de pseudoprimeira ordem.

O modelo de pseudossegunda ordem também prevê significativamente a quantidade adsorvida no equilíbrio de $4,0 \pm 0,3$ mg/g ($q_{eq} = 3,996$ mg/g) para as microesferas dessecadas e de $3,64 \pm 0,03$ mg/g ($q_{eq} = 4,503$ mg/g) para as microesferas liofilizadas.

A constante de taxa K_2 no modelo de pseudossegunda ordem está associada à adsorção química (Hubbe, Azizian e Douven, 2019). Considerando os mesmos estudos apresentados no comparativo de K_1 , os valores bibliográficos de K_2 são 0,00065 (Al-Lami, Abdulwahid e Mizhir, 2022), 0,00083 (Srilakshmi e Saraf, 2016) e 0,151 (Vairavel, Murty e Nethaji, 2017). Os valores apresentados são próximos aos encontrados neste estudo, de 0,0016 e 0,0012 (Tabela 6). Observa-se que os valores de K_2 para o corante vermelho do Congo são cerca de 100 vezes maiores que os do corante verde malaquita oxalato, o que indica uma maior eficiência no processo de adsorção, uma vez que os sítios ativos do adsorvente são preenchidos mais rapidamente devido à interação química com o adsorvato.

Notavelmente, para o modelo de difusão intrapartícula, os valores de R^2 são mais altos para o corante vermelho Congo, indicando que a difusão intrapartícula pode desempenhar um papel mais significativo na cinética de adsorção desse corante, especialmente para as microesferas liofilizadas ($R^2 = 0,9825$).

Para fins de comparação, utilizando um mesmo estudo apresentado para as constantes de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, tem-se para a constante do modelo de difusão intrapartícula, K_{id} (mg/g.min^{1/2}): 0,0295 (Vairavel, Murty e Nethaji, 2017). Este valor é comparável aos encontrados neste estudo, que foram de 0,0944 e 0,0045 (Tabela 6).

Para a constante C, o valor encontrado na literatura foi 3,293 (Vairavel, Murty e Nethaji, 2017), enquanto os valores deste estudo foram de 0,4566 e 0,0911 (Tabela 6). Os baixos valores encontrados para esta constante podem sugerir que a adsorção está mais fortemente controlada pela etapa de difusão interna nos poros, e a barreira de difusão externa é mínima (Ramírez-Rodríguez e Castillo-Alvarado, 2012).

No caso das microesferas que adsorveram o corante vermelho Congo, a predominância do modelo intrapartícula pode ser explicada por vários fatores.

Primeiramente, o tamanho da molécula do corante vermelho Congo (2,59 nm) (Dapson, 2018) é apenas 2,4 vezes menor do que o tamanho dos poros das microesferas (6,0984 nm). Isso significa que a molécula do corante não consegue penetrar efetivamente nos mesoporos das microesferas, limitando sua capacidade de adsorção intrapartícula. Como resultado, a adsorção ocorre principalmente na superfície externa das microesferas, onde as moléculas do corante podem se ligar diretamente às cargas e sítios ativos na superfície das partículas.

Portanto, a combinação do tamanho da molécula do corante em relação aos poros das microesferas e a interação química observada no FTIR levam à predominância do modelo de adsorção intrapartícula no caso específico do vermelho Congo adsorvido nas microesferas e, portanto, são mais bem ajustadas a este modelo.

O modelo de adsorção por difusão intrapartícula pode descrever a adsorção de poluentes orgânicos, como corantes (por exemplo, corante azo, corante azul de metileno, corante vermelho Congo) em adsorventes (Wang e Guo, 2022).

Em suma, o corante verde malaquita oxalato se adequa para os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, indicando uma melhor adequação desses modelos aos dados experimentais em comparação com o corante vermelho Congo. O corante vermelho Congo, por sua vez, se adequou ao modelo de difusão intrapartícula, com coeficientes de correlação linear mais elevados em ambas as condições de preparação das microesferas (dessecadas e liofilizadas).

Realizando um comparativo dos resultados obtidos com a literatura existente é possível perceber que para o corante verde existem estudos que se adequam ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Hua *et al.*, 2023; Okasha *et al.*, 2023) e pseudossegunda ordem (Brahmi *et al.*, 2024). Da mesma forma, para o corante vermelho existem estudos que se adequam ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem (Bensalah *et al.*, 2020) e pseudossegunda ordem (Azeez *et al.*, 2022; Mobarak *et al.*, 2023; Vinayagam *et al.*, 2022).

6.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

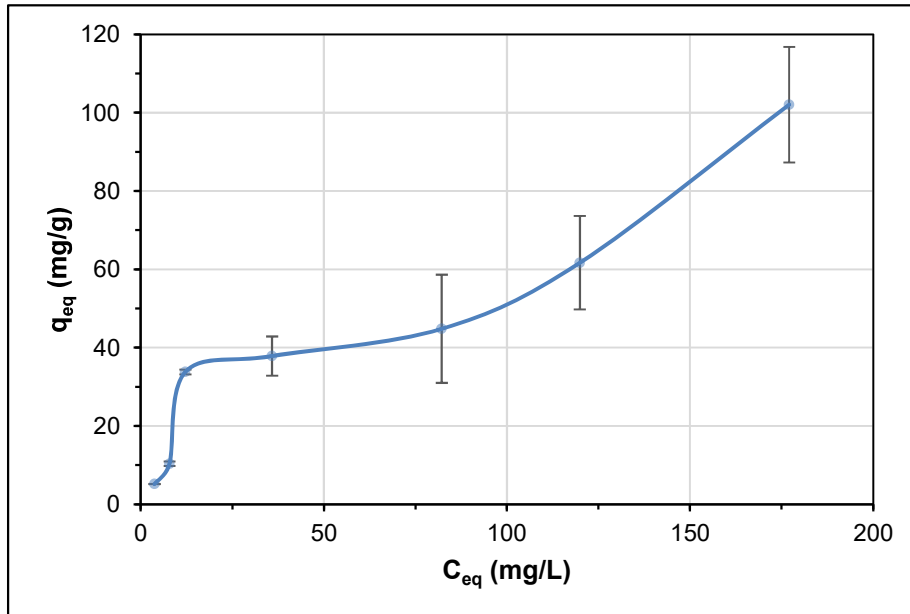
A análise das isotermas de adsorção desempenha um papel fundamental na caracterização dos materiais adsorventes, fornecendo informações para a seleção dos adsorventes mais adequados em diferentes aplicações. Essas isotermas são essenciais para o estudo e a compreensão dos complexos processos de adsorção que ocorrem em sistemas sólido-líquido. Elas descrevem de forma quantitativa a relação entre a quantidade de adsorvato que é retida por uma determinada quantidade de adsorvente em equilíbrio com a fase líquida, em diferentes concentrações do adsorvato (Nascimento *et al.*, 2014).

A forma do gráfico da isoterma reflete o mecanismo de adsorção e sugere o tipo de interação entre adsorvente e adsorvato. A classificação de Giles distingue isotermas de grande afinidade (H), Langmuir (L), constantes (C) e sigmóides (S). Isotermas tipo S apresentam curvatura côncava em baixas concentrações, enquanto H e L são convexas, com H mostrando alta inclinação e L permanecendo constante, indicando aumento da afinidade de sorção com a diminuição da concentração. Isotermas tipo C têm afinidade constante, representadas por uma linha reta. Os subgrupos se diferenciam pelo comportamento em altas concentrações (Oliveira, Coelho e Melo, 2018).

As Figuras 39 e 40 mostram a isoterma de adsorção do corante verde e vermelho, respectivamente, pelas microesferas dessecadas. Nestas figuras, pode-se observar a relação entre as quantidades adsorvidas no equilíbrio (q_{eq}) e a concentração de equilíbrio (C_{eq}) das soluções dos corantes. Para garantir a obtenção do equilíbrio de adsorção, os ensaios foram realizados com um tempo de agitação de 900 min (15 h). Isso é fundamental para assegurar que os resultados reflitam

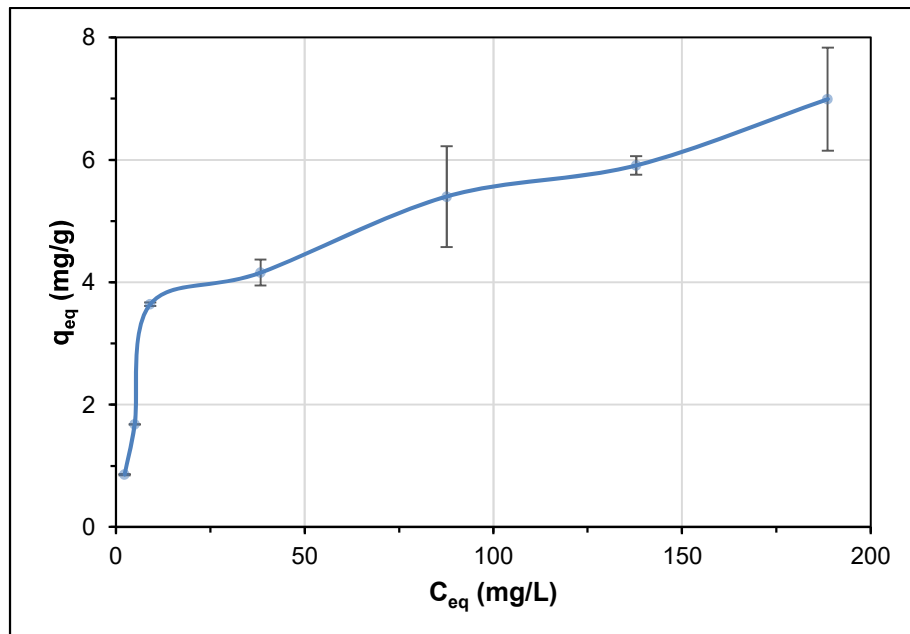
adequadamente a capacidade de adsorção dos materiais e a interação com os corantes em diferentes condições.

Figura 39 – Isoterma de adsorção do corante verde malaquita oxalato.



Fonte: A autora (2024).

Figura 40 – Isoterma de adsorção do corante vermelho Congo.



Fonte: A autora (2024).

Considerando a classificação de Giles, as isotermas dos corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo se assemelham a uma isoterma do tipo L. O

formato convexo inicial sugere uma alta afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, e começa a estabilizar em concentrações mais altas. Isso indica que, à medida que mais sítios de adsorção são ocupados, a taxa de adsorção adicional diminui (Oliveira, Coelho e Melo, 2018).

Os resultados experimentais foram ajustados utilizando os modelos de Langmuir e de Freundlich, técnicas amplamente utilizadas na interpretação de isotermas de adsorção. Esses modelos fornecem parâmetros importantes, como a capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) e a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, permitindo uma análise mais aprofundada da eficácia dos materiais adsorventes e sua aplicabilidade em diversas situações.

A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros de adsorção do corante verde malaquita oxalato e vermelho Congo para os modelos de Langmuir e Freundlich calculados por análise de regressão não linear.

Tabela 7 – Valores obtidos dos parâmetros de adsorção dos corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo para os modelos de Langmuir e Freundlich.

Modelo	Parâmetro	Verde malaquita oxalato	Vermelho Congo
Langmuir	q_{\max} (mg/g)	202,7514	6,5898
	K_L (L/mg)	0,0047	0,0797
	R_L	0,5120	0,6556
	R^2	0,8192	0,9084
Freundlich	K_F (L/g)	3,6114	1,2304
	$1/n$	0,6237	0,3289
	R^2	0,8769	0,9173

Fonte: A autora (2024).

Como o valor do parâmetro de equilíbrio de Langmuir (R_L) foi de 0,51 para o corante verde malaquita oxalato e de 0,66 para o corante vermelho Congo, a adsorção de ambos é considerada favorável, já que os valores de R_L estão entre 0 e 1 (Azeez *et al.*, 2022).

A constante K_L do modelo de Langmuir, que está relacionada à energia livre de adsorção e reflete a afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, geralmente é elevada em adsorventes eficientes, que também apresentam altos valores de q_{\max} (Nascimento *et al.*, 2014).

Observa-se que o maior valor de K_L foi encontrado para o corante vermelho, embora o valor de q_{max} tenha sido baixo em relação ao do corante verde. Isso pode ser explicado pelo diâmetro das moléculas de corante já discutido anteriormente (Nascimento *et al.*, 2020). O corante vermelho Congo possui maior diâmetro, o que pode impedir o acesso deste aos poros do adsorvente.

Os valores de q_{max} podem ser utilizados para comparação da capacidade máxima de adsorção de diferentes adsorventes para remoção dos corantes. Por exemplo, uma HAP obtida de um resíduo industrial de fosfogesso dosada a 2 g/L possui q_{max} de 139 mg/g para adsorção do corante vermelho Congo (Bensalah *et al.*, 2020). Uma hidroxiapatita com casca de perivca (HAP) funcionalizada com nanopartículas de prata possui um q_{max} de 47,75 mg/g (Azeez *et al.*, 2022). Logo, estes adsorventes possuem uma capacidade superior do que o adsorvente deste estudo para a remoção do corante vermelho Congo.

Já para o corante verde malaquita, esferas biomiméticas de hidrogel de hidroxiapatita magnética inspiradas na estrutura do pólen de petúnia possuem q_{max} de 45,455 mg/g (Hua *et al.*, 2023). Por meio de um geopolímero poroso de metacaulim utilizado como ligante reativo para grânulos adsorventes de hidroxiapatita, foi realizada a adsorção do corante verde com um q_{max} de 40,79 mg/g (Brahmi *et al.*, 2024). Logo, a HAP produzida por este estudo possui capacidade de adsorção superior à das referências apresentadas.

Considerando os parâmetros do modelo de Freundlich, o valor do parâmetro n é relacionado à homogeneidade da superfície e a intensidade de adsorção. Quando $1/n > 1$, indica que o processo de adsorção é menos provável de ocorrer, enquanto quando $1/n$ está entre 0 e 1, o processo de adsorção é fácil ocorrer favorável (Hua *et al.*, 2023).

Analisando a razão $1/n$, a isoterma de Freundlich para os corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo pode ser considerada favorável visto que seu valor está entre 0 e 1. O valor de $1/n$ correspondente aos corantes ficaram na faixa de 0–1, o que indica que o processo de adsorção na superfície heterogênea é favorável (Hua *et al.*, 2023). Esses dados coincidem com os valores de R_L confirmando a adsorção favorável.

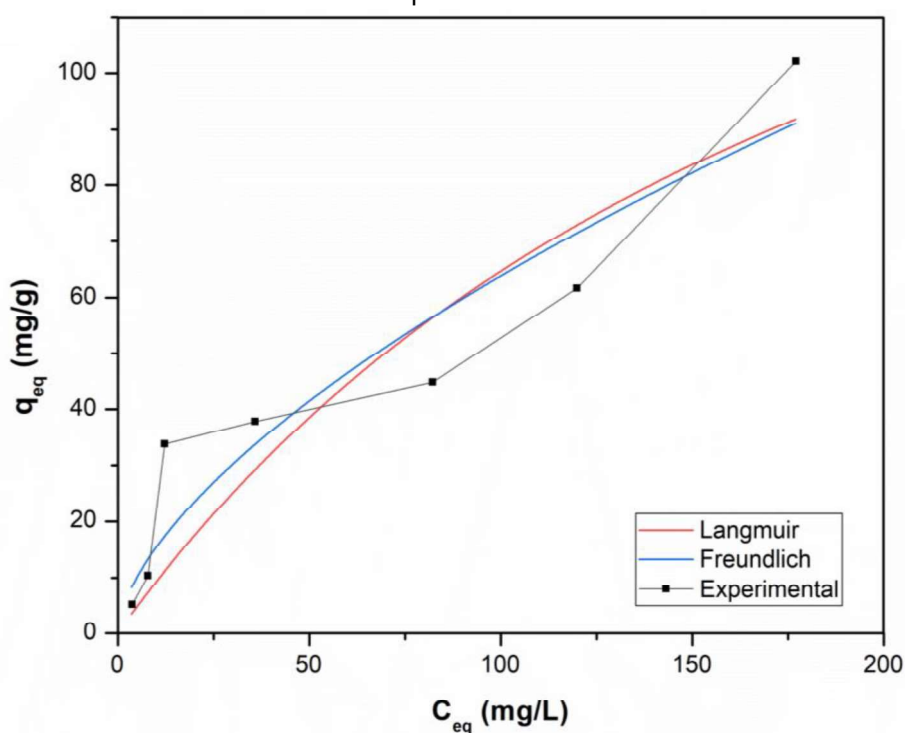
Quanto menor o valor de $1/n$, mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente (Nascimento *et al.*, 2014). Com base nisto, o corante verde possui uma

interação mais forte com o adsorvente, que pode ser decorrente da força eletrostática existente entre eles que favorece a adsorção.

A constante K_F se trata da constante de capacidade de adsorção de Freundlich (Nascimento *et al.*, 2014). O valor desta constante foi maior para o corante verde do que para o vermelho, mesmo comportamento observado para a constante q_{max} . Isto se deve ao fato da dosagem de adsorvente adotada para o estudo, ou seja, como a adsorção do corante verde ocorreu com dosagem 6 vezes menor de adsorvente do que o corante vermelho, as microesferas possuíam maior capacidade de adsorção devido à relação inversamente proporcional entre a capacidade de adsorção e a massa da Equação 11.

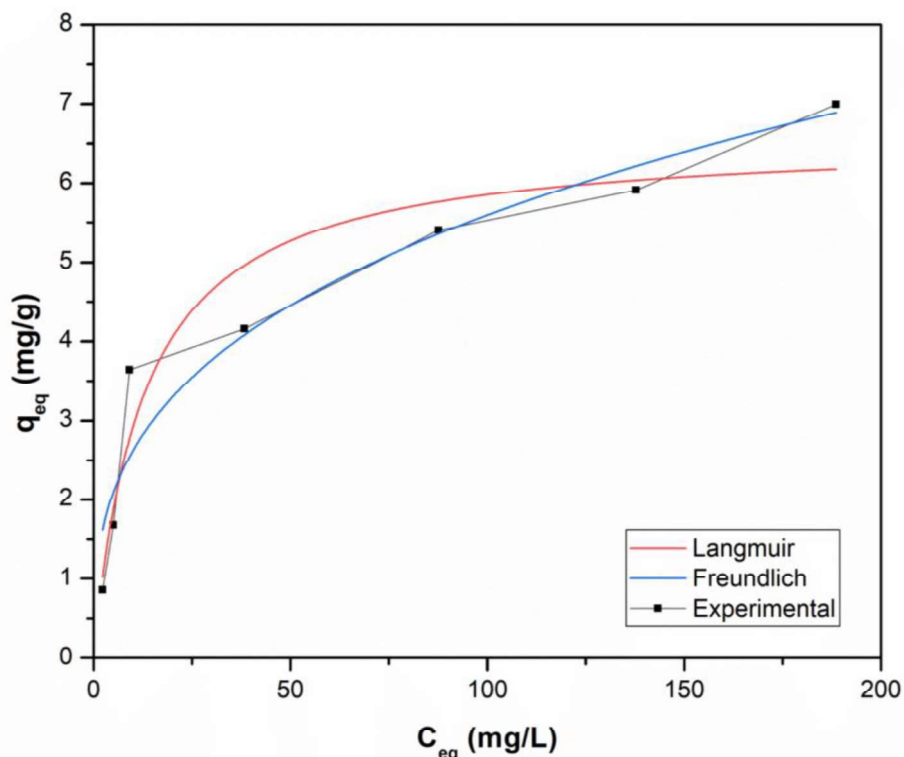
A fim de determinar com qual isoterma os dados experimentais melhor se ajustam foi realizada a comparação dos resultados obtidos. Com os valores obtidos experimentalmente para os parâmetros de adsorção e as Equações 4 e 6, obtém-se as isotermas dos modelos de Langmuir e de Freundlich para os corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo, apresentadas nas Figuras 41 e 42, respectivamente.

Figura 41 – Modelos de Langmuir e de Freundlich para a isoterma de adsorção do corante verde malaquita oxalato.



Fonte: A autora (2024).

Figura 42 – Modelos de Langmuir e de Freundlich para a isoterma de adsorção do corante vermelho Congo.



Fonte: A autora (2024).

Analisando-se a Figura 41, é possível perceber que os dados experimentais do corante verde não apresentaram bom ajuste para os modelos de Langmuir e Freundlich. Já analisando-se a Figura 42, nota-se que os dados experimentais do corante vermelho Congo apresentaram melhor ajuste com a isoterma de Freundlich.

A Tabela 8 apresenta um comparativo entre os coeficientes de correlação linear das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Tabela 8 – Comparativo entre os coeficientes de correlação linear das isotermas.

	Verde malaquita oxalato	Vermelho Congo
Isoterma	Dessecadas	Dessecadas
Langmuir	0,8192	0,9084
Freundlich	0,8769	0,9173

Conforme apresentado na Tabela 8, o modelo de Freundlich apresentou maiores coeficientes de correlação linear, R^2 , em comparação ao modelo de Langmuir, ou seja, os dados experimentais se ajustam melhor ao segundo modelo.

Estudos de adsorção do corante verde malaquita oxalato utilizando a hidroxiapatita como adsorvente apresentaram melhor ajuste dos dados experimentais para a isoterma de Langmuir, como Okasha *et al.* (2023) que obtiveram um R^2 de 0,99 e Hua *et al.* (2023) que obtiveram um R^2 de 0,996.

Neste estudo, os dados experimentais do corante verde malaquita oxalato podem ter se ajustado melhor à isoterma de Freundlich devido à presença de múltiplos grupos funcionais no adsorvente modificado; desta forma, a possibilidade de distribuição desigual nos grupos funcionais torna-se mais provável durante o processo de criação do local de superfície, o que pode acarretar em heterogeneidade da superfície. Isto porque, diferentes locais de adsorção possuem diferentes energias de adsorção, o que leva a uma superfície heterogênea, que favorece a adsorção multicamadas de Freundlich (Umeh *et al.*, 2023).

Estudos de adsorção do corante vermelho Congo utilizando a hidroxiapatita como adsorvente, também apresentaram melhor ajuste para a isoterma de Freundlich, como Azeez *et al.* (2022), que obtiveram um R^2 de 0,955, Bensalah *et al.* (2020) que obtiveram um R^2 de 0,996 e Vinayagam *et al.* (2023) que obtiveram um R^2 de 0,978.

Como a adsorção destes corantes foi prevista pela isoterma de Freundlich, significa que a remoção ocorreu por meio de quimissorção em uma superfície heterogênea de múltiplas camadas possuindo sítios ativos com afinidades e energia de ligação variadas (Azeez *et al.*, 2022; Bensalah *et al.*, 2020; Vinayagam *et al.*, 2023).

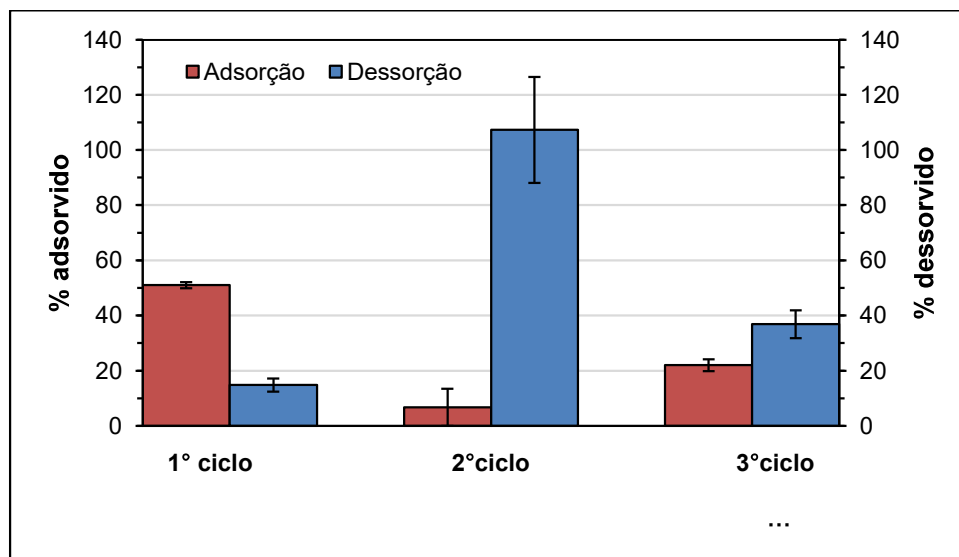
6.8 ENSAIOS DE REUSO DO ADSORVENTE

A reutilização de adsorventes é um aspecto importante na aplicação de processos de adsorção em escala industrial, visando não apenas a eficiência econômica, mas também a sustentabilidade ambiental. Um aspecto fundamental desses ensaios é a seleção do meio dessorvente adequado, que seja capaz de remover os compostos adsorvidos sem comprometer a integridade e eficiência do adsorvente.

Inicialmente, para o corante verde malaquita oxalato, uma solução aquosa de ácido acético 0,01 M foi usada como agente dessorvente (Wen *et al.*, 2022). Essa escolha foi embasada em ensaios preliminares de um ciclo, que indicaram sua eficácia na dessorção do corante sem afetar adversamente as microesferas.

Na Figura 43 são apresentados os percentuais de adsorção e dessorção do corante verde adsorvido em microesferas de hidroxiapatita e alginato de sódio para os três ciclos realizados.

Figura 43 – Porcentagem adsorvida-dessorvida de verde malaquita oxalato por ciclo.



Fonte: A autora (2024).

Nota-se que, no primeiro ciclo, foi alcançada uma adsorção de 51% em relação à concentração inicial da solução (20 mg/L). e uma dessorção de 15%, em relação a quantidade adsorvida no material. No entanto, nos ciclos subsequentes, observou-se uma redução acentuada na eficiência de adsorção e dessorção, com variações significativas nos valores obtidos.

Após os três ciclos de reuso, houve uma redução de 46,25% na massa das microesferas, indicando danos importantes ao material adsorvente. Este resultado sugere que o ácido acético, embora tenha demonstrado eficácia na dessorção do corante, provocou danos às microesferas, comprometendo sua integridade estrutural e, conseqüentemente, sua capacidade de adsorção.

A perda de massa das microesferas pode ser um reflexo direto da erosão ou desintegração das partículas devido à exposição prolongada ao ácido acético, já que a hidroxiapatita pode ser solúvel em soluções ácidas (Cunha, 2010). Essa perda de massa também pode explicar as variações irregulares observadas nas quantidades adsorvidas e dessorvidas ao longo dos ciclos de reuso. Portanto, os resultados

indicam a necessidade de buscar alternativas mais adequadas de meio dessorvente para garantir a eficiência e durabilidade do processo de reuso do adsorvente.

Para o corante Vermelho Congo, foram conduzidos extensivos testes preliminares utilizando uma variedade de soluções como meio dessorvente, como por exemplo, acetona, acetato de etila, HCl, etanol, KOH, NaOH, dentre outros, buscando-se identificar o agente mais eficaz para a dessorção do composto adsorvido pelas microesferas. Os resultados são mostrados na Tabela 9, em que pode ser observado que dentre os dessorventes testados, houve uma variedade de resultados, desde a ausência de dessorção até a desintegração das microesferas.

O ácido clorídrico (HCl) em concentrações de 0,01 e 0,001 M causou uma mudança na coloração das microesferas sem promover a dessorção dos corantes, indicando uma interação química que não foi eficaz para remover os compostos adsorvidos. O ácido acético a 0,01 M também apresentou resultados similares, com as microesferas permanecendo com a coloração alterada e sem dessorção dos corantes. A mudança de cor ocorreu porque este corante apresenta cor roxa em valores de pH menores que 3 e vermelha acima de 5 (Nascimento e Araújo, 2021; Silva, Lanzoni e Alves, 2019).

Por outro lado, substâncias como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), em diversas concentrações, mostraram-se capazes de desintegrar as microesferas, inviabilizando seu reuso. Isso ocorre porque o alginato das microesferas é influenciado pelo pH e pela força iônica do meio, além de que o aumento de concentrações de íons não-gelificantes como o Na^+ e o K^+ , presentes nos hidróxidos, contribuem para essa instabilidade e perda da rigidez (Medeiros *et al.*, 2022).

O etanol apresentou resultados promissores para o corante vermelho, permitindo a dessorção do corante sem comprometer a estrutura das microesferas.

Tabela 9 – Agentes dessorventes avaliados para o vermelho Congo.

Dessorvente	Resultado
Acetona pura	Não houve dessorção
Isopropílico puro	Não houve dessorção
Acetato de Etila	Não houve dessorção
HCl 0,01 M	Esferas mudaram de coloração (azul escuro) e não houve dessorção
HCl 0,001 M	Esferas mudaram de coloração (azul escuro) e não houve dessorção
Ácido acético 0,01 M	Esferas ficaram azul escuro e não houve dessorção
KOH 0,1 M	Desintegra as microesferas
KOH 0,01 M	Desintegra as microesferas
NaOH 0,004 M	Desintegra as microesferas
NaOH 0,01 M	Desintegra as microesferas
NaOH 0,1 M	Desintegra as microesferas
NaOH 0,001 M	Leve dessorção sem desintegrar as microesferas
Etanol	Houve dessorção
Metanol	Houve dessorção
Hexano	Não houve dessorção
EDTA sal dissódico	Esferas mudaram de coloração e não houve dessorção
Bicarbonato de sódio	Desintegra as microesferas
NaCl aquoso 0,01 M	Não houve dessorção
NaCl aquoso 1 M	Não houve dessorção
KCl aquoso 0,1 M	Não houve dessorção

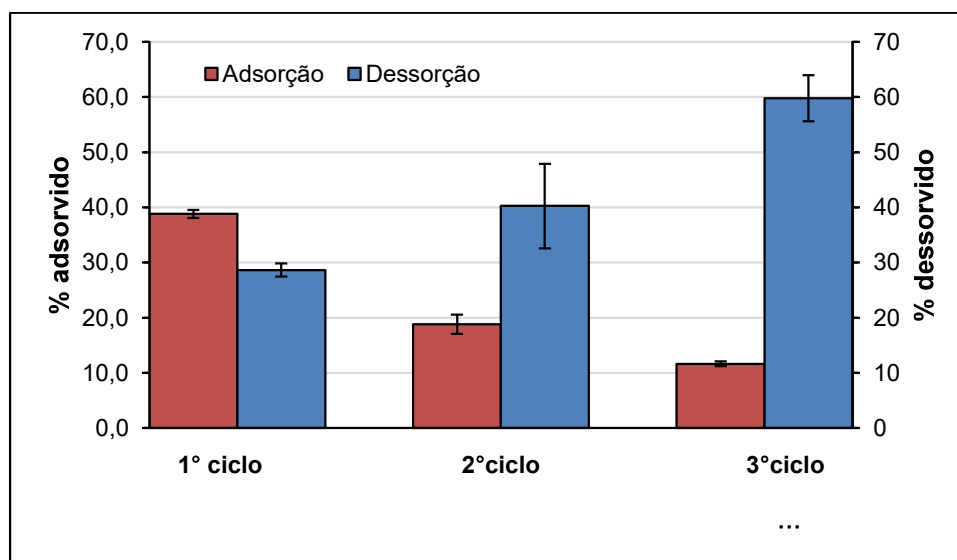
Diante desses resultados, o etanol foi selecionado como o meio dessorvente mais adequado para os ensaios de reuso do adsorvente. Na Figura 44 são apresentadas as quantidades adsorvidas e dessorvidas do corante vermelho Congo adsorvido em microesferas de hidroxiapatita e alginato de sódio para os três ciclos realizados.

Observa-se que ao longo dos três ciclos de reuso, a capacidade de adsorção das microesferas para o corante vermelho apresentou uma diminuição gradual. No primeiro ciclo, a adsorção foi de 39%, seguida por uma dessorção de 29%. Para o segundo ciclo, a adsorção reduziu para 19%, enquanto a dessorção aumentou para 40%. No terceiro ciclo, a capacidade de adsorção diminuiu para 12%, acompanhada por uma dessorção de 60%.

É possível verificar que a capacidade de adsorção diminuiu aproximadamente 27% entre o primeiro e o terceiro ciclo. A recuperação do corante aumentou a cada

ciclo devido à maior quantidade acumulada de corante no adsorvente, ou seja, no segundo e terceiro ciclos, a quantidade dessorvida foi muito próxima (0,081 e 0,075 mg), mas como a adsorção do terceiro ciclo foi menor, a quantidade dessorvida aumentou devido a relação da Equação 12.

Figura 44 – Quantidade adsorvida-dessorvida de vermelho Congo por ciclo.



Fonte: A autora (2024).

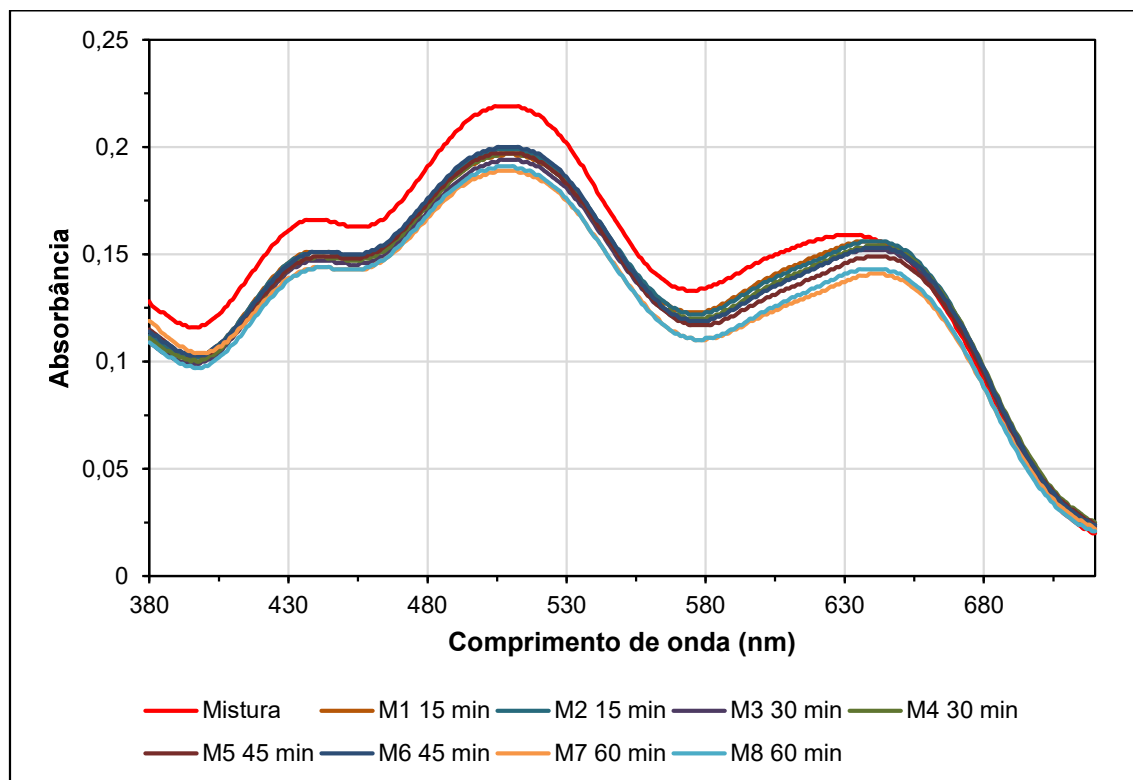
Após os três ciclos, a massa do adsorvente foi apenas reduzida em 3,40%, sugerindo uma leve degradação ou desintegração das microesferas ao longo dos ciclos de reuso. Apesar de resultados interessantes, para otimizar ainda mais o processo de reuso, pode ser necessário considerar o uso de um volume maior de solução dessorvente, conforme sugerido por estudos anteriores (Cechinel, 2013).

6.9 ADSORÇÃO DE MISTURA DE CORANTES

A investigação da capacidade de adsorção de uma mistura de corantes pelas microesferas é essencial para se compreender a resposta desses materiais à presença simultânea de diferentes adsorvatos, avaliando-se sua eficácia e seletividade, especialmente em cenários onde múltiplos contaminantes estão presentes no meio ambiente ou em processos industriais. Neste contexto, as microesferas dessecadas foram submetidas à adsorção de uma mistura dos corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo. A Figura 45 apresenta a cinética de

adsorção da mistura até o tempo de 60 min, onde a curva Mistura representa a mistura de corantes antes do processo de adsorção. As nomenclaturas M1 a M8 representam as amostras em duplicata, para os tempos de 15, 30, 45 e 60 min.

Figura 45 – Cinética de adsorção da mistura até 60 min.

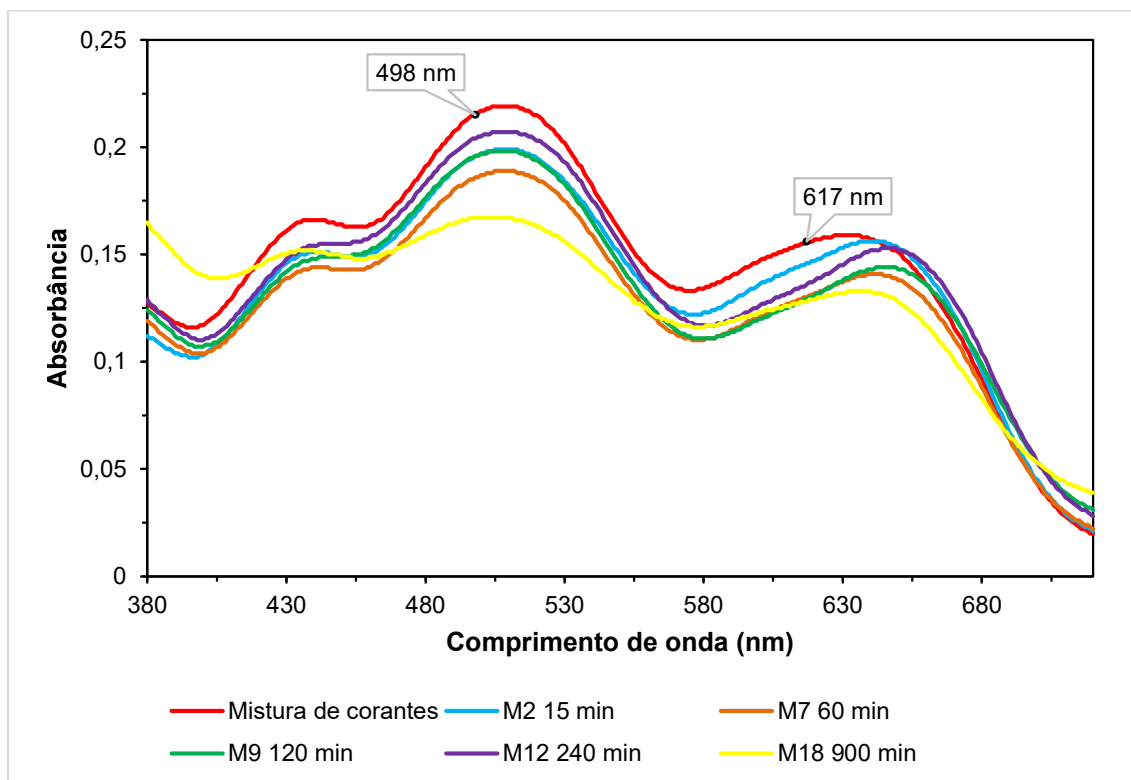


Fonte: A autora (2024).

Analisando-se a Figura 45, é possível se observar que na primeira hora de adsorção existe pequena diferença entre os oito espectros apresentados, sendo uma diferença mais significativa para o tempo de 60 min, que apresentou uma remoção mais significativa de corante. Contudo, como já esperado, a adsorção se torna mais significativa após esse período.

Desta forma, para uma melhor visualização do comportamento de adsorção até o tempo de 900 min, apresentado na Figura 46, foi considerado apenas um tempo de 15 min e o de 60 min, além dos tempos 120, 240 e 900 min.

Figura 46 – Cinética de adsorção da mistura até 900 min.



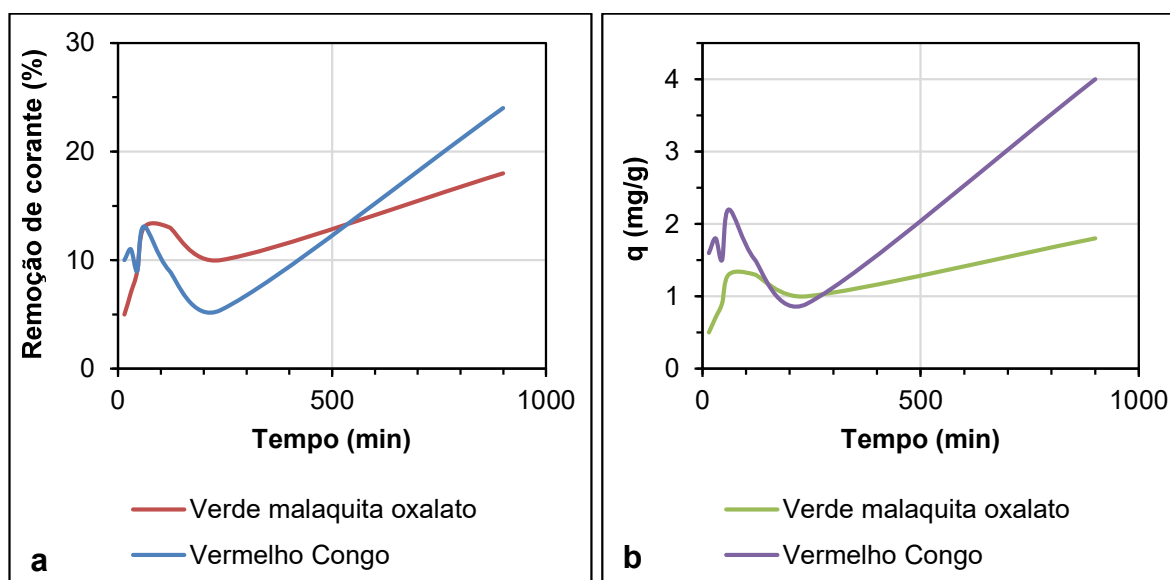
A análise detalhada da cinética até 900 min, conforme apresentado na Figura 54 e na Tabela 10, revela variações significativas na remoção de cada corante ao longo do tempo. Notavelmente, observa-se uma alternância na predominância da remoção de cada corante em diferentes estágios do processo, destacando a complexidade da adsorção da mistura e a necessidade de uma abordagem cuidadosa para otimizar sua eficiência e seletividade. Nos tempos de 120 e 240 min, a redução dos picos de adsorção são menores do que no tempo de 60 min, comprovando as oscilações do processo. Já no tempo de 900 min, retorna a uma maior redução do corante vermelho Congo e menor redução do corante verde malaquita oxalato. Para uma melhor visualização do processo de adsorção da mistura, estas informações estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Remoção dos corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo.

Tempo (min)	% Remoção verde (617 nm)	q_{verde} (mg/g)	% Remoção vermelho (498 nm)	q_{vermelho} (mg/g)
15	5 ± 1	$0,5 \pm 0,1$	10 ± 1	$1,6 \pm 0,2$
30	7	$0,71 \pm 0,01$	11 ± 1	$1,8 \pm 0,1$
45	9 ± 2	$0,9 \pm 0,2$	9 ± 1	$1,5 \pm 0,2$
60	13 ± 1	$1,3 \pm 0,1$	$13,1 \pm 0,7$	$2,2 \pm 0,1$
120	13 ± 3	$1,3 \pm 0,3$	9	$1,51 \pm 0,02$
240	10 ± 2	$1,0 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,1$
900	18 ± 4	$1,8 \pm 0,4$	24 ± 2	$4,0 \pm 0,4$

Fonte: A autora (2024).

Figura 47 – a) Eficiência de remoção dos corantes e b) Capacidade de adsorção.



Fonte: A autora (2024).

Os valores apresentados na Tabela 10 comprovam as variações observadas na Figura 47. Nos primeiros 30 min, a remoção do corante vermelho é aproximadamente 5% maior que do corante verde. Entre 45 e 60 min, as remoções são equivalentes. Em 120 e 240 min, a remoção do corante verde foi aproximadamente 4% maior que do corante vermelho. No tempo de 900 min a redução do corante vermelho fica 6% maior do que do verde. Em relação à capacidade de adsorção, o corante vermelho do Congo apresentou valores consistentemente superiores, exceto no tempo de 240 minutos, quando essa

tendência foi invertida, o que pode estar relacionado com a busca de equilíbrio no sistema.

Foi possível observar que a capacidade de adsorção nas soluções de corantes mistos foi relativamente menor em comparação com aquelas observadas nas soluções contendo apenas um corante (Mohammadzadeh, Haddadi-Asl e Salami-Kalajahi, 2024), especialmente para o corante verde malaquita oxalato.

Desta forma é possível observar que a adsorção de ambos os corantes ocorre simultaneamente, visto a proximidade entre os valores de remoção dos corantes.

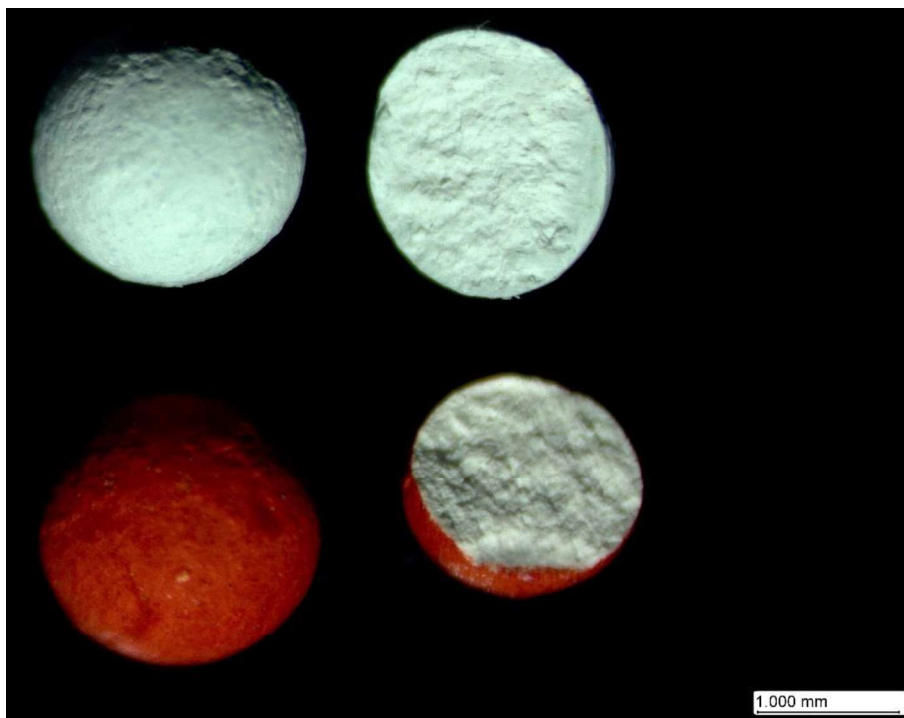
Em estudos de adsorção competitiva de corantes aniônicos e catiônicos, os adsorventes tendem a apresentar boa capacidade de remoção para ambos os corantes (Liu *et al.*, 2024; Zhao, Wang e Lou, 2022).

6.10 MECANISMO DE ADSORÇÃO DOS CORANTES

Após a etapa de adsorção, uma análise visual das microesferas revelou que houve uma variação significativa no mecanismo de adsorção entre os corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo, conforme demonstrado na Figura 48. Para o corante vermelho Congo, a adsorção ocorreu predominantemente na superfície externa da esfera, enquanto para o corante verde malaquita oxalato, observou-se uma difusão do corante em todo o interior da microesfera.

Esta diferença do mecanismo de adsorção para o corante vermelho Congo e verde malaquita oxalato pode ser decorrente de diversos fatores. O primeiro deles é o tamanho da molécula de cada corante. O diâmetro da molécula do corante verde malaquita oxalato é de 0,82 nm (Muniandy, Salleh e Zaini, 2020), enquanto o do corante vermelho Congo é de 2,59 nm (Dapson, 2018a), ou seja, é 3,15 vezes maior que o do verde. Além disso, através da distribuição do tamanho de poros medido por BJH, o diâmetro do poro das microesferas dessecadas e liofilizadas é de 6,10 e 6,20 nm, respectivamente.

Figura 48 – Microesferas após a adsorção dos corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo.



Fonte: A autora (2024).

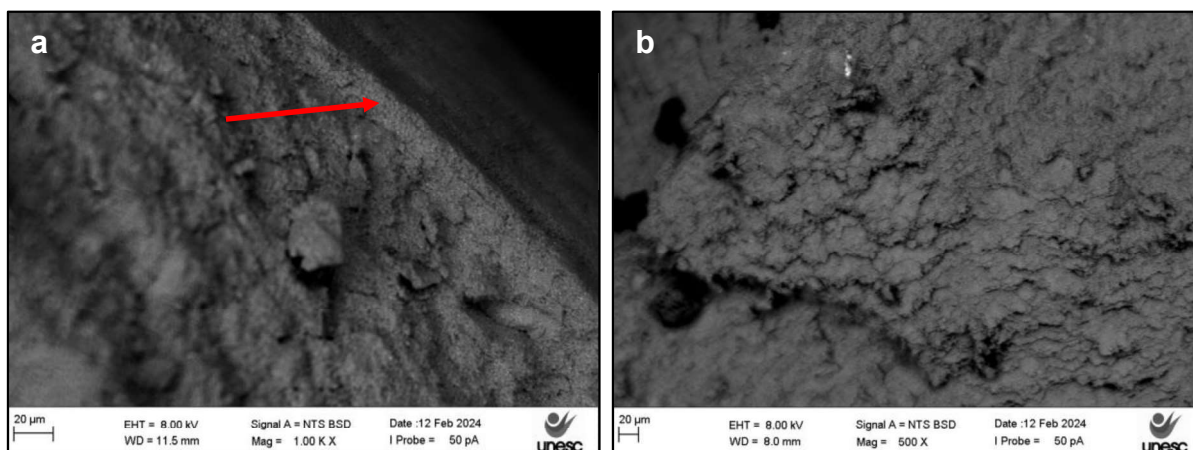
O corante verde malaquita oxalato, por ter um tamanho de molécula muito pequeno, consegue acessar os micro e os macroporos. Já o corante vermelho Congo, por ser apenas 2,4 vezes menor, pode acessar os macroporos da superfície da microesfera, mas possivelmente não consegue acessar a parte interna da microesfera adsorvente.

O cloreto de cálcio, usado no processo de reticulação de microesferas, pode influenciar na adsorção de corantes. Durante a reticulação, o cálcio (Ca^{2+}) atua como agente de ligação entre os polímeros, formando uma rede estável. Isso pode afetar tanto a porosidade quanto a distribuição de cargas na superfície das microesferas, ambos fatores cruciais para a adsorção de corantes. No caso de corantes aniônicos, como o vermelho Congo, a presença de íons Ca^{2+} na superfície das microesferas pode favorecer a adsorção através de interações eletrostáticas (Goy, Britto e Assis, 2009).

A Figura 49 apresenta micrografias das microesferas dessecadas após a adsorção do corante vermelho Congo e verde malaquita oxalato, respectivamente. Analisando-se as micrografias, é possível se perceber que após a adsorção do corante vermelho (Figura 49a), a camada mais externa da microesfera está mais densa, devido à presença das moléculas do corante, que se encontram adsorvidas

apenas na superfície. Já na Figura 49b, que se trata da microesfera após a adsorção do corante verde malaquita oxalato, não é possível identificar a formação desta camada mais densa, visto que a adsorção ocorre em toda a partícula, conforme apresentou a Figura 48.

Figura 49 – Micrografias das microesferas dessecadas após a adsorção do corante a) vermelho Congo com aumento de 1.000 vezes e b) verde malaquita oxalato com aumento de 500 vezes.



Fonte: A autora (2024).

Essa distinção no mecanismo de adsorção pode ser atribuída não apenas ao tamanho da molécula de cada corante, mas também a outros fatores, como a carga superficial das microesferas, e a natureza da interação entre os grupos funcionais da superfície da microesfera e os corantes.

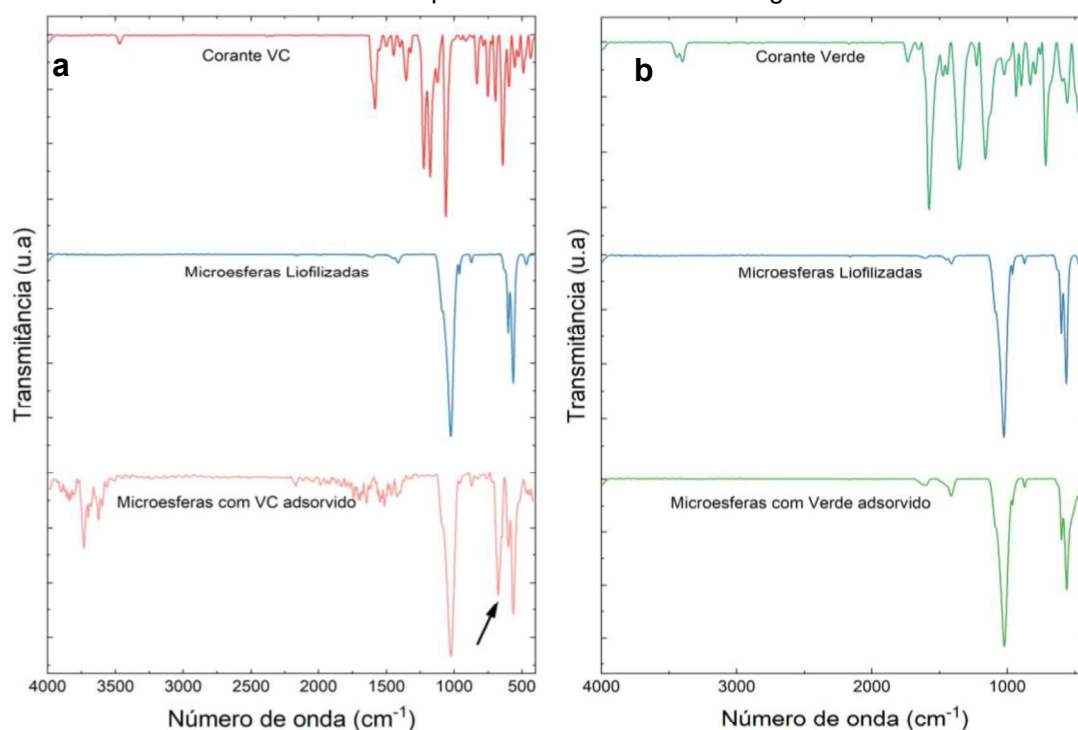
As cargas dos adsorventes são essenciais para entender um processo de adsorção. O alginato de sódio possui ponto de carga zero (pH_{pcz}) em 1,8 (Cortes, 2010), enquanto o ponto de carga zero obtido para a hidroxiapatita foi de 0,82. No caso da carga superficial de cada corante, sabe-se que o verde malaquita oxalato é um corante catiônico (Umeh *et al.*, 2023). Como o pK_a do verde malaquita oxalato é 6,9 (Sadegh *et al.*, 2024; Silveira, 2019), no pH inicial de 7,28 a molécula de corante encontrava-se desprotonada e no equilíbrio de adsorção no pH de 6,78 a molécula encontrava-se protonada, logo, com carga positiva.

O vermelho Congo, por sua vez, é um corante aniônico, o que significa que possui carga negativa na sua estrutura molecular (Aftab *et al.*, 2023). Como o pK_a do corante Vermelho do Congo é aproximadamente 4,5 (Rasilingwani *et al.*, 2024), no pH de estudo, a molécula do corante encontra-se desprotonada, logo, possui carga negativa.

Esta carga negativa reduz a afinidade com as microesferas, que também possuem carga negativa no pH natural de 5,93, que foi realizado a adsorção (Cortes, 2010; Farias, 2018). Desta forma, a adsorção deste corante não é resultado de afinidade eletrônica.

Para um melhor entendimento do processo de adsorção, principalmente do corante vermelho Congo, foi realizado uma análise de FTIR das microesferas após o processo de adsorção dos corantes para comparação com o FTIR dos corantes e da microesfera antes da adsorção. O espectro encontra-se apresentado na Figura 50.

Figura 50 – Espectro FTIR das microesferas liofilizadas após a adsorção dos corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo.



Fonte: A autora (2024).

Após a adsorção do corante vermelho Congo, uma nova banda ficou evidenciada em 678 cm^{-1} . O aparecimento desta nova banda pode ser proveniente da ligação de interação entre o corante e o adsorvente, visto que esta faixa pode se tratar da presença de um estiramento S-O forte (Pavia *et al.*, 2015), sugerindo uma interação entre grupos sulfonato presentes no corante e grupos funcionais da superfície das microesferas.

Os pequenos picos de adsorção em 1581 , 1446 e 1352 cm^{-1} correspondem às vibrações do grupo amina, flexão de —NH— e alongamento de —SO= da estrutura do

corante vermelho Congo que também pode ser encontrado nas microesferas após adsorção (Mobarak *et al.*, 2023).

Além disso, entre 3500 e 4000 cm^{-1} também se observa a presença de vibração de alongamento de $-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$, que não existiam nem no corante individual, nem nas microesferas. Esse resultado sugere que a adsorção do corante vermelho envolve interações químicas específicas entre o corante e a superfície das microesferas. Portanto, a partir dos resultados acima, pode-se concluir que os grupos $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ e PO_4^{3-} estão envolvidos na interação entre o corante e as microesferas (Hou *et al.*, 2012).

A literatura sugere três fenômenos principais para a adsorção de vermelho Congo por HAP, sendo, os grupos azo ou amino podem formar ligações de hidrogênio com os grupos OH^- e PO_4^{3-} , os grupos azo, amino ou sulfonato podem quelar com os íons Ca^{2+} na superfície da HAP e os grupos PO_4^{3-} da HAP podem trocar com os grupos SO_3^- do corante, resultando na aderência de corante na superfície da HAP (Mobarak *et al.*, 2023).

Já com relação a adsorção do corante verde malaquita oxalato, não houve alterações quando se compara o espectro das microesferas antes e após a adsorção do corante. Isto pode sugerir que não houve interações químicas entre o corante e a superfície das microesferas.

A adsorção do corante verde malaquita oxalato em microesferas de hidroxiapatita e alginato de sódio foi principalmente um processo de fisissorção, como atração eletrostática. No entanto, o modelo de pseudossegunda ordem também se ajusta aos dados experimentais das microesferas liofilizadas, sugerindo que reações fracas de quimissorção (por exemplo, difusão interna, troca/compartilhamento de elétrons ou complexação de superfície) também estavam envolvidas na adsorção. Os processos de adsorção física e química podem ocorrer simultaneamente na superfície do adsorvente, e uma camada de íons fisissorvidos pode cobrir uma camada de íons quimissorvidos (Okasha *et al.*, 2023).

7 CONCLUSÕES

A hidroxiapatita produzida possuiu alta pureza conforme comprovado pelas análises realizadas, com formação de agregados de partículas que dão origem a poros na forma de fendas. A área superficial da hidroxiapatita tratada termicamente a 600 °C e moída por 1 h foi determinada como 29,9 m²/g. Já a área superficial para as microesferas dessecadas foi de 56,5 m²/g e para as liofilizadas foi de 87,18 m²/g, ambas são classificadas como mesoporosas.

Dentre os corantes testados, os que apresentaram maior potencial para este estudo foram o verde malaquita oxalato e o vermelho Congo. A adsorção no corante vermelho foi superficial enquanto para o corante verde ocorreu a difusão do corante para o interior da microesfera.

O tempo de equilíbrio de adsorção para estes corantes foi determinado como 900 min, sendo a dosagem ideal de adsorvente para o corante verde de 0,5 g/L e para o corante vermelho 3 g/L.

Foi determinado que as microesferas dessecadas são mais adequadas para o processo de adsorção por apresentarem maior remoção de corante no tempo de equilíbrio e por ser um processo mais barato, tendo em vista os altos custos do processo de liofilização.

A cinética de adsorção do corante verde seguiu o modelo de pseudoprimeira ordem, $R^2 = 0,988$, para microesferas dessecadas e pseudossegunda ordem, $R^2 = 0,964$, para microesferas liofilizadas, enquanto a do corante vermelho seguiu o modelo de difusão intrapartícula ($R^2 = 0,925$ para microesferas dessecadas e $R^2 = 0,983$ para microesferas liofilizadas). A maior capacidade de adsorção para o corante verde foi determinada como 202,75 mg/g e para o corante vermelho foi de 6,59 mg/g. Os dados de equilíbrio ajustaram-se melhor à isoterma de Freundlich ($R^2 = 0,8769$ para o corante verde e $R^2 = 0,9173$ para o corante vermelho).

Quanto ao reuso dos adsorventes foi utilizado o dessorvente etanol para o corante vermelho e ácido acético 0,01 M para o corante verde, estes dessorventes não apresentaram bons resultados, sendo que o ácido acético degradou as microesferas.

De forma geral, pode-se concluir que as microesferas de hidroxiapatita natural obtida de ossos de tilápias e alginato de sódio apresentaram boa eficiência de remoção dos corantes verde malaquita oxalato e vermelho Congo.

Os resultados deste trabalho mostraram que as microesferas de hidroxiapatita e alginato de sódio produzidas possuem potencial para remoção de corantes de soluções aquosas.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Mesmo com os testes preliminares os corantes escolhidos não foram ideais para o processo de dessorção, desta forma, sugere-se o teste de novos dessorventes para trabalhos futuros, visando uma dessorção mais eficiente e sem degradação das microesferas.

Além disto, podem ser testadas mais concentrações de adsorvente nos processos de adsorção. O efeito do pH e da temperatura sobre o processo de adsorção dos corantes também pode ser avaliado futuramente.

Os componentes do adsorvente (HAP e alginato de sódio) podem ser testados individualmente para avaliar a contribuição de cada componente no processo de adsorção. O processo de adsorção pode ser projetado para ocorrer de maneira contínua em uma coluna recheada de adsorvente a fim de verificar a eficiência de remoção de corantes simulando um tratamento em tempo real.

REFERÊNCIAS

- ABDIAN, N. *et al.* Preparation and characterization of chitosan/hydroxyapatite scaffolds containing mesoporous SiO₂-HA for drug delivery applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 301, p. 127672, 1 jun. 2023.
- ADAMU, D. B. *et al.* Synthesis and characterization of bismuth-doped hydroxyapatite nanorods for fluoride removal. **Environmental Advances**, v. 12, p. 100360, 1 jul. 2023.
- ADEOGUN, A. I. *et al.* Biowaste-Derived Hydroxyapatite for Effective Removal of Reactive Yellow 4 Dye: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies. **ACS Omega**, v. 3, n. 2, p. 1991–2000, 28 fev. 2018.
- AENGLONG, C. *et al.* Characterization of novel calcium compounds from tilapia (*Oreochromis niloticus*) by-products and their effects on proliferation and differentiation of MC3T3-E1 cells. **Journal of Functional Foods**, v. 100, p. 1756–4646, 2023.
- AGUIAR, C. R. L. DE. **Engenharia têxtil: uma abordagem simplificada**. [s.l.] Edufsc, 2022.
- AFTAB, R. A. *et al.* Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon derived from waste black cardamom peels and machine learning modeling. **Alexandria Engineering Journal**, v. 71, p. 355–369, 15 maio 2023.
- AL-LAMI, H. S.; ABDULWAHID, A. A.; MIZHIR, A. A. Adsorption process for removing hazardous Congo red dye from aqueous solutions: isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 280, p. 177–187, dez. 2022.
- ALLANGAWI, A. *et al.* Removal of methylene blue by using sodium alginate-based hydrogel; validation of experimental findings via DFT calculations. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 122, p. 108468, jul. 2023.
- ALT, V. *et al.* Bone defect filling with a novel rattan-wood based not-sintered hydroxyapatite and beta-tricalcium phosphate material (b.Bone™) after tricortical bone graft harvesting – A consecutive clinical case series of 9 patients. **Trauma Case Reports**, v. 44, p. 100805, 1 abr. 2023.
- AMENAGHAWON, A. N. *et al.* Hydroxyapatite-based adsorbents: Applications in sequestering heavy metals and dyes. **Journal of Environmental Management**, v. 302, p. 113989, 15 jan. 2022.
- ARAÚJO, R. DE C. **Hidroxiapatitas organofuncionalizadas como sistemas para biorremediação de corante aniônico**. João Pessoa: [s.n.]. Disponível em: <<https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/11595/1/Arquivototal.pdf>>. Acesso em: 17 fev. 2024.

ASGHAR, M. S. *et al.* In vitro controlled drug delivery of cationic substituted hydroxyapatite nanoparticles; enhanced anti-chelating and antibacterial response. **Kuwait Journal of Science**, 20 abr. 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA PISCICULTURA. **ANUÁRIO BRASILEIRO DA PISCICULTURA 2023**. Pinheiros: [s.n.].

AZEEZ, L. *et al.* Adsorptive properties of rod-shaped silver nanoparticles-functionalized biogenic hydroxyapatite for remediating methylene blue and congo red. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 142, p. 109655, 2022.

AZEVEDO, A. G. DE S.; STRECKER, K.; GORGULHO, H. F. Efeito da temperatura em processos de sinterização de pós de hidroxiapatita. **Cerâmica**, v. 61, n. 357, p. 52–59, mar. 2015.

BATISTA, H. A. *et al.* Modeling and optimization of combustion synthesis for hydroxyapatite production. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, p. 11638–11646, 1 jun. 2020.

BELÉM, Y. S. **ADSORÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA EM CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE BANANA NANICA**. Maringá: [s.n.]. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/6272/1/Yukiko%20Skamoto%20Bel%20em_2018.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2024.

BENSALAH, H. *et al.* Azo dye adsorption on an industrial waste-transformed hydroxyapatite adsorbent: Kinetics, isotherms, mechanism and regeneration studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 103807, jun. 2020.

BRAHMI, A. *et al.* Porous metakaolin geopolymer as a reactive binder for hydroxyapatite adsorbent granules in dye removal. **Hybrid Advances**, v. 5, p. 100134, abr. 2024.

BRESCIA, E. A.; VASCONCELOS, W. L. Revisão teórica da interconectividade de materiais porosos hierárquicos - caracterização por adsorção física. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 8, n. 1, 12 jan. 2022.

BRONHARO, B. A. **VALOR NUTRICIONAL DA FARINHA DE TILÁPIA DE BAIXA CINZA COMO INGREDIENTE PARA PET FOOD**. Maringá: [s.n.]. Disponível em: <<http://sites.uem.br/ppz/trabalhos-de-conclusao/dissertacoes/2019/bruna-bronharo.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2023.

CABELLO-GUZMÁN, G. *et al.* A photochemical approach to the synthesis of ZnO/CuO films and their application to the photocatalytic degradation of rhodamines (Rh-B and Rh-6G) under UV-Vis light irradiation. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 152, p. 110695, 2023.

CAI, S. *et al.* High porosity microspheres with functional groups synthesized by thiol-ene click suspension polymerization. **Polymer Chemistry**, v. 7, n. 48, p. 7400–7407, 2016.

CAVALCANTE, L. DE A. **DESENVOLVIMENTO DE BIOCERÂMICA POROSA A PARTIR DA HIDROXIAPATITA EXTRAÍDA DE ESCAMAS DE PIRARUCU (*Arapaima gigas*)**. Manaus: [s.n.]. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/bitstream/tede/7199/5/Disserta%C3%A7%C3%A3o_Luyar_aCavalcante_PPGCEM.pdf>. Acesso em: 17 set. 2024.

CAZALBOU, S. *et al.* Ion exchanges in apatites for biomedical application. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 16, n. 5, p. 405–409, maio 2005.

CECHINEL, M. A. P. **APLICAÇÃO DE PROCESSO ADSORTIVO NA REMOÇÃO DE CHUMBO DE EFLUENTES PETROQUÍMICOS SINTÉTICOS**. Florianópolis: [s.n.].

CHAI, W. S. *et al.* A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. **Journal of Cleaner Production**, v. 296, p. 126589, 10 maio 2021.

CMS CIENTÍFICA DO BRASIL. **Dessecadores para laboratório: um guia simples**. Disponível em: <<https://cmscientifica.com.br/dessecadores-para-laboratorio-um-guia-simples/>>. Acesso em: 15 ago. 2024.

CORTES, G. C. DA R. **Síntese e caracterização de híbridos à base de alginato de sódio e escamas de peixe para uso na remoção de espécies poluentes**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/3501/1/GRACY_KARLA_ROCHA_CORTES.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2024.

COSTA, A. C. F. M. *et al.* Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, n. ISSN 1809-8797, p. 29–38, 2009.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 3. ed. [s.l.] Editora Blucher, 2016.

CUNHA, M. A. DA. **Síntese e caracterização de Hidroxiapatita nanoestruturada obtidos por aspersão de solução em chama**. Porto Alegre: [s.n.]. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/27535/000765562.pdf?sequence=1#:~:text=SOLUBILIDADE%20DA%20HIDROXIAPATITA,com%20a%20adi%C3%A7%C3%A3o%20de%20eletr%C3%B3litos>>. Acesso em: 17 fev. 2024.

DAPSON, R. W. Amyloid from a histochemical perspective. A review of the structure, properties and types of amyloid, and a proposed staining mechanism for Congo red staining. **Biotechnic & Histochemistry**, v. 93, n. 8, p. 543–556, 17 nov. 2018.

DEHBI, A. *et al.* Hematite iron oxide nanoparticles (α -Fe₂O₃): Synthesis and modelling adsorption of malachite green. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 103394, fev. 2020.

DLAMINI, D. S. *et al.* A critical review of selected membrane- and powder-based adsorbents for water treatment: Sustainability and effectiveness. **Journal of Cleaner Production**, v. 277, p. 123497, 20 dez. 2020.

EARL, J. S.; WOOD, D. J.; MILNE, S. J. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 26, n. 1, p. 268, 22 fev. 2006.

EL-FATTAH, W. A. *et al.* Novel composite from chitosan and a metal-organic framework for removal of tartrazine dye from aqueous solutions; adsorption isotherm, kinetic, and optimization using Box-Benken design. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 273, p. 133015, jul. 2024.

EL-HABACHA, M. *et al.* General overview to understand the adsorption mechanism of textile dyes and heavy metals on the surface of different clay materials. 2023.

EL-NAGAR, D. A.; MASSOUD, S. A.; ISMAIL, S. H. Removal of some heavy metals and fungicides from aqueous solutions using nano-hydroxyapatite, nano-bentonite and nanocomposite. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 11, p. 7695–7706, 1 nov. 2020.

EL-ZAHHAR, A. A.; AWWAD, N. S. Removal of malachite green dye from aqueous solutions using organically modified hydroxyapatite. 2015.

FARIAS, C. P. **EMPREGO DE POLISSACARÍDEOS ALGINATO DE SÓDIO E GELATINA NO PROCESSO DE ENCAPSULAMENTO E CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE ÓLEO DE ALHO**. Fortaleza: [s.n.]. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/39011/1/2018_tcc_cpfarias.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2024.

FARIAS, R. S. DE *et al.* Adsorption of congo red dye from aqueous solution onto amino-functionalized silica gel. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 6, p. 1053–1060, 22 out. 2018.

FENG, Y. *et al.* Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 487–494, ago. 2010.

FERREIRA, R. F.; ANNIES, W. F.; VIANA, A. G. **ESTUDO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DO PH NA DISSOLUÇÃO DA HIDROXIAPATITA: UMA AULA PRÁTICA DE BIOQUÍMICA PARA O CURSO DE ODONTOLOGIA**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://sites.uepg.br/conex/anais/artigos/360-1418-1-DR-mod.pdf>>. Acesso em: 30 abr. 2023.

FIRDAUS HUSSIN, M. S. *et al.* Extraction of natural hydroxyapatite for biomedical applications—A review. **Heliyon**, v. 8, n. 8, p. e10356, 1 ago. 2022.

FREITAS, R. P. DE. **APLICAÇÕES DE TÉCNICAS NUCLEARES E ESPECTROSCOPIA MOLECULAR EM ARQUEOMETRIA**. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em: <http://antigo.nuclear.ufrj.br/DScTeses/teses2014/Tese_Renato_Pereira.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2024.

GAO, X. *et al.* Behaviors and influencing factors of the heavy metals adsorption onto microplastics: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 319, p. 128777, 15 out. 2021.

GARCÍA-SIFUENTES, C. O. *et al.* Properties of hydroxyapatite from tilapia (*Oreochromis niloticus*) bones: An approach towards its potential use as a dye adsorbent. **Journal of Applied Research and Technology**, v. 21, n. 3, p. 447–456, 27 jun. 2023.

GIL, A. Classical and new insights into the methodology for characterizing adsorbents and metal catalysts by chemical adsorption. **Catalysis Today**, 25 jan. 2023.

GÓMEZ, J. M. *et al.* Dye adsorption onto mesoporous materials: pH influence, kinetics and equilibrium in buffered and saline media. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 355–361, dez. 2014.

GOY, R. C.; BRITTO, D. DE; ASSIS, O. B. G. A review of the antimicrobial activity of chitosan. **Polímeros**, v. 19, n. 3, p. 241–247, 2009.

GUO, H. *et al.* Modified alginate materials for wastewater treatment: Application prospects. **Bioresource Technology**, v. 387, p. 129639, nov. 2023.

HANDLEY-SIDHU, S. *et al.* Uptake of Sr²⁺ and Co²⁺ into Biogenic Hydroxyapatite: Implications for Biomineral Ion Exchange Synthesis. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 16, p. 6985–6990, 15 ago. 2011.

HANDLEY-SIDHU, S. *et al.* Influence of pH, competing ions and salinity on the sorption of strontium and cobalt onto biogenic hydroxyapatite. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 23361, 18 mar. 2016.

HASSAN, A. F.; ABDEL-MOHSEN, A. M.; FOUUDA, M. M. G. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 192–198, fev. 2014.

HASSAN IBRAHIM, A. H. *et al.* Adsorption of azo dye by biomass and immobilized *Yarrowia lipolytica*; equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 40, n. 5, p. 140, 22 maio 2024.

HIGUCHI, L. H. **Produção, caracterização nutricional e utilização de farinhas e óleos de resíduos de peixes neotropicais em dietas para Tilápia do Nilo.**

Jaboticabal: [s.n.]. Disponível em:

<<https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/132803/000855033.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 12 abr. 2023.

HOJJATI-NAJAFABADI, A. *et al.* Controllable synthesis of nanostructured flower-like cadmium sulfides for photocatalytic degradation of methyl orange under different light sources. **Journal of Water Process Engineering**, v. 59, p. 105002, mar. 2024.

HOU, H. *et al.* Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 211–212, p. 336–342, nov. 2012.

HUA, Y. *et al.* Effective adsorption and removal of malachite green and Pb 2+ from aqueous samples and fruit juices by pollen-inspired magnetic hydroxyapatite nanoparticles/hydrogel beads. **Journal of Cleaner Production**, v. 411, p. 137233, 2023.

HUBBE, M.; AZIZIAN, S.; DOUVEN, S. Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. **BioResources**, v. 14, n. 3, p. 7582–7626, ago. 2019.

IQBAL, Y. *et al.* Freeze-gelated sodium alginate incorporated GO hydrogel membrane fabrication, thermal and mechanical studies. 2023.

JO, J. Y. *et al.* Pelletized adsorbent of alum sludge and bentonite for removal of arsenic. **Environmental Pollution**, v. 277, p. 116747, 15 maio 2021.

JONDERIAN, A. *et al.* Combined experimental and DFT study on the adsorption of congo red dye using self-assembled hierarchical microspheres of lanthanum hydroxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 681, p. 132728, 20 jan. 2024.

KARIMI, S.; TAVAKKOLI YARAKI, M.; KARRI, R. R. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 535–553, 1 jun. 2019.

KAUR, P.; KUSHWAHA, J. P.; SANGAL, V. K. Evaluation and disposability study of actual textile wastewater treatment by electro-oxidation method using Ti/RuO₂ anode. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 13–22, out. 2017.

KHAMIS, F. *et al.* Comprehensive review on pH and temperature-responsive polymeric adsorbents: Mechanisms, equilibrium, kinetics, and thermodynamics of adsorption processes for heavy metals and organic dyes. 2023.

KHAMKONGKAEAO, A. *et al.* Antibiotic-loaded hydroxyapatite scaffolds fabricated from Nile tilapia bones for orthopaedics. **International Journal of Pharmaceutics**, p. 100169, 2023.

KONDAVEETI, S.; PETRI, D. F. S.; JEONG, H. E. Efficiency of air-dried and freeze-dried alginate/xanthan beads in batch, recirculating and column adsorption processes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 204, p. 345–355, abr. 2022.

KOORAVAND, M. *et al.* Simply synthesized Ca-Al-LDH-thiosulfate as adsorbent for removal of malachite green from aqueous solution. 2023.

MURTHY, T. P. K. *et al.* Studies on batch adsorptive removal of malachite green from synthetic wastewater using acid treated coffee husk: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 192–201, maio 2019.

KUBITZA, F.; CAMPOS, J. L. O aproveitamento dos subprodutos do processamento de pescado. **Panorama da Aquicultura**, 2006.

KUMARI, R. *et al.* Highly efficient and reliable voltammetry food sensor for Tartrazine dye using a nanocomposite reformed electrode. **Microchemical Journal**, v. 196, p. 109583, 1 jan. 2024.

LAN, D. *et al.* Adsorptive removal of organic dyes via porous materials for wastewater treatment in recent decades: A review on species, mechanisms and perspectives. **Chemosphere**, v. 293, p. 133464, abr. 2022.

LEE, T. *et al.* Tilapia wastes to valuable materials: A brief review of biomedical, wastewater treatment, and biofuel applications. **Materials Today: Proceedings**, p. 1389–1395, 2022.

LEMLIKCHI, W. *et al.* Kinetic study of the adsorption of textile dyes on synthetic hydroxyapatite in aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p. 233–237, 25 dez. 2015.

LI, Q. *et al.* Filtration and adsorption properties of porous calcium alginate membrane for methylene blue removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 623–630, 15 maio 2017.

LIMA, R. S.; FIGUEIRA, B. A. M.; CANOBRE, S. C. **ADSORÇÃO DO AZOCORANTE ALARANJADO DE METILA PELO HIDRÓXIDO TRIPLO LAMELAR [Co-Al-Fe-Cl]**.

LIU, B. *et al.* Adsorption of heavy metal ions, dyes and proteins by chitosan composites and derivatives - A review. **Journal of Ocean University of China**, v. 12, n. 3, p. 500–508, 25 set. 2013.

LIU, D. M.; TROCZYNSKI, T.; TSENG, W. J. Water-based sol–gel synthesis of hydroxyapatite: process development. **Biomaterials**, v. 22, n. 13, p. 1721–1730, 1 jul. 2001.

LIU, H.; WANG, M.; HUANG, G. A fluorescent sensor based on sulfur nanodots encapsulated into zeolitic imidazolate framework-8 for ultrasensitive detection of tartrazine. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 303, p. 123187, 15 dez. 2023.

LIU, YONGFENG *et al.* Facile fabrication of UiO-66-NH₂ modified with dodecyl and polyethyleneimine by post-synthesis functionalization strategy and simultaneous adsorption removal of anionic and cationic dyes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 692, p. 134019, jul. 2024.

LYRIO, M. *et al.* COMPARANDO A EFICIÊNCIA ANALÍTICA DAS TÉCNICAS FTIR, UV-VIS, CLAE-DAD E ESI(+)-MS NO ESTUDO DE CORANTES ALIMENTARES. **Química Nova**, 2023.

MACHADO, A. A.; ROSA, A. L. D. DA; CARISSIMI, E. ADSORÇÃO DE RODAMINA B EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL. **Revista CIATEC-UPF**, v. 11, n. 1, p. 100–107, 6 abr. 2019.

MACIEL, Á. D. N. **INFLUÊNCIA DO ÍON Ca²⁺ NO DESENVOLVIMENTO DE MICROPARTÍCULAS DE ALGINATO DE SÓDIO PREPARADAS POR GELATINIZAÇÃO IÔNICA**. Planaltina: [s.n.]. Disponível em: <https://bdm.unb.br/bitstream/10483/6280/6/2013_AgathaDoNascimentoMaciel.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2024.

MAHROUQI, D. AL; VINOGRADOV, J.; JACKSON, M. D. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 240, p. 60–76, fev. 2017.

MAJI, S. K. *et al.* Implementation of the adsorbent iron-oxide-coated natural rock (IOCNR) on synthetic As(III) and on real arsenic-bearing sample with filter. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 40–48, nov. 2013.

MANDALE, P. *et al.* Adsorption of malachite green dye from aqueous solution on bioadsorbent as low-cost adsorbent. **Materials Today: Proceedings**, jan. 2024.

MARCELINO, N. V. A.; CUBA, R. M. F.; TERAN, F. J. C. Reaproveitamento de sabugo de milho para potencial remoção de formulação comercial de glifosato em fase aquosa pela técnica de adsorção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, n. 4, p. 669–681, ago. 2021.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química**. 4. ed. Madri: [s.n.].

MEDEIROS, D. C. C. DA S.; CHELME-AYALA, P.; EL-DIN, M. G. Sludge-based activated biochar for adsorption treatment of real oil sands process water: Selectivity of naphthenic acids, reusability of spent biochar, leaching potential, and acute toxicity removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 463, p. 142329, 1 maio 2023.

MEDEIROS, K. DE A. *et al.* Desenvolvimento de grânulos de alginato para veiculação de derivado tiofênico 5CN06 por gelificação ionotrópica. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 14, p. e26111435898, 18 out. 2022.

MEHRA, M. *et al.* Sodium alginate polymer nanoformulation as promising carrier for berberine delivery: Synthesis, morphology and in-vitro evaluation. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 7, p. 100408, jun. 2024.

MELLO, M. DE. **DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL ADSORVENTE UTILIZANDO FINOS DE CARVÃO PARA REMOÇÃO DE FERRO DE EFLUENTES DE MINERAÇÃO**. Criciúma: Universidade do Extremo Sul Catarinense, 28 jun. 2019.

MOBARAK, M. BIN *et al.* Environmental remediation by hydroxyapatite: Solid state synthesis utilizing waste chicken eggshell and adsorption experiment with Congo red dye. 2023.

MOBASHERPOUR, I. *et al.* Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 430, n. 1–2, p. 330–333, 14 mar. 2007.

MODOLON, H. B. *et al.* Nanostructured biological hydroxyapatite from Tilapia bone: A pathway to control crystallite size and crystallinity. **Ceramics International**, v. 47, n. 19, p. 27685–27693, 1 out. 2021.

MOHAMMADZADEH, F.; HADDADI-ASL, V.; SALAMI-KALAJAHI, M. pH-sensitive multi-arm star polyampholytes: A novel approach for simultaneous adsorption of anionic and cationic dyes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 395, p. 123863, fev. 2024.

MOHD PU'AD, N. A. S. *et al.* Syntheses of hydroxyapatite from natural sources. **Heliyon**, v. 5, n. 5, p. e01588, 1 maio 2019.

MUNIANDY, S.; SALLEH, L.; ZAINI, M. A. A. Evaluation of malachite green and methyl violet dyes removal by 3A molecular sieve adsorbents. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 203, p. 440–448, 2020.

MUNONDE, T. S. *et al.* Removal of methylene blue using MnO₂@rGO nanocomposite from textile wastewater: Isotherms, kinetics and thermodynamics studies. **Heliyon**, v. 9, n. 4, p. e15502, abr. 2023.

NAM, P. V.; HOA, N. VAN; TRUNG, T. S. Properties of hydroxyapatites prepared from different fish bones: A comparative study. **Ceramics International**, v. 45, n. 16, p. 20141–20147, 2019.

NASCIMENTO, K. N. D. S. **PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS EM CORANTES ORGÂNICOS**. Juazeiro: [s.n.]. Disponível em: <http://www.cpgcm.univasf.edu.br/adm/docs/KEYTE%20NAYARA_%20DISSERTACAO%20DE%20MESTRADO_%20CIENCIA%20DOS%20MATERIAIS.PDF>. Acesso em: 11 fev. 2024.

NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

_____. **ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NASCIMENTO, R. K. DO; ARAÚJO, A. C. V. DE. **ADSORÇÃO DE CORANTES EM MATERIAIS HÍBRIDOS OBTIDOS DE BIOMASSA PIROLISADA COM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS**. [s.l: s.n.].

NAYAK, A.; BHUSHAN, B. Hydroxyapatite as an advanced adsorbent for removal of heavy metal ions from water: Focus on its applications and limitations. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 11029–11034, 1 jan. 2021.

NIERO, A. L. DE S. *et al.* Composite beads of alginate and biological hydroxyapatite from poultry and mariculture for hard tissue repair. **Ceramics International**, v. 49, p. 25319–25332, 2023.

OJOK, W. *et al.* Facile synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes decorated with hydroxyapatite from cattle horns for adsorptive removal of fluoride. **Heliyon**, v. 9, n. 3, p. e14341, 1 mar. 2023.

OKASHA, A. T. *et al.* Advanced equilibrium study on the synthesis and characterization of Mg-doped hydroxyapatite nano-fibers as a potential enhanced adsorbent of Zn (II) and malachite green dye. **Materials Today Communications**, v. 35, p. 2352–4928, 2023.

OLADOYE, P. O. *et al.* Toxicity and decontamination strategies of Congo red dye. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 19, p. 100844, nov. 2022.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Revista Materia**, v. 23, n. 4, 2018.

PANDEY, S. *et al.* Recent developments of polysaccharide based superabsorbent nanocomposite for organic dye contamination removal from wastewater — A review. **Environmental Research**, v. 217, p. 114909, 15 jan. 2023.

PAVIA, D. L. *et al.* Espectroscopia no Infravermelho. *Em: Espectroscopia no Infravermelho*. 5. ed. [s.l.] Cengage Learning, 2015.

PAY, R. *et al.* Preparation, analysis and toxicity characterisation of the redox metabolites of the azo food dye tartrazine Metabolite 4-Amino-3-carboxy-5-hydroxy-1-(4-sulfophenyl)pyrazole SCAP Gut microbiome Cell toxicity. **Food and Chemical Toxicology**, v. 182, p. 114193, 2023.

PENG, M.-H.; LI, C.-C. EDTA-functionalized hierarchical porous microspheres for effective cobalt ion recovery from water. **Materials Advances**, 2024.

PERVEEN, S. *et al.* Biochar-Mediated Zirconium Ferrite Nanocomposites for Tartrazine Dye Removal from Textile Wastewater. **Nanomaterials**, v. 12, n. 16, p. 2828, 17 ago. 2022.

PIOL, M. N. *et al.* Dolomite used in phosphate water treatment: Desorption processes, recovery, reuse and final disposition. **Journal of Environmental Management**, v. 237, p. 359–364, 1 maio 2019.

PIRI, F. *et al.* Enhanced adsorption of dyes on microwave-assisted synthesized magnetic zeolite-hydroxyapatite nanocomposite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103338, 1 out. 2019.

PRABHU, S. M. *et al.* Synthesis and characterization of graphene oxide-doped nano-hydroxyapatite and its adsorption performance of toxic diazo dyes from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 746–754, 1 nov. 2018.

PRAMANIK, D. DAS *et al.* Removal of malachite green from an aqueous environment using chitosan-xanthan gum coagulation system: A response surface methodology approach. **Journal of Water Process Engineering**, v. 65, p. 105896, ago. 2024.

PREVIDELLO, B. A. F. *et al.* **O pK A DE INDICADORES ÁCIDO-BASE E OS EFEITOS DE SISTEMAS COLOIDAI**Quim. Nova. [s.l: s.n.].

PRIYA, P. S. *et al.* Rhodamine B, an organic environmental pollutant induces reproductive toxicity in parental and teratogenicity in F1 generation in vivo. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 280, p. 109898, jun. 2024.

RAHMAN *et al.* A Statistical Approach to Determine Optimal Models for IUPAC-Classified Adsorption Isotherms. **Energies**, v. 12, n. 23, p. 4565, 29 nov. 2019.

RAHMI, R. *et al.* Preparation and characterization of PEGDE-EDTA-modified magnetic chitosan microsphere as an eco-friendly adsorbent for methylene blue removal. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 43, p. 296–302, jan. 2023.

RAMÍREZ-RODRÍGUEZ, T.; CASTILLO-ALVARADO, F. DE L. Application of the intra-particle diffusion model for activated carbon fibers in an aqueous medium. **MRS Proceedings**, v. 1373, p. imrc-1373-s4-24, 29 fev. 2012.

RASILINGWANI, T. E. *et al.* Removal of Congo red dye from industrial effluents using metal oxide-clay nanocomposites: Insight into adsorption and precipitation mechanisms. **Water Resources and Industry**, v. 31, p. 100253, jun. 2024.

REYES-GASGA, J. *et al.* XRD and FTIR crystallinity indices in sound human tooth enamel and synthetic hydroxyapatite. 2013.

RIETVELD, H. M. The Rietveld method. **Physica Scripta**, v. 89, n. 9, p. 098002, 1 set. 2014.

RIND, I. K. *et al.* Influential adsorption of Congo red using vermiculite/graphene/polyacrylamide composite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 314, p. 128804, fev. 2024.

ROBATI, D. *et al.* Kinetics and thermodynamics of malachite green dye adsorption from aqueous solutions on graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 259–263, fev. 2016.

SÁ, M. L. DE *et al.* Remoção do alaranjado de metila em meio aquoso por microcristais de h-MoO₃ obtidos pelo método micro-ondas hidrotérmico. **Cerâmica**, v. 66, n. 378, p. 197–207, jun. 2020.

SABER-SAMANDARI, SAMANEH *et al.* Efficient removal of lead (II) ions and methylene blue from aqueous solution using chitosan/Fe-hydroxyapatite nanocomposite beads. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 481–490, 15 dez. 2014.

SADEGH, N. *et al.* Synthesis of graphene/Fe₃O₄/polyaniline nanocomposite for simultaneous removal of a binary mixture of malachite green cationic dye and acid red 1 anionic dye from aqueous solutions. **Polyhedron**, v. 248, p. 116671, jan. 2024.

SANTOS, M. C. DOS. **OBTENÇÃO DE QUITINA A PARTIR DO EXOESQUELETO DE CAMARÃO (*Litopenaeus vannamei*) E AVALIAÇÃO DA SUA APLICABILIDADE PARA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CORANTES DE MEIO AQUOSO**. Porto Alegre: [s.n.]. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/212182/001116183.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 3 dez. 2023.

SCHERRER, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Em: Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912. p. 387–409.

SCHOMMER, V. A. **REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE DE ÁGUA UTILIZANDO LODO ATIVADO DA INDÚSTRIA QUÍMICA COMO ADSORVENTE**. CERRO LARGO: [s.n.].

SEMWAL, N. *et al.* “Adsorptive removal of Congo Red dye from its aqueous solution by Ag-Cu-CeO₂ nanocomposites: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics”. **Heliyon**, v. 9, p. 22027, 2023.

SHAMOHAMMADI, S. *et al.* Introducing the new model of chemical adsorption for heavy metals by Jacobi activated carbon adsorbents, Iranian activated carbon and blowy sand. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 6, p. 100220, 1 dez. 2022.

SILVA, M. C.; FIDELES, T. B.; FOOK, M. V. L. Esferas de quitosana e quitosana/curcumina pelo método de gelificação ionotrópica: influência da incorporação do fármaco. n. 10, p. 21–28, 2015.

SILVA, N. DE L. DA *et al.* **Operações Unitárias de Transferência de Calor e Massa**. 1. ed. Porto Alegre: Grupo A, 2021.

SILVA, P. P.; LANZONI, B. H. P.; ALVES, E. R. INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO, pH E TEMPERATURA NO ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO CONGO. *Em: A Produção do Conhecimento na Engenharia Química*. [s.l.] Atena Editora, 2019. p. 85–98.

SILVA, V. C. DA. **Utilização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e seus derivados na adsorção dos corantes Rodamina 6G e Rodamina B**. Cado de Santo Agostinho: [s.n.].

SILVEIRA, J. G. F. **Avaliação da eliminação de resíduos de verde de malaquita em pescados empregando LC-MS/MS**. Ribeirão Preto: [s.n.]. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/60/60134/tde-04092019-103638/publico/Dissertacao_corrigida_completa.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2024.

SINGH, S.; KHARE, A.; CHAUDHARI, S. Enhanced fluoride removal from drinking water using non-calcined synthetic hydroxyapatite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 103704, 1 abr. 2020.

SODHANI, H. *et al.* Adsorptive removal of Acid Blue 113 using hydroxyapatite nanoadsorbents synthesized using *Peltophorum pterocarpum* pod extract. **Chemosphere**, v. 299, p. 134752, 1 jul. 2022.

SONG, W. *et al.* Preparation of Freeze-Dried Porous Chitosan Microspheres for the Removal of Hexavalent Chromium. **Applied Sciences**, v. 11, n. 9, p. 4217, 6 maio 2021.

SOPYAN, I. *et al.* Porous hydroxyapatite for artificial bone applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 8, n. 1–2, p. 116–123, jan. 2007.

SRILAKSHMI, C.; SARAF, R. Ag-doped hydroxyapatite as efficient adsorbent for removal of Congo red dye from aqueous solution: Synthesis, kinetic and equilibrium adsorption isotherm analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 134–144, 1 jan. 2016.

TAKE, Y. *et al.* On-lay grafting of a calcium hydroxyapatite bone substitute: A preliminary animal experimental study. **Journal of Orthopaedic Science**, v. 25, n. 6, p. 1101–1106, 1 nov. 2020.

TANG, X. (CHARLIE); PIKAL, M. J. Design of Freeze-Drying Processes for Pharmaceuticals: Practical Advice. **Pharmaceutical Research**, v. 21, n. 2, p. 191–200, fev. 2004.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, dez. 2001.

TERRONI, H. C. *et al.* LIOFILIZAÇÃO. **Revista Científica UNILAGO**, p. 271–284, 2013.

UMEH, C. T. *et al.* Recent approach in the application of nanoadsorbents for malachite green (MG) dye uptake from contaminated water: A critical review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 20, p. 2215–1532, 2023.

USKOKOVIĆ, V.; DESAI, T. A. In vitro analysis of nanoparticulate hydroxyapatite/chitosan composites as potential drug delivery platforms for the sustained release of antibiotics in the treatment of osteomyelitis. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 103, n. 2, p. 567–579, 1 fev. 2014.

VAHDAT, A.; GHASEMI, B.; YOUSEFPOUR, M. Synthesis of hydroxyapatite and hydroxyapatite/Fe₃O₄ nanocomposite for removal of heavy metals. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 12, p. 100233, 1 dez. 2019.

VAIRAVEL, P.; MURTY, V. R.; NETHAJI, S. Removal of Congo red dye from aqueous solutions by adsorption onto a dual adsorbent (*Neurospora crassa* dead biomass and wheat bran): optimization, isotherm, and kinetics studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 68, p. 274–292, mar. 2017.

VASUGI, G.; GIRIJA, E. K. **INVESTIGATIONS ON TEXTILE DYE ADSORPTION ONTO HYDROXYAPATITE-ALGINATE NANOCOMPOSITE PREPARED BY A MODIFIED METHOD CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY** *Cellulose Chem. Technol.* [s.l: s.n.].

VELARDE, L. *et al.* Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. **Chemosphere**, v. 328, p. 138508, 1 jul. 2023.

VELEMPINI, T.; AHAMED, M. E. H.; PILLAY, K. Heavy-metal spent adsorbents reuse in catalytic, energy and forensic applications- a new approach in reducing secondary pollution associated with adsorption. **Results in Chemistry**, v. 5, p. 100901, 1 jan. 2023.

VERMA, M. K.; GUPTA, A.; KUMAR, R. Fabrication, characterization and application of Se doped Bi₂S₃ nanoflowers for the efficient removal of toxic methylene blue dye. **Materials Today: Proceedings**, fev. 2023.

VERMA, R. *et al.* Hydroxyapatite-based composites: Excellent materials for environmental remediation and biomedical applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 315, p. 102890, 1 maio 2023.

VIALI, A. DE M. **AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE HORMÔNIOS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES**. Juiz de Fora: [s.n.].

VILAR, V. J.; BOTELHO, C. M.; BOAVENTURA, R. A. Equilibrium and kinetic modelling of Cd(II) biosorption by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste. **Water Research**, v. 40, n. 2, 2006.

VINAYAGAM, R. *et al.* Green synthesized hydroxyapatite nanoadsorbent for the adsorptive removal of AB113 dye for environmental applications. **Environmental Research**, v. 212, p. 113274, 1 set. 2022.

____. Bioinspiration synthesis of hydroxyapatite nanoparticles using eggshells as a calcium source: Evaluation of Congo red dye adsorption potential. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 22, p. 169–180, jan. 2023.

VIZUETE, G.; SANTANA-ROMO, F.; ALMEIDA-NARANJO, C. E. Virtual Screening of Fluorescent Heterocyclic Molecules and Advanced Oxidation Degradation of Rhodamine B in Synthetic Solutions. **Water**, v. 16, n. 15, p. 2141, 29 jul. 2024.

- WADATKAR, S.; SHENDE, D. Z.; WASEWAR, K. L. Synthesis of NiO coated chitosan-cenosphere buoyant composite for enhanced adsorptive removal of methylene blue. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 100, n. 4, p. 100963, abr. 2023.
- WANG, J.; GUO, X. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. 2022.
- WANG, K. *et al.* Efficient removal of methylene blue using Ca(OH)₂ modified biochar derived from rice straw. **Environmental Technology & Innovation**, v. 31, p. 103145, ago. 2023.
- WELTY, J. R.; RORRER, G. L.; FOSTER, D. G. **Fundamentos de Transferência de Momento, de Calor e de Massa**. 6. ed. [s.l.] Grupo GEN, 2017.
- WEN, Q. *et al.* Preparation of magnesium Ferrite-Doped magnetic biochar using potassium ferrate and seawater mineral at low temperature for removal of cationic pollutants. **Bioresource Technology**, v. 350, p. 126860, abr. 2022.
- XIAO, Q.; GU, X.; TAN, S. Drying process of sodium alginate films studied by two-dimensional correlation ATR-FTIR spectroscopy. 2014.
- YAGUB, M. T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, jul. 2014.
- YANG, X. *et al.* Characterization of an Iron-Copper Bimetallic Metal-Organic Framework for Adsorption of Methyl Orange in Aqueous Solution. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2023, p. 1–13, 24 ago. 2023.
- YLINEN, P. **Applications of coralline hydroxyapatite with bioabsorbable containment and reinforcement as bone graft substitute : An experimental study**. Disponível em: <https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-hydroxyapatite-Ca-10-PO-4-6-OH-2_fig8_47933950>. Acesso em: 30 abr. 2023.
- ZAINUDIN, N. F. *et al.* Degradation of Diazo Congo Red Dye by Using Synthesized Poly-Ferric-Silicate-Sulphate through Co-Polymerization Process. **Polymers**, v. 15, n. 1, p. 237, 3 jan. 2023.
- ZEIN, R. *et al.* Enhancing sorption capacity of methylene blue dye using solid waste of lemongrass biosorbent by modification method. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 104480, fev. 2023.
- ZHANG, J. *et al.* Adsorption of typical natural organic matter on microplastics in aqueous solution: Kinetics, isotherm, influence factors and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 443, p. 130130, 5 fev. 2023.
- ZHAO, X.; WANG, X.; LOU, T. Simultaneous adsorption for cationic and anionic dyes using chitosan/electrospun sodium alginate nanofiber composite sponges. **Carbohydrate Polymers**, v. 276, p. 118728, jan. 2022.

ZHAO, Z. *et al.* Efficient removal of heavy metal ions by diethylenetriaminepenta (methylene phosphonic) acid-doped hydroxyapatite. **Science of The Total Environment**, v. 849, p. 157557, 25 nov. 2022.

ZHOU, H. *et al.* Efficient removal of uranium in aqueous solution by Al-doped hydroxyapatite: Static/dynamic adsorption behaviors and mechanism study. **Environmental Technology & Innovation**, v. 25, p. 102103, 1 fev. 2022.

ZHUANG, X. *et al.* Highly Efficient Adsorption of Bulky Dye Molecules in Wastewater on Ordered Mesoporous Carbons. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 4, p. 706–716, 24 fev. 2009.

ZIENKIEWICZ-STRZALKA, M. *et al.* Mesoporous Carbons and Highly Cross-Linking Polymers for Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions—Studies on Adsorption Equilibrium and Kinetics. **Materials**, v. 17, n. 6, p. 1374, 17 mar. 2024.