



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
CENTRO DE FORMAÇÃO INTERDISCIPLINAR (CFI)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SOCIEDADE, AMBIENTE E
QUALIDADE DE VIDA (PPGSAQ)**

CARLA SUELLEM SOUSA ARAÚJO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA A PARTIR DE
RESÍDUOS DE ESPINHAS DO TAMBAQUI (*Collossoma macropomum*) PARA
REMOÇÃO DE POLUENTE ORGÂNICO**

**Santarém – PA
2022**

CARLA SUELLEM SOUSA ARAÚJO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA A PARTIR DE
RESÍDUOS DE ESPINHAS DO TAMBAQUI (*Colossoma macropomum*) PARA
REMOÇÃO DE POLUENTE ORGÂNICO**

Dissertação de mestrado apresentado ao programa de pós-graduação do Centro de Formação Interdisciplinar da Universidade Federal do Oeste do Pará como requisito para a obtenção do título de Mestre em Sociedade, Ambiente e Qualidade de Vida.

Orientador: Professor Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira

**Santarém – PA
2022**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas – SIBI/UFOPA

A663p Araújo, Carla Suellem Sousa
Preparação e caracterização de hidroxapatita a partir de resíduos de espinhas do
tambaqui (*Colossoma macropomum*) para remoção de poluente orgânico. / Carla Su-
ellem Sousa Araújo. – Santarém, 2022.
52 p. : il.
Inclui bibliografias.

Orientador: Bruno Apolo Miranda Figueira
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Pró-Reitoria de Pes-
quisa, Pós Graduação e Inovação Tecnológica, Programa de Pós-Graduação em Socieda-
de, Ambiente e Qualidade de Vida.

1. Amazônia . 2. Purificação. 3. Adsorção. I. Figueira, Bruno Apolo Miranda, *orient.*
II. Título.

CDD: 23 ed. 597.098115

CARLA SUELLEM SOUSA ARAÚJO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA A PARTIR DE
RESÍDUOS DE ESPINHAS DO TAMBAQUI (*Collossoma macropomum*) PARA
REMOÇÃO DE POLUENTE ORGÂNICO**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação do Centro de Formação Interdisciplinar da Universidade Federal do Oeste do Pará como requisito para a obtenção do título de Mestre em Sociedade, Ambiente e Qualidade de Vida.

Data da defesa: 28/02/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira
Orientador – Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA)

Prof. Dr. Itamar Rodrigues Paulino
(Interno - UFOPA)

Prof. Dr. Alcy Favacho Ribeiro
(Externo – UFPA)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus** por ter me dado saúde, força e sabedoria para trilhar a jornada do mestrado.

Agradeço a minha mãe, **Maria Selma Souza Araújo**, que sempre foi uma mulher batalhadora e nunca mediu esforços para me atender no que precisasse. Sempre me incentivou a trilhar o meu caminho na vida de estudante, desde pequena.

Agradeço ao meu pai, **Carlos Augusto Cerdeira Araújo**, que durante todos os dias sempre foi trabalhador, prestativo, atencioso e preocupado, nunca reclamou de querer me dar o melhor, sempre querendo o meu bem e o de minha mãe.

Agradeço ao meu orientador, **Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira**, pela oportunidade e apoio em desenvolver um trabalho com base na ciência e com a sua orientação, pelos conhecimentos repassados e incentivo desde sempre.

Agradeço aos meus colegas da **turma PPGSAQ-2019**, e principalmente, a **Gisele de Aguiar Lima** em me ajudar durante o desenvolvimento da pesquisa no laboratório da UFOPA.

Agradeço aos **colaboradores do PPGSAQ, servidores da UFOPA** e a **Dra. Elaine Cristina Paris**, pesquisadora da **EMBRAPA**, que me oportunizaram o acesso ao conhecimento durante este caminho.

“O começo de todas as ciências é o espanto de as coisas serem o que são”.

(Aristóteles)

RESUMO

Biomateriais compreendem um importante grupo de materiais de baixo custo e propriedades exclusivas, que atualmente vem sendo aplicados em diversas áreas tecnológicas para proteção e despoluição do meio ambiente. Esse trabalho teve como objetivo a produção, caracterização e aplicação de hidroxiapatita a partir de resíduos de pescado de Santarém (Região Oeste do Para). As amostras selecionadas foram os resíduos das espinhas de tambaqui (*Colossoma macropomum*), um peixe típico da região e bastante consumido pela população que foram descartados por vendedores locais. O monitoramento da eficiência de purificação foi feito através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise térmica (TG-DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados revelaram que a matéria prima continha impurezas de natureza orgânica que foi removida após processos físico-químicos de purificação como calcinação, filtração e secagem, mostrando dessa forma que ele pode ser transformado em produto de valor agregado de interesse tecnológico e ambiental. Os testes de adsorção com o poluente mostraram uma eficiência de degradação próxima a 70 % em 3 h, evidenciando assim, que hidroxiapatita obtida de resíduos de tambaqui pode ser utilizada com fonte barata para obtenção de um adsorvente de poluente orgânico catiônico.

Palavras-chaves: Amazonia. Purificação. Adsorção. Poluente. Sustentabilidade.

ABSTRACT

Biomaterials comprise an important group of low-cost materials and exclusive properties, which are currently being applied in several technological areas for the protection and depollution of the environment. The objective of this work was the production, characterization and application of hydroxyapatite from fish waste from Santarém (Western region of Para). The selected samples were the residues of tambaqui spines (*Colossoma macropomum*), a typical fish of the region and widely consumed by the population, which were discarded by local sellers. Purification efficiency was monitored using X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis (TG-DSC) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The results revealed that the raw material contained impurities of an organic nature that were removed after physical-chemical purification processes such as calcination, filtration and drying, thus showing that it can be transformed into a value-added product of technological and environmental interest. The adsorption tests with the pollutant showed a degradation efficiency close to 70 % in 3 h, thus showing that hydroxyapatite obtained from tambaqui residues can be used as a cheap source to obtain a cationic organic pollutant adsorbent.

Keywords: Amazonia. Purification. Adsorption. Pollutant. Sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção pesqueira do Brasil por captura e aquicultura (em mil toneladas)..	17
Figura 2: Representação estrutural da Hidroxiapatita	19
Figura 3: Fontes biogênicas utilizadas na síntese da hidroxiapatita.....	21
Figura 4: Peixe tambaqui (<i>Collossoma macropomum</i>)	22
Figura 5: Representação esquemática do mecanismo de difusão para adsorção do adsorvato pelo adsorvente	24
Figura 6: Fórmula estrutural do Azul de Metileno.....	26
Figura 7: Vista aérea da cidade de Santarém, Pará.....	27
Figura 8: Feira do pescado de Santarém – Pará às margens do Rio Tapajós.....	28
Figura 9: Fluxograma de obtenção da hidroxiapatita por método de calcinação.....	29
Figura 10: Material obtido após a calcinação em 900°C das espinhas de peixe.....	29
Figura 11: Representação esquemática do processo de adsorção do corante Azul de Metileno.....	32
Figura 12: Padrão DRX da amostra natural de resíduos de peixe (Tamba-Nat).....	34
Figura 13: Padrão DRX das amostras Tamb-Nat calcinadas até 900° C.....	35
Figura 14: Espectros FITR de Tamb-Nat.....	36
Figura 15: Espectros FTIR de Tamb-Purif.....	37
Figura 16: Curva TG-DSC-DTG de Tamb-Nat.....	38
Figura 17: Fotomicrografias obtidas por MEV das amostras de Tamb-nat e Espectrometria de energia dispersiva (EDS).....	39
Figura 18: Fotomicrografias obtidas por MEV das amostras de Tamb-Puri.....	40
Figura 19: Ponto de carga zero da Hidroxiapatita.....	41
Figura 20: Dados comparativos da porcentagem de adsorção pelas concentrações de 3, 5 e 15 mg/L.....	43
Figura 21: Parâmetro de erro dos dados de absorvância do azul de metileno.....	44

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Dados obtidos de absorvância do azul de metileno para cada concentração e tempo.	42
---	----

LISTA DE SIGLAS

AM Azul de Metileno

EDS Espectrometria De Energia Dispersiva

DRX Difractometria de Raio X

FAO Food and Agriculture Organization of the United Nations

HAP Hidroxiapatita

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IEG Instituto de Engenharia e Geociências

IV Espectroscopia de Infravermelho

LSCNM Laboratório de Síntese e Caracterização de Novos Materiais

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

PZC Ponto de Carga Zero

TG Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
Objetivo geral	15
Objetivos específicos	15
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 Resíduos gerados pelo descarte de partes de peixe gerados pela atividade pesqueira da amazônia	16
3.2 Hidroxiapatita (HAP)	18
3.3 Aplicações da hidroxiapatita	20
3.4 Hidroxiapatita presente em ossos de peixes	20
3.5 Tambaqui (<i>Colossoma macropomum</i>)	22
3.6 Adsorção	23
3.7 Uso de biomateriais para adsorção	24
3.8 Corantes: azul de metileno	25
4. MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1 Local de coleta	27
4.2 Rota de purificação	28
a) Hidroxiapatita	28
4.3 Caracterização mineral	30
a) Difractometria de Raio X (DRX)	30
b) Espectroscopia de Infravermelho (IV)	30
c) Análise Termogravimétrica (TG).....	30
d) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
e) Ponto de Carga Zero (PZC)	31
5. ESTUDO DE ADSORÇÃO	31
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
6.1 Caracterização da matéria-prima	34
6.1.1 Difractometria de Raios-X:.....	34
6.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (IV)	36
6.1.3 Análise Termogravimétrica (TG)	38
6.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39

6.2 Estudos de Adsorção.....	41
6.2.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)	41
6.2.2 Adsorção do Azul de Metileno com Hidroxiapatita	42
7. CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS	45

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um país com um amplo território nacional com variadas características socioeconômicas e ambientais. Possui uma bacia hidrográfica composta por vários rios que abastecem diversas populações e até são responsáveis por gerar a economia. A pesca na Amazônia é a atividade econômica de maior impacto para a manutenção da vida das populações tradicionais que utilizam seus recursos, tanto proteicos como fonte de segurança alimentar, quanto financeiros como fonte de renda oriunda de sua produção (CORREA, 2019)

O projeto “Monitoramento e Gestão Participativa da Pesca Artesanal como Instrumento de Desenvolvimento Sustentável em Comunidades da Região Amazônica (TO/PA/RR) - PROPESCA” demonstra dados em relação a produção média de pescadores dessa região. No município de Apinagés, (estado) a produção média por pescador variou entre 226,7 kg e 134,7 kg no ano de 2020.

Ainda no contexto amazônico, o estado do Pará é reconhecido em nível nacional como um grande produtor de pescado, isso se atribui a sua localização, um vasto território, disponibilidade hídrica e meio de escoamento da produção por meio dos rios. A Aquicultura, que é a produção de peixes em um ambiente aquático controlado, também vem crescendo a partir da década de 90. A América do Sul abriga uma diversificada fauna de peixes, sendo que, na Bacia Amazônia há um total de 2411 espécies de peixes, e 1045 são endêmicas dessa região. (BRABO, 2016; REIS, 2016)

Nesse contexto, discussões sobre sustentabilidade e a reutilização de resíduos que são provenientes das indústrias e descartados no meio ambiente é uma preocupação global. (LUCARINI, 2017) Com o aumento da produção do pescado, também se aumenta o número de resíduos gerados por meio dessa atividade. Com isso, pensa-se no reaproveitamento desses materiais que são despejados no meio ambiente. Esses resíduos apresentam grande quantidade de material orgânico que são despejados nos meios hídricos e, portanto, levam a contaminação dos lençóis freáticos. A matéria orgânica oxidável despejada torna-se uma fonte de consumo para bactérias aeróbias, estas, para consumirem o material nas águas utilizam do oxigênio presente e diminuem a sua

concentração, o que causa a morte de peixes e outros animais aeróbios. (SUCASAS, 2011)

Entre esses resíduos temos além da presença da matéria orgânica, a matéria inorgânica que é constituída de ossos de peixes, também chamados de espinhas. Os ossos são ricos em sua composição de um mineral denominado de hidroxiapatita (HAP). Ela é uma biocerâmica de fosfato de cálcio e principal constituinte dos ossos e dentes humanos, largamente empregada em atividades biomédicas pela sua elevada biocompatibilidade, bioatividade e capacidade de ligação óssea. Devido a essas características, a HAP vem sendo alvo de estudos para o desenvolvimento de biocerâmicas, e as partes ósseas dos peixes são consideradas fontes promissoras desse material. (GUO, 2014; CHAI; TAGAYA, 2018)

Nesse campo ambiental de preservação dos recursos hídricos, a indústria têxtil gera uma grande quantidade de efluentes com a presença de corantes, que, caso não mitigados, podem causar sérios problemas relacionados à contaminação ambiental e risco à saúde humana, entre eles os efeitos carcinogênicos. (NETO, 2020; FIRMINO, 2021)

O carvão ativado é o material mais comumente utilizado para a recuperação dos sistemas hídricos em processos de adsorção, visto as suas características como alta porosidade, grande área superficial e facilidade para participar de reações químicas e interagir com uma variedade de poluentes. No entanto, o seu alto custo para produção revela que podem existir substâncias naturais com efetividade semelhante nesses processos. (CRINI, 2019)

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de hidroxiapatita após processos de purificação e caracterização mineral para posterior aplicação na adsorção de poluentes da área de corantes.

2. OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL:

Transformar os rejeitos de ossos de tambaqui (*Colossoma macropomum*) da Amazônia em produto tecnológico com propriedades de adsorção de poluente têxtil.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

I. Sintetizar o mineral hidroxiapatita através dos rejeitos dos ossos de tambaqui (*Colossoma macropomum*) recolhidos da feira do pescado de Santarém – PA.

II. Caracterizar o mineral hidroxiapatita sintetizado a partir dos rejeitos dos ossos de tambaqui (*Colossoma macropomum*) recolhidos.

III. Avaliar a capacidade da Hidroxiapatita sintetizada a partir dos rejeitos dos ossos de Tambaqui (*Colossoma macropomum*) em adsorver o corante têxtil azul de metileno sob influência da concentração e do tempo.

IV. Produzir um material sustentável a partir de resíduos da indústria pesqueira, que contribua para a preservação do meio-ambiente e traga benefícios no contexto social e econômico.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A utilização intensa de recursos pelas sociedades durante décadas pode gerar um cenário de escassez de recursos naturais. Inviabiliza o crescimento econômico e reflete na qualidade de vida de determinada população.

O desenvolvimento científico e tecnológico cria formas e oportunidades de se obter matérias-primas a partir de fontes renováveis, biomassa, resíduos sólidos, recursos naturais em grande quantidade como potencial fonte alternativa de insumos. (GALEMBECK, 2013)

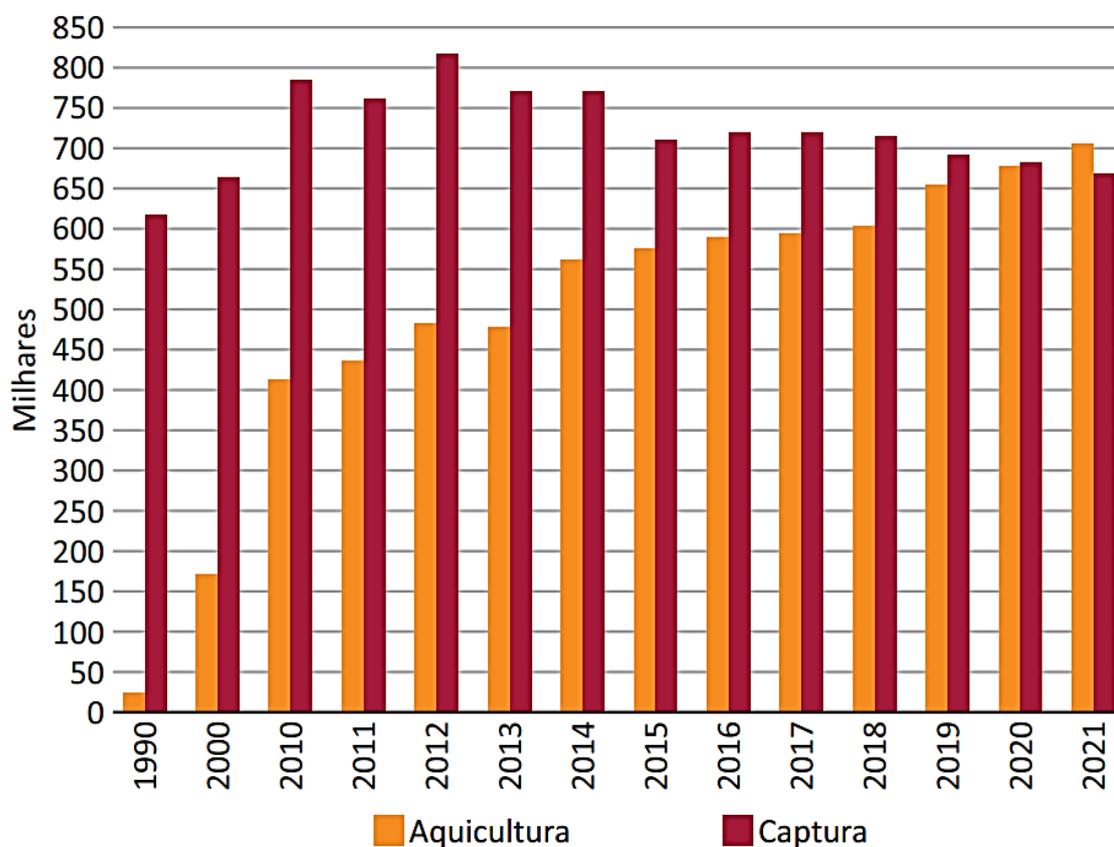
Essa fundamentação teórica vem explorar sobre uma fonte alternativa de obtenção de recurso mineral que pode ter aplicação em diversas áreas.

3.1 RESÍDUOS GERADOS PELO DESCARTE DE PARTES DE PEIXE GERADOS PELA ATIVIDADE PESQUEIRA DA AMAZÔNIA

Na região amazônica, grande parte da economia é gerada pela atividade pesqueira. É a maior fonte de geração de empregos e renda no setor primário, pela variedade de espécies de peixes que a região possui. Não carecem, exclusivamente, de mão de obra especializada, com isso absorve mais de 300 mil pescadores, o que resulta em uma produção toneladas de pescado anualmente, e representa um movimento de cerca de 400 milhões de reais. (FREITAS, 2015)

Na figura 1 podemos observar como é expressiva a atividade do setor da pesca no Brasil. Entre os anos de 1990 a 2021, baseado nas projeções da Food and Agricultural Organization (FAO) (2020) notamos um aumento na atividade da aquicultura, porém uma leve queda na captura. Isso pode estar relacionado à poluição, degradação dos ambientes, desmatamento das matas ciliares ou pelo avanço da agropecuária nas margens dos rios e da sobrepesca (XIMENES, 2020; MENDES FILHO, 2021)

Figura 1: Produção pesqueira do Brasil por captura e aquicultura (em mil toneladas)



Fonte: Elaborado pelos autores de FAO Fisheries & Aquacultures (FAO, 2020 apud XIMENES, 2020).
 Notas: Dados estimados de pesca e aquicultura (2019, 2020, 2021)

Nesse contexto, os resíduos sólidos gerados na cadeia produtiva da pesca e corresponderam a 20% do volume de 167,2 milhões de toneladas produzidas em média ao ano. (FAO, 2016). Podemos definir como resíduo todo o material que não é aproveitado durante a produção ou consumo, devido às limitações tecnológicas ou mercadológicas, que não apresenta valor de uso ou mercado, podendo resultar em danos ao meio ambiente quando não manejado de forma adequada. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) define o termo “resíduos sólidos” como todos os materiais, substâncias, objetos ou bens descartados por meio de atividades humanas em sociedade. (BRASIL, 2010)

Nesse contexto, a geração de resíduos é um desafio para o setor pesqueiro, visto que cerca de 50% do volume processado diariamente nas indústrias é resíduo sólido que é descartado em lixões, córregos, rios e mares. A produção e o consumo crescem

anualmente, com isso há a necessidade de desenvolvimento de aproveitamento integral da matéria prima. Os resíduos comestíveis envolvem espécies da fauna acompanhante ou peixes refugos, espinhaços e aparas do processamento de filetagem. Os não comestíveis incluem cabeças, escamas, nadadeiras, peles, vísceras e espinhas. (VILARINHO, 2017)

A FAO revela dados de que apenas cerca de 50-60% dos peixes pescados anualmente foram usados para consumo humano, enquanto o resto é considerado descartado. O subproduto ou o restante da matéria prima são desperdiçados e geram um impacto ambiental indesejável. Para contribuir com a redução de danos, é viável se pensar em meios alternativos de aproveitamento dessa matéria-prima que não tem um fim certo, além do mais realizado que é a transformação em farinha animal. (BOUTINGUIZA, 2012)

3.2 HIDROXIAPATITA (HAP)

Os ossos são formados por uma parte orgânica e uma inorgânica, esta última confere resistência e rigidez. A hidroxiapatita é uma biocerâmica mineral constituinte natural dos ossos.

É constituída de fosfatos de cálcio. Devido a sua composição, é um importante reservatório de Cálcio (Ca) e Fósforo (P) dos animais vertebrados. Além disso, apresenta alta biocompatibilidade, bioatividade e osteocondução, o que lhe propõem grande aplicação na área biomédica. É um biomaterial amplamente utilizado como implante na ortopedia pela sua capacidade em formar ligações com o tecido ósseo humano (GUO, et al., 2014)

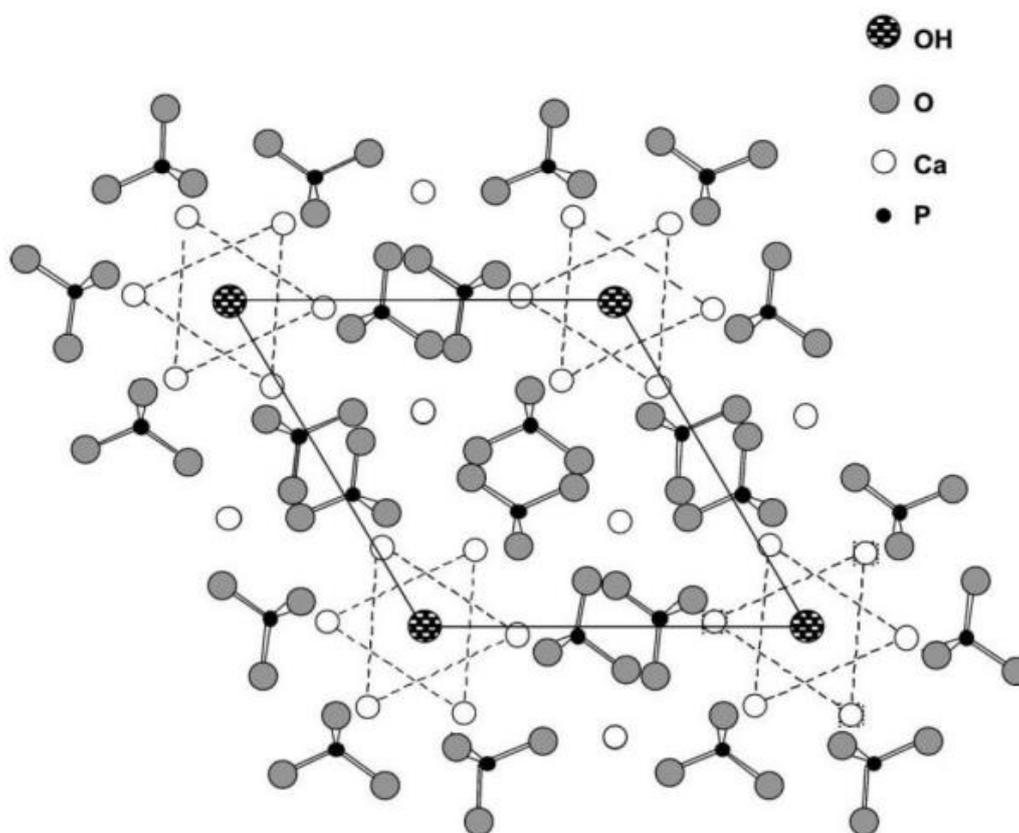
Em sua forma biológica, é possível vários íons que fazem modificações em sua estrutura cristalina. Ela se encontra organizada em uma estrutura cristalina monoclinica ou hexagonal. Pertence a uma família de compostos isomórficos, sendo uma das formas mais comuns de fosfato de cálcio.

Esse mineral possui razão molar Ca/P igual a 1,67 e a seguinte fórmula química:



Além de ser encontrada em forma biológica, a hidroxiapatita pode ser sintetizada em laboratório por reações de estados sólidos que necessitam de altas temperaturas e métodos úmidos. Em relação a sua estrutura, esse mineral é formado em sua célula unitária por um arranjo tetraédrico de Fosfato (PO_4^{3-}) que constitui o seu esqueleto. Cada célula unitária possui 44 átomos dos grupos iônicos Ca^{2+} , PO_4^{3-} e OH^- dispostos de forma hexagonal. (CAVALCANTE, 2019)

Figura 2: Representação estrutural da Hidroxiapatita.



Fonte: (CAZALBOU, 2004)

A hidroxiapatita também possui grande flexibilidade e uma alta capacidade de troca iônica, em adsorver ou absorver moléculas, onde quando associada a fármacos torna a sua ação no organismo de maneira prolongada, bem como na remoção de metais pesados em ambientes com águas e solos poluídos (COSTA et al., 2009; SUN et al., 2018).

3.3 APLICAÇÕES DA HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita é um biomaterial cerâmico muito usado em aplicações médicas-odontológicas, tais como revestimento de próteses, substituições de pequenas partes ósseas e sistema de entrega de drogas. Devido a sua similaridade com o tecido ósseo e dentário, esse material apresenta alta biocompatibilidade, bioatividade, ausência de toxicidade e propriedade osteocondutiva, proporcionando poros que indicam o caminho para o crescimento ósseo. (VIANA et al., 2020; CARVALHO et al., 2020)

Santos (2019) aliou a hidroxiapatita com a clorexidina, um agente antimicrobiano, com o objetivo de realizar aplicações odontológicas direcionadas para o revestimento de implantes orais e preenchimento de partes da arcada dentária. O autor verificou em seus testes que esse material sintetizado foi eficaz contra bactérias como *Streptococcus mutans*, *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Além das aplicações mencionadas, a hidroxiapatita também pode ser utilizada na prevenção da cárie ao fornecer íons que reduzem e melhoram a desmineralização. As nanopartículas podem entrar nas porosidades dentárias e produzir uma camada protetora. (ANAND, 2017) Nesse mesmo contexto de aplicação na saúde, em aplicações médicas, esse material pode ser utilizado como enxerto ósseo por sua forma porosa possuir uma ligação ideal com esse tecido. Os poros fornecem um agregado mecânico que fixa o material, assim, o tecido ósseo formado por osteoblastos, cresce dentro dos poros aumentando a resistência do implante. (SOPYAN; KAUR, 2009)

3.4 HIDROXIAPATITA PRESENTE EM OSSOS DE PEIXES

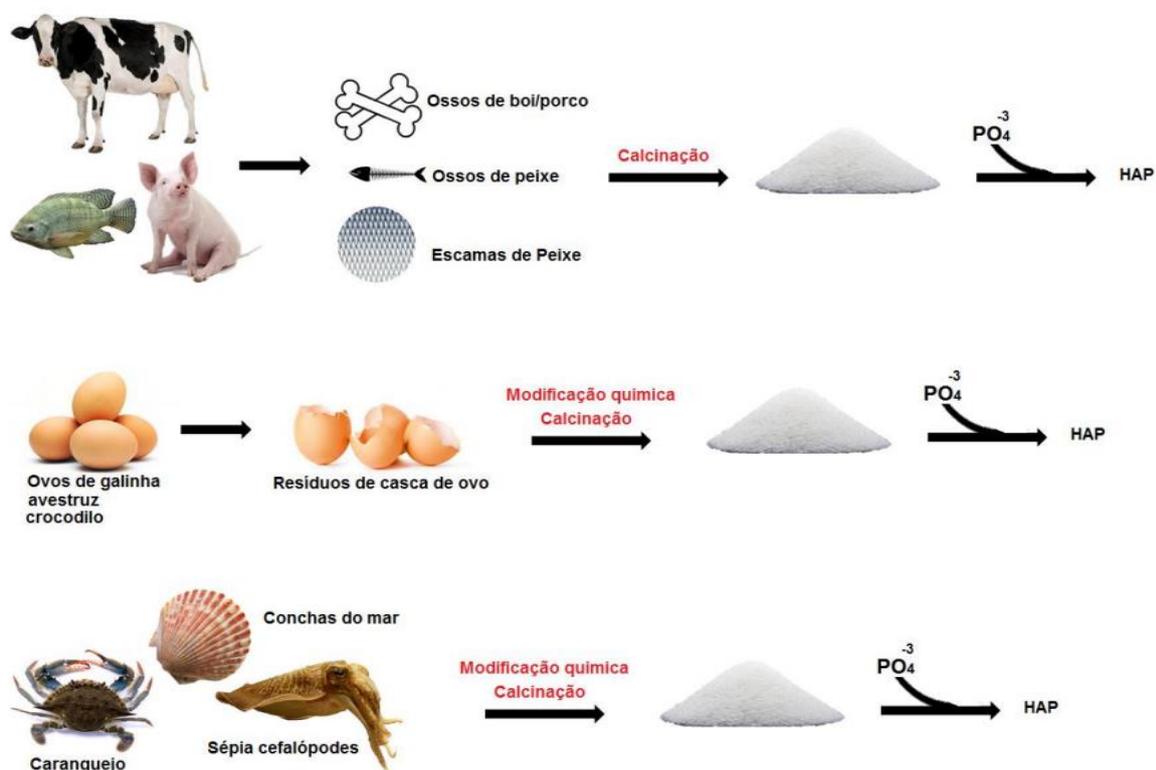
Algumas espécies marinhas possuem em seu esqueleto também fontes do mineral hidroxiapatita. Alguns contêm carbonato de cálcio, porém a maioria contém fosfato de cálcio. (COSTA, 2009).

Há estudos em que espécies da região Amazônica como a exemplo do pirarucu (*Arapaima gigas*) são fontes promissoras desse mineral a partir das suas escamas com o processo de obtenção de baixo custo por meio de tratamento térmico em altas temperaturas. (AMORIM, 2020)

Há diversas formas descritas na literatura de se obter a hidroxiapatita, porém cada método aplicado resultará em propriedades distintas para o mineral. A HAP natural pode ser extraída de fontes biológicas ou resíduos, como ossos de mamíferos, espinhas e escamas de peixes (Figura 3).

Para a obtenção de forma natural desses materiais pode se usar a calcinação, hidrólise alcalina, hidrotérmica ou uma combinação destes. Também é relatado rotas de obtenção de material sintético através de síntese por meio seco, via úmida, processos de baixas ou altas temperaturas, síntese com base em fontes biogênicas e processos combinados. (PU'AD et, al. 2019; AMORIM, 2020)

Figura 3: Fontes biogênicas utilizadas na síntese da hidroxiapatita.



Fonte: (ARAÚJO, 2016)

Relata-se na literatura a obtenção da hidroxiapatita por meio natural a partir da calcinação em forno até 1400°C para remoção da matéria orgânica e obtenção de cristais. (PU'AD et, al. 2019) A obtenção do material também foi feita de peixes característicos de água doce *Labeo rohita* e *Catla catla* pelo método de calcinação com temperatura semelhante de até 1200°C. (PANDA et al., 2014)

Já o autor Coelho (2007) calcinou em 900°C por um período de 8 horas, os ossos dos seguintes peixes de água doce “Pintado” (*Pseudoplatystoma corruscans*), “Jaú” (*Paulicea lutkeni*), e “Cachara” (*Pseudoplatystoma fasciatum*). Os seus resultados mostraram que o período estipulado para a calcinação foi o suficiente para as nanoestruturas cristalinas do material. Os Peixes de águas salgadas também são consideradas fontes desse mineral. Peixe-espada (*Xiphias gladius*) e Atum (*Thunnus thynnus*) provenientes do Atlântico Norte foram calcinados a temperaturas de 600°C e 950°C por 12 horas formando assim o mineral. (BOUTINGUIZA, 2012)

3.5 TAMBAQUI (*Colossoma macropomum*)

O *Colossoma macropomum*, habitualmente denominado de tambaqui (figura 4), é um peixe nativo da região amazônica, popularmente comercializado não só nessa região, mas também no mundo inteiro devido ao seu grande porte e apreciação da sua carne pelas pessoas que o comem. Desse modo, o desenvolvimento da piscicultura também favorece o seu acesso a outras regiões do país e da América do Sul. (BARÇANTE, 2015)

Figura 4: Peixe tambaqui (*Colossoma macropomum*)



Fonte: (MORAIS, 2017).

A partir de dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o tambaqui foi a segunda espécie mais produzida nacionalmente, com 139,21 mil toneladas,

o que corresponde a 29,3% de um total n de 400 mil toneladas produzidas no ano de 2013. Especificamente, na região norte, foram produzidas 106 mil toneladas desse peixe.

O tambaqui pertence à classe *Osteichthyes*, da ordem *Characiformes* e família *Serrasalminidae*. É um peixe onívoro, ou seja, se alimenta de plantas e frutos. Essa característica o faz possuir dentes molares adaptados para a quebra de sementes duras. Ele pode alcançar até 100 cm de comprimento, e pesar até 30 kg. No ambiente natural, sua expectativa de vida é de 13 a 14 anos. (GOMES, 2006; DAIRIKI, 2011)

Devido a grande quantidade de pesca desse peixe, a partir da década de 70, como prevenção a sua extinção, considera-se proibida a sua pesca durante o período de defeso (1º de novembro a 8 de fevereiro). Essa época coincide com o seu momento de reprodução, por isso é importante para restituir os peixes que foram pescados. (BATISTA, 2004)

3.6 ADSORÇÃO

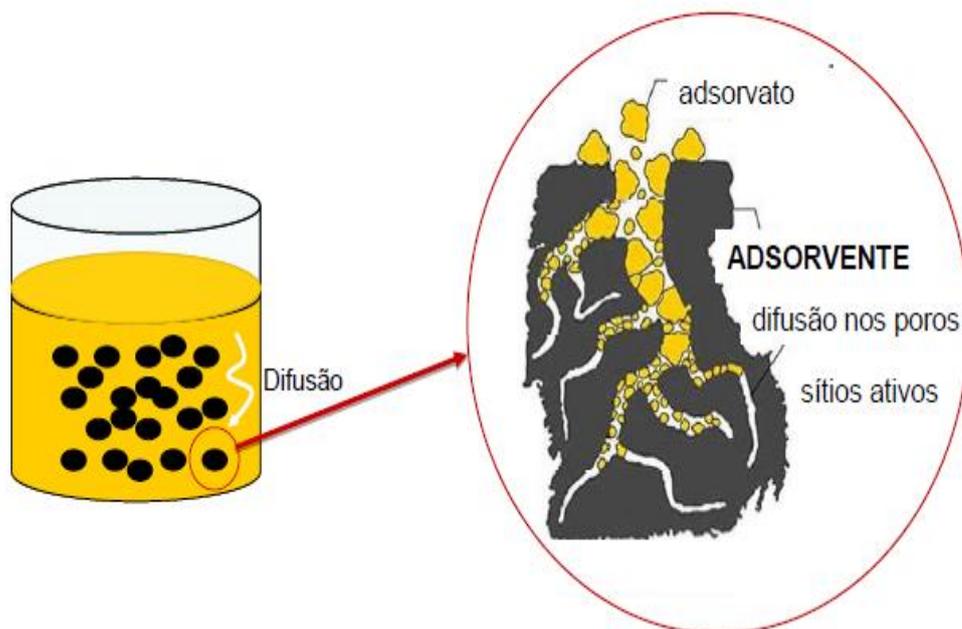
A adsorção é um fenômeno de interação química ou física que ocorre na superfície de um material. Os átomos dessas superfícies não se encontram ligados completamente, eles contem cargas livres que podem ser sítios ativos para capturar moléculas em que há uma afinidade e que estejam no meio, seja ele líquido ou gasoso. Com isso, há matérias que são chamados de adsorventes que interagem com uma molécula que se liga em sua superfície, e estas são denominadas de adsorvato, presentes em uma corrente fluida. (ALMEIDA, 2020)

O equilíbrio de adsorção é o estágio em que a concentração de soluto em um sistema com um adsorvente e um adsorvato é constante, a partir disso é possível determinar a capacidade adsorção de um adsorvente. Para fazer essa determinação é determinada uma massa de adsorvente para concentrações iniciais de adsorvato. A relação da capacidade de adsorção e da concentração final pode ser expressa em formas matemáticas e então, a capacidade máxima de adsorção pode ser calculada. (NASCIMENTO, 2014)

Quando há uma diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente que entram em contato em um sistema, o adsorvato se desloca por difusão.

Quando este atinge a superfície do adsorvente se difunde pelos poros e se acopla nos sítios ativos (Figura 5).

Figura 5: Representação esquemática do mecanismo de difusão para adsorção do adsorvato pelo adsorvente.



Fonte: (CALVETE, 2011)

A natureza da adsorção pode ser de dois tipos: quando a interação é fraca e reversível, é dita física e pode conduzir a formação de multicamadas na superfície de um sólido, esta é chamada de fisissorção. Ela é chamada de quimissorção quando a ligação é forte, irreversível e há interações químicas. (Ho& Mckay, 1999).

3.7 USO DE BIOMATERIAIS PARA ADSORÇÃO

A utilização de biomassas promove o aproveitamento de resíduos agroindustriais que são descartados de forma inadequada no meio-ambiente. Algumas biomassas são usualmente muito porosas, o que pode proporcionar alta área interfacial entre a partícula e o fluido durante a transferência de massa. Nesse contexto, uma desvantagem comum do processo de adsorção é o alto preço de adsorventes comerciais, além de sua difícil regeneração. Alternativas sustentáveis e de baixo custo de adsorventes vem sendo discutidas na literatura como alternativas para o emprego da adsorção.

Costa (2009) usou a casca de arroz como adsorvente na remoção do corante têxtil vermelho Remazol 5R. A remoção do corante de soluções aquosas apresentou bons

resultados, podendo este ser empregado como alternativa para o tratamento de efluentes têxteis.

Diefenbach (2019) estudou a adsorção de azul de metileno com cabelo humano visto a quantidade de resíduos que são gerados por salões de beleza sem a possibilidade de reuso. Após testes o cabelo humano que foi calcinado permitiu uma eficiência de adsorção de 42,24% do adsorvato, demonstrando ser um valor significativo, pois não há custos para o uso desse material como adsorvente.

Dang (2022) sintetizou um adsorvente de biomassa de favo de mel para remover dicromato de potássio (Cr (VI)), azul de metileno (AM) e laranja de metila (LM) de soluções aquosas. Os resultados revelaram que o OCS-G apresentou propriedades de adsorção ultraelevadas para Cr (VI) (581,4 mg g⁻¹), MB (1551,5 mg g⁻¹) e MO (1107,2 mg g⁻¹).

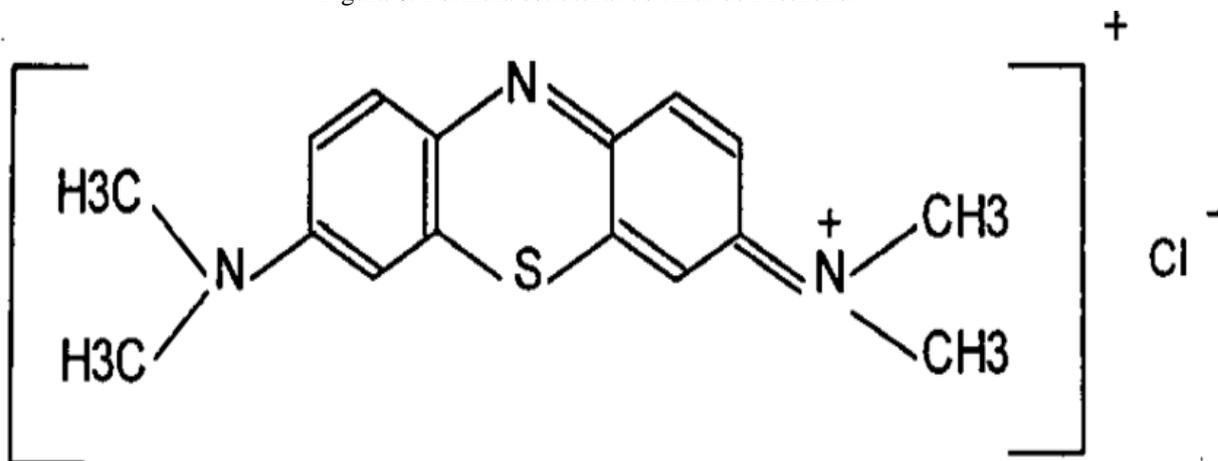
Rani (2022) investigou a adsorção do corante azul de metileno e cristal violeta com o uso da casca de *Citrus limetta*. Os resultados revelaram que 82,77% dos corantes azul de metileno e 89,87% do cristal violeta foram removidos com apenas 0,1 g de dosagem do material em 120 min.

3.8 CORANTES: AZUL DE METILENO

Uma enorme quantidade de compostos químicos coloridos foi produzida artificialmente nas últimas décadas no Brasil, sendo que cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. São empregados em setores como construção civil, cosméticos, alimentícias e gráficas. Os corantes da indústria têxtil devido a seu baixo nível de degradação e alta toxicidade são considerados perigosos. Pode causar queimaduras nos olhos de humanos e animais, além de náuseas, vômitos, sudorese e confusão mental (FERREIRA, 2018; DIEFENBACH, 2019).

O azul de metileno é um corante largamente utilizado no tingimento de tecidos. Trata-se de um composto aromático heterocíclico da classe das fenotiazinas, sólido verde escuro, solúvel em água, produzindo solução azul. Possui a fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$.

Figura 6: Fórmula estrutural do Azul de Metileno.



Fonte: <https://www.researchgate.net/>

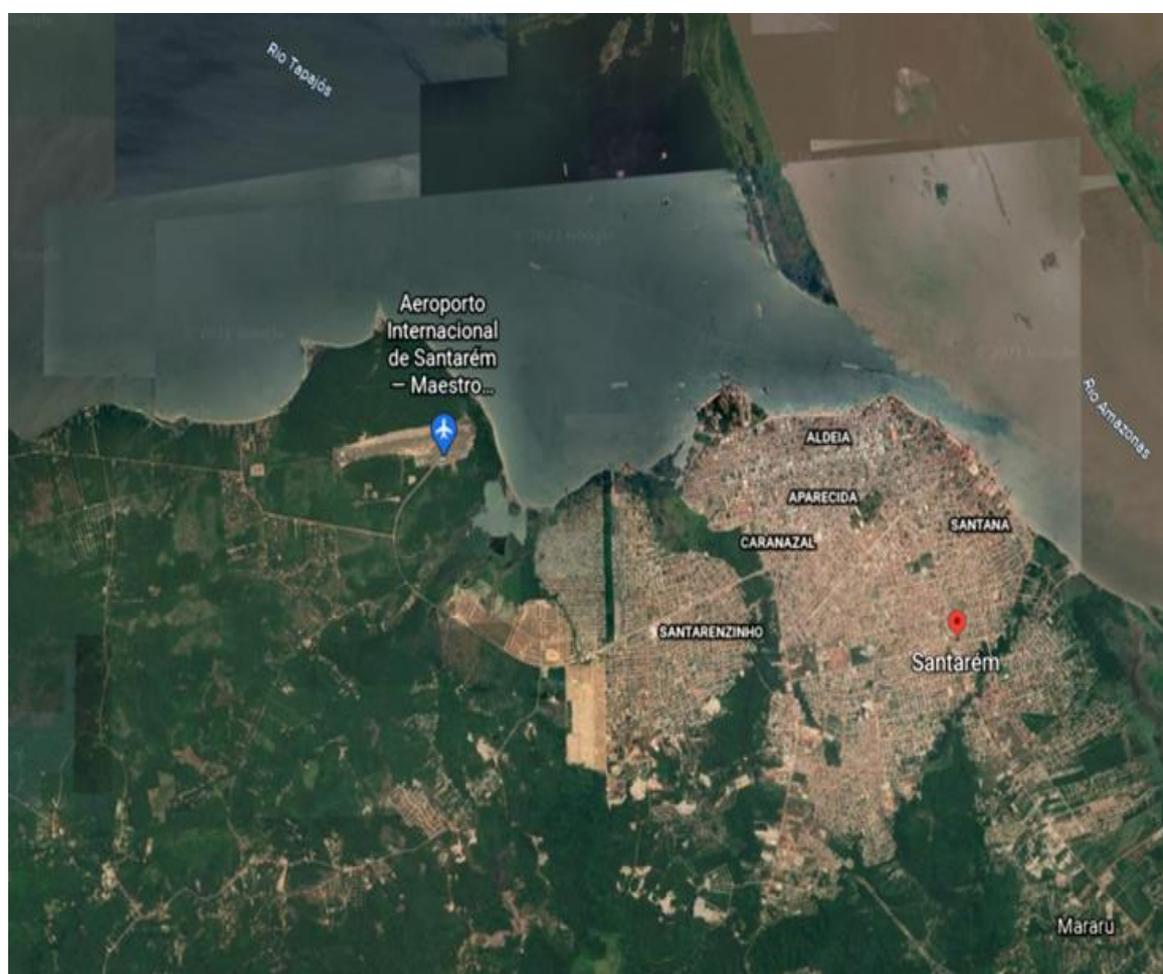
O corante não se fixa completamente na fibra do tecido durante o processo de tingimento. Com isso uma parte é despejada na natureza. O seu lançamento não controlado em rios e lagos afeta não só a transparência das águas, mas também limita a passagem de radiação solar diminuindo a atividade fotossintética natural provocando alterações na biota aquática e originando toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas. (HONORATO, 2014).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Local de coleta

A matéria-prima utilizada como fonte para obtenção da hidroxiapatita é proveniente dos rios Tapajós e Amazonas que banham a cidade de Santarém no estado do Pará. Ela possui uma extensão territorial de 17.898,389 km² e população estimada de 306.480 pessoas. (IBGE, 2020)

Figura 7: Vista aérea da cidade de Santarém, Pará.



Fonte: (GOOGLE EARTH, 2021).

Os resíduos do *Colossoma macropomum* utilizados para a síntese foram coletados de feiras de pescadao na cidade de Santarém – Pará que foram descartados por vendedores locais (Figura 8). A cidade é banhada pelos rios Amazonas e Tapajós onde várias espécies são capturadas por pescadores locais e comercializadas.

Figura 8: Feira do pescado de Santarém – Pará às margens do Rio Tapajós.



Fonte: <http://expressocacapava.blogspot.com/>

4.2 Rota de purificação

a) Hidroxiapatita

Para a obtenção da hidroxiapatita, foram utilizadas espinhas de peixe da espécie *Colossoma macropomum*. A metodologia aplicada, baseou-se na extração de hidroxiapatita de escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*), de Cavalcante (2019).

Para o início da separação da parte orgânica da inorgânica, os resíduos foram cozidos para o desprendimento das partes moles serem realizadas de forma fácil. Após essa etapa, o material foi lavado e colocado para secar a temperatura ambiente por 48 horas. Parte do material foi triturado em grau e pistilo e acondicionado em recipiente para a posterior análise do material *in natura*. (Figura 9)

Para a obtenção do material por meio da purificação térmica. Foram acondicionadas amostras do material *in natura* em cadinhos. Estes foram colocados em forno tipo mufla por um período de 4 horas em temperaturas que foram de 100°C a 900°C.

Figura 9: Fluxograma de obtenção da hidroxiapatita por método de calcinação.



Fonte: autora.

Figura 10: Material obtido após a calcinação em 900°C das espinhas de peixe.



Fonte: autora.

4.3 Caracterização mineral

A) Difractometria de Raio X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificação das fases minerais dos rejeitos e produtos sintéticos. Dessa forma, foi empregado um difratômetro de bancada D2Phaser (Bruker) disponível no Laboratório de Síntese e Caracterização de Novos Materiais (LSCNM) do Instituto de Engenharia e Geociências (IEG) da UFOPA. Este equipamento possui um goniômetro de varredura vertical e um tubo de cobre (CuK α = 1.5406 Å) de 400 W de potência, com uma geometria de Bragg-Brentano no modo contínuo, velocidade de varredura de 0,25° /min, tendo como sistema de detecção um detector rápido modelo LynxEye. A tensão foi de 30 kV e 10mA, respectivamente. A identificação das fases foi feita através do programa HighScore X'pert (Panalytical).

B) Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho no médio (4000 a 400 cm⁻¹) foram obtidos utilizando-se pastilhas prensadas a vácuo contendo 0,200 g de KBr e 0,0013 g de amostra pulverizada e um espectrômetro de absorção molecular na região IV com transformada de Fourier da Bruker, modelo Vertex 70, disponível no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências (UFPA).

C) Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas de TG e DTA foram obtidas num termoanalisador Stanton Redcroft que tem um forno cilíndrico vertical, com conversor digital acoplado a um microcomputador. As análises foram feitas em um cadinho de platina, com aquecimento de 20°C/min, temperatura inicial e final variando de 20°C a 1100°C, respectivamente, realizada no LCM da UFPA.

D) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para os estudos de MEV e EDS as amostras foram pulverizadas e dispersas em suportes impregnados com grafite e metalizadas com ouro. Foram realizadas varreduras em todas as lâminas para a obtenção de imagens e análises químicas por EDS (espectroscopia por dispersão de energia). O instrumento utilizado foi um microscópio da

marca LEO-Zeiss, 430 Vp, em condições de análise utilizando imagens secundárias obtidas a 20 KV, com distancia de trabalho de 11 mm, da Universidade Federal do Pará (UFPA).

E) Ponto de Carga Zero (PZC)

Para a determinação do Ponto de Carga Zero (PZC) foi utilizada a metodologia de Mousa, Ammar e Ibrahim (2016). Um volume de solução 0,01 NaCl (500 mL) foi preparado e um volume de 10 mL retirado e transferido para 10 bequers com ajuste do pH de 1 a 10 (pela adição de HCl ou NaOH). Uma massa de 10 mg de HAP foi adicionada em 10 mL de cada solução com diferentes pH. Após 24 h, o pH final foi medido.

5. MÉTODO UTILIZADO PARA A ADSORÇÃO

Foi utilizado como adsorvente a amostra de hidroxiapatita com tratamento térmico de 900°C.

Para se conhecer o efeito do tempo de adsorção foram escolhidas três concentrações de 3, 5 e 15 mg/L. Foi preparada uma solução estoque com concentração de 250 mg/L. Foi utilizada a formula da lei da diluição para calcular o volume necessário a ser retirado da solução estoque:

$$C \text{ (mg/L)} \times V \text{ (L)} = C \text{ (mg/L)} \times V \text{ (L)}$$

Os intervalos de tempo de contato definido entre o corante e o adsorvente foram definidos como sendo de 1, 2 e 3 horas

Foram retirados volumes definidos a partir da lei de diluição para as concentrações iniciais definidas de corante (3, 5 e 15 mg/L), cada uma foi adicionada em um balão de 25 ml e adicionado água deionizada até a sua marcação. (Figura 11)

Foram adicionados em tubo do tipo Falcon com 50mg de Hidroxiapatita em cada uma. Posteriormente, foram colocados sob agitação de 200 rpm cada concentração nos tempos definidos (1, 2, 3).

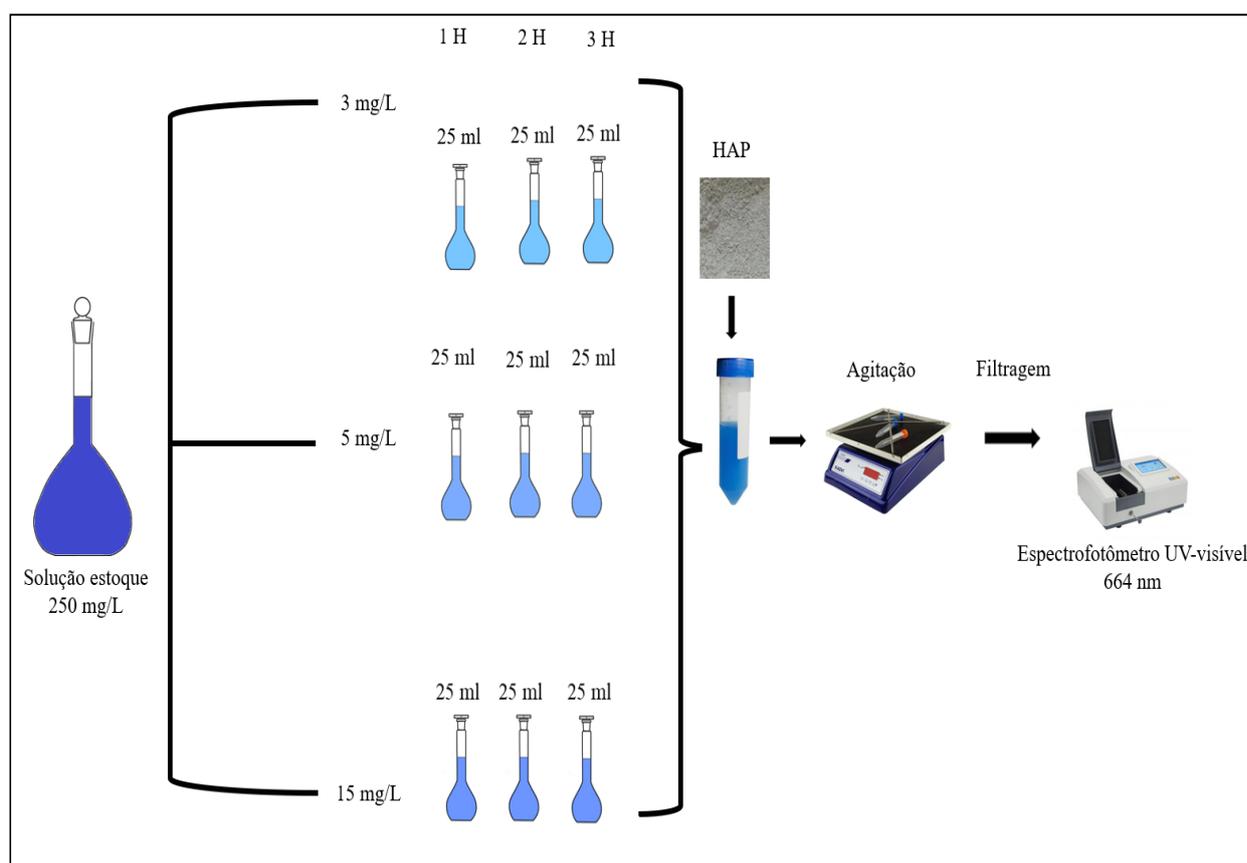
Posteriormente, foi filtrado o material adsorvente e feita a leitura no espectrofotômetro UV-visível da UFOPA, utilizando comprimento de onda de 664 nm para o azul de metileno e cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

Para conhecer o percentual de remoção do corante foi realizado o cálculo através da Equação:

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100$$

Onde: C_o (mg L⁻¹) é a concentração inicial da solução de AM, C_e (mg L⁻¹) é a concentração da solução de AM no equilíbrio.

Figura 11: Representação esquemática do processo de adsorção do corante Azul de Metileno



Fonte: autora.

O equilíbrio de adsorção é o estágio em que a concentração de soluto em um sistema com um adsorvente e um adsorvato é constante, a partir disso é possível determinar a capacidade adsorção de um adsorvente (q_e). Para fazer essa determinação é determinada

uma massa de adsorvente para concentrações iniciais de adsorvato. A relação da capacidade de adsorção e da concentração final pode ser expressa em formas matemáticas e então, a capacidade máxima de adsorção pode ser calculada. (SCHIMMELL, 2008)

Para se obter o valor de q , aplica-se uma equação para se fazer o balanço de massas em que pode ser escrita como:

$$q_e = (C_o - C_e) V/m$$

Onde: q_e é a capacidade de adsorção; C_o é a concentração inicial do adsorvato; C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio; V é o volume da solução; m é a massa do adsorvente.

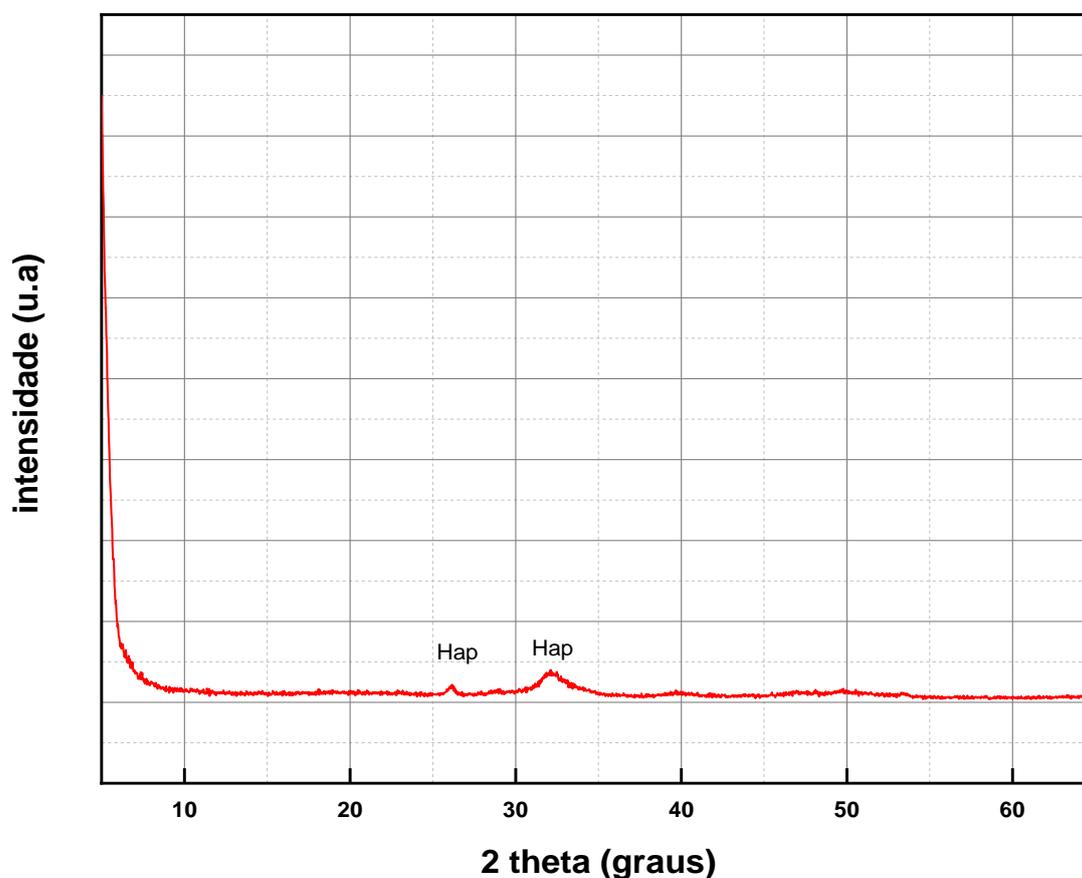
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização da matéria-prima

6.1.1 Difractometria de Raios-X:

A caracterização inicial do material de partida foi feita por difratometria de raios-X e o resultado é mostrado na figura 12.

Figura 12: Padrão DRX da amostra natural de resíduos de peixe (Tamba-Nat).

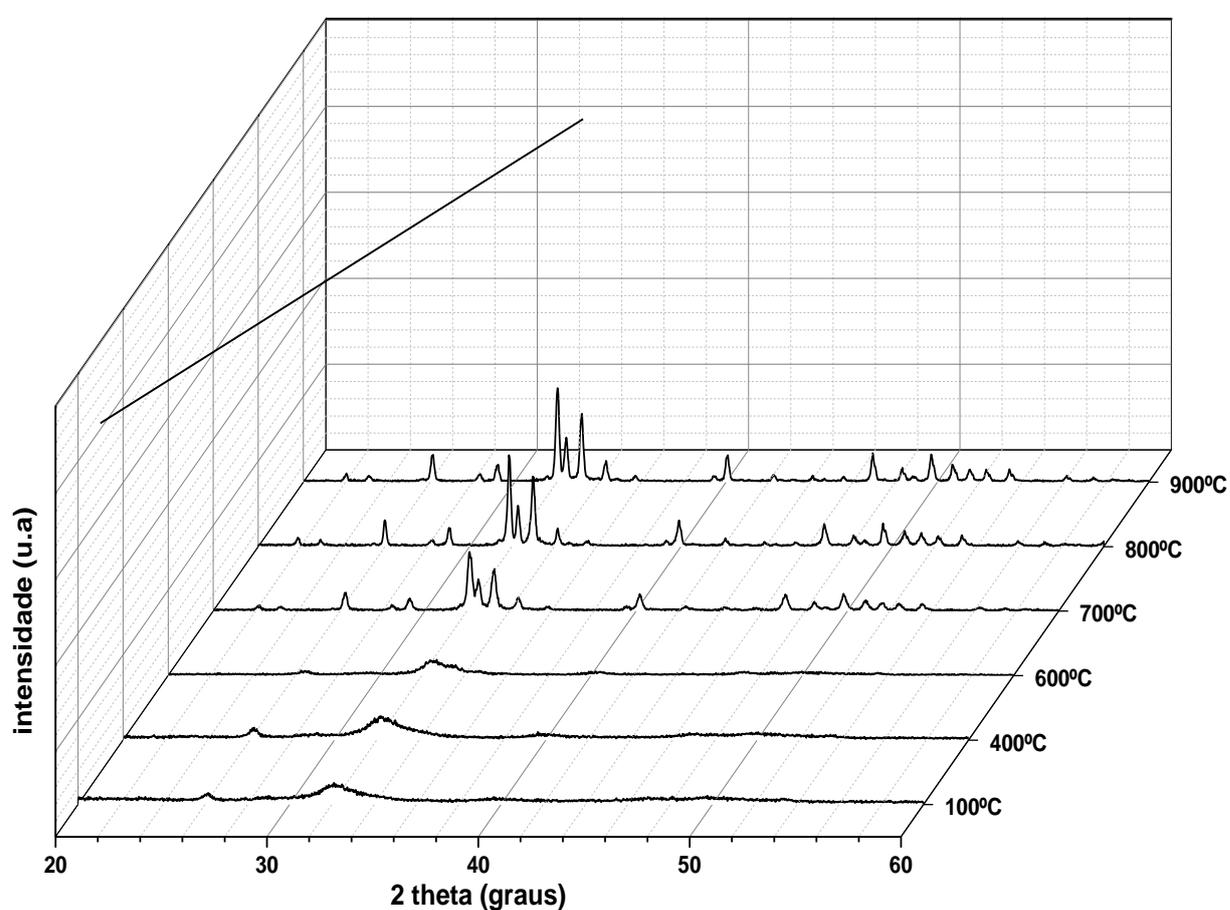


Fonte: autora.

Em relação à amostra Tamba-Nat, seu perfil DRX mostra dois picos em 26,14 e 32° (2 theta) que podem ser bem correlacionados aos planos (002) e (211) do mineral hidroxiapatita (PDF 024-0033), uma fase comum em espinhas de peixe (Liu et al., 2013; Mu et al., 2018). A baixa definição e o alargamento dos picos são característicos deste mineral formado em ambientes naturais e de curto período, como observado por Cavacalcante (2019), que caracterizou hidroxiapatita originada de espinhas do pirarucu (*Arapaima gigas*).

O comportamento termal das amostras Tamb-Nat inicialmente foi monitorado por difratometria de raios-X e é apresentado na Fig. 13. Para a amostra Tamb-Nat, observa-se que a forma de hidroxiapatita com baixo grau de cristalinidade se mantém até 600 °C, como pode ser identificado através do alargamento e baixa resolução dos picos entre 20 a 40° (2 theta). Acima de 700° C, o surgimento dos mais intensos picos a 10; 26; 29; 32,1; 32,55; 33; 34; 40; 47; 49; 50; 51; 52 e 53° (2 theta) indicou um aumento do grau de cristalinidade de apatita (PDF 024-0033), que se manteve sem impurezas acima de 900° C.

Figura 13: Padrão DRX das amostras Tamb-Nat calcinadas até 900° C.

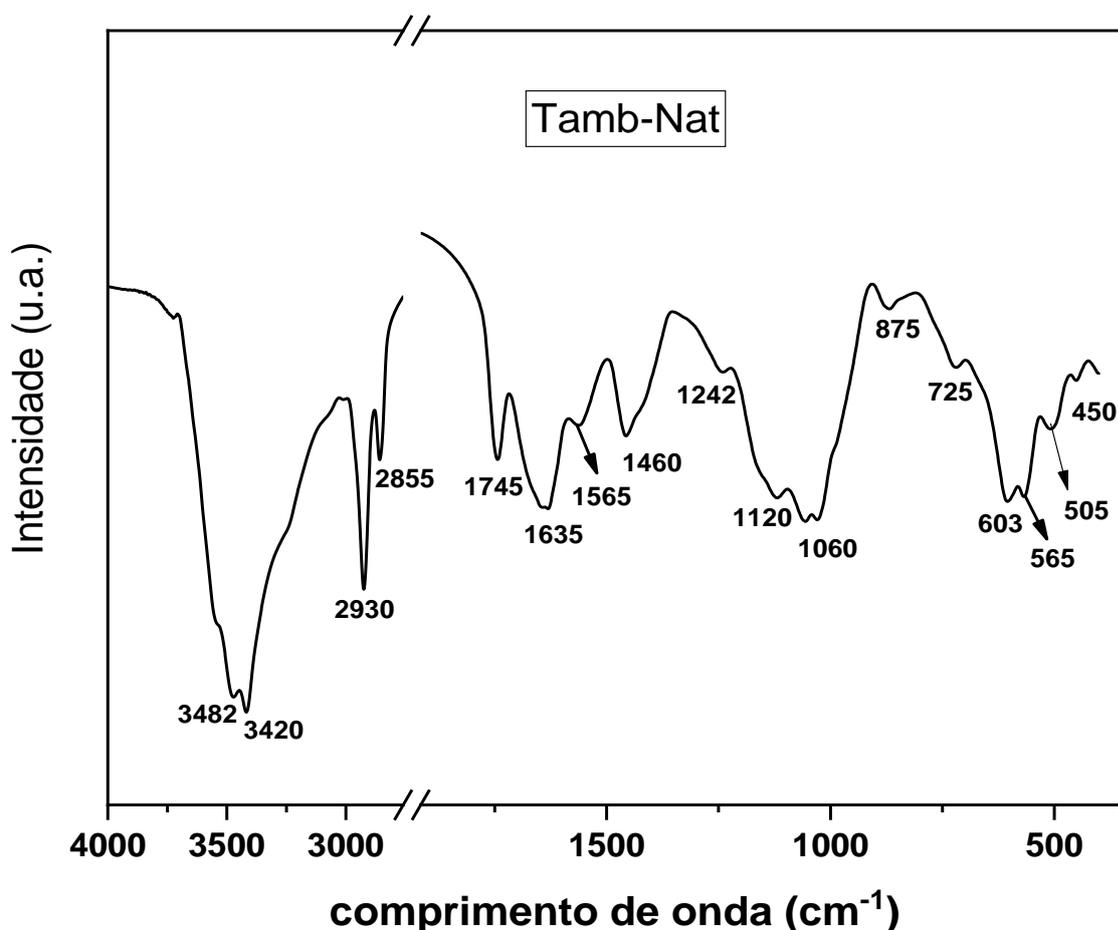


Fonte: autora.

6.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (IV)

Uma caracterização espectroscópica complementar foi realizada por FTIR com o intuito de comprovar ou identificar as fases amorfas nas amostras naturais investigadas (Fig 14).

Figura 14: Espectros FITR de Tamb-Nat.



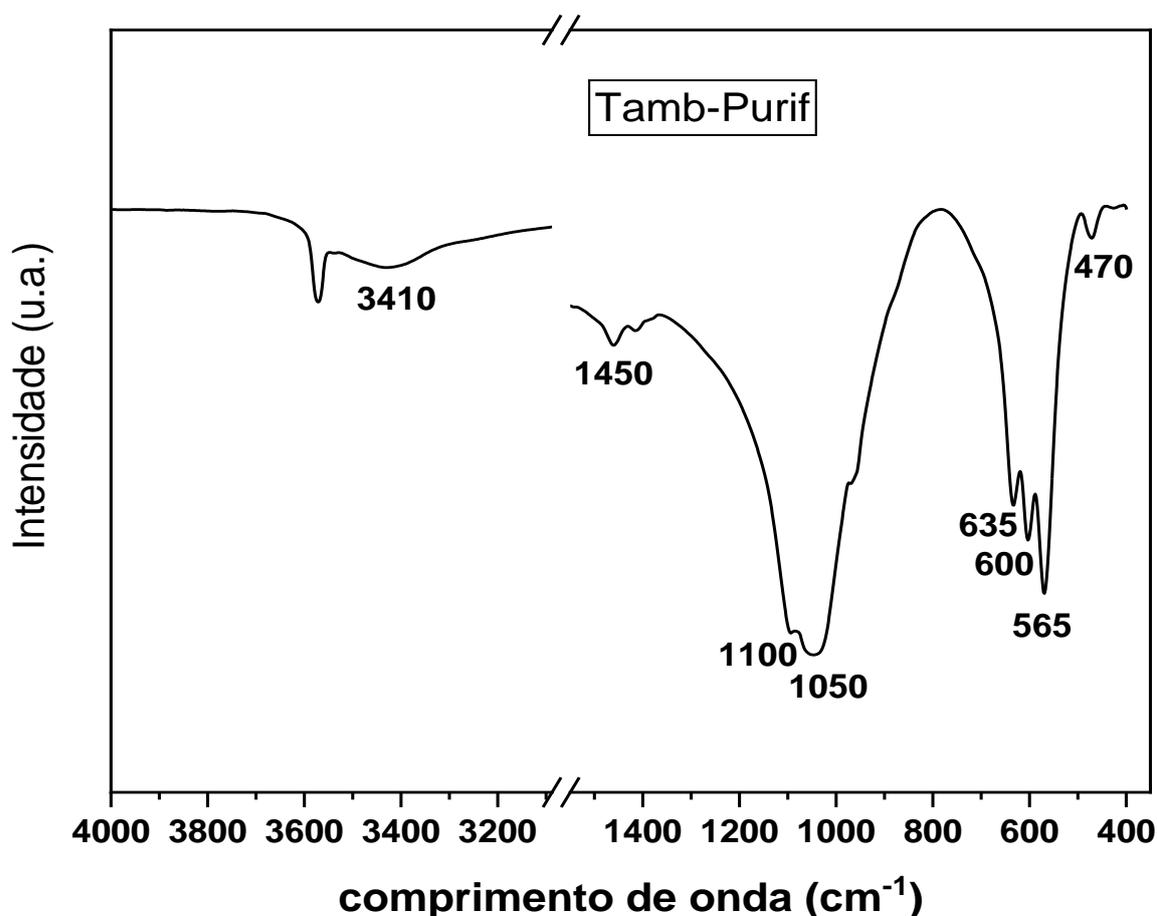
Fonte: autora.

Em relação à Tamb-Nat, o seu espectro apresenta quatro principais bandas na região de 4000-2500 cm⁻¹, que podem ser assinaladas aos modos de vibração de grupos O-H (3710 cm⁻¹) e moléculas de H₂O (3482 e 3420 cm⁻¹) na hidroxiapatita, assim como de vibrações de ligações C-H alifático (2930 e 2855 cm⁻¹) presente na matéria orgânica (ácidos graxos). Na faixa de 1800-400 cm⁻¹ se observa principalmente os grupos funcionais característicos da estrutura hidroxiapatita, CO₃²⁻, PO₄³⁻ e OH⁻. Por exemplo, as bandas em 1635, 1565, 1460 e 875 cm⁻¹ são diagnósticos de estiramentos simétricos e assimétricos de ligações C-O de grupos CO₃²⁻. Por outro lado, as bandas relacionadas ao grupo PO₄³⁻ estão presentes em 1120 cm⁻¹ (estiramento assimétrico), 1060, 600 e 565 cm⁻¹

¹ (simétrico). A banda em 450 cm^{-1} se refere ao estiramento OH-, enquanto que a banda em 1242 cm^{-1} é típica de vibrações N-H presente em colágenos na e estrutura cartilaginosa do peixe.

Com o objetivo de confirmar a formação de hidroxiapatita sem impurezas, a caracterização espectroscópica por FTIR de Tamb-Nat aquecida a 900°C foi realizada e os resultados são mostrados na Figura 15. Esta técnica é uma das mais recomendadas para identificar a presença ou ausência de fases amorfas. Para a amostra Tamb-Purifi, as principais bandas do espectro em 3410 , 1450 , 1100 , 1050 , 635 , 600 , 565 e 470 cm^{-1} são referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos de grupos O-H, CO_3^{2-} e PO_4^{2-} da estrutura de hidroxiapatita. Através desta análise também foi possível verificar a ausência de sinais característicos de material orgânico proveniente de colágeno e ácido graxo que estavam presentes na matéria prima.

Figura 15: Espectros FTIR de Tamb-Purif.

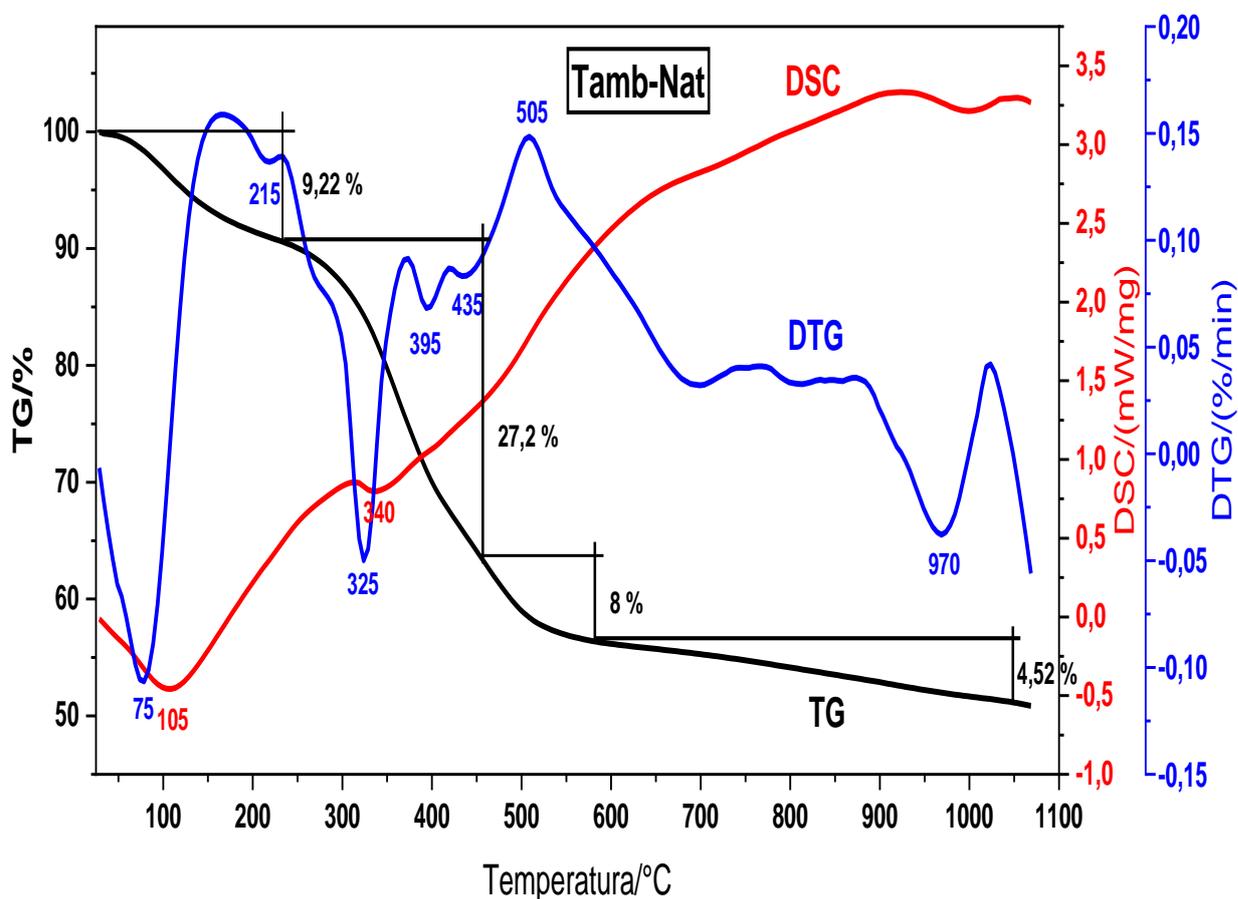


Fonte: autora

6.1.3 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termal de Tamb-Nat foi investigada por TG-DSC-DTG e o resultado é mostrado na Figura 16.

Figura 16: Curva TG-DSC-DTG de Tamb-Nat.



Uma perda total de aproximadamente 49 % foi observada. Os dois picos endotérmicos em 75 e 210 °C, que totalizam uma perda de massa aproximada de 9,28 %, correspondem à perda de água superficial e decomposição de gordura e proteínas presentes na amostra, respectivamente (Ramirez-Gutierrez et al., 2017).

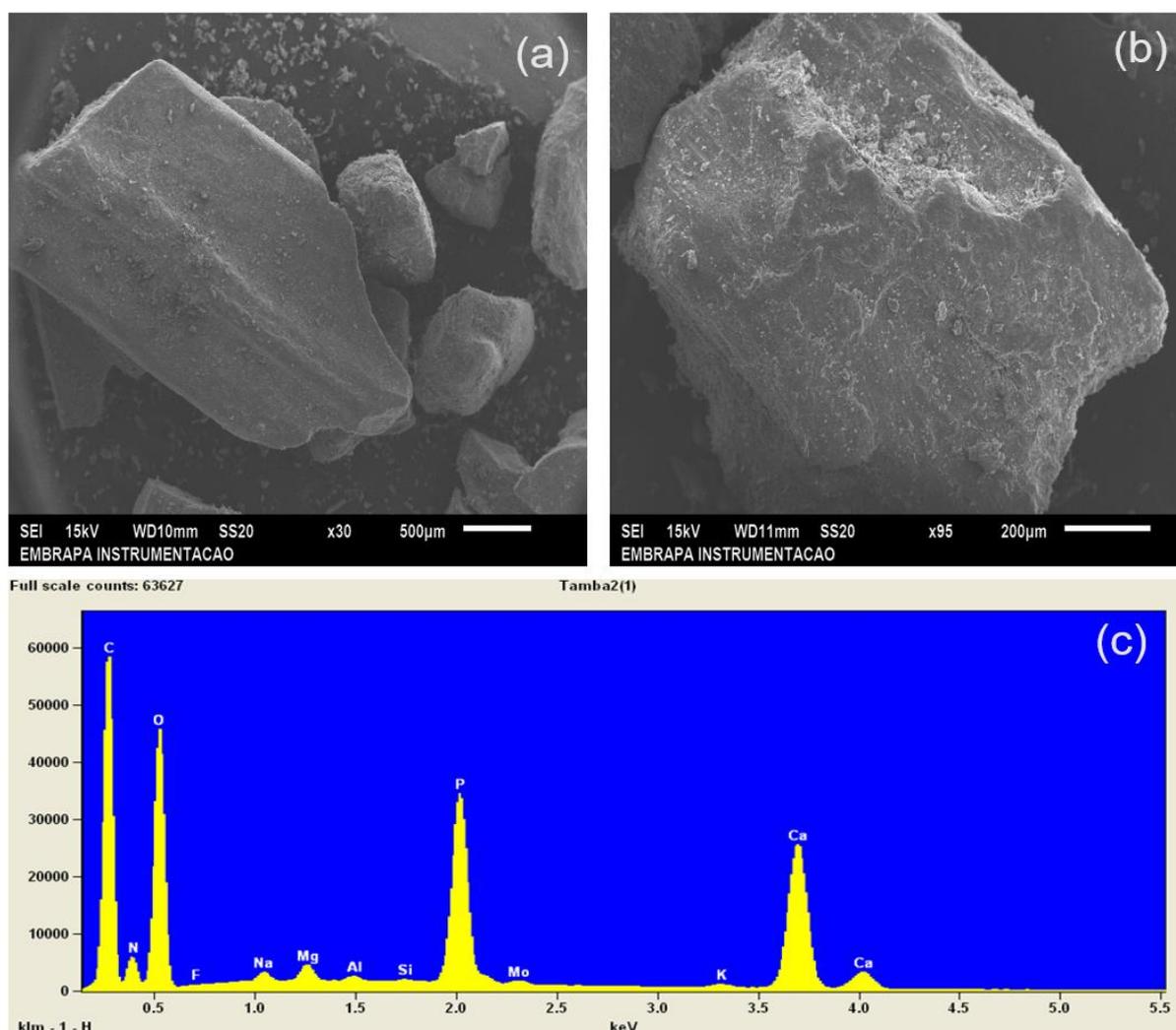
A perda de massa de aproximadamente 27 % na curva TG com três picos endotérmicos a 325, 395 e 435 °C na curva DTG são referentes a decomposição final e processo de combustão do material orgânico (colágeno) reportado anteriormente. O pico exotérmico em torno de 505 °C, com uma perda de massa de 8 % indica um intenso processo de descarboxilação e formação de CO₂, assim como liberação de grupos OH-. O último pico próximo a 970 °C relaciona-se a reação à contínua desidroxilação da

estrutura com uma discreta perda de massa de 4,58 % (Tămășan et al, 2013; Guo et al., 2013; Ramirez-Gutierrez et al., 2017; Barua et al, 2019).

6.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos materiais de partida e seus produtos purificados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e mostrada nas figuras 17 e 18.

Figura 17: Fotomicrografias obtidas por MEV das amostras de Tamb-nat e Espectrometria de energia dispersiva (EDS).

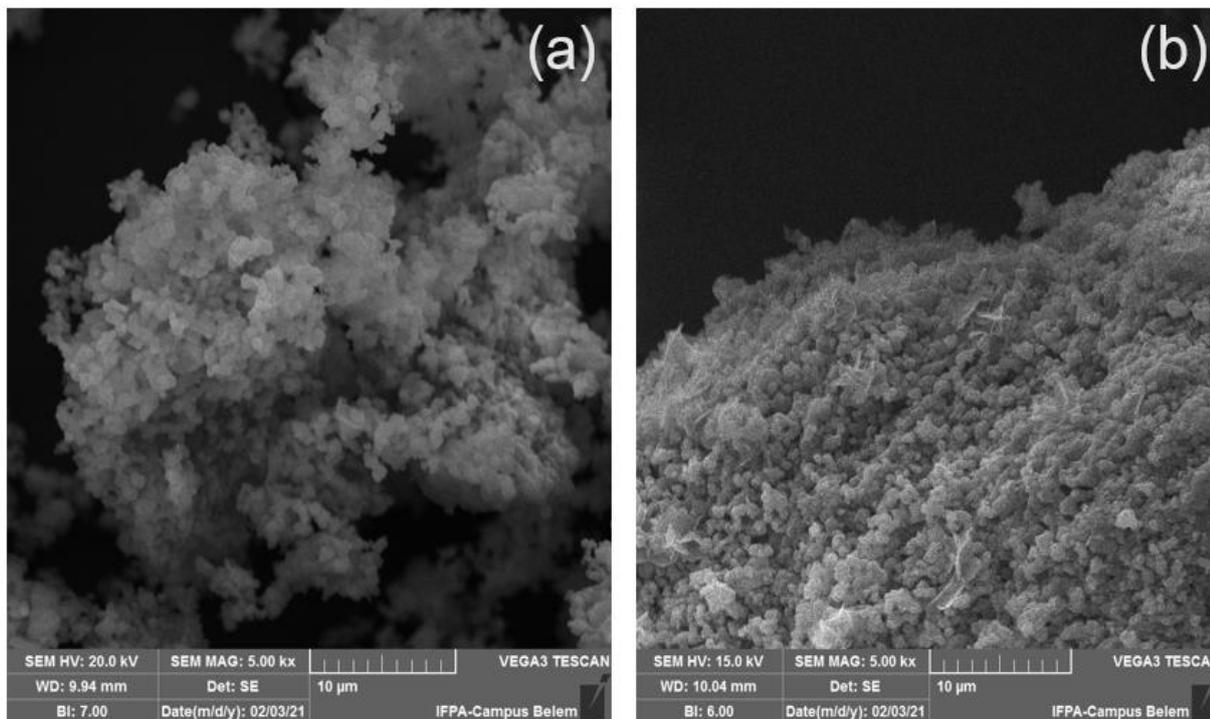


Fonte: autora

A análise da amostra natural da hidroxiapatita evidencia uma extensa área com um aglomerado de partículas pequenas juntas (Figura 17). A Espectrometria De Energia Dispersiva (EDS) indica que há a presença de alguns elementos químicos em menor intensidade como Si, Mg, Na, Mo. A presença do elemento P, C, O e Ca em grande

quantidade indicam a possibilidade da formação da hidroxiapatita com o tratamento térmico.

Figura 18: Fotomicrografias obtidas por MEV das amostras de Tamb-Puri.



Fonte: autora.

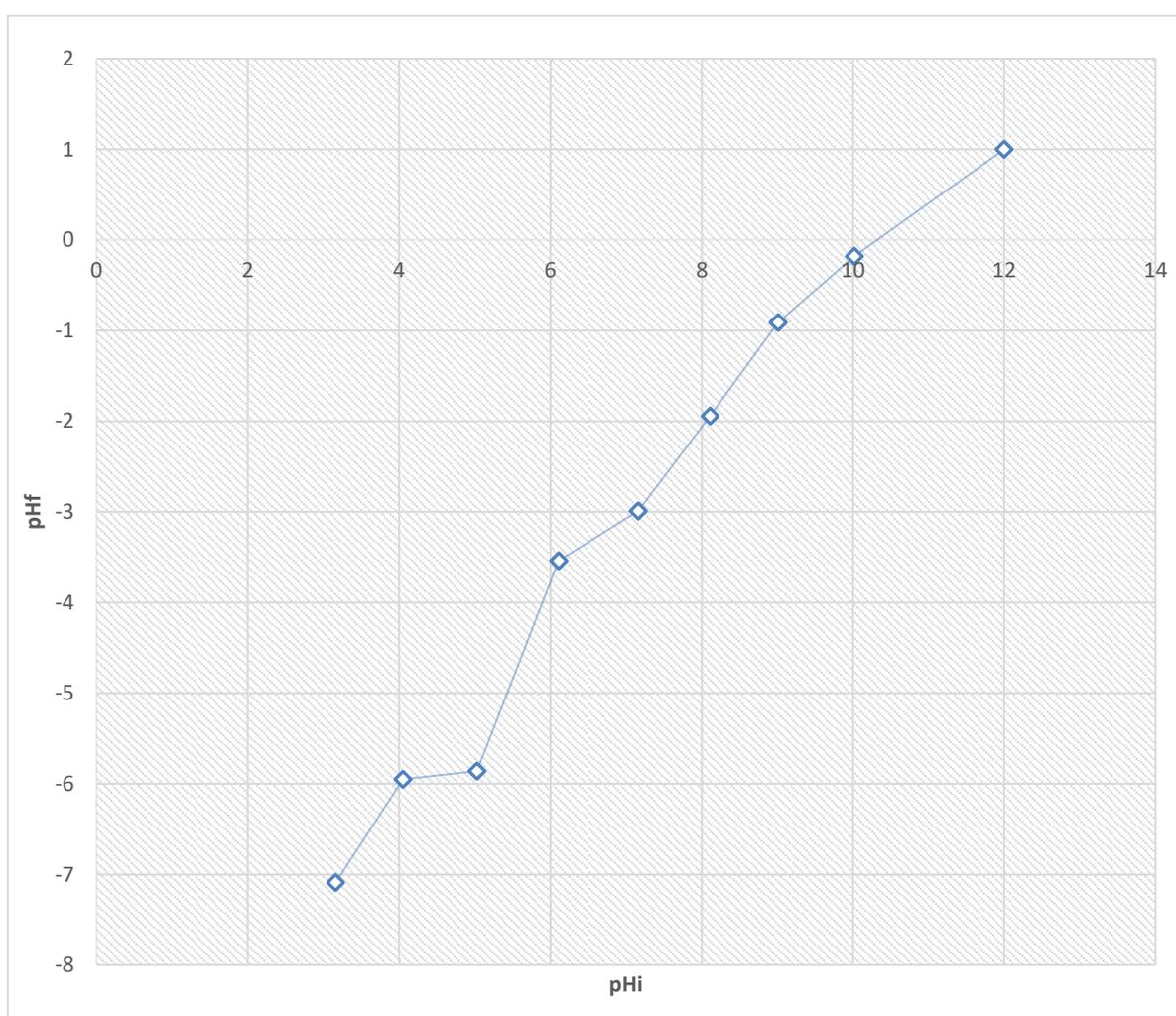
A partir da comparação do MEV da HAP natural e da tratada termicamente, percebemos que houve uma alteração em sua morfologia. Na análise de micrografia da amostra aquecida da espinha de tabaqui (Figura 18) podemos observar um arranjo estrutural de forma circular e esferoide que de acordo com Gomes (2007) é um arranjo característico da hidroxiapatita. Elas apresentam dimensões pequenas e estão extremamente aglomeradas, além disso há irregularidades na superfície dos cristalinos, evidenciando uma nanoestrutura porosa. Lopes (2015) na sua síntese de HAP a partir dos reagentes ácido fosfórico e nitrato de cálcio diz que a hidroxiapatita apresenta uma estrutura com poros que a torna uma cerâmica importante para o uso como um biomaterial.

6.2 Estudos de Adsorção

6.2.1 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O PCZ é o pH em que o valor da carga do adsorvente é zero e é utilizado como parâmetro para o balanço de carga da superfície adsorvente. Para valores de pH abaixo do potencial de carga zero, o material terá um comportamento de cargas superficiais carregadas positivamente, e para valores de pH acima do potencial de carga zero o material terá cargas superficiais negativas. (NASCIMENTO, 2014)

Figura 19: Ponto de carga zero da Hidroxiapatita.



Fonte: autora.

O PCZ da hidroxiapatita definido após a aplicação da metodologia escolhida é referente ao valor de 10,2 como observado na figura 19. A existência de dois sítios de íons cálcio traz consequências importantes para a hidroxiapatita, devido a suas propriedades estruturais pode conter impurezas catiônicas. (ANTUNES, 2018)

Segundo a literatura variações do PZC em amostras de hidroxiapatita podem ocorrer devido a efeitos de tratamento térmico ou presença de grupos iônicos substituintes na superfície do material, como por exemplo, carbonatos. (KIM, 2005)

6.2.2 Adsorção do Azul de Metileno com Hidroxiapatita

As espinhas do peixe tambaqui para a obtenção da hidroxiapatita foram escolhidas como material adsorvente por ser uma biomassa residual abundante, de baixo custo, reduzindo também o impacto ambiental provocado pelo seu descarte em locais inapropriados.

Como adsorbato, foi estudado a remoção do poluente têxtil azul de metileno. Através dos resultados encontrados (Quadro 1), nota-se que houve um aumento ou se manteve próximo a capacidade adsortiva do corante azul de metileno pela hidroxiapatita com o aumento do tempo de contato como observado na tabela.

Quadro 1: Dados obtidos de absorbância do azul de metileno para cada concentração e tempo.

<i>Concentração 3 mg/l (0,301 abs)</i>			
<i>Tempo</i>	<i>Abs</i>	<i>qe (mg/g)</i>	<i>% de adsorção</i>
1h	0,133	0,83	55,813
2h	0,131	0,84	56,478
3h	0,126	0,87	58,139
<i>Concentração 5 mg/l (0,512 abs)</i>			
<i>Tempo</i>	<i>Abs</i>	<i>qe (mg/g)</i>	<i>% de adsorção</i>
1h	0,206	1,49	59,76
2h	0,183	1,60	64,25
3h	0,161	1,714	68,55
<i>Concentração 15 mg/l (2,193 abs)</i>			
<i>Tempo</i>	<i>Abs</i>	<i>qe (mg/g)</i>	<i>% de adsorção</i>
1h	1,45	2,54	33,88
2h	1,351	2,88	38,39
3h	1,049	3,91	52,165

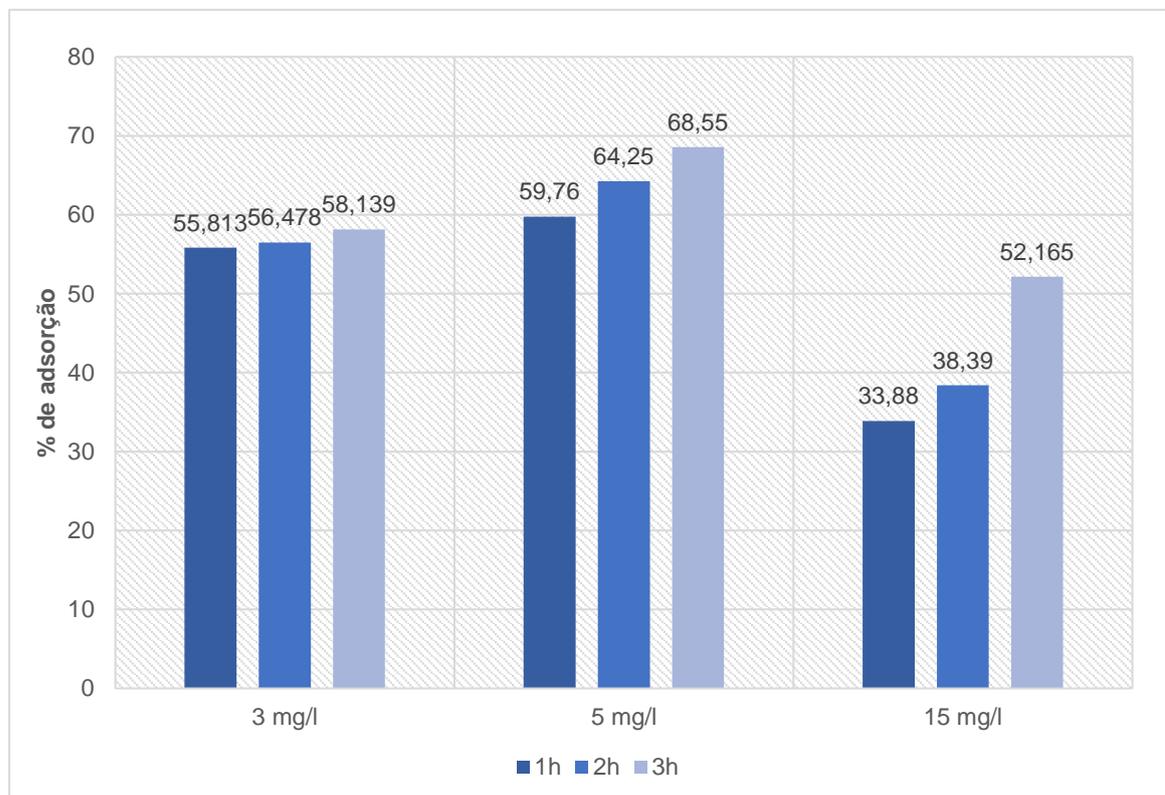
Fonte: autora.

Obteve-se uma maior taxa de adsorção de 68,55% com a concentração inicial de 5 mg/l com o tempo de contato de 3 horas. Kramer (2021) ao estudar a adsorção de cobre (Cu) por hidroxiapatita comenta que a massa ideal de adsorvente a ser utilizada foi entre 0,05 e 0,06 g.

No entanto, encontraram-se valores menores com o tempo de 3 horas nas concentrações de 3 mg/l e 15 mg/l, obtendo-se capacidade adsortiva de 58, 139% e

52,165%, respectivamente (figura 20). Selimin (2021) estudou a adsorção de Cromo (Cr) com hidroxiapatita sintetizada a partir de escamas de tilápia. Ele encontrou resultados semelhantes e eficazes ao adsorver 61,43% em 1 hora usando 6 g de HAP, valor aproximado ao encontrado neste estudo.

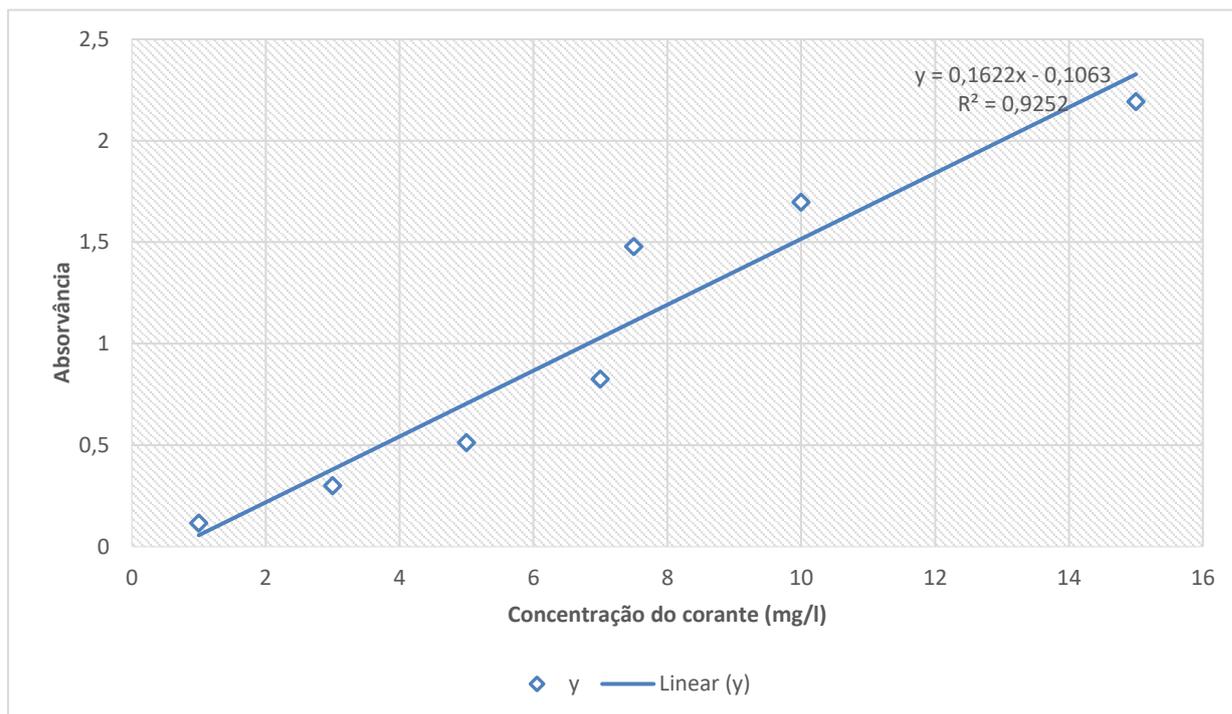
Figura 20: Dados comparativos da porcentagem de adsorção pelas concentrações de 3, 5 e 15 mg/L.



Fonte: autora

A construção da curva de calibração (Figura 21) foi realizada por meio da leitura da absorbância no comprimento de onda de 664 nm. As soluções aquosas de corante azul de metileno foram preparadas previamente nas concentrações de 1, 3, 5, 7, 7,5, 10 e 15 mg/l. Obteve-se para a curva de calibração o coeficiente de determinação (R^2) de 0,9252, indicativo de elevado ajuste aos dados experimentais.

Figura 21: Parâmetro de erro dos dados de absorvância do azul de metileno.



Fonte: autora

7. CONCLUSÃO

A síntese da hidroxiapatita através dos ossos do tambaqui (*Colossoma macropomum*) mostrou resultados promissores através dos processos de caracterização realizados. Os resultados revelaram que a matéria prima continha impurezas de natureza orgânica que foi removida após processos físico-químicos de purificação como calcinação, filtração e secagem. O estudo da capacidade de adsorção do corante azul de metileno revelou números favoráveis de adsorção, onde o resultado maior de absorvância foi de 68,55% no tempo de contato de 3h.

Através dos resultados obtidos, evidencia-se que a hidroxiapatita adquirida de resíduos de Tambaqui pode ser utilizada como fonte sustentável para a obtenção de um adsorvente de poluente orgânico catiônico. A sua aplicação tem importância de caráter ambiental, de saúde pública, social e econômica, pois aproveita resíduos que serão despejados em um ecossistema e que podem trazer prejuízos para as populações que vivem e utilizam de seus recursos como meio de subsistência.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, N. P.; SANTOS, K. G. Chemical Engineering Laboratory teaching using Project-based learning approach: gas adsorption using banana peel. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 3, 2020.
- AMORIM, M. O; MEAZZA, K; OLIVEIRA, A.A; SALES JUNIOR, J.C.C; RUIZ, Y.L; ANDRADE, J.C.S. Síntese e caracterização de hidroxiapatita natural extraída de escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*). **Matéria (Rio J.)**, v. 25, n. 1, pp. 12591, 2020.
- ANTUNES, L. **Síntese de hidroxiapatita pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas**. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, pag. 74, 2018.
- ANAND, S; REJULA, F; SAM, J. V. G; CHRISTALINE, R; NAIR, M. G; DINAKARAN, S. Comparative Evaluation of Effect of Nano-hydroxyapatite and 8% Arginine Containing Toothpastes in Managing Dentin Hypersensitivity: Double Blind Randomized Clinical Trial. **Acta Medica (Hradec Králové)**, v, 60, n.3, pp.114–119, 2017.
- ARAÚJO, R. de C. **Hidroxiapatitas organofuncionalizadas como sistemas para biorremediação de corante aniônico**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba. Paraíba, pag. 100, 2016.
- BATISTA, V. S.; ISAAC, V. J.; VIANA, J. P. **Exploração e manejo dos recursos pesqueiros da Amazônia. In: A pesca e os recursos pesqueiros na Amazônia brasileira** / Coordenado por Mauro Luis Ruffino. Manaus: Ibama/ProVárzea, pp.268; 2004.
- BARROS, I. B.; VOLKMER-R. C; VEIGA JUNIOR, V. F.; SILVA, C. C. Extraction of High Purity Silica from Amazonian Sponges. **Journal of Bioprocessing & Biotechniques**, p. 276, 2016.

BARÇANTE, B.; SOUSA, A. B. de. Características zootécnicas e potenciais do tambaqui (*Colossoma macropomum*) para a piscicultura brasileira. **Pub Vet. Maringá**, v. 9, n. 7, pp. 287-290, 2015.

BARUA, E., DAS, A., PAMU, D., DEOGHARE, A. B., DEB, P., LALA, S. D., & CHATTERJEE, S. Effect of thermal treatment on the physico-chemical properties of bioactive hydroxyapatite derived from caprine bone bio-waste. **Ceramics International**, v.45, pp. 23265-23277, 2019.

BOUTINGUIZA, M; POU, J. COMESANA, R; LUSQUINOS, F. CARLOS, A; LEON, B. Biological hydroxyapatite obtained from fish bones. **Materials Science and Engineering**. v. 32, pp. 478-486, 2012.

BRABO, M.F; PEREIRA, L.F.S; FERREIRA, L.A; COSTA, J.W.P; CAMPELO, D.A.V; VERAS, G.C. A cadeia produtiva da aquicultura no nordeste paraense, Amazônia, Brasil. **Revista Informações Econômicas**, v. 46, n. 4, 2016.

BRASIL. (2010) Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, seção 1. 3 p.

CALVETE, T. **Casca de pinhão in natura e carvão ativo: adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pp.129, 2011.

CARVALHO, G. K. G., ALMEIDA, Y. B. A. ALVES, K. E. S., FARIAS, J. R. S., SIMÕES, V. N., & BRAGA, A. N. S. Structural and Morphological Evaluation of Hydroxyapatite Synthesized By Pechini. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n.9, pp. 71812–71821, 2020.

CAZALBOU, S; EICHERT, D; DROUET, C. COMBES, C. REY C. Minéralisations biologiques à base de phosphate de calcium. **C R Palevol**, v.3, pp. 563-72, 2004.

CAVALCANTE, L. A. **Desenvolvimento de biocerâmica porosa a partir da hidroxiapatita extraída de escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*)**. Dissertação

(Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, pp. 86, 2019.

COSTA, E.P; SANTANA, S.A.A; SILVA, H.A.S; BEZERRA, C.W.B; SCHULTZ, M.S. Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do corante têxtil vermelho Remazol 5r. **Caderno de pesquisa**. v. 16, n. 2, 2009.

COELHO, T.M. NOGUEIRA, E.S. WEINAND, W.R. LIMA, W.M. et al. Thermal properties of natural nanostructured hydroxyapatite extracted from fish bone waste. **Journal of Applied Physics**. v. 101, 2007.

CORRÊA, M. A. de A; NASCIMENTO, S. C. B; SONODA, D. Y; AGUIAR, L. S. A produção e a receita pesqueira como indicadores econômicos da pesca artesanal na Amazônia Central. **Revista ciências da sociedade**, v. 2, n.4, pp.13-31, 2019.

COSTA, A. C. F. M; LIMA, M.G; LIMA, L.H.M.A; CORDEIRO, V.V; VIANA, K.M.S; SOUZA, C.V; LIRA, H.L. Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 4, p. 29–38, 2009.

CRINI, G; LICHTFOUSE, E; WILSON, L; MORIN-CRINI, N. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 195–213, 2019.

DA SILVA, M. O.; AQUINO, S. Resistência aos antimicrobianos: uma revisão dos desafios na busca por novas alternativas de tratamento. **Revista de Epidemiologia e Controle de Infecção**, v. 8, n. 4, 2018.

DAIRIKI, J; SILVA, T.B.A. **Revisão de literatura: exigências nutricionais do tabaqui – compilação de trabalhos, formulação de ração adequada e desafios futuros**. – Manaus: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, Amazônia Ocidental, pp.44, 2011.

DANG, X; YU, Z; YANG, M; WOO, M.W; SONG, Y; WANG, X; ZHANG, H. Sustainable electrochemical synthesis of natural starch-based biomass adsorbent with

ultrahigh adsorption capacity for Cr (VI) and dyes removal. **Separation and Purification Technology**, v.288, 2022.

DELLA, V. P; HOTZA, D; JUNKES, J.A; OLIVEIRA, A.P.N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, v. 29, n. 6, pp. 1175-1179, 2006.

DICK, D. P; SANTOSE, J. H. Z; FERRANTI, M. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern brazilian soils. Soil chemistry and mineralogy. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v.27, n. 1, 2003.

DIEFENBACH, S. S; SILVA, W.L; LOURENÇO, J.B. Adsorção de azul de metileno utilizando cabelo humano natural e calcinado. **Disciplinarum Scientia**, v. 20, n. 1, p. 85-98, 2019.

FAO - Food and Agriculture Organization. **The State of World Fisheries and Aquaculture**, 2020.

FERREIRA, W. M; ROCHA, L.B; SANTOS, L.D; SANTOS, B.L.S.R; PINTANGA, A.F. Corantes: Uma Abordagem com Enfoque Ciência, Tecnologia e Sociedade (CTS) Usando Processos Oxidativos Avançados. **Química Nova**, v. 40, n.4, pp. 249-257, 2018.

FREITAS, C.; INOMATA, S. O. A pesca comercial no médio rio negro: aspectos econômicos e estrutura operacional. **Bol. Inst. Pesca**, v. 41, n. 1, pp. 79 – 87, 2015.

FIRMINO, F. T; DYBWAD, E. C; SILVARES, P. H. D. S; FLORES, A. V; RIBEIRO, J. N. Análise do pó da casca de jurema preta (*Mimosa hostilis benth*) como adsorvente de corantes têxteis em meio aquoso. **Revista Multidisciplinar De Educação E Meio Ambiente**, v.2, n.2, 2021.

GALEMBECK, F. Inovação para a sustentabilidade. **Quím. Nova**, v .36, n.10, p.1600-1604, 2013.

GASTALHO, S; SILVA, G.J; RAMOS, F. Uso de antibióticos em aquacultura e resistência bacteriana: Impacto em saúde pública. **Acta Farmacêutica Portuguesa**, v.3, n.1, p. 29-45, 2014.

GOMES, L.C., ARAUJO-LIMA, C.A.R. M., CHIPPARI GOMES, A.R. & ROUBACH, R. Transportation of juvenile tambaqui (*Colossoma macropomum*) in a closed system. **Brazilian Journal of Biologie**, v.66, pp. 493-502, 2006.

GOMES, J. F. P; GRANADEIRO, C.C; SILVA, M.A; HOYOS, M. Optimização da reacção de síntese de hidroxiapatita por precipitação aquosa. **Ciência e tecnologia dos materiais**, v. 19, n. 3, p. 75- 82, 2007.

GUIMARAES, D. O; MOMESSO, L. S; PUPO, M. T. Antibióticos: importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 667-679, 2010.

GUO. Y.P; LONG. T; TANG. S; GUO. Y. J; ZHU. Z. A. Hydrothermal fabrication of magnetic mesoporous carbonated hydroxyapatite microspheres: biocompatibility. Osteo inductivity. drug delivery property and bactericidal property. **J. Mater. Chem. B**. v. 2, n. 19, p. 2899–2909, 2014.

GUO, X.; YAN, H; ZHAO, S; LI, Z; LI, Y; LIANG, X. Effect of calcining temperature on particle size of hydroxyapatite synthesized by solid-state reaction at room temperature. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 6, pp. 1034–1038, 2013.

HONORATO, Andressa C; MACHADO, J.M; CELANTE, G; BORGES, W.G.P; DRAGUNSKI, D.C; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.19, n.7, p.705–710, 2015

HO, Y; MCKAY, G. Pseudo-secondorder model for adsorption process. **Process Biochemistry**, v. 34, n.5, pp. 451-465, 1999.

KIM, H.M; HIMENO, T; KOKUBO, T; NAKAMURA, T. Process and kinetics of bonelike apatite formation on sintered hydroxyapatite in a simulated body fluid, **Biomaterials**, v.26, pag. 4366–4373, 2005.

KRAMER, D.G; CAVALCANTI JUNIOR, G.B; SOUSA, A.M; COSTA, J.B. Análise fatorial da adsorção de cobre em solução aquosa por hidroxiapatita. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**, v.26, n.5, pag.877-881, 2021.

LIU, Q; HUANG, S; MATINLINNA, J.P; CHEN, Z; PAN, H. Insight into biological apatite: physiochemical properties and preparation approaches. **Bio Med Research Internationa**, v. 2013, 2013.

LIN. Y. S.; WEI. C. T.; OLEVSKY. E. A.; MEYERS. M. A. Mechanical properties and the laminate structure of Arapaima gigas scales. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**. n. 4. pp. 1145-1156, 2011.

LOPES, J. R.; OLIVEIRA, J. A. C; ESTEVES, A. A. Síntese e caracterização de pós de hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ obtidas a partir do processo sol-gel. **Revista Foco**, v.6, n.8, 2015.

LUO, Y; GUO, H; NGO, H; HAI, I.F. Science of the Total Environment A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, p. 619–641, 2014.

LUCARINI, A.C; TABU, A. S. F. Z; DA SILVA, F.F.R; MORAES, G. A; PIAZON, G. I; ZURAWSKI, M. P. Estudo da extração de corante natural que confere proteção ultravioleta em fibras naturais. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 2, p. 082-094, 2017.

MENDES FILHO, O.R; FIGUEIREDO, E.S.A; SILVA, K.C.A; CINTRA, I.H.A; SANTOS, M.A.S. Artisanal fishing behavior and participatory solutions for the sustainable use of fishery resources in Araguacema, Tocantins, Amazon, Brazil. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 12, 2021.

MORAIS, I. S. O'SULLIVAN, F. L. de A. Biologia, habitat e cultivo do tambaqui *Colossoma macropomum* (CUVIER, 1816). **Scientia Amazonia**, v. 6, n. 1, 81-93, 2017

MOUSA, S. M; AMMAR, N. M; IBRAHIM, H. A. Removal of lead ions using hydroxyapatite nano-material prepared from phosphogypsum waste. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, 2016.

MU, Y; SAFFARZADEH, A; SHIMAOKA, T. Utilization of waste natural fishbone for heavy metal stabilization in municipal solid waste incineration fly ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, pp. 3111–3118, 2017.

NASCIMENTO, R.F. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, pp. 256, 2014.

NETO, I.F.S; RICARDINO, I.E.F; SOUZA, M.N.C; AGUIAR, A.M; MARQUES, A.E.F. utilização da uva como fonte de corante natural: uma revisão integrativa. **Revista Ciência (in) Cena**, v.1, n.11, 2020.

NORONHA, S. B; LOPES, I. J. V. R; BEZERRA, W. B. A; JUNIOR, V. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita parcialmente substituída por sílica biomineralizada**, p. 790-797. In: 74º Congresso Anual da ABM, São Paulo, 2019.

PANDA N.N; PRAMANIK, K; SUKLA, L.B. Extraction and characterization of biocompatible hydroxyapatite from fresh water fish scales for tissue engineering scaffold. **Bioprocess and biosystems engineering**, v.37, n.3, pag. 433–440, 2014.

PU'AD, N.A.S.M; KOSHY, P; ABDULLAH, H.Z; IDRIS, M.I; LEE, T.C. Syntheses of hydroxyapatite from natural sources. **Helyion**, v. 5, n. 5, 2019.

RANI, S; CHAUDHARY, S. Adsorption of methylene blue and crystal violet dye from waste water using Citrus limetta peel as an adsorbent. **Materials Today: proceedings**. 2022.

RAMIREZ-GUTIERREZ, C. F., LONDOÑO-RESTREPO, S. M., DEL REAL, A., MONDRAGÓN, M. A., & RODRIGUEZ-GARCÍA, M. E. Effect of the temperature and sintering time on the thermal, structural, morphological, and vibrational properties of

hydroxyapatite derived from pig bone. **Ceramics International**, v.43, n. 10, pp. 7552–7559, 2017.

REIS, R. E; ALBERT, J. S; DI DARIO, F; MINCARONE, M. M., PETRY, P; ROCHA, L. A. Fish biodiversity and conservation in South America. **Journal of Fish Biology**, v. 89, n. 1, p. 12-47, 2016.

SANTOS, M.V.B; FEITOSA, G.T; OSAJIMA, J.A; SANTOS, R.L.P; SILVA FILHO, E.C. Development of a biomaterial made by hydroxyapatite and chlorhexidine for application to the oral cavity. **Cerâmica**, v. 65, pp. 130-138, 2019.

SCHIMELL, D. **Adsorção dos Corantes Reativos Azul 5g e Azul Turquesa QG em Carvão Ativado Comercial**. Dissertação de Mestrado, UEOP, Toledo, 2008.

SELIMIN, M.A; LATIF, C.W; LEE, M.S; MUHAMAD, H; BASRI, T.C; LEE, Adsorption efficiency of hydroxyapatite synthesised from black tilapia fish scales for chromium (VI) removal. **Materials Today: Proceedings**, 2021.

SOPYAN, I; KAUR, J. Preparation and characterization of porous hydroxyapatite through polymeric sponge method. **Ceramics International**, v. 35, n.8, p. 3161–3168, 2009.

SOFRONIA, A. M; BAIES, R; ANGHEL, E. M; MARINESCU, C. A; TANASESCU, S. Thermal and structural characterization of synthetic and natural nanocrystalline hydroxyapatite. **Materials Science and Engineering**, v. 43, 153–163, 2014.

SUN, T. W; YU, W.L; ZHU, I.J; CHEN, F; ZHANG, Y.G; JIANG, Y.Y; HE, Y.H. Porous Nanocomposite Comprising Ultralong Hydroxyapatite Nanowires Decorated with Zinc-Containing Nanoparticles and Chitosan: Synthesis and Application in Bone Defect Repair. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, n. 35, p. 8809–8821, 2018.

SUCASAS, L.F.A. **Avaliação do resíduo do processamento de pescado e desenvolvimento de co-produtos visando o incremento da sustentabilidade na cadeia produtiva**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, pp.166, 2011.

VILARINHOS, B. V. P. O resíduo de pescado e o uso sustentável na elaboração de coprodutos. **Revista Mundi Meio Ambiente e Agrárias**, v.2, n.2, 15, 2017.

TĂMĂȘAN, M; OZYEGIN, L. S; OKTAR, F. N; SIMON, V. Characterization of calcium phosphate powders originating from *Phyllacanthus imperialis* and *Trochidae Infundibulum concavus* marine shells. **Materials Science and Engineering**, v. 33, n. 5, pp. 2569–2577, 2013.

VIANA, J. R; MACÊDO, A. A. M; SANTOS, A. O; FILHO, P.F.F; GRAÇA, M. P. F.; VALENTE, M. A; SILVA, C. C. Comparative analysis of solid state hydroxyapatite synthesis. **Revista Materia**, v. 25, n. 1, 2020.

XIMENES, L. F. Produção de pescado no brasil e no nordeste brasileiro. **Caderno Setorial ETENE**, v. 5, n. 150, 2021.