

HIDROXIAPATITA MESOPOROSA: UMA ALTERNATIVA PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

M. M. Alves¹; O. G. da Silva² e U.V.S.Ferreira³

E-mail: marcielalves1986@hotmail.com¹; oberto.silva@ifrn.edu.br²; Ulysses.vieira@ifrn.edu.br³

RESUMO

Os resíduos das indústrias têxteis, além de apresentarem uma intensa coloração à qual interfere nos processos de fotossíntese, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos, possuem metais pesados. Devido aos problemas ambientais causados pelos efluentes têxteis, diversas pesquisas têm sido direcionadas na busca por novos métodos e materiais para tratar tais efluentes, recebendo destaque dentre estes, os processos de adsorção usando materiais mesoestruturados, como carvões ativos. Entretanto, devido ao seu alto custo, novos materiais alternativos veem sendo estudados, dentre eles os fosfatos mesoporos, devido apresentarem áreas superficiais elevadas e grandes volumes de poros, exigidos no processo de adsorção. Neste contexto, presente trabalho descreve a síntese de uma

hidroxapatita com porosidade controlada (Hap-CAS₁₁), utilizado a caseína como agente direcionador, modificá-la organicamente com grupos nitrogenados (Hap-CAS-SiIN), visando melhorar as propriedades finais desses sólidos no tocante a capacidade adsorptiva do corante têxtil Azul de Metileno (AM). Os resultados mostraram ser perfeitamente possível a obtenção de materiais mesoporosos com estrutura ordenada a base de hidroxapatita. Durante os ensaios adsorptivos destas matrizes frente ao corante azul de metileno (AM) foram avaliados parâmetros como pH e tempo de contato. Os resultados mostram que o ancoramento do AM nestes sólidos foram de 140, 120 e 80mg/g, respectivamente, para as matrizes Hap-CAS-SiIN; HapCAS₁₁ e Hap (hidroxapatita não porosa).

PALAVRAS-CHAVE: Indústrias Têxteis, Hidroxapatitas, Adsorção.

MESOPOROUS HYDROXYAPATITES: AN ALTERNATIVE FOR THE TREATMENT OF TEXTILE WASTEWATER.

ABSTRACT

The waste from the textile industries, in addition to having an intense coloration which interferes with the processes of photosynthesis, can be carcinogenic and / or mutagenic, possess heavy metal. Due to the environmental problems caused by textile effluents, several researches have been focused on the search for new methods and materials for treating such effluents, receiving prominent among these, adsorption processes using mesoestruturados materials such as activated charcoals. However, due to its high cost, see new alternative materials being studied, including phosphates mesopores due presenting high surface areas and large pore volumes, required in the adsorption process. In this context, this

paper describes synthesizes a hidroxapatita with controlled porosity (Hap-CAS₁₁), casein used as a directing agent, modify it organically with nitrogenous groups (Hap-CAS-SiIN), to improve the final properties of these solids in respect to the adsorption capacity of the textile dye methylene blue (MB). Results showed perfectly possible to obtain mesoporous materials with ordered structure based on hydroxyapatite. During rehearsals adsorptive these matrizes against methylene blue (MB) were evaluated parameters such as pH and contact time. The results show that these solid anchoring of PM were 140, 120 and 80mg / g, respectively, to the parent CAS-Hap-SiIN; HapCAS₁₁ and Hap (non-porous hydroxyapatite)

KEYWORDS: Textile Industries, hydroxyapatites, Adsorption.

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é uma das maiores produtoras de efluentes líquidos em virtude do grande consumo de água e produtos químicos, em especial nos processos de tingimento e acabamento. Os resíduos dessas indústrias apresentam como característica uma intensa coloração à qual, em ambientes aquáticos, pode causar uma interferência nos processos de fotossíntese. Além disso, certas classes de corantes, assim como seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos.

Devido às implicações ambientais citadas a necessidade do tratamento do efluente líquido da indústria têxtil, surge a busca por novos métodos e materiais, recebendo destaque dentre estes os processos de adsorção usando materiais mesoestruturados, devido apresentarem áreas superficiais elevadas e grandes volumes de poros, exigidos no processo de adsorção. São vantagens adicionais se estes materiais forem biodegradáveis.

Hidroxiapatitas mesoporosas são excelentes candidatas para serem utilizadas como adsorventes, pois apresentam boa biodegradabilidade, aliada a uma alta área superficial e estreita distribuição de poros. Aliadas as propriedades estruturais e texturais que os fosfatos de cálcio, tanto convencionais como mesoporosos, apresentam, ainda é possível funcionalizar sua superfície, tornando-o mais eficiente e seletivo como adsorvente de corantes.

Neste contexto, presente trabalho descreve a síntese de uma hidroxiapatita com porosidade controlada utilizado como agente direcionador de estrutura, modificá-la organicamente com grupos nitrogenados visando melhorar as propriedades finais desses sólidos principalmente no tocante a capacidade adsorptiva frente ao corante têxtil Azul de Metileno (AM). Os resultados mostraram ser perfeitamente possível a obtenção de materiais mesoporosos com estrutura ordenada a base de hidroxiapatita, bem como estes materiais apresentam alta capacidade na retenção de poluentes provindos da indústria têxtil.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corantes têxteis: Problemas ambientais e possíveis soluções.

A racionalização do uso da água é uma questão de grande importância, já que esse recurso está cada vez mais escasso. Essa questão decorre do mau uso desse recurso por diversos setores da sociedade, principalmente pela atividade industrial, que utiliza a água em praticamente todas as suas atividades, gerando, desta forma, grandes volumes de efluentes, com os mais diversos tipos de contaminantes. O setor da indústria têxtil é um dos que mais consome água. O processo essencial à indústria têxtil, o tingimento de fibras e tecidos provoca um problema ambiental. Pelo menos 20% dos corantes têxteis consumidos são descartados em efluentes que, se não tratados adequadamente, podem provocar danos graves ao ecossistema e à saúde da população (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Além de causarem poluição visual e prejuízos à biota aquática, pois, são considerados altamente tóxicos para a vida aquática, afetando processos simbióticos, reduzindo a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, conseqüentemente, reduzindo a atividade fotossintética (SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN, 2010), estudos recentes têm mostrado

que algumas classes de corantes podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ et al, 2002). Além disso, resíduos da indústria têxtil podem conter ainda metais pesados em níveis acima dos permitidos pelas leis ambientais (BOOTH, 1985 apud SILVA, et al, 2010).

Devido às implicações ambientais citadas, novas tecnologias têm sido estudadas para a degradação ou imobilização desses compostos em efluentes têxteis. Diferentes tipos de tratamentos, tais como oxidação química, coagulação, floculação, precipitação química, nanofiltração por membranas, troca iônica e adsorção, vêm sendo utilizados para tratar efluentes contendo corantes. (CERVELIN, 2010). Dentre estes, o processo físico de adsorção tem se mostrado bastante promissor na etapa de remoção de cor de efluentes líquidos industriais.

Atualmente o material que apresenta maior capacidade de adsorção é o carvão ativado, amplamente utilizado na remoção de cores de efluentes (DALLAGO, et al, 2005) devido a sua alta área superficial específica e porosidade (DOTTO, et al, 2011). Entretanto, o carvão ativado é avaliado, comercialmente, como tendo um alto custo e, assim, vários estudos vêm sendo desenvolvidos para encontrar materiais alternativos que apresentem boa capacidade de adsorção de corantes e um menor custo. Assim, vários adsorventes como rejeitos agroindustriais, argilas, microorganismo e polímeros naturais veem sendo estudados ao longo dos últimos anos como alternativas de baixo custo e apresentem boa capacidade de adsorção para o tratamento de efluentes industriais ricos em corantes.

Nessa busca por novos métodos, os processos de adsorção usando sólidos mesoestruturados têm recebido atenção especial devido à versatilidade, baixo custo e alta eficiência quando utilizado em condições favoráveis. Matrizes mesoporosas por apresentarem áreas superficiais elevadas e grandes volumes de poros geralmente têm sido exigidos para a utilização em adsorventes, e, além disso, o controle do tamanho dos poros aumenta a possibilidade de utilizar os compostos mesoestruturados para a adsorção seletiva de moléculas de tamanho nanométrico (IKAWA et al, 2008). São vantagens adicionais se estes materiais forem biodegradáveis, a exemplo dos fosfatos de cálcio.

Fosfatos de cálcio mesoporosos com um arranjo de poros ordenados e uma distribuição de poros muito estreita, propriedades que não ocorrem com fosfatos de cálcio convencionais, unem a versatilidade dos materiais mesoporosos, que são objetos de um número crescente de estudo em aplicações distintas, a interessantes propriedades dos fosfatos de cálcio convencionais. Aliadas as propriedades estruturais e texturais que os fosfatos de cálcio, tanto convencionais como mesoporosos, apresentam, ainda é possível funcionalizar sua superfície, tornando-o mais eficiente e seletivo como matriz no adsorvente de corantes.

3 METODOLOGIA

3.1 Preparação da hidroxiapatita mesoporosa

A síntese da hidroxiapatita mesoporosa foi realizada partindo de soluções de iguais volumes contendo 0,033 mol de fosfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) e 0,056 mol de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) numa razão molar Ca/P = 1,67. Em um procedimento típico, inicialmente 250 cm³ de uma solução aquosa de caseína de concentrações 5 mg/cm³, foram preparadas com soluções tampões: Imidazol/HCl (pHs 7,0 e 8,0) e $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ (pH 11,0). Essa suspensão foi adicionada a um balão de fundo redondo de três bocas, com capacidade de 1000 cm³ conectado a dois funis de

adição e na terceira boca a conexão com o agitador mecânico. Inicialmente, 250 cm^{-3} da solução de caseína foi agitada vigorosamente a uma velocidade de 1400 rpm por 1 h, a temperatura ambiente. Em seguida, a agitação foi diminuída a 200 rpm e adicionou-se simultaneamente, gota-a-gota, 250 cm^{-3} das soluções aquosas de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Após a completa adição dessas soluções, o precipitado formado foi envelhecido sob agitação e temperatura ambiente por 15 h. Finalmente, o sólido foi secos a 373 K em estufa, por 24 horas, para eliminação da água. O sólido obtido foi denominado de *Hap-CAS_x*, onde x representa o pH de síntese. Após secos os híbridos mesoestruturados *Hap-CAS_x*, foram calcinados a temperatura de 573 K por seis horas sob atmosfera de oxigênio com taxa de aquecimento de $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ para a retirada do surfactante e obtenção da estrutura mesoporosa.

3.2 Reação de silanização.

Na etapa de funcionalização, 2,0 g das hidroxiapatitas mesoporosas *Hap-CAS₁₁*, foram previamente secas a 393 K sob vácuo e suspensas em 150 cm^{-3} de xileno, em um balão de vidro de fundo redondo de três bocas com capacidade de 250 cm^{-3} , conectado com condensador de refluxo, com um topper para entrada de N_2 e com agitador mecânico. Sob agitação a temperatura de 373 K em atmosfera de N_2 , foram adicionado $5,0 \text{ cm}^{-3}$ do agente sililante aminopropiltrietoxissilano (SiIN). A suspensão foi mantida sob refluxo em 373 K durante 72 h, sendo, após resfriamento, filtrada e o sólido obtido lavado com xileno, etanol, acetona e éter etílico, respectivamente e seco sob vácuo por 48 h a 393 K. A matriz obtida foi denominada como *Hap-CAS-SiIN*.

As matrizes mesoporosas puras e modificadas organicamente foram enviadas para as devidas caracterizações pelas técnicas de adsorção de N_2 , espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, difração de Raios-X e RMN do estado sólido de ^{31}P .

3.3 Ensaios de adsorção de azul de metileno

A obtenção das isotermas de adsorção foram feitas pelo método da batelada em que amostras de aproximadamente 50 mg dos sólidos *Hap-CAS₁₁* e *Hap-CAS-SiIN* foram suspensas em $20,0 \text{ cm}^{-3}$ de uma solução aquosa de AM de concentração de 20ppm. A suspensão foi, então, mecanicamente agitada em um banho termostatizado a 298 K por tempos variados de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 min. Passado os tempos pré-estabelecidos, as suspensões foram centrifugadas e alíquotas dos sobrenadantes foram removidas e diluídas. Por sua vez, as quantidades de AM remanescentes serão quantificadas por espectroscopia de UV/Vis utilizando comprimento de onda de 650 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos sólidos

Com base nos dados de raios-X, Espectroscopia de IV, Termogravimétrica e RMN do estado sólido de ^{31}P observa-se que, todos os sólidos sintetizados, com ou sem agente direcionador, formaram sólidos monofásicos, nos quais a única fase observada foi a da hidroxiapatita.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos das medidas de adsorção de N_2 , para as hidroxiapatitas mesoporosas sintetizadas utilizando concentração de caseína de $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ e sintetizadas a pHs 7,0; 8,0 e 11,0; calcinadas em temperatura de 573 K com taxas de aquecimento de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabela 3.1 - Resultados de adsorção de N₂ para as hidroxiapatitas mesoporosas sintetizadas com concentração de caseína 5 mg.ml⁻¹ a pHs 7,0; 8,0 e 11,0.

pH	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Vp (cm ³ .g ⁻¹)	Dp (nm)
7,0	66,55*	0,215*	15,90*
	67,77	0,169	15,42
8,0	84,13*	0,193*	10,02*
	86,12	0,185	10,62
11	106,17*	0,370*	12,72*
	106,54	0,384	12,95

Onde: S_{BET} = área superficial específica, Vp = volume de poros, Dp = diâmetro de poros e * = amostra sem tratamento térmico pós-síntese.

Analisando os dados de área superficial específica de BET apresentados na Tabela 1, observar-se que o tratamento pós-síntese (calcinação) utilizado para extração do surfactante não afetou praticamente os valores das áreas superficiais específica de BET, nem mesmo a temperaturas elevadas de 573 K. Diante disso, pode-se propor que a extração do surfactante foi realizada durante o processo de lavagem dos sólidos.

As isotermas de adsorção de nitrogênio destes dos sólidos são mostradas na Figura 2. Observa-se na Figura 2 que todos os sólidos apresentam isotermas do tipo VI, características de materiais mesoporosos de acordo com a classificação BDDT e exibem ampla histerese do tipo H3, conforme classificação da IUPAC (TEIXEIRA et al, 2001).

A forma bem definida da etapa de preenchimento dos poros, nos ramos de adsorção e dessorção, indicam a uniformidade dos diâmetros de poros para a maioria destes materiais, conforme se observa nos gráficos de distribuição de tamanho de poros obtidos pelo método BJH em destaque na Figura 2. Observa-se uma distribuição de tamanho de poros muito estreita, na ordem de 15 a 20 nm para todos os sólidos, o que segundo a classificação feita pela IUPAC (MECCUSKER et al, 2001) caracteriza materiais tipicamente mesoporosos com arranjo estrutural bem ordenado.

Analisando os dados de área superficial específica de BET e da distribuição do diâmetro de poros de BJH apresentados na Tabela 1 observa-se que o pH apresenta-se como um fator de extrema importância na síntese de hidroxiapatitas mesoporosas utilizando caseína como agente direcionador. Analisando a Tabela 1 pode-se observar que área superficial específica de BET aumentou consideravelmente em todos os sólidos com o aumento do pH.

Ao avaliarmos o efeito do pH sobre as isotermas de adsorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros de BJH, mostrado na Figura 3, percebe-se que as posições dos pontos de inflexão nos ramos de adsorção deslocam-se em direção às pressões de preenchimento de poros mais altas, ou seja, menor inclinação do ponto de inflexão, referente à condensação capilar, à medida que o pH diminui, indicando que em amostras sintetizadas a maiores pHs ocorrem uma diminuição na diversidade do tamanhos dos poros, o que pode ser constatado através do aumento da área dos picos de distribuição de diâmetro de poros de BJH (em destaque na Figura 3). A

inclinação da curva na região de condensação capilar reflete a distribuição do tamanho de poros: quanto mais suave for à inclinação, maior a heterogeneidade de dimensões dos poros na amostra (KRUK et al, 1999).

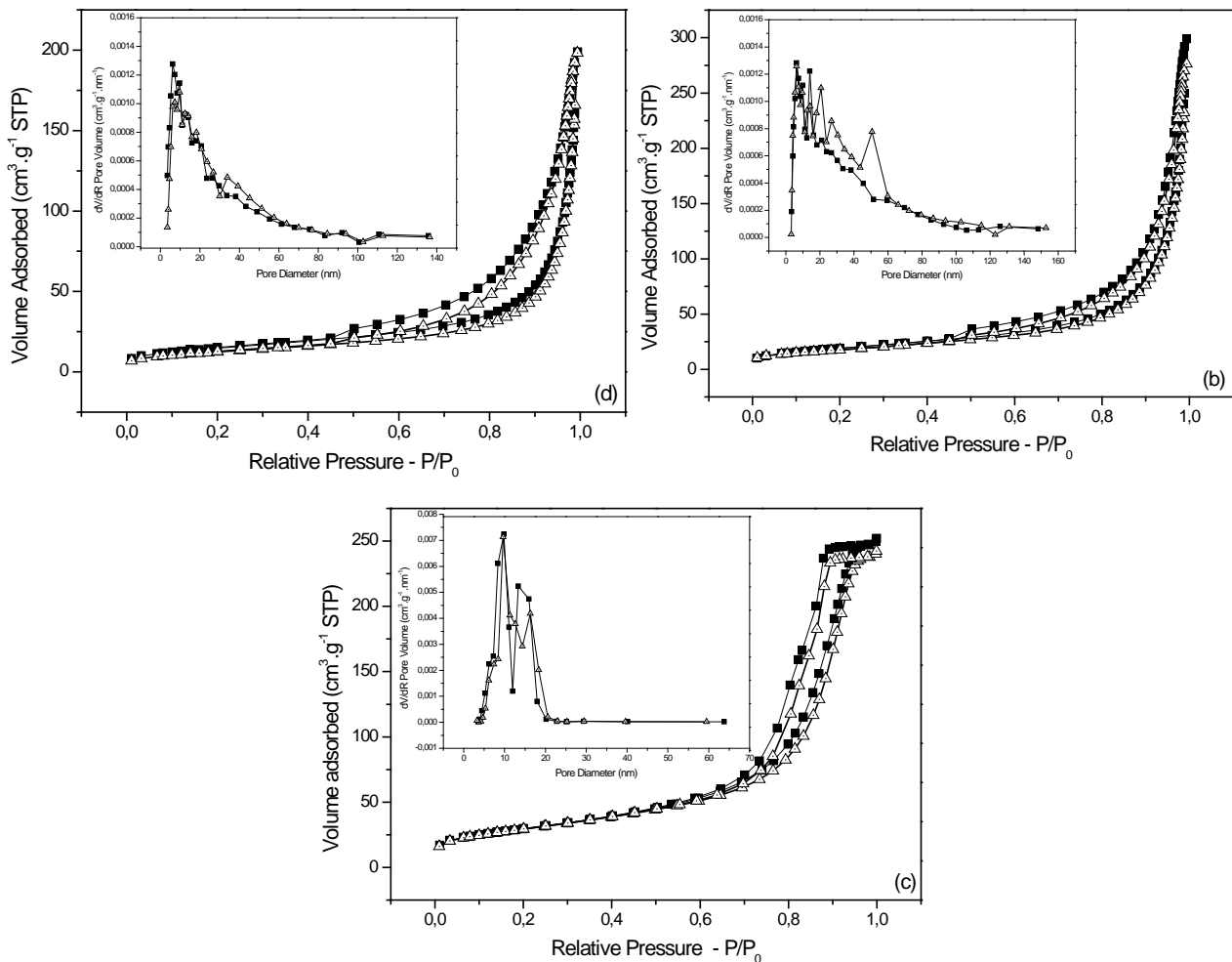


Figura 2 - Isothermas de adsorção dos sólidos HapCAS_{5,0/7,0} (a); HapCAS_{5,0/8,0} (b) e HapCAS_{5,0/11,0} (c) calcinados a 573 K com taxa de aquecimento de 10 K.min⁻¹ (Δ) em comparação com a hidroxiapatita mesoporosa não calcinada (■).

Esse comportamento se deve que ao fato que, apesar de estáveis, as micelas de caseína, não apresentam uma estrutura fixa. Mudanças de temperatura, pH, força iônica e imposição a altas pressões leva a mudanças na distribuição dos tamanhos das micelas de caseína e provavelmente, à percentagem de sub-estruturas (MADADLOU et al, 2009). A pH 7,0, pH próximo ao valor teórico do PI (o PI médio da caseína é de 4,8) da caseína, a carga líquida das moléculas de caseína é quase zero o que diminui a repulsão eletrostática entre as moléculas, aumentando as interação hidrofóbicas entre as moléculas, tornando a estrutura micelar mais compacta, causando conseqüentemente, a tendência das próprias micelas interagirem fortemente entre si, (LIU e GUO, 2008) retardando, assim, o processo de transferência de massa entre a solução e o substrato, o que dificulta a interação fosfato de cálcio – surfactante, conseqüentemente prejudicando a formação da estrutura mesoporosa. Entretanto, a pH's mais altos, pH igual a 11,0, a desprotonação do grupo carboxílico do ácido aspártico (Asp) e resíduos do ácido glutâmico (Glu)

dão origem a repulsões eletrostáticas, destruição de pontes salinas e formação de regiões de cargas isoladas, eventualmente conduzindo à uma estrutura micelar mais solta (LIU e GUO, 2008). A baixa força de atração entre as moléculas de caseína nas micelas com o aumento do pH, reflete em uma baixa atração entre as estruturas micelares o que favorece o processo de transferência de massa entre a solução e o substrato, o que beneficia a interação fosfato de cálcio – caseína, ou seja, a medida que o pH de síntese torna-se mais alcalino e consequentemente melhorando a formação da estrutura mesoporosa. Esse comportamento corrobora com os dados de espectroscopia de infravermelho, análise elementar e curvas termogravimétricas, os quais indicam que um maior número de moléculas imobilizadas de caseína para estes sólidos à medida que o pH torna-se mais alcalino.

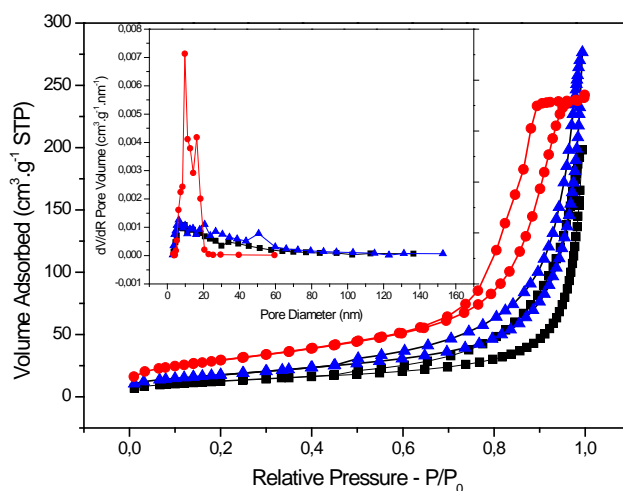


Figura 3 - Isothermas de adsorção das matrizes mesoporosas calcinadas a 573 K com taxa de aquecimento de 10 K.min.⁻¹ e sintetizadas a utilizando concentração de caseína 5mg.ml⁻¹ a pH de 7,0 (■), 8,0 (Δ) e 11,0 (○).

Vale salientar que todos os materiais sintetizados neste trabalho apresentam áreas superficiais de BET (~ 55 a ~ 106 m².g⁻¹) elevadas quando comparadas com aquelas encontradas na literatura para os fosfatos de cálcio mesoporoso, bem como em comparação a hidroxiapatita convencional, onde sua área superficial de BET é de apenas 18 m².g⁻¹. Estes dados credenciam a caseína como um excelente biosurfactante na síntese de materiais mesoestruturados.

4.2 Matriz modificada organicamente

Dentre os sólidos sintetizados, foi escolhido apenas o sólido *HapCAS*_{11,0} para ser organofuncionalizado e posteriormente aplica no sistema de adsorção de Azul de Metileno, uma vez que o mesmo apresenta uma elevada área superficial (106 m².g⁻¹) e um tamanho médio de poros de 12,7 nm.

A técnica de adsorção de gases foi utilizada para confirmar a ocorrência da modificação da superfície do sólido *HapCAS*_{11,0} com o agentes sililante SiLN. A isoterma obtida para a amostra *Hap-CAS-SiLN* é apresentada na Figura 4.

É importante observar que a forma da isoterma de adsorção para a amostra *Hap-CAS-SiLN* é similar aquela da matriz *Hap-CAS*₁₁. Entretanto, o volume total de N₂ adsorvido decresce para

todas as pressões relativas, indicando a presença do agente sililante adsorvido na rede do material. Estas observações corroboram com os dados de espectroscopia de infravermelho e curvas termogravimétricas para estes sólidos, mostrados na Figura 5.

Como mostrado na Figura 4b, gráficos de distribuição de tamanho de poros obtidos pelo método BJH para o sólido *HapCAS*_{11,0} em comparação amostra *Hap-CAS-SiIN*, o ramo das isotermas característico de preenchimento de poros do material modificado organicamente decrescem à medida que a cadeia orgânica do agente sililante é incorporado na matriz fosfática.

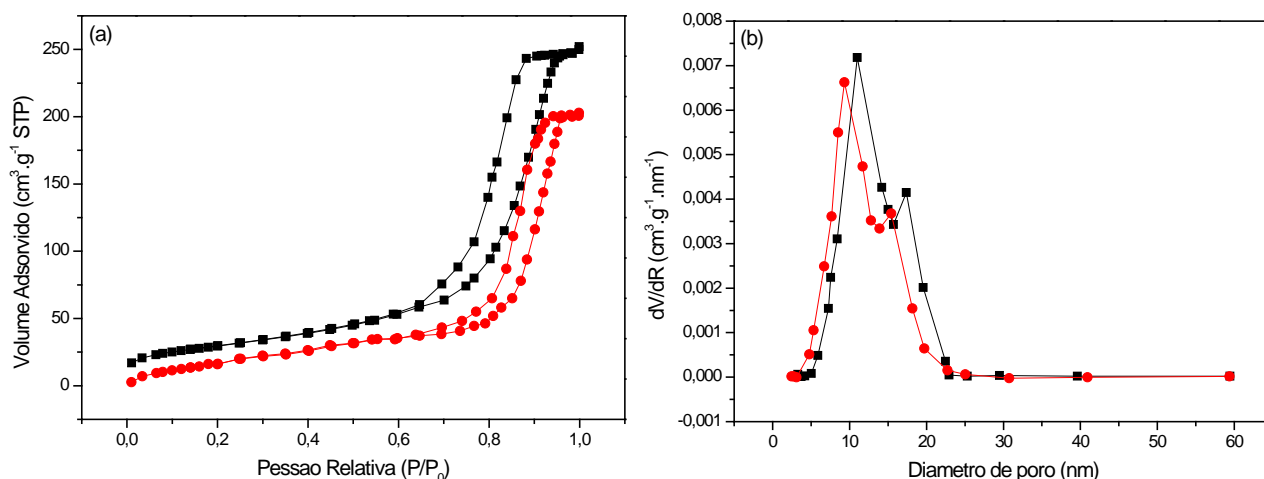


Figura 4 - Isotermas de adsorção (a) e distribuição de tamanho de poros (b) do sólido *Hap-CAS*_{11,0} organofuncionalizado com o agente sililantes SiIN (●), em comparação com o sólido não funcionalizado (■).

Ambos os resultados implicam que a funcionalização ocorreu tanto na superfície quanto dentro dos poros, o que reduziu o diâmetro de poros de BJH, de 12,9 nm para 12 nm e área de BET de 106 m².g⁻¹ para 86 m².g⁻¹, respectivamente para os sólidos *Hap-CAS*_{11,0} e *Hap-CAS-SiIN* e como a dispersão do agente sililante na matriz foi uniforme, a estrutura do poro permaneceu intacta. Analisando a Figura 4b, observa-se que a distribuição de tamanho de poros de BJH quase não é afetada pela imobilização do agente sililante SiIN na matriz mesoporosa *HapCAS*₁₁. Entretanto um desvio no tamanho médio dos poros de 0,75 nm é observado, sugerindo que a molécula do agente sililante é ancorada dentro dos canais não ocupam completamente o espaço disponível, de modo que ainda há algum espaço para a adsorção de N₂.

Ao observar os gráficos na Figura 5a, percebe-se uma grande similaridade do conjunto de bandas em todos os espectros de IV. Em geral os sinais provenientes do esqueleto inorgânico se mantiveram, entretanto, após a reação de funcionalização com o agente sililante SiIN, ocorre o aparecimento de novas bandas de pequena intensidade, relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H, respectivamente, em 2938 e 2853 cm⁻¹ e uma banda larga, relativa a deformação C-H em 1465 cm⁻¹ (SILVERSTEIN, 1980), resultado do efetivo processo de imobilização das moléculas. Todos estes dados sugerem um efetivo processo de imobilização do agente sililante na matriz fosfática *HapCAS*_{11,0}, corroborando com os dados da análise térmica (Figura 5b), que demonstram uma elevada quantidade de grupos orgânicos ancorados, principalmente o sólido mesoporoso *HapCAS*_{11,0}. As curvas termogravimétricas da matriz funcionalizada apresentaram uma perda de massa superior em relação ao seu respectivo suporte, *HapCAS*_{11,0}, no intervalo de aproximadamente 498 a 1010 K (Figura 5b). Esta perda de massa está relacionada à decomposição da cadeia orgânica do agente sililante imobilizado, que também adiciona a liberação dos grupos OH remanescentes.

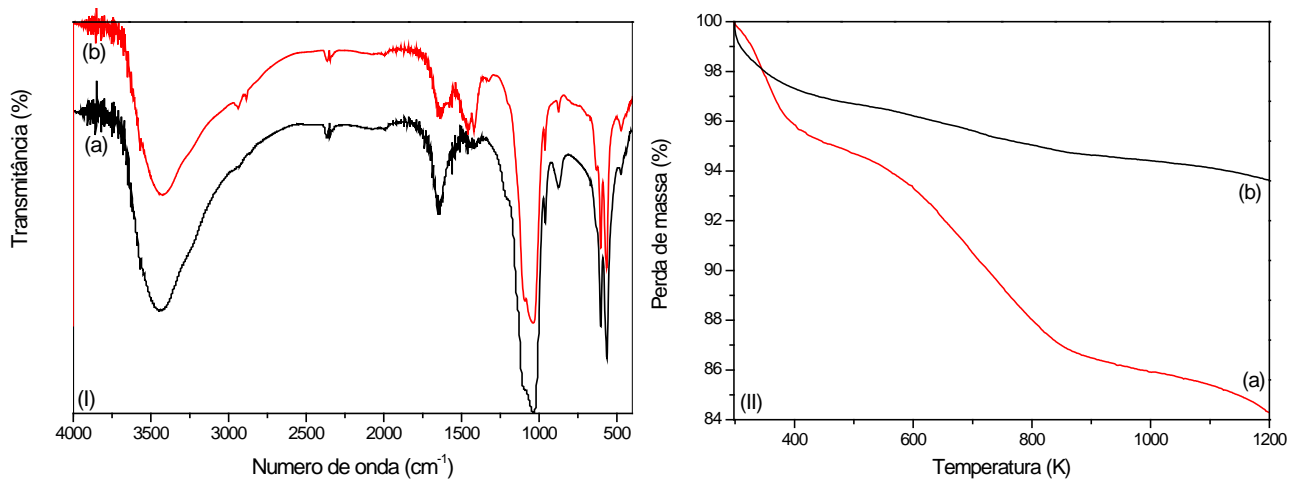


Figura 5- Espectros na região do infravermelho (I) e curvas termogravimétricas (II) para as hidroxiapatitas Hap mesoporosa (a) e sua forma mesoporosa modificada pelo silano SiIN (b).

4.3 Influência do tempo de contato com a solução de AM.

As influências do tempo foi utilizada para determinar o tempo e a concentração de equilíbrio onde ocorre a maior capacidade adsorção de AM frente às matrizes *Hap-CAS_{11,0}* e *Hap-CAS-SiIN*. Os resultados obtidos para avaliar estão dispostos na Figura 6. Ao analisarmos a Figura 6, podemos observar que a reação praticamente entra em equilíbrio cinético após um tempo de 40 minutos a um a concentração de 20 ppm para ambas os sólidos.

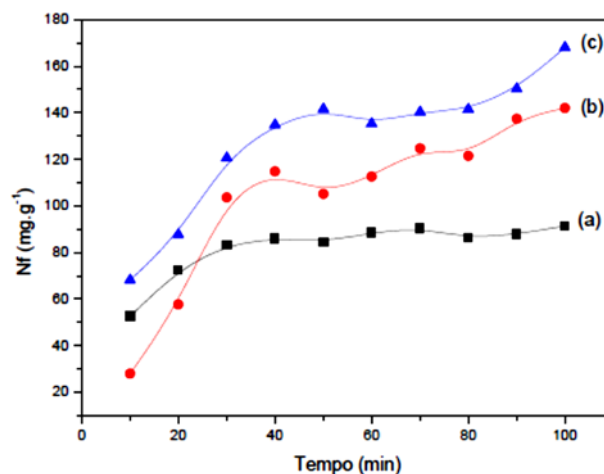


Figura 6 - Influência do tempo na adsorção de AM nas hidroxiapatitas Hap (a) e (*HapCAS_{11,0}*) (b) e sua forma organofuncionalizada (*Hap-CAS-SiIN*) (c).

O aumento da capacidade adsortiva no tempo requerido para o equilíbrio no sólido mesoporoso *HapCAS_{11,0}* em comparação com o sólido não mesoporoso, Hap é atribuído ao fato da hidroxiapatita mesoporosa, por possuir área superficial específica maior que a amostra não porosa, apresenta maior quantidade de grupos OH, tanto na superfície como no interior dos poros, o que lhes confere maior capacidade adsortiva. Este aumento do numero de hidroxilas (OH) para os materiais mesoporosos pode explicar o alto índice de moléculas de AM adsorvida neste

material. As capacidades de adsorção desse material foi de aproximadamente 120 mg.g^{-1} para o sólido *HapCAS_{11,0}* e 80 mg.g^{-1} para o sólido *Hap*.

Analisando a Figura 6 é possível observar que a capacidade adsortiva do sólido, *Hap-CAS_{11,0}*, e *Hap-CAS-SilN* frente à AM é maior que a dos sólidos não mesoporosos, *Hap*, e suas formas modificadas com relação ao tempo. A hidroxiapatita, *Hap-CAS-SilN*, além de possuir área superficial específica maior que a amostra não porosa, apresenta maior quantidade de grupos – NH_2 , tanto na superfície como no interior dos poros, o que lhes confere maior capacidade adsortiva, o que segundo WANG (2009), a funcionalização de materiais mesoporosos pode alterar o tamanho dos poros e as propriedades hidrofílicas/hidrofóbica da superfície, modificando a interação entre o AM e o substrato, resultando em maior carregamento de corante. Este aumento do número de centros básicos para os materiais mesoporosos pode explicar o alto índice de moléculas de AM adsorvida.

5 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram ser perfeitamente possível a obtenção de materiais mesoporosos com estrutura ordenada a base de hidroxiapatita. A grande vantagem deste procedimento é a possibilidade de manipular as propriedades texturais através da variação de parâmetros, tais como temperatura de calcinação, pH de síntese e concentração do surfactante.

Esta isotermas também indicam que a caseína é um promissor biosurfactante na síntese de fosfatos de cálcio mesoporosos, obtendo áreas superficiais superiores as encontradas na literatura. Os dados de adsorção de N_2 , espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica comprovaram que a extração do surfactante foi realizada durante o processo de lavagem dos sólidos, este fato credencia a caseína como um excelente biosurfactante na síntese de materiais mesoestruturados, uma vez que sua extração é simples e ecologicamente correta, pois dispensam o uso de solventes orgânicos e/ou gastos de energia através do processo de calcinação, comuns na extração de surfactantes comerciais.

As hidroxiapatitas mesoporosas apresentaram uma maior capacidade no ancoramento dos agente sililante quando comparadas aos sólidos não mesoporosos. Este fato pode está relacionado às altas área superficial específica que os materiais mesoporosos apresentam, ou seja, apresentam maior quantidade de grupos OH, tanto na superfície como no interior dos poros, o que confere maior capacidade adsortiva dos grupos orgânicos nitrogenados.

No tocante ao ancoramento de AM na matriz modificada organicamente, a eficiência na adsorção de AM cresce à medida que o teor de nitrogênio incorporado aumenta, devido ao aumento de sítios básicos de nitrogênio o que favorece a adsorção. Outros fatores como pH e força iônica podem influenciar a adsorção de AM na superfície de hidroxiapatitas, entretanto, os mesmos não foram analisados

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOOTH, G. Em ullmann's encyclopedia of industrial chemistry 5th ed. VCH: Weinheim, 1985. A9, p. 73. IN: SILVA, F.M.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.I.S. Adsorção do corante têxtil azul de remazol R por pseudocaule da bananeira (*Musa sp*). Cadernos de Pesquisa UFMA, São Luís, v.17, p. 71-77, 2010.

- CERVELIN, P.C. Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando macrófita *Salvinia* sp. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Oeste do Paraná - UNIOESTE, 2010
- DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L.C.A. Resíduos sólidos de curtume como adsorventes para a remoção de corante em meio aquoso. *Química Nova*, v. 28, p. 433-442, 2005
- DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G.; GONÇALVES, J.O.; PINTO, L.A.A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica, *Quim. Nova*, artigo in press 2011
- IKAWA, N.; HORI, H.; KIMURA, T.; OUMI, Y.; SANO, T.; Templating Route for Mesostructured Calcium Phosphates with Carboxylic Acid - and Amine-Type Surfactants; *Langmuir*, v. 42, p. 13113 – 13120, 2008.
- KUNZ, A., MORAES, S., DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, p. 78-820, 2002.
- KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAYARI, A.; Relations between pore structure parameters and their implications for characterization of MCM-41 using gás adsorption and X-ray diffraction, *Chemical Materials*, v. 11, p. 492 – 497, 1999.
- LIU, Y.; GUO, R.; The interaction between casein micelles and gold nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 332, p. 265 – 269, 2009.
- McCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G.; Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts, *Pure Appl. Chem.*, v. 73, 381 – 394, 2001.
- SILVERTEIN, R.M.; BASSER, G.C.; MORRILL, T.C.; Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley & Sons Inc., 2^a ed., New York, 1990.
- SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization Of Dye Wastewaters By Biosorbents: A Review. *J. Environ. Manage.* v 91, p. 1915 – 1923, 2010.
- TEIXEIRA, G.V.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S.; Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, p. 808-181, 2001
- WANG, S. Ordered mesoporous materials for drug delivery (review), *Microporous and mesoporous materials*, v. 117, p. 1 – 9, 2009.
- ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, v. 29, p. 61–64, 2001.