

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

**JULIANA PAVEI PIZZOLO**

**SÍNTESE DE HIDROXIAPATITA/MAGNETITA PARA REMOÇÃO DE ÍONS  
METÁLICOS DE ALUMÍNIO, CHUMBO E MANGÂNES**

**CRICIÚMA**

**2023**

**JULIANA PAVEI PIZZOLO**

**SÍNTESE DE HIDROXIAPATITA/MAGNETITA PARA REMOÇÃO DE ÍONS  
METÁLICOS DE ALUMÍNIO, CHUMBO E MANGÃNES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Michael Peterson  
Coorientador: Prof. Dr. Alexandre  
Gonçalves Dal-Bó

**CRICIÚMA**

**2023**

## Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

P695s Pizzolo, Juliana Pavei.

Síntese de hidroxiapatita/magnetita para remoção de íons metálicos de alumínio, chumbo e mangânes / Juliana Pavei Pizzolo. - 2023.

147 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2023.

Orientação: Michael Peterson.

Coorientação: Alexandre Gonçalves Dal-Bó.

1. Resíduos industriais. 2. Magnetita. 3. Hidroxiapatita. 4. Metais pesados - Absorção e adsorção. 5. Nanocompósitos (Materiais). I. Título.

CDD 23. ed. 628.4

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101  
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Juliana Pavei Pizzolo

Síntese de hidroxiapatita/magnetita para remoção de metais pesados.

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

Criciúma, SC, 18 de dezembro de 2023.

**Banca Examinadora:**

Documento assinado digitalmente

gov.br

**ADRIANO MICHAEL BERNARDIN**  
Data: 18/12/2023 17:00:49-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

Documento assinado digitalmente

gov.br

**EDUARDO JUNCA**  
Data: 26/03/2024 14:51:26-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Eduardo Junca**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

Documento assinado digitalmente

gov.br

**VILSON MENEGON BRISTOT**  
Data: 26/03/2024 13:20:58-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. Vilson Menegon Bristot**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

Documento assinado digitalmente

gov.br

**JEANE DE ALMEIDA DO ROSARIO**  
Data: 26/03/2024 09:48:00-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Profª Drª Jeane de Almeida do Rosário**  
Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, acima de tudo, por estar sempre me iluminando e guiando os meus passos.

Agradeço ao meu orientador, Prof<sup>a</sup>. Dr. Michael Peterson e ao coorientador Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó pela oportunidade de poder trabalhar nesse projeto, pelas suas disponibilidades em compartilhar seus conhecimentos e pelas suas atenções.

Aos membros da banca, por terem aceitado o convite de participar na avaliação deste trabalho.

Aos meus queridos amigos e colegas de trabalho, meus parceiros do LabRepi pelo apoio, carinho, risadas e, em especial, pelas amizades que fiz e que pretendo levá-las comigo para sempre.

Aos amigos, colegas, professores de outros laboratórios da UNESC pelas orientações, apoio e companheirismo.

Aos meus pais e minha irmã por estarem sempre me apoiando e acreditarem na minha capacidade.

À Universidade do Extremo Sul Catarinense, em especial ao Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e a Programa UNIEDU pelo apoio financeiro, em particular, pela bolsa de estudo.

## RESUMO

O compósito hidroxiapatita/magnetita foi utilizado para remover íons chumbo, manganês e alumínio de uma solução sintética aquosa. Utilizou-se o método de síntese de coprecipitação química para a obtenção do compósito de partículas hidroxiapatita ( $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ ) /magnetita ( $Fe_3O_4$ ). O compósito produzido foi caracterizado por BET (Brunauer-Emmet-Teller), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise das Curvas de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raio-X de Dispersão de Energia (EDS), Análise do Ponto de Carga Zero (PZC), Análise de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), Análise do Potencial Zeta (PZ) e Análise Granulométrica. As caracterizações comprovaram que o adsorvente compósito hidroxiapatita/magnetita apresentou estrutura cristalina de hidroxiapatita e magnetita com núcleo constituído por magnetita, completamente encapsulado pela hidroxiapatita. O adsorvente apresentou estrutura irregular, porosa e consiste principalmente de partículas esféricas, demonstrando um material mesoporoso para a adsorção de metais. O modelo cinético baseou-se em pseudo-primeira ordem, possivelmente, as interações eletrostáticas se tornam o principal mecanismo responsável pela adsorção dos íons metálicos de Pb, Mn e Al. É evidente que o sinal de carga na superfície do adsorvente hidroxiapatita/magnetita foi de -19,38 mV e isso corrobora com o ponto de carga zero, onde a capacidade de adsorção é favorecida em meios com  $pH > 2,6$ . O Pb, com maior eletronegatividade, é mais propenso a se ligar aos sítios ativos P. Isso é fortalecido com o modelo da isoterma de Freundlich demonstrado no estudo, pois quanto maior o valor de  $nF$  (expoente adimensional da equação de Freundlich), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente e o íon Pb possui essa interação mais forte que o íon Mn e Al. Através do estudo de dessorção, pode-se verificar que o ácido nítrico apresentou maior capacidade de dessorção do contaminante adsorvido no compósito utilizado e, portanto, a associação de hidroxiapatita com partículas de magnetita fornece um método promissor como adsorventes que combinam grandes capacidades de adsorção/dessorção e fácil recuperação por separação magnética.

**Palavras-chave:** Magnetita; Hidroxiapatita; Compósito; Metais Pesados; Adsorvente; Cinética, Isoterma.

### ABSTRACT

The hydroxyapatite/magnetite composite was used to remove lead, manganese and aluminum ions from an aqueous synthetic solution. The chemical coprecipitation synthesis method was used to obtain the composite of hydroxyapatite ((Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>)/magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) particles. The composite produced was characterized by BET (Brunauer-Emmet-Teller), X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetry Curve Analysis (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Point of Zero Charge (PZC) Analysis, Dynamic Light Scattering (DLS) Analysis, Zeta Potential (PZ) Analysis and Analysis Granulometric. The characterizations proved that the hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent presented a crystalline structure of hydroxyapatite and magnetite with a core made up of magnetite, completely encapsulated by hydroxyapatite. The adsorbent had an irregular, porous structure and consisted mainly of spherical particles, demonstrating a mesoporous material for the adsorption of metals. The kinetic model was based on pseudo-first order, possibly, electrostatic interactions become the main mechanism responsible for the adsorption of Pb, Mn and Al metal ions. It is evident that the charge signal on the surface of the hydroxyapatite/magnetite adsorbent was of -19.38 mV and this corroborates the zero charge point, where the adsorption capacity is favored in media with pH > 2.6. Pb, with greater electronegativity, is more likely to bind to P active sites. This is strengthened with the Freundlich isotherm model demonstrated in the study, as the higher the nF value (dimensionless exponent of the Freundlich equation), the stronger the interaction between the adsorbate and the adsorbent and the Pb ion has this interaction stronger than the Mn and Al ions. Through the desorption study, it can be seen that nitric acid presented a greater desorption capacity than contaminant adsorbed on the composite used and, therefore, the association of hydroxyapatite with magnetite particles provides a promising method as adsorbents that combine large adsorption/desorption capabilities and easy recovery by magnetic separation.

**Keywords:** Magnetite; Hydroxyapatite; Composite; Heavy metals; Adsorbent; Kinetics, Isotherm.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Síntese da magnetita; b) Síntese da hidroxiapatita.....	51
Figura 2 - Fluxograma da síntese do compósito hidroxiapatita/magnetita	52
Figura 3 - Curvas de isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio do compósito magnetita/hidroxiapatita .....	62
Figura 4 - Análise de difração de raios X (DRX) do compósito hidroxiapatita/magnetita .....	65
Figura 5 - Análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do compósito hidroxiapatita/magnetita (HapMag), Hidroxiapatita (Hap) e Magnetita (Mag). .....	67
Figura 6 - Curva termogravimétrica TG e DTA do compósito magnetita/hidroxiapatita .....	72
Figura 7 - Distribuição granulométrica do compósito magnetita/hidroxiapatita.	74
Figura 8 - Micrografia obtidas no MEV da superfície do adsorvente: A Hidroxiapatita; B Magnetita, C Hidroxiapatita/Magnetita antes da adsorção de metais e D Hidroxiapatita/Magnetita após a adsorção de metais.....	76
Figura 9 - Micrografia obtidas no MEV da superfície do adsorvente: (a) Hidroxiapatita; (b) Magnetita, (c) Hidroxiapatita/Magnetita antes da adsorção de metais. ....	79
Figura 10 - Variação do potencial eletro cinético m função do pH compósito magnetita/hidroxiapatita.	
Figura 11 - Percentual de íons de metais Pb, Mn e Al adsorvidos pelo compósito hidroxiapatita/magnetita	
Figura 12 - Estudo cinético de adsorção do íon Al em solução.....	101
Figura 13 - Estudo cinético de adsorção do íon Pb em solução.....	102
Figura 14 - Estudo cinético de adsorção do íon Mn em solução.....	102
Figura 15 - Estudo de adsorção do íon Al em solução .....	112
Figura 16 - Estudo de adsorção do íon Pb em solução .....	113
Figura 17 - Estudo de adsorção do íon Mn em solução.....	113



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, ordem geral, Elovich e Weber e Morris. ....	101
Tabela 2: Parâmetros obtidos de $q_e$ (quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (mg g <sup>-1</sup> )), e $C_e$ (concentração de metal no equilíbrio (mg L <sup>-1</sup> )):	
Tabela 3 - Parâmetros obtidos pelos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich .....	115
Tabela 1 - Parâmetro $q_{max}$ (mg/g) de adsorventes presentes na literatura obtido pelo modelo de adsorção de Langmuir	118
Tabela 5 - Percentual de dessorção dos metais Al, Pb e Mn do composto hidroxiapatita/magnetita com os eluentes de HNO <sub>3</sub> , NaOH e EDTA.....	124

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ácido desoxirribonucleico (DNA)  
Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético (EDTA)  
Agência de Proteção Ambiental (EPA)  
Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA)  
Análise Térmica Diferencial (DTA)  
Brunauer-Emmet-Teller (BET)  
Cicloreto de Paraquat (PQ)  
Dicloreto de paraquat (PQ)  
Dibenzotiofeno (DBT)  
Difração de raios X (DRX)  
Dubinin–Radushkevich (Dub–Rad)  
Eriocromo Preto T (EBT)  
Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)  
Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)  
Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)  
Espectroscopia de Raio-X de Dispersão de Energia (EDS)  
Estados Unidos (EUA)  
Hidroxiapatita (Hap)  
International Centre for Diffraction Data Sample Preparation Methods in X-Ray Powder Diffraction (JCPDS)  
Laboratório de Caracterização de Materiais (CECAM)  
Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM)  
Laboratório de Valorização de Resíduos (LABVALORA)  
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)  
Nano compósitos magnéticos (MNAs)  
Nano hidroxiapatita magnética (MNHA)  
Nano óxidos metálicos (NMOs)  
Nano partículas magnéticas (MaNP)  
Nano tubos de carbono (CNTs)  
Óxidos de ferro magnético nanométricos (NFeOs)  
Organização Mundial da Saúde (OMS)

Organização para a Alimentação e Agricultura (FAO)

Ponto de carga zero (PZC)

Potencial hidrogeniônico (pH)

pH no ponto de carga zero (pHPCZ)

Potencial Zeta (PZ)

Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI)

Termogravimétrica (TG)

Ultravioleta (UV)

União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC)

Verde Malaquita (VM))

## NOMENCLATURA

Ag<sup>+</sup>: íon prata

Al: alumínio

Al<sup>3+</sup>: íon alumínio

AlCl<sub>3</sub>: cloreto de alumínio

a<sub>RP</sub>: parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson (mg L<sup>-1</sup>)

As: arsênio

As<sup>3+</sup>: íon ástato

As<sup>5+</sup>: íon arsenato

C: carbono

C<sub>1</sub>: concentrações experimentais iniciais (mg L<sup>-1</sup>)

C<sub>2</sub>: concentrações experimentais finais (M L<sup>-1</sup>)

Ca (OH)<sub>2</sub>: hidróxido de cálcio

Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>: hidroxiapatita;

Ca<sup>2+</sup>: íons cálcio

Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: fosfato de tricálcio

Cd: cádmio

Ce: concentração de metal no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>)

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH: álcool etílico

Cl<sup>-</sup>: íon cloro

Co<sup>2+</sup>: íon cobalto

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>: íon carbonato

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>: íon carbonato

Cr: cromo

Cu: cobre;

Dip: diâmetro interno do poro

F<sup>-</sup>: íon fluoreto

Fe<sup>3+</sup>: íon férrico

Fe<sup>2+</sup>: íon ferroso

FeCl<sub>2</sub>: cloreto ferroso

FeCl<sub>2</sub>: cloreto ferroso

FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O: cloreto ferroso tetrahidratado

$\text{FeCl}_3$ : cloreto férrico

$\text{FeCl}_3$ : cloreto férrico

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : cloreto férrico hexahidratado

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ : magnetita

$F_{\text{erro}}$ : funções erro

$\text{Gd}^{3+}$ : íon gálio

$\text{H}^+$ : íon de hidrogênio

$\text{H}_2\text{O}_2$ : peróxido de hidrogênio

$\text{H}_3\text{PO}_4$ : ácido fosfórico

Hg: mercúrio;

$\text{HNO}_3$ : ácido nítrico;

$k_1$ : constante de pseudo-primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ )

$k_2$ : constante de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ )

KBr: brometo de potássio

$K_F$ : constante de equilíbrio de Freundlich [ $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_f}$ ]

$K_L$ : constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )

$K_N$ : constante do modelo cinético de ordem geral ( $\text{h}^{-1} (\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1})$ )

$K_{RP}$ : parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson ( $\text{L g}^{-1}$ ),

$K_S$ : constante de equilíbrio de Sips ( $\text{mg L}^{-1})^{-1/n_S}$

$K_S$ : constante de equilíbrio de Sips ( $\text{mg L}^{-1})^{-1/n_S}$ ,

$\text{Mg}^{2+}$ : íons magnésio

Mn: manganês

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : sulfato de manganês II monohidratado

n: ordem de adsorção

$\text{Na}^+$ : íon sódio

NaOH: Hidróxido de Sódio

Nd: neodímio

Nd: neodímio;

nF: expoente adimensional da equação de Freundlich;

$\text{NH}_4\text{OH}$ : hidróxido de amônio

Ni: níquel

NPs nano partículas

nS: expoente adimensional da equação de Sips

$n_s$ : expoente adimensional da equação de Sips.

$O^{2-}$ : radicais superóxido

$OH^-$ : hidroxila

P: fosforo

Pb: chumbo

$Pb(NO_3)_2$ : nitrato de chumbo

$PO_4^{3-}$ : íon fosfato

$Q_{max}$ : capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $mg\ g^{-1}$ )

$q_t$ : quantidade de metal adsorvido pelo adsorvente ( $mg\ g^{-1}$ )

$q_e$ : quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ( $mg\ g^{-1}$ )

$R_{2adj}$ : fator de determinação

Sm: samário

$SO_4^{2-}$ : íon sulfato

t: tempo de contato do metal/adsorvente (horas)

$X^2$ : qui-quadrado

$\alpha$ - $Fe_2O_3$ : hematita

$\alpha$ - $FeOOH$ : goetita

$\alpha$ - $FeOOH$ : goetita,

$\alpha$ : taxa de adsorção inicial ( $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$ )

$\beta$ : constante de dessorção

$\gamma$ - $Fe_2O_3$ : maghemita

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação de Henry	(1)
Equação de remoção de íons	(2)
Equação pseudo-primeira ordem	(3)
Equação pseudo-segunda	(4)
Equação Elovich e Weber	(5)
Equação Morris	(6)
Equação de Langmuir	(7)
Equação de Freundlich	(8)
Equação de Sips	(9)
Equação de Redlich-Peterson	(10)
Equação de eficiência do adsorvente	(11)
Equação de dessorção do adsorvente	(12)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1	OBJETIVOS .....	20
1.1.1	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>20</b>
1.1.2	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>21</b>
2.1	REÚSO DA ÁGUA: DISPONIBILIDADE OU NECESSIDADE? .....	21
2.2	METAIS PESADOS E SUA INFLUÊNCIA .....	23
2.3	TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS .....	26
2.4	ADSORVENTES E SUAS PARTICULARIDADES .....	30
2.4.1	<b>Hidroxiapatita e suas aplicações atuais</b> .....	<b>32</b>
2.4.2	<b>Magnetita e suas aplicações atuais</b> .....	<b>35</b>
2.4.3	<b>Compósito de hidroxiapatita/magnetita</b> .....	<b>39</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>50</b>
3.1	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	50
3.1.1	<b>Síntese do compósito de hidroxiapatita/magnética pelo método de coprecipitação química</b> .....	<b>50</b>
3.1.2	<b>Ensaio de caracterização do compósito hidroxiapatita/magnetita</b> .....	<b>53</b>
3.1.2.1	Análise de BET (Brunauer-Emmet-Teller) .....	53
3.1.2.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	53
3.1.2.3	Análise das Curvas de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	53
3.1.2.4	Análise Granulométrica.....	54
3.1.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de Raio-X de Dispersão de Energia (EDS) .....	54
3.1.2.6	Análise de Difração de Raio-X (DRX) .....	54
3.1.2.7	Análise do Ponto de Carga Zero (PCZ) .....	55
3.1.2.8	Análise de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) .....	55
3.1.2.9	Análise do Potencial Zeta (PZ) .....	56
3.2	ESTUDO DA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS COM O COMPÓSITO HIDROXIAPATITA/MAGNETITA .....	56
3.2.1	<b>Ensaio de adsorção de metais pesados</b> .....	<b>56</b>
3.2.2	<b>Ensaio cinéticos de adsorção</b> .....	<b>57</b>
3.2.3	<b>Estudo de equilíbrio de adsorção</b> .....	<b>59</b>



<b>3.2.4</b>	<b>Estudo de dessorção</b> .....	<b>60</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSOES</b> .....	<b>62</b>
4.1	ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL BET (BRUNAUER-EMMET-TELLER) .....	62
4.2	ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	65
4.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	67
4.4	ANÁLISE DAS CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	71
4.5	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E ANÁLISE DE ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS) .....	73
4.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	75
4.7	ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X DE DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS) 79	
4.8	POTENCIAL ZETA.....	81
4.9	pH NO PONTO DE CARGA ZERO (pHPCZ) .....	83
4.10	PERCENTUAL DE REMOÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS PELA HIDROXIAPATITA/MAGNETITA .....	87
4.10.1	<b>Ensaio cinético de adsorção</b> .....	<b>98</b>
4.10.2	<b>Estudo de equilíbrio de adsorção</b> .....	<b>109</b>
4.10.3	<b>Estudo de dessorção</b> .....	<b>124</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>128</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>130</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O tratamento de águas residuárias continua sendo uma questão crítica em todo o mundo, apesar de vários avanços tecnológicos. O estudo de diferentes materiais e tecnologias ganhou novas valências nos últimos anos, de forma a obter processos baratos e eficientes (Brazdis *et al.*, 2021). Os setores industrial e agrícola geram enormes quantidades de compostos químicos que podem causar sérios problemas de danos ambientais. Sendo um deles a poluição por metais pesados, mais persistentes que contaminantes orgânicos como pesticidas ou derivados de petróleo. Embora os mecanismos de toxicidade dos metais sejam complexos e ainda não tenham sido totalmente elucidados, as pesquisas ao longo dos anos forneceram informações úteis para entender os efeitos prejudiciais induzidos por metais nos níveis celular e molecular (Mahurpawar, 2015).

Até o momento, a adsorção tem sido reconhecida como um método eficaz e econômico para remover principalmente metais pesados (Tamjidi; Esmaili; Moghadas, 2019; Emenike *et al.*, 2022). Para o tratamento de águas residuárias aplicado em escala industrial, a tecnologia preferida diz respeito ao investimento inicial, custo operacional, produção de subprodutos, eficiência e estabilidade. Considerando o grande volume de efluentes industriais, os processos baseados em adsorção comumente usados e comercializados tornaram-se métodos preferidos devido às vantagens de eficiência, economia, ampla gama de adsorventes e segurança ambiental (Yan; Li, 2022).

A literatura mostra que, em comparação com materiais convencionais, materiais magnetizados desempenham papel extremamente importante nas aplicações tecnológicas devido a sua multifuncionalidade (Tamjidi, Esmaili; Moghadas, 2019; Venkatesan, Hassan; Ryu, 2019). Os estudos em materiais magnéticos ganharam impulso ainda mais com o revestimento de superfície adequado (Gupta; Gupta, 2005). Diante disto, a magnetita representada pela fórmula química  $Fe_3O_4$ , emerge como um candidato promissor devido à sua biocompatibilidade e excelentes propriedades magnéticas no processo de adsorção de metais pesados (Alvear *et al.*, 2017; Marcelo *et al.*, 2021).

A magnetita vem ganhando considerável atenção devido à fácil fabricação e não toxicidade (Ain *et al.*, 2020). Pode ser sintetizada facilmente através de

diversas técnicas, relatadas amplamente na literatura, destacando-se os métodos de coprecipitação (Cai *et al.*, 2017), microemulsão (Lu *et al.*, 2013), síntese hidrotérmica (Abdel Aziz *et al.*, 2020) e pirólise (Diniz *et al.*, 2015). Entre essas técnicas explanadas, a coprecipitação é um método fácil e conveniente de síntese de óxido de ferro a partir dos sais de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  /  $\text{Fe}^{3+}$ ) na presença de uma base (Asrarian *et al.*, 2014).

Nos últimos anos, biomateriais como a hidroxiapatita representada pela fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  tem sido estudada em diversas áreas (Ghasemi; Sillanpää, 2015; Monteiro, 2018). A característica superior da hidroxiapatita é sua capacidade de aceitar muitos substituintes aniônicos e catiônicos o que facilita a possibilidade de utilizá-lo em diversas aplicações (Othmani *et al.*, 2018; Pai *et al.*, 2020). Ela também pode ser utilizada como um adsorvente inorgânico com boa capacidade de adsorção a uma variedade de íons de metais pesados em solução (Guo *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017). Várias rotas de processamento foram relatadas para a preparação de hidroxiapatita (Barbosa, 2020). No entanto, o método de coprecipitação química provou ser uma das maneiras mais fáceis de preparar pós de hidroxiapatita (Paz *et al.*, 2012).

O compósito hidroxiapatita acompanhada com magnetita representa uma tendência crescente que indica a importância do compósito (Biedrzycka, Skwarek; Hanna, 2021). Vem se tornando um adsorvente atraente com características eficazes, baixo custo, fácil separação e excelentes propriedades mecânicas (Pooladi; Bazargan-Lari, 2020). A combinação magnética com a hidroxiapatita tem sido investigada consideravelmente devido às suas excelentes propriedades de adsorção de íons metálicos, biocompatibilidade e características ecológicas (Gopi *et al.*, 2012; Venkatesan, Hassan; Ryu, 2019). A associação fornece um método promissor para projetar adsorventes que combinam grandes capacidades de sorção e fácil recuperação por separação magnética (Yang *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2017; Elkady; Shokry; Hamad, 2018). Isso implica que a combinação de hidroxiapatita, tendo uma alta capacidade de sorção, com magnetita seria uma forma promissora de fazer um novo nano adsorvente (Hou *et al.*, 2009; Dong *et al.*, 2010; Hannickel, 2011; Metwally; Ahmed; Rizk, 2017; Thanh *et al.*, 2018; El-Maghrabi *et al.*, 2019; Foroutan *et al.*, 2021).

Pesquisas relatam que, testes de adsorção com compósito hidroxiapatita/magnética têm alta capacidade de adsorver fenol em águas residuárias e podem ser recuperados pelo campo magnético externo (Wang, 2011; Nayak; Bhushan, 2021). Experimentos realizados sugerem que a utilização do nano compósito para a remoção de Cobre (II) (Cu) e Níquel (II) (Ni) é um método promissor, pois possui alta capacidade de adsorção (Zhang; Dan; Du, 2017; Thanh *et al.*, 2018). Para Xie, Han e Tai (2017), o método de adsorção como uma tecnologia verde foi investigado para a remoção e recuperação de Neodímio (Nd) e Samário (Sm). O adsorvente proposto tem alta capacidade de adsorção para os metais, apresentando o mecanismo de quimissorção (Gok, 2014). A atual investigação de Sahoo *et al.* (2019) relatam a remoção de Eriocromo Preto T (EBT) de solução aquosa usando hidroxiapatita magnética. No trabalho realizado por Thanh *et al.* (2018), a hidroxiapatita magnética foi utilizada como adsorvente de metais pesados. A porcentagem de remoção de metais pesados foi em torno de 80 % após quatro vezes de uso do adsorvente.

O estudo realizou a síntese e caracterização de um adsorvente não tóxico de alta eficiência formado pela hidroxiapatita com a adição da magnetita em sua estrutura pelo método de coprecipitação. Caracteriza-se esse compósito e estudou o modelo cinético e de equilíbrio da adsorção que ocorreu na interação entre o compósito hidroxiapatita/magnetita e os íons chumbo, manganês e alumínio em uma solução sintética aquosa.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Obter um adsorvente formado pelo composto de hidroxiapatita/magnetita para remoção de metais em solução aquosa de íons de Alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ), Chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) e Manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ).

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Realizar a síntese e a caracterização do adsorvente composto de hidroxiapatita/magnetita;

Analisar o comportamento cinético da adsorção de solução mista de metais utilizando os modelos de Pseudo Primeira Ordem, Pseudo Segunda Ordem; Elovich e Weber e Morris;

Determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente composto de hidroxiapatita/magnetita através do equilíbrio de adsorção utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson;

Estudar a recuperação do adsorvente composto de hidroxiapatita/magnetita pelo método da dessorção usando solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA).

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 REÚSO DA ÁGUA: DISPONIBILIDADE OU NECESSIDADE?

A água é uma importante fonte de sobrevivência neste planeta. Sua conservação é uma prioridade (Ambashta; Sillanpää, 2010), pois é fundamental para que todas as formas de vida existam (Mehta; Mazumdar; Singh, 2015). A água subterrânea representa apenas 0,6 % do total dos recursos hídricos disponíveis e é esse número que atende às necessidades globais (Ambashta; Sillanpää, 2010). Atualmente, mais de 650 milhões de pessoas em todo o mundo enfrentam dificuldades para acessar fontes de água potável. De acordo com o relatório das Nações Unidas, espera-se que até 2030, metade da população mundial viva em áreas de alto estresse hídrico (Li *et al.*, 2018).

Tratar e limpar a água contaminada é um processo muito difícil, a poluição da água representa uma questão crítica da nossa sociedade (Brazdis *et al.*, 2021). Água limpa não é necessária apenas em nossas casas, mas também na maioria das indústrias (Kumari; Alam; Siddiqi, 2019). Desde a revolução industrial, a poluição ambiental tornou-se uma questão crítica mundial para os países industrializados e países em desenvolvimento (Lu; Astruc, 2018). O crescimento populacional contínuo, a melhoria do estilo de vida, a urbanização e a industrialização levam ao consumo de uma quantidade significativa de água (Kumari; Alam; Siddiqi, 2019; Piri *et al.*, 2019) e com isso a água potável vem diminuindo significativamente (Kumari; Alam; Siddiqi, 2019).

O tratamento de águas residuárias continua sendo uma questão crítica em todo o mundo, apesar de vários avanços tecnológicos. O estudo de diferentes materiais e tecnologias ganhou novas valências nos últimos anos, de forma a obter processos baratos e eficientes (Brazdis *et al.*, 2021). A respeito do papel significativo das indústrias no fornecimento de bens essenciais, elas são as que mais contribuem para a poluição da água, principalmente devido ao descarte inadequado de resíduos (Pai *et al.*, 2022).

É importante ressaltar que, o tremendo aumento da industrialização e urbanização em todo o mundo causa o esgotamento dos recursos naturais como a água, o que impõe a necessidade de seguir a sustentabilidade ambiental em todo o mundo (Sushma; Kumari; Saroha, 2018). O principal fator que contribui

para o esgotamento dos recursos hídricos puros é a poluição das fontes naturais principalmente devido às atividades antrópicas (Li *et al.*, 2018). E com isso os recursos hídricos naturais estão cada vez mais contaminados (Kumari; Alam; Siddiqi, 2019) com efluentes contendo metais pesados, compostos orgânicos, inorgânicos e microrganismos que contribuem para a maior poluição da água (Li *et al.*, 2018; Lu; Astruc, 2018; Piri *et al.*, 2019).

A industrialização desempenha um papel importante no desenvolvimento de qualquer país (Holkar *et al.*, 2016), mas a descarga inadequada de suas águas residuárias são uma importante fonte de poluentes perigosos (Zhang *et al.*, 2016; Sushma; Kumari; Saroha, 2018). O aumento das atividades industriais resultou na contaminação de muitos corpos d'água com uma quantidade de poluentes que excede o limite permitido para águas residuárias (Emenike *et al.*, 2022).

A liberação descontrolada de águas residuárias de indústrias como curtimento, mineração, eletrônica, galvanoplastia, industriais petroquímicas, fabricantes de baterias, unidades de processamento químico, metalúrgica, mineração, agricultura, tingimento, coque e produtos farmacêuticos contribuem para o recente aumento da poluição da água como fontes de metais pesados (Guo *et al.*, 2017; Ain *et al.*, 2020; Amenaghawon *et al.*, 2022; Emenike *et al.*, 2022). O descarte de águas residuárias industriais sem tratamento adequado (Sadeghizadeh *et al.*, 2019; Vahdat; Ghasemi; Yousefpour, 2019) tornam uma grande ameaça aos seres humanos devido à poluição do solo e da água por íons de metais pesados (Xiao *et al.*, 2018; Vahdat; Ghasemi; Yousefpour, 2019). Vários métodos estão disponíveis para o tratamento dessas águas, mas envolve estudos a respeito (Sushma; Kumari; Saroha, 2018), neste contexto, o tratamento e reutilização de águas residuárias é uma abordagem amigável do ambiente tendo em vista a preocupação da escassez de água potável devido a poluição (Wang *et al.*, 2017; Sushma; Kumari; Saroha, 2018).

Mais de 650 poluentes diferentes foram relatados em águas residuárias, incluindo corantes, fenóis, produtos farmacêuticos, pesticidas e metais pesados (Emenike *et al.*, 2022). Diferentes adsorventes foram e estão sendo sintetizados e aplicados para o tratamento da grande maioria de poluentes como metais, corantes e produtos farmacêuticos em soluções (Mehta; Mazumdar; Singh, 2015). Dentre os compostos orgânicos tóxicos mais comumente encontrados, os

corantes são fortemente descartados pelas indústrias têxteis (Ibrahim *et al.*, 2020). Outro tema que chama a atenção é o descarte de urânio, que em níveis elevados influencia negativamente as águas subterrâneas e superficiais, bem como a vida aquática (El-Maghrabi *et al.*, 2019).

## 2.2 METAIS PESADOS E SUA INFLUÊNCIA

Os setores industrial e agrícola geram enormes quantidades de compostos químicos que podem causar sérios problemas de danos ambientais, sendo um deles a poluição por metais pesados, mais persistentes que contaminantes orgânicos como pesticidas ou derivados de petróleo. A exposição à sua presença excessiva tem efeitos nocivos e por vezes letais para a saúde das pessoas.

Metais pesados são definidos como elementos metálicos com densidade maior que a água e são elementos de ocorrência natural com grande peso atômico. O nível de toxicidade exibido por estes materiais perigosos depende da quantidade e do período que os organismos vivos estão expostos a eles. As intoxicações por metais pesados que ocorrem mais frequentemente no mundo, são causadas principalmente pelo mercúrio, alumínio, arsênio, cádmio, chumbo e níquel (Bayhan T *et al.*, 2017; Teixeira; *et al.*, 2020; Abd Elnabi *et al.*, 2023). Exemplos de metais pesados incluem chumbo (Pb), mercúrio (Hg), manganês (Mn), cádmio (Cd), zinco (Zn), cromo (Cr), arsênio (As), níquel (Ni) e cobre (Cu) (Amenaghawon *et al.*, 2022). Águas contaminadas geralmente contêm muitos metais, incluindo, além de Cd, Pb, Cu, Zn, Cr e Ni (Uysal; Canbakis, 2021).

Os metais pesados podem produzir sérios problemas de saúde humana (Salinas *et al.*, 2018). Esses compostos são tóxicos e podem afetar diretamente e/ou indiretamente o ecossistema ((Brazdis *et al.*, 2021). A presença desses metais em fontes de água em níveis superiores aos permitidos pode afetar a saúde de humanos e animais e pode causar várias doenças, como danos cerebrais, dores no peito, falta de ar, vômitos, febre e erupções cutâneas, diarreia, asma, hipotensão, danos no fígado e na tireoide, alergias e defeitos ósseos. Eles são reconhecidos por serem uma séria ameaça às plantas, animais e até aos seres humanos, devido à sua bioacumulação, propriedade não



biodegradável (Shokry; Hamad, 2016; Wang et al., 2017), toxicidade, mesmo em baixas concentrações como por exemplo cádmio e zinco (Feng et al., 2010).

Os metais pesados são mutagênicos, provocam doenças crônicas, a falência de órgãos (Li et al., 2018; Lu; Astruc, 2018; Salinas et al., 2018; Najafpoor et al., 2020; Ibrahim et al., 2020; Amenaghawon et al., 2022), distúrbios nas funções do sistema cardiovascular, fígado, rins, sangue, pele, glândulas, sistema de reprodução, sistema imunológico, sistema nervoso, sistema urinário e digestivo (Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019), distúrbios neurológicos (parkinson, alzheimer, depressão, esquizofrenia), um amplo espectro de cânceres, desequilíbrio hormonal, aborto, obesidade, alergias, asma e infertilidade (Pooladi; Bazargan-Lari, 2020).

Em particular, se os íons de metais pesados não forem efetivamente tratados e removidos da água levarão a efeitos de toxicidade de longo prazo para todos os seres vivos (Guo et al., 2017). Uma vez encontrado o seu caminho em um corpo humano, eles não são eliminados e preferencialmente armazenado nos tecidos do corpo (Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019).

A poluição por metais pesados no meio ambiente tem sido uma das maiores preocupações mundiais na atualidade, o que representa um alto risco para o meio ambiente e ameaça sérias doenças para o ser humano devido a sua bioacumulação e toxicidade (Zhang *et al.*, 2020; Zhou *et al.*, 2021; Yan; Li, 2022). Contaminantes de metais pesados como chumbo (Pb), cobre (Cu), zinco (Zn) e cádmio (Cd) causam graves problemas ambientais e de saúde (El-Dib *et al.*, 2020; Zhou *et al.*, 2021). Ao contrário de outros poluentes inorgânicos e orgânicos, os metais pesados não são degradáveis e, portanto, persistentes (Wang *et al.*, 2018).

Como é sabido, a atividade humana afeta em grande parte a condição do meio ambiente natural, principalmente porque resulta em grandes quantidades de impurezas, incluindo metais pesados. A contaminação de águas e solos por metais pesados é particularmente perigosa para os organismos vivos (Corami; Mignardi; Ferrini, 2008). Portanto, é vital desenvolver novas soluções e materiais para melhorar a qualidade do ecossistema (Biedrzycka; Skwarek; Hanna, 2021; Nayak; Bhushan, 2021).

A mineração de metais não ferrosos cresceu exponencialmente na última década na região latino-americana, com grande impacto na economia das

empresas. A mineração tem produzido um alto volume de resíduos, que são despejados em áreas abertas expostas ao efeito das intempéries da chuva e do vento. Os depósitos de minério do tipo Zimapán consistem em alguma combinação de sulfetos de Au, Ag, Zn, Cu e Pb acompanhados por quartzo, pirita, arsenopirita, dolomita ou calcita (Carrillo-González *et al.*, 2022). Os metais pesados mais perigosos de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) são arsênicos, mercúrio, cádmio, chumbo, cromo e cobre (Emenike *et al.*, 2022).

Embora os mecanismos de toxicidade dos metais sejam complexos e ainda não tenham sido totalmente elucidados, as pesquisas ao longo dos anos forneceram informações úteis para entender os efeitos prejudiciais induzidos por metais nos níveis celular e molecular (Mahurpawar, 2015).

Por muitas décadas, a liberação excessiva de metais pesados em recursos hídricos superficiais e subterrâneos levantou sérias preocupações entre os pesquisadores em todo o mundo (Azari *et al.*, 2017). Metais pesados entram nos ecossistemas por meio de processos como erosão natural do solo, erupções vulcânicas, precipitação atmosférica e eliminação das águas residuárias de várias indústrias principalmente de metal e tintura (Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019).

Atualmente, os metais pesados existem na maioria das águas residuárias industriais e o abastecimento de água está entre os contaminantes ambientais mais graves (Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019), causando efeitos nocivos de curto e longo prazo (Thanh *et al.*, 2018). Assim, a remoção desses metais das águas residuárias é um processo essencial para proteger a saúde pública e o meio ambiente (Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019), uma das prioridades de proteção ambiental para qualquer comunidade (Sadeghizadeh *et al.*, 2019).

Ao falar do chumbo, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), o chumbo é um dos poluentes de água mais perigosos, com alto nível de toxicidade e possível risco para humanos e outras criaturas (Sadeghizadeh *et al.*, 2019). A recomendação da Organização Mundial da Saúde (OMS) para a quantidade segura de Cu (II) é de 5 mg na água potável (Nemati, 2011). A exposição ao chumbo tem efeitos negativos rigorosos no sistema nervoso e causa doenças e distúrbios em órgãos internos, incluindo rim e cérebro humanos (Sadeghizadeh *et al.*, 2019; Vahdat; Ghasemi; Yousefpour,

2019; Li *et al.*, 2021). Esse metal por exemplo pode causar danos ao fígado, rins, anemia, gastroenterite aguda, déficit de memória e estar relacionado com um aumento no câncer de pulmão, prejudicar o sistema reprodutivo principalmente em mulheres grávidas e crianças (Corami *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2018; Thanh *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018). O metal também foi relatado como bioacumulável na fauna e na flora, criando sérios problemas ecológicos em concentrações mais altas (Nemati, 2011). Na água natural é altamente prejudicial à saúde humana e aos animais aquáticos, mesmo em baixas concentrações, devido à sua bioacumulação na cadeia alimentar (Dong *et al.*, 2010; Ain *et al.*, 2020). Ele pode substituir o cálcio nos ossos (causando danos no esqueleto) (Ain *et al.*, 2020). Assim, de acordo com as consequências acima mencionadas, é essencial a remoção de íons de chumbo (Sadeghizadeh *et al.*, 2019). O limite da Organização Mundial da Saúde (OMS) para chumbo em terras agrícolas e água de irrigação é de 0,1 ppm e 0,01 ppm, respectivamente (Amenaghawon *et al.*, 2022).

Deve - se ter a atenção a concentração de metais pesados, como chumbo, cromo, zinco, mercúrio, selênio, arsênio, níquel e o cádmio, pois quando excede os limites permitidos pela OMS, podem resultar em intoxicação aguda e crônica e danos a várias funções (Tamjidi; Esmaili; Moghadas, 2019). Os impactos desses metais na saúde humana têm sido monitorados regularmente por autoridades internacionais, como a Organização Mundial da Saúde (OMS), a Organização para a Alimentação e Agricultura (FAO) e a Agência de Proteção Ambiental (EPA) (Elkady; Shokry; Hamad, 2018; Yusoff *et al.*, 2020). Esses íons de metais pesados devem ser removidos do efluente industrial antes da descarga, o que aumenta a demanda urgente de métodos de purificação aplicáveis na indústria (Xiao *et al.*, 2018).

### 2.3 TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Antes que as águas residuárias sejam descarregadas de volta ao meio ambiente, um método de tratamento que remova efetivamente os metais pesados das águas residuárias é uma demanda global (Yan; Li, 2022). A remoção de íons de metais pesados de soluções aquosas e solos contaminados

tornou-se uma necessidade ambiental, exigindo o estabelecimento de tecnologias de tratamento e processos de descontaminação (Ibrahim *et al.*, 2020). Diante disso, tecnologias ecológicas e econômicas devem ser a cada dia mais estudadas por cientistas e aplicadas pelas indústrias, para que a despoluição de águas residuárias seja próxima ou igual a zero (Sushma; Kumari; Saroha, 2018).

Uma variedade de técnicas e processos de tratamento, por exemplo, precipitação química, troca iônica, nano filtração, osmose reversa de baixa energia, foram desenvolvidos para remover metais pesados da água contaminada (Dong *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2017; Lu; Astruc, 2018; Vahdat; Ghasemi; Yousefpour, 2019; El-Dib *et al.*, 2020;). No entanto, tem sido um desafio tratar os recursos hídricos que contêm vestígios de metais pesados devido às concentrações de íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) e outras substâncias de fundo que são geralmente mais elevados do que os dos íons de metais pesados (Dong *et al.*, 2010; Feng *et al.*, 2010). Uma tecnologia de tratamento econômica e eficiente é necessária, específica para cada tipo particular de água residuária.

Tecnologias de tratamento convencionais, como tratamento biológico (processo de lodo ativado, filtro de gotejamento, contator biológico rotativo etc.) são usados para águas residuárias domésticas e industriais não tóxicas, enquanto águas residuárias contendo compostos tóxicos requerem tecnologias de tratamento avançadas (Sushma; Kumari; Saroha, 2018). As tecnologias comumente utilizadas nas indústrias são físico-químicas (adsorção, osmose reversa, coagulação, precipitação, separação por membrana etc.), incineração, processos de oxidação avançados (oxidação por ar úmido, ozonização etc.) (Sushma; Kumari; Saroha, 2018; Amenaghawon *et al.*, 2022). Às vezes, uma combinação dessas técnicas é empregada para o tratamento de águas residuárias (Sushma; Kumari; Saroha, 2018).

Atualmente, tecnologias convencionais de remediação viável têm sido desenvolvidas para remover poluentes tóxicos, especialmente metais pesados de águas residuárias (Nemati, 2011; Hua *et al.*, 2012; Tamjidi; Esmaili; Moghadas, 2019), que geralmente podem ser divididos em três categorias: métodos físicos (troca iônica, adsorção, filtração por membrana), métodos químicos (oxidação eletroquímica, coagulação, precipitação química,

fotocatálise) e métodos biológicos (fitorremediação) (Elkady; Shokry; Hamad, 2018; Li et al., 2018). No entanto, algumas dificuldades e desafios permanecem, como: menos toxicidade, baixo custo, aplicações em grande escala, alta eficiência, seletividade e consumo de produtos químicos tóxicos que não são amigáveis ao meio ambiente (Elkady; Shokry; Hamad, 2018; Li et al., 2018).

Hoje, os desafios na busca de novos materiais e tecnologias para a despoluição da água são direcionados para o equilíbrio dos custos operacionais (incluindo fácil ampliação dos procedimentos de descontaminação e síntese de materiais) e eficiência na remoção de contaminantes. Entre as estratégias de despoluição, a adsorção é bem reconhecida como um método viável e de fácil aplicação em nível industrial para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos (Brazdis *et al.*, 2021). Consequentemente, os pesquisadores têm se concentrado em técnicas operacionais renováveis, sustentáveis, econômicas, menos tóxicas, altamente seletivas, eficientes e simples para a remoção de íons metálicos tóxicos de água poluída (Shokry; Hamad, 2016).

Até o momento, a adsorção tem sido reconhecida como um método eficaz e econômico para remover principalmente metais pesados (Tamjidi; Esmaili; Moghadas, 2019; Emenike et al., 2022). Para o tratamento de águas residuárias aplicado em escala industrial, a tecnologia preferida diz respeito ao investimento inicial, custo operacional, produção de subprodutos e lodo, eficiência e estabilidade. Considerando o grande volume de efluentes industriais, os processos baseados em adsorção comumente usados e comercializados tornaram-se métodos preferidos devido às vantagens de eficiência, economia, ampla gama de adsorventes e segurança ambiental (Yan; Li, 2022).

O processo de adsorção não só remove os poluentes, mas também recupera os poluentes (por dessorção) presentes nas águas residuárias que podem ser reutilizados (Pai *et al.*, 2020). A adsorção é um método descomplicado, relativamente barato e eficiente, usado para adsorver os íons metálicos das águas residuárias. Assim, o tratamento de água usando técnicas de adsorção é melhorado de forma eficiente do que outras técnicas. Nas últimas décadas, uma grande pesquisa se concentrou nas nanopartículas de magnetita por suas características elétricas únicas, alta magnetização, baixa toxicidade e força de adsorção para eliminar contaminantes de águas residuárias (El-Dib *et al.*, 2020).

A adsorção foi reconhecida como uma tecnologia de tratamento terciário limpa e econômica em comparação com a precipitação química convencional, oxidação avançada, tecnologias eletroquímicas e de membrana (Nayak; Bhushan, 2021), é vista como o método mais eficaz de tratamento de águas residuárias contaminadas por íons de metais pesados (Emenike *et al.*, 2022), que fluem para a água e provocam a poluição ambiental e graves doenças aos seres humanos (Nemati, 2011). Ela é considerada uma opção promissora em escala comercial, pela simples vantagem de operação, acúmulo mínimo de resíduos, alta eficiência de coluna, rápida separação sólido-líquido, baixo consumo de energia, grande praticidade de produção e menor investimento (Nemati, 2011; Gok, 2014; Mehta; Mazumdar; Singh, 2015; Azari *et al.*, 2017; Guo *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017; Xiao *et al.*, 2018; El-Maghrabi *et al.*, 2019; Fan *et al.*, 2019; Sahoo *et al.*, 2019; Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019; Vahdat; Ghasemi; Yousefpour, 2019; Ain *et al.*, 2020).

Graças a sua biocompatibilidade, flexibilidade, e resultados satisfatórios, o método de adsorção tem sido amplamente utilizado na remoção de contaminantes metálicos (Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019) e para a remoção de poluentes em solução aquosa (Ambashta; Sillanpää, 2010; Kumari; Alam; Siddiqi, 2019). Ela é amplamente utilizada na remoção de contaminantes químicos de águas devido à sua flexibilidade e simplicidade (Salinas *et al.*, 2018). Dentre as técnicas, a adsorção oferece flexibilidade no projeto e na operação e, em muitos casos, irá gerar efluente tratado de alta qualidade (Hua *et al.*, 2012), é uma das abordagens mais eficazes para remover íons metálicos de águas residuárias (Mak; Chen, 2004). Assim nos últimos anos, a adsorção apresentou resultados promissores e eficazes como tecnologia de tratamento de água e efluentes pelas indústrias (Mehta; Mazumdar; Singh, 2015).

A adsorção é um fenômeno observado desde os tempos antigos. A literatura atualmente disponível remonta a 1773, quando Scheele realizou experimentos de adsorção da captação de gases pelo carvão e argila. Algumas contribuições significativas para este campo foram o desenvolvimento de modelos de isoterma por Langmuir e Freundlich e os modelos cinéticos desenvolvidos por Lagergren e Ho (Mehta; Mazumdar; Singh, 2015).

A adsorção é um fenômeno de contorno de superfície de acúmulo de espécies em uma fase líquida ou sólida a partir de uma fase em massa (Kumari;

Alam; Siddiqi, 2019), um processo de separação em que os componentes da fase fluida são adsorvidos na superfície do adsorvente sólido (Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019). Quando uma solução contendo partículas adsorvíveis entra em contato com uma estrutura de superfície de alta porosidade, as forças de atração intermoleculares líquido-sólido, fazem as moléculas do soluto da solução serem acumuladas na superfície sólida (Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019). Em uma escala molecular, a adsorção é um resultado da interação efetiva entre a superfície adsorvente e o adsorbato. Um adsorvente avançado requer maior seletividade, desempenho aprimorado na capacidade de adsorção em uma ampla faixa de pH e concentração de poluentes (Amenaghawon *et al.*, 2022).

De acordo com a natureza do vínculo e os detalhes das espécies envolvidas, os processos de adsorção podem ser classificados como fisissorção (um adsorbato ligado a superfície por forças fracas de van der Waals) e quimissorção (um adsorbato amarrado por ligação covalente ou devido à atração eletrostática) quando há troca ou compartilhamento de elétrons (Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019; Najafpoor *et al.*, 2020; Tetzlaff, 2021; Emenike *et al.*, 2022).

## 2.4 ADSORVENTES E SUAS PARTICULARIDADES

Uma vez que a eficiência de adsorção depende principalmente das propriedades dos adsorventes, o seu desenvolvimento tornou-se um tópico interessante para pesquisadores (Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019). O progresso tem sido feito para o desenvolvimento de adsorventes eficientes para remover metais pesados de solução aquosa (Dong *et al.*, 2010; Feng *et al.*, 2010; Sadeghizadeh *et al.*, 2019; Ain *et al.*, 2020).

Em geral, esses adsorventes são partículas altamente porosas a fim de garantir uma área de superfície adequada para adsorção. Apesar disto, a existência de difusão intrapartícula pode levar à diminuição da taxa de adsorção principalmente para macromoléculas. Porém, desenvolver um adsorvente com grande área superficial e pequena resistência à difusão tem importância significativa no uso prático (Mak; Chen, 2004).

Hoje em dia, os carvões ativados são considerados os adsorventes orgânicos mais eficazes com grandes áreas de superfície (Bahdod *et al.*, 2009),

porosidade e capacidade de adsorção, mas seu alto custo tem focado os pesquisadores em encontrar adsorventes substitutos (Pai *et al.*, 2022). mas vários adsorventes, como sílica gel, argilas, biomassas, zeólitas e materiais poliméricos (Singh; Khare; Chaudhari, 2020; Nayak; Bhushan, 2021) estão sendo usados para o tratamento de água poluída com metais pesados (Mehta; Mazumdar; Singh, 2015; Wang *et al.*, 2017; Thanh *et al.*, 2018; Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019).

A categoria mais proeminente, entre todas, pode ser os adsorventes à base de carbono como nano tubos de carbono (CNTs), que exibem alta estabilidade térmica e alta capacidade de adsorção (Kumari; Alam; Siddiqi, 2019). Numerosos estudos também foram conduzidos para desenvolver adsorventes eficazes mais baratos contendo biopolímeros naturais (Mehta; Mazumdar; Singh, 2015). No entanto, devido aos seus altos custos de geração, os pesquisadores mudaram seu foco para o uso de biomassa e resíduo (Mehta; Mazumdar; Singh, 2015).

Precusores de resíduos de baixo custo estão sendo estudados desde 2021, como resíduos de folhas de chá, conchas de moluscos, resíduos de casca de sementes, espinha de peixe e resíduos agrícolas foram relatados como adsorventes para remover vários poluentes (Pai *et al.*, 2022). Esses resíduos geralmente são caracterizados por baixa capacidade de adsorção (Amenaghawon *et al.*, 2022).

Conseqüentemente, o desenvolvimento de nano materiais promissores para o tratamento de águas residuárias está atraindo um interesse significativo das indústrias (Lu; Astruc, 2018). Com o progresso da nanotecnologia, o foco está gradualmente mudando para nano materiais como alternativas aos adsorventes convencionais ou seus aprimoramentos (Thanh *et al.*, 2018). Nas últimas décadas, muita atenção tem sido dada à aplicação de nanopartículas para fins ambientais (Najafpoor *et al.*, 2020). Elas têm características de adsorção diferentes dependendo da morfologia e superfície específica (Carrillo-González *et al.*, 2022). E os métodos de tratamento de águas residuárias baseados em nanotecnologia estão superando os desafios atuais dos métodos convencionais (Kumari; Alam; Siddiqi, 2019).

O impacto das nanopartículas na saúde humana e em nosso ecossistema ou quaisquer efeitos adversos potenciais dos processos de tratamento são



enormes (Kumari; Alam; Siddiqi, 2019). Com grande área de superfície e afinidade específica, os nano materiais têm atraído grande atenção (Najafpoor et al., 2020; Li et al., 2021) principalmente para remoção de metais pesados e contaminantes orgânicos (Lu; Astruc, 2018). Porém, os nano adsorventes podem trazer à tona um perigo potencial de que são difíceis de separar (Wang *et al.*, 2017) e são propensos a aglomeração devido às forças de Van der Waals (Hua et al., 2012; Nayak; Bhushan, 2021). A principal desvantagem é que se o tamanho for reduzido do nível micro para o nível nano, a energia da superfície aumenta a um nível que leva a uma estabilidade muito pobre. Nesse tamanho, tendem a se aglomerar, diminuindo sua capacidade de adsorção e para ampliar suas aplicações e usabilidade, eles são frequentemente impregnados em suportes porosos de grande porte de modo a formar um adsorvente composto (Kumari; Alam; Siddiqi, 2019).

#### **2.4.1 Hidroxiapatita e suas aplicações atuais**

Os fosfatos de cálcio constituem uma classe privilegiada de biomateriais pela sua boa biocompatibilidade, possibilidade de biodegradabilidade e possível biorreatividade. Dependendo da razão Ca / P, várias famílias de ortofosfatos de cálcio podem ser definidas como pirofosfato (Ca / P = 1), fosfato de octacálcio (Ca / P = 1,33), fosfato tricálcico (Ca / P = 1,5), hidroxiapatita (Ca / P = 1,67) e fosfato de tetracálcio (Ca / P = 2) (Ibrahim *et al.*, 2020).

Nesse contexto, as apatitas são bem conhecidas por suas propriedades adsorventes de íons metálicos, pois podem aceitar várias substituições de metais. Além disso, a presença de poros pode facilitar o acesso a grupos funcionais complexantes favorecendo a ligação de metais pesados (Bahdod *et al.*, 2009). A apatita com características químicas cristalinas especiais se tornam os materiais minerais mais promissores das funções ambientais nos processos de tratamento de água poluída (Shokry e Hamad, 2016), contendo fluoreto, corantes orgânicos e (Dong et al., 2010; Feng et al., 2010; Yang et al., 2014; Elkady; Shokry; Hamad, 2018; Phasuk Sahoo et al., 2019 et al., 2018; El-Maghrabi et al., 2019; Ibrahim et al., 2020) metais pesados como Pb, Zn, Cu, Cd e Co (Hernández-Cocoletzi *et al.*, 2020).

Como membro da família do mineral apatita, a hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , (Corami et al., 2008; Hou et al., 2009; Fan et al., 2019; Biedrzycka; Skwarek; Hanna, 2021) é caracterizada por dois átomos de cálcio (Ca) que são cristalograficamente diferentes tornando possível reescrever a fórmula geral de hidroxiapatita (Hap) como  $\text{Ca(I)}_4\text{Ca(II)}_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (Amenaghawon *et al.*, 2022), é uma das cerâmicas mais biocompatíveis e bioativas conhecidas, com uma composição semelhante à fase mineral do osso e dos dentes (Liu et al., 2010; Wang, 2011; Shan et al., 2012; Costa, 2012; Gok, 2014; Amenaghawon et al., 2022; Biedrzycka; Skwarek; Hanna, 2021; Jahoushi et al., 2022; Li, Z. et al., 2022; Pai et al., 2022).

A Hap é considerada muito valiosa para fins médicos, entre os quais figuram sua não toxicidade, biocompatibilidade, bioimplantes de materiais que sofrem de alta taxa de degradação (Zhu et al., 2008; Hou et al., 2009; Wu et al., 2010; Valizadeh; Rasoulifard; Dorraji, 2014; Pandharipande; Sondawale, 2016; Guo et al., 2017; Xiao et al., 2018; Ibrahim et al., 2020; Biedrzycka; Skwarek; Hanna, 2021; Prakash; Venda; Thamizharasi, 2022). Esse material têm sido cada vez mais usado nas aplicações odontológicas e ortopédicas (Azaroon; Kiasat, 2018) que foi reconhecida por ter um potencial como em transportes de drogas, genes e proteínas, sistemas de liberação de medicamentos controlado e biossensor (Azaroon; Kiasat, 2018; Horváth et al., 2019), possuindo boa propriedade de biocompatibilidade (Hou et al., 2009; Torgbo; Sukyai, 2019; Ibrahim et al., 2020). Ela é classificada na biocerâmica (Pasandideh et al., 2020) como um material bioativo, que promove o crescimento direto do tecido ósseo quando colocado em aposição como um implante sem intervenção de tecido fibroso, pois tem composição química e estrutura cristalina semelhantes à apatita no sistema esquelético humano (Abdel-Hamid et al., 2017; Torgbo; Sukyai, 2019; Ribeiro; Monteiro; Laranjeira, 2020). Mais interessante, devido à sua estrutura cristalina única, pode incorporar uma série de íons diferentes, como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ , entre outros (Ribeiro; Monteiro; Laranjeira, 2020).

Numerosos estudos demonstraram que a hidroxiapatita é um novo tipo de material ecologicamente correto, funcional e ideal para a contenção de longo prazo de contaminantes devido ao seu baixo custo, alta estabilidade, não tóxico, barato, prontamente disponível, baixa solubilidade em água, não nocividade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e de fácil preparação (Ghasemi;

Sillanpää, 2015; Metwally; Ahmed; Rizk, 2017; Xiao et al., 2018; Elkady; Shokry; Hamad, 2018; Chahkandi; Amiri; Arami, 2019; Fan et al., 2019; Piri et al., 2019; Vahdat; Ghasemi; Yousefpour, 2019; Ibrahim et al., 2020; Kotnala; Bhushan; Nayak, 2023). Ela pode ser extraída de fontes naturais ou sintetizada quimicamente por vários métodos (Mohd Pu'ad *et al.*, 2019).

Entre os adsorventes disponíveis, o uso de hidroxiapatita para o gerenciamento da poluição de efluentes por corante (Ibrahim *et al.*, 2020). É um material adsorvente ideal para descontaminações de íons poluídos da água (Gok, 2014; Yusoff; Salimi; Jamlos, 2018), especificamente de metais pesados, seja por troca iônica, complexação de superfície, eletrostática ou por reação de precipitação (Feng et al., 2010; Ghasemi; Sillanpää, 2015; Shokry; Hamad, 2016; El-Maghrabi et al., 2019; Ibrahim et al., 2020) isso se deve a área superficial específica que pode atingir até cerca de 150 m<sup>2</sup>/g (Gok, 2014). O que leva ao desenvolvimento de seu uso na remoção de metais pesados de água contaminada (Nemati, 2011; Guo et al., 2017; Metwally; Ahmed; Rizk, 2017; Wang et al., 2017). Ela também tem sido empregada como fotocatalisador para degradação de contaminantes orgânicos sob irradiação ultravioleta (UV) (Valizadeh; Rasoulifard; Dorraji, 2014). E demonstrou possuir um grande potencial para a eliminação de poluentes orgânicos, como o nitrobenzeno, frequentemente descarregado nos efluentes provenientes de indústrias de explosivos, pesticidas e produções de plástico (Ibrahim *et al.*, 2020). Além disso, ela sintética possui maior capacidade de desfluoração do que o carvão. Provou ser muito eficiente de acordo com vários estudos sobre a adsorção de flúor por hidroxiapatita em soluções aquosas (Singh; Khare; Chaudhari, 2020).

Os íons de fosfato tetraédrico empacotados hexagonalmente permitem substituições catiônicas e aniônicas (Othmani et al., 2018; El-Maghrabi et al., 2019) Carrillo-González et al., 2022). Estável em pH neutro (Wu *et al.*, 2010) e possui uma estrutura cristalina hexagonal que faz com que ela tenha propriedades físicas e químicas estáveis (Wang *et al.*, 2017; Elkady; Shokry; Hamad, 2018). Uma das características estruturais interessantes da hidroxiapatita, é que ela permite que os grupos hidroxila (OH<sup>-</sup>) sejam retirados com relativa facilidade, gerando canais vazios entre os hexágonos, formados pelos íons de cálcio, por onde podem ser conduzidos, para dentro da estrutura do material cerâmico, outros íons e moléculas (Souza, 2015). Apesar que a

contribuição de cada processo na retenção de metais ainda está em debate (Corami *et al.*, 2008). A eficácia da hidroxiapatita depende de sua microestrutura, como tamanho e distribuição do grão, sua forma, porosidade e cristalinidade (Ferreira, 2009). Um assunto essencial de muitas discussões sobre o uso da hidroxiapatita como material adsorvente, é a maneira pela qual a hidroxiapatita removeria esses metais indesejados (Ibrahim *et al.*, 2020). A célula unitária da hidroxiapatita tem dez  $\text{Ca}^{2+}$ , seis  $\text{PO}_4^{3-}$  e dois  $\text{OH}^-$ . Por causa da força de troca iônica suficiente do  $\text{Ca}^{2+}$  com outros íons metálicos, a hidroxiapatita pode imobilizar metais pesados da solução aquosa (Wang *et al.*, 2017).

A hidroxiapatita tem uma estrutura atômica hexagonal robusta com base em dois sítios de metal-cátions distintos (Ca (I), Ca (II)), um sítio de fosfato tetraédrico e uma coluna de ânions ao longo de quatro bordas da célula unitária. Embora a substituição possa levar a alguma mudança na constante de rede, a forma do cristal ou solubilidade, a estrutura de simetria hexagonal da célula não muda obviamente (Wang *et al.*, 2017). O íon Ca (II), na rede cristalina da Hap pode ser substituído por outros cátions metálicos por uma reação de troca iônica (Ambashta; Sillanpää, 2010; Thanh *et al.*, 2018; Xiao *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2018; Salinas *et al.*, 2018; Kumari; Alam; Siddiqi, 2019; Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019; Franzreb, 2020). É um material funcional benigno ao meio ambiente com notável capacidade de adsorver íons de metais pesados, como  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Hg}^+$  (Corami *et al.*, 2008; Dong *et al.*, 2010; Metwally; Ahmed; Rizk, 2017; Wang *et al.*, 2017; Ibrahim *et al.*, 2020; Biedrzycka; Skwarek; Hanna, 2021).

#### **2.4.2 Magnetita e suas aplicações atuais**

Os principais óxidos de ferro são hematita, maghemita e magnetita (Biedrzycka; Skwarek; Hanna, 2021) e ganharam grande interesse como partículas magnéticas devido às suas propriedades específicas, como superparamagnetismo e baixa toxicidade. A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é composta de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , mas sua proporção é de 1:2, respectivamente e apresenta o magnetismo mais forte (Najafpoor *et al.*, 2020; Skwarek; Hanna, 2021; Pai *et al.*, 2022). A magnetita é o núcleo magnético mais comum usado em estudos de

adsorção, embora em solução aquosa se oxide rapidamente em maghemita, o óxido magnético mais estável (Emenike *et al.*, 2022).

Materiais magnéticos estão se tornando uma atraente tecnologia de pré-tratamento de amostras realizada com adsorventes magnéticos ou modificados magneticamente, tem sido amplamente utilizada em análises ambientais, biológicas e de alimentos devido às suas características distintas de simplicidade, economia de tempo e custo-benefício (Diniz *et al.*, 2015). Existem vários tipos de polímeros e materiais cerâmicos usados para modificação de superfície de partículas de óxido de ferro. No entanto, a possibilidade de que o revestimento de polímero possa desaparecer em condições *in vivo* adversas tem sido uma preocupação (Ansar *et al.*, 2012).

O uso industrial com tratamento magnético de água remonta a mais de 100 anos (Ambashta; Sillanpää, 2010; Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019). Desde então, o magnetismo tem sido empregado em vários métodos de tratamento de água, como a técnica anti-incrustação em caldeiras, dutos em fábricas, coagulação e processos biológicos (Ambashta; Sillanpää, 2010; Mehta; Mazumdar; Singh, 2015).

Materiais magnéticos como adsorventes para tratamento de efluentes de metais pesados de águas residuárias têm atraído considerável atenção devido à facilidade de separação de adsorventes para reutilização ((El-Dib *et al.*, 2020; Li, R. *et al.*, 2022). Além disso, esses adsorventes magnéticos nano estruturados têm alcançado uma atenção quase exponencialmente crescente (Franzreb, 2020). Em geral, após o processo de adsorção, os adsorventes saturados são filtrados ou centrifugados do meio aquoso, o que é demorado e intensivo em energia. Mas usando nano adsorventes magnéticos, os adsorventes saturados podem ser rapidamente separados e reutilizados muitas vezes (Pai *et al.*, 2022).

Devido à grande área de superfície e superfície reativa, os óxidos de ferro magnético nanométricos (NFeOs) podem ser um bom adsorvente para a remoção de diferentes corantes e metais pesados (Sahoo *et al.*, 2019). Eles são intensamente estudados e incluem goetita ( $\alpha$ -FeOOH), hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de ferro (maghemita  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e ferro / óxido de ferro (Fe - Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) (Hua *et al.*, 2012; Kumari; Alam; Siddiqi, 2019; Sahoo *et al.*, 2019; Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019).

Levantamento da literatura mostra que os nano óxidos metálicos (NMOs) possuem alta tendência de adsorção para metais pesados (Kumari; Alam; Siddiqi, 2019). Estudos recentes sugeriram que muitos NMOs exibem sorção muito favorável para metais pesados em termos de alta capacidade e seletividade, o que resultaria na remoção profunda de metais tóxicos para atender a regulamentações cada vez mais rígidas (Hua *et al.*, 2012).

A magnetita é uma ferrita comum que possui uma estrutura espinélica inversa cúbica e possuem algumas possibilidades atraentes devido às dimensões que as tornam comparáveis a várias entidades biológicas, como vírus, genes e proteínas (Hua *et al.*, 2012; Foroutan *et al.*, 2021). A magnetita de baixo custo foi confirmada por sua natureza não tóxica, propriedades superparamagnéticas, biocompatibilidade e inércia química (Darezereshki *et al.*, 2018). A literatura recente indica que a magnetita e seus compósitos com características magnéticas tendem a ser fáceis de separar (Yan; Li, 2022). Ela exhibe propriedades ferrimagnéticas em sua forma natural, design simples, operação conveniente, boa biocompatibilidade e baixo custo (Zhang *et al.*, 2016; Najafinezhad *et al.*, 2018), tem ampla aplicação no desenvolvimento de biossensores (Najafpoor *et al.*, 2020), tecnologia de bioseparação, engenharia biomédica (Hou *et al.*, 2009; Valizadeh; Rasoulifard; Dorraji, 2014; Azaroon; Kiasat, 2018;; Yusoff; Salimi; Jamlos, 2018), distribuição de drogas (Sahoo *et al.*, 2019), sensores, separação magnética (Yusoff; Salimi; Jamlos, 2018; Foroutan *et al.*, 2021), armazenamento de dados de alta densidade, ferrofluidos, tratamento de águas residuárias (Mak; Chen, 2004; Venkatesan; Hassan; Ryu, 2019), separação mineral (Valizadeh; Rasoulifard; Dorraji, 2014), ressonância magnética em agentes de contraste de imagem (Vahdat; Ghasemi; Yousefpour, 2019; Ain *et al.*, 2020), hipertermia eficiente para terapia do câncer (Yusoff *et al.*, 2020), administração de drogas magneticamente assistida (Horváth *et al.*, 2019; Ramos-Guivar; Morales; Litterst, 2020), imobilização enzimática (Sahoo *et al.*, 2019) e catálise (Liu *et al.*, 2010; Xiao *et al.*, 2018; Torgbo; Sukyai, 2019).

Na maioria das aplicações previstas, as partículas têm melhor desempenho quando o tamanho das nanopartículas está abaixo de um valor crítico, que depende do material, mas normalmente fica em torno de 10–20 nm (Lu; Salabas; Schüth, 2007). Ela é considerada o material mais promissor na biotecnologia devido à sua natureza superparamagnética, baixa toxicidade,

facilidade de síntese (Tartaj *et al.*, 2005; Khanna; Verma; Tripathi, 2018; Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019; Izadi; Meshkini; Entezari, 2019; Venkatesan; Hassan; Ryu, 2019; Li *et al.*, 2021), maior área de superfície específica (Tartaj *et al.*, 2005), fácil manipulação de modificação de superfície e maiores sítios ativos para interação com espécies metálicas que podem ser facilmente sintetizado e são amplamente utilizadas na remoção de contaminante como metais pesados (Mak; Chen, 2004; Yang *et al.*, 2014).

A nanotecnologia magnética vem como uma plataforma poderosa para as tecnologias do século 21 que pode melhorar substancialmente a qualidade ambiental e a sustentabilidade por meio da prevenção, tratamento e remediação da poluição (Ambashta; Sillanpää, 2010; Shokry; Hamad, 2016). O uso de magnetismo em um processo de adsorção é um conceito relativamente mais recente; um que vem atraindo cada vez mais atenção dos pesquisadores (Mehta; Mazumdar; Singh, 2015). A remoção de contaminantes dissolvidos de grandes quantidades de águas residuárias ainda é uma das aplicações mais amplamente estudadas de adsorventes magnéticos (Franzreb, 2020). As partículas magnetizadas em micro e nano escala são especialmente consideradas como adsorventes para contaminantes como metais pesados (Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019). Combinação de duas únicas propriedades, ou seja, adsorção e características magnéticas, torna um composto capaz de adsorver o alvo contaminantes e, em seguida, sendo implicitamente separados usando um campo agente externo (Mak; Chen, 2004; Jing; Guohua; Loo, 2006; Shokry; Hamad, 2016; Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019; Emenike *et al.*, 2022). Esta estratégia permite facilita significativamente o processo de separação sem filtração ou centrifugação (Biedrzycka; Skwarek; Hanna, 2021). Além disso, é possível que após a separação magnética pelo campo magnético externo, os componentes nocivos sejam removidos das partículas magnéticas e podem ser reaproveitadas (Jing; Guohua; Loo, 2006; Ghasemi e Sillanpää, 2015; Piri *et al.*, 2019; Pooladi; Bazargan-Lari, 2020). Essa separação fácil é essencial para melhorar a eficiência da operação e reduzir o custo durante o tratamento de água / esgoto (Hua *et al.*, 2012).

Aparente o Japão é uma referência em relação aos testes em escala piloto e industrial de tecnologia de separação magnética para a purificação de águas residuárias municipais e industriais (Franzreb, 2020). A separação magnética

tem sido amplamente utilizada como um método de separação rápido, eficiente e econômico, particularmente na tecnologia de tratamento de água (Thanh *et al.*, 2018).

O mecanismo de adsorção magnética consiste em três estágios: (i) estágio de difusão do filme em que a massa é transferida do adsorvente através do filme de água para a superfície do adsorvente; (ii) difusão de poros do adsorvato e (iii) estágio de equilíbrio em que a ocupação de um sítio de superfície do adsorvente ocorre fisissorção ou quimissorção (Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019). Na maioria dos estudos, adsorventes magnéticos seguem o modelo de isoterma de Langmuir e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019).

### **2.4.3 Compósito de hidroxiapatita/magnetita**

Na última década, nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro foram extensivamente investigadas como agente de contraste, no entanto, não são amplamente utilizados na prática clínica, provavelmente devido a um processo de oxidação de superfície simples. Para resolver este problema, foi sugerido proteger a superfície da partícula de magnetita com diferentes invólucros. Portanto, a criação de uma casca fina e estável em um núcleo magnético é um verdadeiro desafio para os cientistas de materiais. Escolhe-se a hidroxiapatita como material para a produção de casca, principalmente devido à sua biocompatibilidade, entre todos os materiais de casca inorgânicos estudados, apenas Hap é clinicamente aprovado e é amplamente utilizado na medicina (Zheltova *et al.*, 2020). Até o momento, há uma falta de informação sobre a estrutura núcleo-casca da magnetita e hidroxiapatita.

Não só na área médica há um estudo do compósito de hidroxiapatita magnética, mas também no tratamento de efluentes. O material é considerado um adsorvente ideal para remoção de Fe (II) e Mn (II) em águas subterrâneas do Oásis de El-Kharga no Egito. A formação de fases superficiais de ferro aumenta fortemente a capacidade de adsorção de materiais à base de hidroxiapatita para íons em estudo. Resultados indicam fortemente que o potencial de adsorção dos materiais de Hap e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizados mostraram remoção significativa de íons de ferro e manganês de águas subterrâneas em



termos de alta eficiência, viabilidade, estabilidade, reatividade, regeneração e é ecologicamente correto, bem como separação magnética simples (Shokry; Hamad, 2016). A economia do processo de tratamento depende não apenas da eficiência de custo da síntese do material adsorvente, mas também da capacidade de regeneração do adsorvente usado (Nayak; Bhushan, 2021).

Em estudos recentes, os resultados mostraram que a capacidade máxima de adsorção dos íons cobre e zinco pelo compósito adsorvente usando Quitosana/Hidroxiapatita/nano-Magnetita foi de 3,656 (mmol/g) e 6,479 (mmol/g) em pH = 6, respectivamente. Portanto, esses dois íons têm um efeito sinérgico no comportamento de adsorção um do outro e as partículas de nano-magnetita não afetaram negativamente o comportamento e a eficiência da adsorção, como resultado, eles podem ser usados para a separação rápida e fácil do adsorvente da solução usando um ímã externo (Pooladi; Bazargan-Lari, 2020).

No estudo realizado por Xiao *et al.* (2018) nanoestruturas de hidroxiapatita dopada com  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram sintetizadas por meio de um método químico úmido fácil para desenvolver um adsorvente para de Cd (II), magneticamente separável de alto desempenho. Os produtos preparados mostram uma alta concentração máxima adsorvida no equilíbrio de 258 mg g<sup>-1</sup> (sob concentração inicial de 500 mg L<sup>-1</sup>, temperatura = 25 °C e pH = 5,0). A cinética e a isotermas de adsorção foi descrita pelo modelo de Freundlich e equação de pseudo-segunda ordem (Ain *et al.*, 2020). É importante ressaltar que os experimentos de dessorção e regeneração indicaram que a taxa de remoção ainda se manteve em 74,3 % após cinco ciclos usando EDTA (Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético). Isso significa que a nanoestruturas podem ser facilmente separadas da água tratada e depois recicladas, apresentando grande potencial para futuras aplicações (Xiao *et al.*, 2018).

Em outro estudo, hidroxiapatita e nano compósito magnético de hidroxiapatita foram usados para recuperar e remover íons de chumbo de uma solução aquosa. Para este propósito, o osso da coxa de frango foi usado como matéria-prima. O valor de pH inicial de 6,0 foi relatado como o pH ideal. Nesse pH, a eficiência máxima de adsorção de íons de chumbo usando Hap e nano compósito de magnésio Hap / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, foi relatada como 92,26 % e 95,74 %, respectivamente. Em pH mais baixo, a adsorção de íons de chumbo é baixa usando ambos os adsorventes. Por causa do baixo pH (pH <4), uma grande

quantidade de íons  $H^+$  circundaram a superfície do adsorvente, levando a uma maior competição entre os íons de chumbo e os íons  $H^+$  em sítios adsorventes ativos. Como resultado, a adsorção de íons de chumbo em locais ativos é evitada e a eficiência de adsorção é diminuída. Com o aumento do pH inicial, a quantidade de íon  $H^+$  dentro da solução diminui e a superfície do adsorvente muda negativamente, levando a um aumento na adsorção de íons metálicos pelos adsorventes. Em valores de pH mais elevados ( $> 6$ ), a porcentagem de adsorção de íons metálicos diminui novamente, porque os íons metálicos podem formar complexos e precipitar com o hidróxido na solução. A eficiência de adsorção fixa em altas concentrações do adsorvente podem ser atribuída à interconexão dos sítios adsorventes ativos ou à diminuição da concentração do íon metálico na solução aquosa para adsorção nos sítios ativos. Nessa pesquisa, a quantidade de 1 g/L da dose do adsorvente foi determinada como a quantidade ideal de remoção de íons de chumbo (Vahdat, Ghasemi e Yousefpour, 2019).

Outro estudo de nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  revestidas com hidroxiapatita foi sintetizada e usada para a adsorção e remoção de nitrito e íons nitrato de amostras ambientais. Após o processo de adsorção, a separação do adsorvente da solução aquosa foi simplesmente obtida pela aplicação de um campo magnético externo. Sob as condições ideais, as eficiências de adsorção de adsorventes de nanopartículas de hidroxiapatita magnética foram de 100 mg / L. Os resultados revelaram que o adsorvente pode ser usado como um material simples, eficiente e de baixo custo para a remoção de nitrato e íons de nitrito de amostras ambientais de água e solo (Ghasemi e Sillanpää, 2015).

Os materiais magnéticos com hidroxiapatitas também são utilizados como um adsorvente de poluição orgânica. É bem sabido que os materiais biológicos de hidroxiapatita possuem em sua superfície hidroxilas, que talvez sirvam como uma boa função de “ponte” para os grupos funcionais orgânicos. No estudo atual, partículas nano magnéticas de magnetita foram sintetizadas pelo método de coprecipitação aprimorado com o auxílio de cavitação ultrassônica e, em seguida, a hidroxiapatita foi revestido nas partículas magnéticas. Os testes de adsorção mostraram que o material tem alta capacidade de adsorver o fenol em águas residuárias e podem ser recuperados pelo campo magnético externo (Wang, 2011). Nos últimos anos, a remoção de fenol em águas residuárias ganhou muita atenção.

Outro exemplo de adsorção orgânica é a investigação atual relatada para remoção de Eriocromo Preto T de solução aquosa. Usou-se hidroxiapatita magnética, um adsorvente de baixo custo em comparação com outros adsorventes comerciais. Em menor pH, a eficiência de remoção do corante EBT foi menor devido ao menor potencial zeta negativo revelando baixa interação eletrostática. Em pH 7,0, o valor máximo de potencial zeta negativo foi observado, o que indica fortes interações eletrostáticas entre o corante EBT e o nano compósito. Aumentando ainda mais o pH 8–10, a eficiência de remoção do corante EBT diminui ligeiramente devido a diminuições marginais no valor do potencial zeta negativo. A capacidade de adsorção em monocamada foi de 43,47 mg / g a 298 K em pH 7,0 (Sahoo *et al.*, 2019).

No estudo realizado por Elkady, Shokry e Hamad (2018), observa-se que após a sorção de Fe (II) e Mn (II) em hidroxiapatita/magnetita os valores de pH das soluções de tratamento diminuíram. Isso indicou que a sorção de Fe (II) e Mn (II) resulta na liberação de prótons dos locais  $\equiv\text{POH}$  da superfície nos materiais à base de hidroxiapatita em solução aquosa, sugerem a formação de complexos de superfície e conclui-se que o mecanismo eletrostático, a troca iônica e a complexação de superfície são alternativamente confiáveis para a sorção de Fe (II) e Mn (II) (Elkady; Shokry; Hamad, 2018).

Também foi estudada a adsorção de azul ácido como um modelo de corante orgânico como poluente. O estudo da degradação do corante foi realizado sob irradiação UV por hidroxiapatita. A degradação do poluente por catalisadores de hidroxiapatita magnética sob irradiação UV foi muito eficaz. A forte degradação observada é um resultado direto do desempenho fotocatalítico das nanopartículas. O pH do ponto de carga zero da hidroxiapatita é conhecido como 6,8. Em valores de pH superiores a 6,8 a superfície de Hap é coberta por carga negativa, enquanto para valores abaixo disso, a superfície de Hap torna-se positiva. Em pH 5, com quantidade máxima de taxa de degradação, a forma positiva do Hap é responsável pela degradação (Valizadeh; Rasoulifard; Dorraji, 2014). Em um estudo, Hap dopado com ferro, foram usados para adsorver o corante vermelho do Congo. A maior remoção de 95,6 % foi obtida para o Hap dopado com ferro devido a vários sítios ativos e estrutura porosa do adsorvente (Pai *et al.*, 2020).

Nano adsorvente altamente seletivo para dibenzotiofeno (DBT) foi preparado com sucesso usando hidroxiapatita magnética. A área superficial foi de  $961 \text{ m}^2 / \text{g}$  com volume de poro de  $0,398 \text{ cm}^3 / \text{g}$ . Os dados experimentais exibem excelente capacidade de adsorção para DBT onde atinge  $247 \text{ mg} / \text{g}$  em 60 minutos em temperatura ambiente com relação adsorvente / solução de  $400 \text{ mg} / \text{L}$ . O nano adsorvente projetado foi separado e coletado facilmente da solução tratada aplicando um ímã externo (Ali *et al.*, 2017).

Nanopartículas de magnetita/hidroxiapatita foram desenvolvidas como um novo suporte foto catalisador, com base na incorporação de partículas magnéticas na camada de hidroxiapatita por meio do método de precipitação homogênea. Essas partículas eram quase esféricas em forma, bastante monodispersas e tinham um tamanho único de cerca de 25 nm de diâmetro. Os resultados obtidos mostraram que as nanopartículas calcinadas a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  possuem bom magnetismo e atividade fotocatalítica em comparação com as calcinadas em outras temperaturas (Liu *et al.*, 2010).

Recentemente uma demanda crescente por lantanídeos e seus campos de aplicação também aumentaram nos últimos anos. Há uma necessidade de tecnologias de recuperação com boa relação custo-benefício. Por causa dos altos preços de Neodímio (Nd) e o Samário (Sm), torna-se muito importante e necessário reciclar e reutilizar lantanídeos de resíduos industriais e do meio ambiente. A remoção e recuperação de lantanídeos tornou-se importante devido às suas amplas aplicações na indústria e na proteção ambiental. A necessidade desses elementos requer a técnica de separação seletiva e eficaz. Neste estudo, o método de adsorção em lote foi investigado para a remoção e recuperação de Nd e Sm usando adsorvente de nanohidroxiapatita magnética (MNHA). O adsorvente proposto tem boa capacidade de adsorção e alta capacidade de sorção para Nd e Sm com mecanismo de quimissorção (Gok, 2014).

O nano compósito de hidroxiapatita/magnetita é um adsorvente simples, rápido e ecologicamente correto para a remoção também de íons urânio U (VI) da água com excelente capacidade de adsorção com capacidade máxima de adsorção de  $310 \text{ mg} / \text{g}$  foi alcançada após 120 min a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os dados experimentais foram bem explicados pelo modelo de isoterma de adsorção de Langmuir. Cineticamente, o processo de adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem. Termodinamicamente, é um processo de adsorção

endotérmico, irreversível e espontâneo. Verificou-se que a remoção de íons U (VI) ocorre por meio da formação de complexo entre os grupos fosfato no adsorvente e os íons urânio (El-Maghrabi *et al.*, 2019).

Há pesquisas com bentonita e hidroxiapatita com o poder superparamagnético da magnetita. A bentonita enxertada foi aplicada para a remoção de Pb (II) e Cd (II). O desempenho de adsorção foi baixo em pH ácido e aumentou visivelmente em pH mais alto. Isso ocorre porque em pH mais baixo, íons metálicos (carregados positivamente) e prótons competem pelos sítios de ligação carregados negativamente na superfície do adsorvente, o que leva à diminuição da capacidade de adsorção. Ao contrário, no meio básico, a superfície do compósito torna-se carregada negativamente, diminuindo as forças repulsivas. A capacidade de adsorção continuou aumentando até pH 8,0. Um aumento adicional no pH levou à precipitação de hidróxidos de ambos os íons metálicos sobre a superfície das nanopartículas magnéticas, consequentemente levando a uma diminuição na capacidade de adsorção, mas maior remoção. O compósito sintetizado mostrou capacidade de adsorção aumentada para Pb (II) (482 mg / g), Cd (II) (309 mg / g), superando muitos materiais relatados (Ain *et al.*, 2020). Em outro estudo com bentonita. Em um estudo semelhante, investigaram o potencial de nano compósitos Hap-bentonita para o sequestro de metais pesados. Verificou-se que o compósito uma grande afinidade por íons de chumbo e níquel. Foi obtida uma capacidade máxima de adsorção de 186,8 mg/g. A adsorção foi um processo cinético rápido previsto pelo modelo de pseudo-segunda ordem com a maior parte da absorção de metal ocorrendo nos primeiros 60 minutos (Amenaghawon *et al.*, 2022).

Um estudo conduzido por Zhuang e colegas de trabalho, relata que a adsorção depende do pH. Na faixa de 3 a 6, a adsorção foi realizada pela troca iônica. No entanto, quando o pH estava abaixo de 3, o mecanismo predominante era a dissolução-precipitação. Os resultados obtidos são parcialmente comparáveis aos relatados por Dong *et al.* Os cientistas confirmaram o mecanismo de dissolução-precipitação e sugeriram os processos de complexação que ocorrem na superfície (Biedrzycka; Skwarek; Hanna, 2021).

Elkady *et al.* (2018) descreveram as investigações relativas à adsorção dos íons Fe(II) e Mn(II). Foram examinadas as condições adequadas de remoção. Os resultados mostraram que os modelos de Langmuir e pseudo

segunda ordem são consistentes com os dados experimentais. O estudo da termodinâmica mostrou que o processo foi não espontâneo e endotérmico. A análise posterior provou os mecanismos dominantes que eram reações de complexação e troca iônica. Além disso, o adsorvente foi fácil de separar após o experimento (Elkady; Shokry; Hamad, 2018).

No presente estudo, nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foram sintetizadas usando extrato de folhas de *Thunbergia grandiflora* como agente redutor foram dopadas com hidroxiapatita proveniente de resíduos de conchas bivalves para produzir nano compósitos de hidroxiapatita/magnetita. A isoterma de Langmuir monocamada foi o melhor modelo com uma capacidade de sorção de 109,98 mg/g que foi superior aos valores relatados. O modelo cinético de pseudo segunda ordem apresentou um bom ajuste com um  $R^2 = 0,99$ . Foram avaliados parâmetros termodinâmicos que confirmaram o processo de adsorção exotérmica. Portanto, o nano compósito magnético sintetizado pode ser empregado como um novo nano adsorvente para a remoção de corantes aniônicos de efluentes residuais (Pai *et al.*, 2022).

No estudo com nanopartículas de magnetita sintetizadas usando extrato de folhas de *Thunbergia grandiflora* como agente redutor foram dopadas com hidroxiapatita proveniente de resíduos de conchas bivalves para produzir nano compósitos de hidroxiapatita/magnetita apresentou isoterma de Langmuir como o melhor ajuste, sugerindo adsorção em monocamada com constante de Langmuir 1, significando boa adsorção. Além disso, o termo adimensional da isoterma de Langmuir,  $R_L$  para a condição ótima é 0,018, que está entre 0 e 1, indicando um adsorvente viável. A capacidade de adsorção da monocamada de 109,98 mg/g foi mais significativa em comparação com outros adsorventes, como casca de pepino com 59,81 mg/g, composto de carvão ativado magnético com 86,96 mg/g, subproduto industrial com 93 mg/g e bioadsorvente tratado na superfície com 97,09 mg/g (Pai *et al.*, 2022).

A adsorção de Pb (II) também foi avaliada por Vahdat, Ghasemi e Yousefpour (2019), citado por (Brazdis *et al.*, 2021). Usaram hidroxiapatita derivada de galinha e um composto de hidroxiapatita magnética, em concentrações mais baixas (1–10 g/L). Os resultados obtidos também sugerem um modelo cinético pseudo-segunda ordem e a isoterma de Freundlich sendo o melhor modelo para descrever o processo.

Na presente investigação, o desempenho adsorptivo da hidroxiapatita foi melhorado usando nanopartículas magnéticas de Fe e polidopamina e foi aplicado para eliminar Hg (II), Co(II) e Ni(II). O pH foi uma das variáveis mais efetivas no processo de eliminação e o maior rendimento foi determinado em pH 6 para todos os metais estudados. Os dados de equilíbrio seguiram os modelos de Langmuir e Freundlich. De acordo com a modelagem isotérmica, a remoção tem um mecanismo físico que apresenta uma capacidade efetiva de remover metais tóxicos de água destilada e lixiviados de aterros sanitários (Nayak; Bhushan, 2021). A diminuição na eficiência de absorção pode estar ligada à rápida saturação dos locais adsorptivos e à criação de força de repulsão eletrostática entre os íons absorvidos e os íons dissolvidos no ambiente líquido. Além disso, os resultados mostraram que com o aumento do teor de íons metálicos, a capacidade de adsorção aumenta. A força motriz é devida ao gradiente de concentração e fortes interações entre a superfície do adsorvedor e os íons metálicos testados (Li *et al.*, 2018).

No estudo apresentado por Nayak e Bhushan (2021), usaram 0,6 g/L de nanopartículas de Hap para remoção de aproximadamente 88 % de arsênio de água potável contaminada em 1 hora. A capacidade máxima de adsorção do Hap para As(V) foi determinada em 526 mg/g. O mecanismo de ligação foi dissolução-precipitação. Os resultados revelaram que a adsorção multicamada de As(V) em Hap era dependente do pH. Já para nano-Hap sintetizado para remoção de Cd<sup>2+</sup> da água, a capacidade máxima de adsorção de Langmuir para o sistema de adsorção foi determinada em 142,86 mg/g usando 0,5 g/L de nanode Hap e estudos termodinâmicos revelaram um aumento da adsorção com o aumento das temperaturas. O estudo também revelou que a capacidade, a seletividade e a cinética melhoraram com a diminuição da cristalinidade e a melhora da porosidade no Hap. Hap fabricado com um diâmetro de poro de 28 nm apresentou maior potencial de adsorção em comparação com ele com um diâmetro de poro de 12 nm (Nayak; Bhushan, 2021). O tratamento da Hap não melhorou a capacidade de adsorção, o que levou à conclusão de que a cristalinidade não é um fator importante no processo de adsorção (Hernández-Cocoletzi *et al.*, 2020).

O Cicloreto de Paraquat (PQ) é um herbicida de amplo espectro amplamente empregado em práticas agrícolas tradicionais devido à sua rápida

atividade, custo mínimo e alta produtividade. Para manter a sustentabilidade, um nano compósito de hidroxiapatita e magnetita foi fabricado e seu potencial de adsorção para a erradicação de PQ foi avaliado. O modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados de adsorção, sendo que a capacidade máxima de adsorção foi a 25 °C de 416,67 mg/g. A dinâmica do processo foi mais bem explicada por um modelo cinético de pseudo-primeiro ordem. De acordo com estudos cinéticos, o equilíbrio foi alcançado em 130 minutos de tempo de contato, no qual aproximadamente 90 %. Adsorção foi considerada uma reação favorável, espontânea e exotérmica por análise termodinâmica. Esse estudo realizado por Kotnala, Bhushan e Nayak (2023) demonstra, assim, a eficácia do nano compósito com o tamanho médio do cristalito de 54,31 nm.

Para Uysal e Canbakis (2021), a capacidade do nano compósito de hidroxiapatita-magnetita (Hap/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MHap) sintetizado quimicamente para a sorção de íons Zn(II) foi investigada. Nos resultados a cinética de adsorção de Zn(II) usando o compósito ajustou-se ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. O potencial de adsorção do nano compósito MHap foi obtido em 555,55 mg/g, e o melhor valor de remoção de 96 % foi determinado em pH de 6,0, concentração ótima de adsorvente de 6,25 g/L, em concentração de Zn (II) de 25 mg/L e tempo ótimo de mistura de 30 minutos. O modelo de Freundlich com R<sup>2</sup> de 0,999 define a adsorção de zinco íons por MHap muito bem e mostram que a adsorção ocorre na forma de várias camadas. Além disso, o modelo de Langmuir com alto valor de R<sup>2</sup> de 0,9978 definiu muito bem o processo de adsorção. O a capacidade máxima de adsorção por unidade de massa adsorvente foi calculada como 555,55 mg/g para Zn (II) a partir do modelo de Langmuir.

Dos modelos de ajuste no estudo realizado por Zhou *et al.* (2021), o modelo de Elovich ainda é o mais adequado para a sorção de Pb<sup>2+</sup>, manifestando a forte afinidade de Pb<sup>2+</sup> para nHap no sistema multimetal. O modelo de pseudo-segunda ordem pode descrever bem a sorção competitiva de Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>. Tais resultados mostram que a sorção competitiva desses quatro íons metálicos por nHap depende de reação química. De acordo com as pesquisas anteriores, a sorção competitiva de vários íons metálicos está relacionada a diferentes propriedades metálicas. Por exemplo, a capacidade de sorção de Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> é inversamente proporcional ao raio hidratado (4,01 Å para Pb<sup>2+</sup>, 4,19



Å para  $\text{Cu}^{2+}$ , 4,30 Å para  $\text{Zn}^{2+}$  e 4,26 Å para  $\text{Cd}^{2+}$ ). Além disso, a energia de hidratação exerce efeitos sobre a capacidade de sorção que quanto maior a hidratação leva a sorção mais fraca. Por outro lado, o aumento do raio atômico, raio iônico ou eletronegatividade indicam uma capacidade de sorção crescente. E o maior valor de maciez Misono dos metais (3,58 para  $\text{Pb}^{2+}$ , 2,84 para  $\text{Cu}^{2+}$  e 3,03 para  $\text{Cd}^{2+}$ ) melhora a eficiência de sorção. Considerando que os pobres coeficientes lineares para todas as propriedades do metal manifestam que aquela propriedade de um metal não pode explicar a relação da capacidade de sorção e do metal pesado para todos os íons metálicos. A capacidade de sorção de alguns metais depende da propriedade sorvente até certo ponto. Por outro lado, as situações foram diferentes para o sistema multimetal. O raio hidratado e eletronegatividade altamente correlacionados com a capacidade de sorção nas soluções multimetais pesados. Isso mostra que as propriedades do metal (principalmente raio hidratado e eletronegatividade) exerceram efeito significativo na sorção competitiva, enquanto afetaram menos a capacidade de sorção na solução de metal único, que pode ser mais influenciada pelas características específicas dos nHAPs. No geral, nHAP tem uma alta seletividade para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  enquanto a sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  é a mais provável de ser afetada por outros cátions. Para muitos tipos de sorventes, a capacidade de sorção para  $\text{Pb}^{2+}$  é geralmente maior do que para outros íons metálicos, que vem principalmente das propriedades do metal tendo uma alta afinidade com o adsorvente.

Mesmo, alguns pesquisadores declararam que o ácido de Lewis duro limítrofe  $\text{Pb}^{2+}$  é mais propenso a se ligar ao grupo  $\text{OH}^-$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$  (ou seja, o ácido de Lewis duro) em comparação com o ácido de Lewis macio  $\text{Cd}^{2+}$  (Ghasemi; Sillanpää, 2015). No entanto, esta propriedade não pode caber na situação de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  que são ácidos de Lewis duros com menor afinidade para nHAP do que  $\text{Pb}^{2+}$ . Ou seja, nem todas essas propriedades do metal são linearmente relacionadas à sua capacidade de sorção correspondente.

Neste estudo, sintetizaram nanopartículas magnéticas de hidroxiapatita e exploraram a possibilidade de usar como adsorventes para a remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  de solução aquosa. O compósito possui méritos de alta capacidade de adsorção de nanopartículas de hidroxiapatita e conveniência de separação de materiais magnéticos (Feng *et al.*, 2010).

No estudo realizado por El-Dib *et al.* (2020), o modelo de Langmuir se ajustou melhor do que o modelo de Freundlich para adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  nas nanopartículas de magnetita investigadas com diferentes surfactantes ( $R^2 = 0,99$ ). Esses resultados sugerem que os íons metálicos ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) são adsorvidos na superfície formando uma cobertura monocamada. Os parâmetros calculados obtidos a partir da equação de Langmuir atribuem uma alta eficiência de adsorção suficiente das nanopartículas de magnetita preparadas para os íons de metais pesados investigados (El-Dib *et al.*, 2020).

Alguns metais tendem a existir simultaneamente no ambiente e diante disso, os autores Zhang *et al.* (2020) estudaram a adsorção de metais simultaneamente do Cr (VI) e Cu (II) foram escolhidos para dois representantes típicos de íons metálicos presentes em solução aquosa, por partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . As capacidades máximas de adsorção para Cr (VI) e Cu (II) atingiram 8,67 mg/g e 18,61 mg/g, respectivamente. A maior taxa de remoção de 98,94 % para o cobre apareceu em pH 7,0. O modelo de Langmuir e a cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem foi mais consistente com o modelo real e na dessorção mostrou-se que o adsorvente era estável e reutilizável.

Por exemplo, no trabalho publicado por Brazdis *et al.* (2021), citam que pesquisadores estudaram a influência do grau de cristalinidade e da estrutura porosa nas propriedades de adsorção da hidroxiapatita de metais a partir de uma solução multicomponente ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ). A variação na cristalinidade e estrutura porosa foi conseguida pelo uso de  $\text{Mg}^{2+}$  íons e ácido hidroxietilendifosfônico (HDEP). Os autores obtiveram uma adsorção quase completa de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  em 6 h, na dose de sorvente 5–10 g/L, usando HAP preparado com  $\text{Mg}^{2+}$  íons.

No estudo realizado por Zhang *et al.* (2018), nanopartículas de magnetita foram produzidas a partir de rejeitos de minério de ferro e usadas para remover íons arsenato da água. A cinética e o equilíbrio da adsorção de arsenato ( $\text{As}^{5+}$ ) pelas nanopartículas de magnetita foram investigadas na presença de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  em pH = 5,5 (>pH PZC= 3,8). Modelos bifásicos de primeira ordem, pseudo-segunda ordem e cinética de Langmuir foram aplicados para simular a adsorção de arsenato. A adsorção máxima foi de 9,72 mg/g e acordo com os resultados, a adsorção de arsenato foi influenciada por esta ordem:  $\text{As}^{5+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ .

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

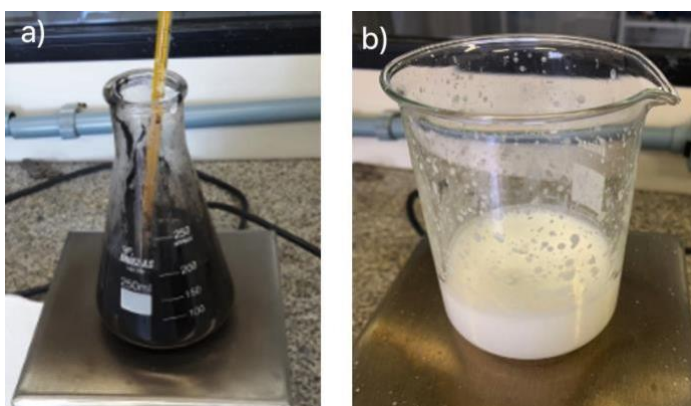
Os reagentes foram adquiridos de grau analítico ou equivalente e usados sem qualquer purificação adicional. Cloreto ferroso ( $\text{FeCl}_2$ ) (Sigma-Aldrich), cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) (Synth), hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (Neon), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (Synth), hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) (Vetec), nitrato de chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) (Synth), cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ) (Synth) e sulfato de manganês II monohidratado ( $\text{MnSO}_4\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma-Aldrich). Na realização da síntese foi utilizada água destilada para o preparo das soluções e para a limpeza das vidrarias antes e após a síntese.

##### 3.1.1 Síntese do compósito de hidroxiapatita/magnética pelo método de coprecipitação química.

A partícula de hidroxiapatita funcionalizada com magnetita foi sintetizada pelo método de coprecipitação relatado com a seguinte modificação (Boda *et al.*, 2015; Guo *et al.*, 2017; Sahoo *et al.*, 2019; Izadi; Meshkini; Entezari, 2019; El-Dib *et al.*, 2020; Pai *et al.*, 2020). Com base nos estudos com diferentes amostras obtidas de hidroxiapatita, pode-se concluir que a diferença de temperatura na síntese influencia na produção de uma hidroxiapatita pura. Neste caso, temperaturas abaixo da temperatura ambiente ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) não são adequadas para a síntese de Hap pura, pois favorecem a formação de outras fases. Sendo assim, é recomendado que sempre se tenha controle da temperatura de síntese, principalmente em locais de baixas temperaturas, de forma a produção deve ser realizada a temperaturas entre  $30\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$  (Camargo *et al.*, 2014).

Na primeira etapa foram realizadas separadamente a síntese de magnetita e hidroxiapatita como mostra a Figura 1:

Figura 1 - a) Síntese da magnetita; b) Síntese da hidroxiapatita.



Fonte: Autor, 2023.

Os cloretos de ferro foram utilizados na substituição do acetilacetonato de ferro (III) como precursor metálico da síntese devido à sua alta disponibilidade, à sua utilização já é bem estabelecida em outros métodos de síntese, como o da coprecipitação (Silva, 2013). Cloreto ferroso tetra hidratado  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e cloreto férrico hexa hidratado  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) são sais comumente usados para sintetizar nanopartículas de óxido de ferro (Pai *et al.*, 2020).

A síntese da magnetita foi descrita como solução I. Primeiramente preparou-se a solução de magnetita. Os cloretos de ferro foram pesados em proporção de 2:1 em uma balança analítica de modelo Mark 210A com precisão de 0,0001 g da marca BEL Equipamentos Analíticos. Em um Erlenmeyer contendo a massa foi adicionado 50 mL de água destilada, esta mistura foi aquecida em torno de 80 °C em um agitador magnético de modelo SSAGa – 10 L da marca SolidSteel a 500 rpm por 30 minutos.

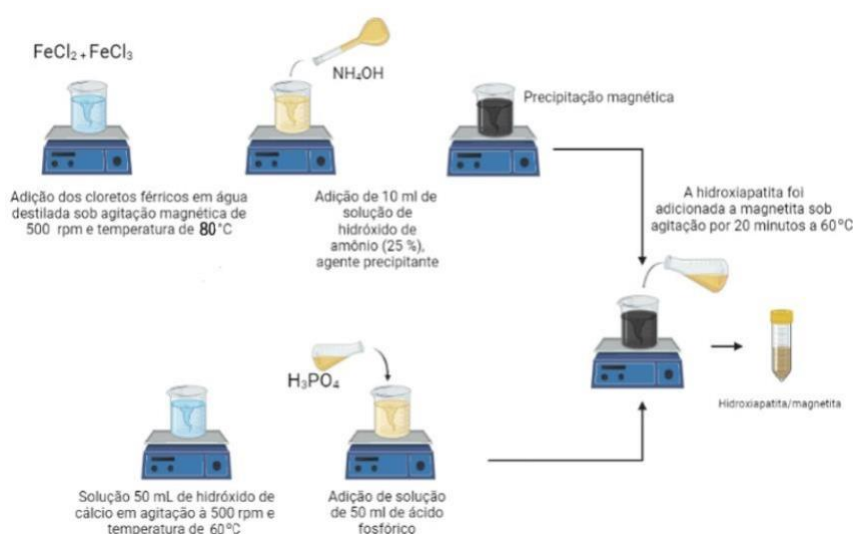
Posteriormente adicionou-se gota a gota 10 mL de uma solução de hidróxido de amônio (25 %) e observou-se a formação de precipitado preto. A solução foi agitada por mais 30 minutos a uma rotação de 500 rpm (Figura 1-a). A desoxigenação do meio e a quantidade de hidróxido de amônio são fatores determinantes, que devem ser acompanhados rigorosamente durante a síntese. A presença de oxigênio e a insuficiência da base ocasionam a formação de maghemita, que é um dos produtos da oxidação da magnetita. Durante a síntese das partículas magnéticas, o ajuste da temperatura foi em torno de 80 °C, pois se a temperatura de precipitação for menor que 67 °C haverá a formação de um produto pastoso (Domingos, 2019).

Na sequência foi preparado a solução II de hidroxiapatita. Os dois tipos de reações mais comuns para precipitar CaP é baseado em métodos desenvolvidos por Rathje em 1939 (método de titulação) e Hayek e Newesely em 1963. Uma solução de 50 mL de hidróxido de cálcio 1,0 M foi colocada sob agitação para aquecimento até 60 °C. Na temperatura desejada foi adicionada gota a gota uma solução de 50 mL de ácido fosfórico 0,6 M, deixou-se em agitação por 30 minutos em um agitador magnético de modelo SSAGa – 10 L damarca SolidSteel. Após esse período observou-se a formação de um precipitado branco (Figura 1-b).

Na segunda etapa a solução II de hidroxiapatita foi adicionada a solução I de magnetita, gota a gota. A solução resultante foi denominada solução III. A hidroxiapatita foi adicionada gota a gota a magnetita sob agitação de 500 rpm por 20 minutos em torno de 60 °C. Depois a mistura de hidroxiapatita e magnetita foi centrifugada em 4000 rpm numa centrífuga de modelo K14-0815C da marca KASVI por 20 minutos para separar o precipitado. O sobrenadante foi descartado em local adequado e o precipitado foi coletado em uma placa de petri para secar em uma estufa (CT - 12035 e marca Servitech) à 90 °C por 3 horas. Após esse período o material passou por um almofariz e uma peneira de malha 200, logo em seguida foi armazenado a temperatura ambiente em um tubo Falcon fechado.

A Figura 2 ilustra a síntese realizada do compósito hidroxiapatita/magnetita:

Figura 2 - Fluxograma da síntese do compósito hidroxiapatita/magnetita



Fonte: Autor, 2023.

### **3.1.2 Ensaios de caracterização do compósito hidroxiapatita/magnetita**

#### **3.1.2.1 Análise de BET (Brunauer-Emmet-Teller)**

Para determinação de área de superfície específica utilizou-se a análise BET (Brunauer-Emmet-Teller), equipamento do Laboratório de Caracterização de Materiais (CECAM) Iparque de marca Quantachrome e modelo NovaWin. A análise consiste na isoterma de adsorção de gás Nitrogênio (N<sub>2</sub>) em abordagem de adsorção-dessorção na temperatura de 77,350 K. Vale ressaltar que essa análise foi realizada em triplicata para o compósito hidroxiapatita/magnetita.

#### **3.1.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura do material. Utilizou-se o equipamento do Laboratório de Valorização de Resíduos (LABVALORA) - Iparque. O material foi analisado usando pastilhas de KBr (brometo de potássio) (proporção 1:100 massa/massa do material em relação ao KBr e prensados na forma de pastilhas. Para o ensaio de FTIR fez-se o uso do equipamento marca Bruker, modelo Tensor II TGA-IR. Variou-se o espectro de leitura na faixa de 400 até 4000 cm<sup>-1</sup> e uma varredura de 1000 scans.

#### **3.1.2.3 Análise das Curvas de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)**

A amostra foi submetida à análise Termogravimétrica (TG) no equipamento do Laboratório de Valorização de Resíduos (LABVALORA) - Iparque em equipamento modelo NETZSCH STA 449F3. Esse ensaio foi realizado com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C, em ar sintético, em cadinho utilizando uma massa de aproximadamente 50 mg de sólidos.

#### 3.1.2.4 Análise Granulométrica

A distribuição granulométrica do compósito foi analisada no equipamento do Laboratório de Caracterização de Materiais (CECAM) – Iparque através do uso de um Granulômetro Laser modelo CILAS 1064 Líquido, com capacidade de detecção de diâmetros entre 0,04  $\mu\text{m}$  - 500  $\mu\text{m}$ . Utilizou-se como dispersante o poliacrilato de sódio.

#### 3.1.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de Raio-X de Dispersão de Energia (EDS)

A morfologia das amostras foi determinada mediante um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390 operando com um feixe de elétrons de 25 kV. As análises quantitativas dos elementos foram realizadas através do EDS Thermo Noran System SIX, acoplado. A estimativa final foi obtida a partir do valor percentual médio de quatro pontos diferentes. As amostras foram colocadas em um stub de alumínio com fita dupla face de carbono e revestidas em ouro (DENTON VACUUM DESK IV®), com a finalidade de tornar a amostra boa condutora de elétrons e assim produzir uma boa qualidade e resolução de imagem. A determinação da composição química foi feita com feixes eletrônicos com energia de 5 keV, o que possibilitou verificar principalmente a composição química na superfície das partículas, pois o feixe eletrônico possui uma baixa energia e conseqüentemente este feixe de elétrons penetra menos na partícula.

#### 3.1.2.6 Análise de Difração de Raio-X (DRX)

Com intuito de caracterizar a estrutura do compósito sintetizado, as medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas pelo Laboratório de desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) localizado no Instituto SENAI (Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial) em Criciúma. O equipamento utilizado no ensaio foi um Difratorômetro Bruker – D8 com goniômetro theta – theta. A radiação é Ka em tubo de cobre nas condições de 40 kV e 40

mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro são de 4 segundos para  $0,02^\circ$  do goniômetro de  $2^\circ$  a  $72^\circ$   $2\theta$ , respectivamente.

### 3.1.2.7 Análise do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O Ponto de Carga Zero (PCZ), ou ponto isoelétrico, é o valor de pH no qual a carga elétrica na superfície do adsorvente é 0. Se o valor do pH da solução for menor que PCZ, a carga líquida superficial será positiva, enquanto se o pH da solução for maior que o PCZ, a carga líquida superficial será negativa. Quando o pH da solução for igual ao PCZ, a carga líquida da solução será nula (Guo *et al.*, 2017).

Para a determinação ponto de carga zero do adsorvente hidroxiapatita/magnetita foi utilizado o Método de Park e Regalbuto (Equilíbrio do pH em Carga Alta, EpHL) (Park; Regalbuto, 1995). Para tal, foram preparadas soluções em água destilada com 12 diferentes condições iniciais de pH, de 1 a 12, em cada um deles, ajustou-se o pH utilizando soluções de  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  de HCl e  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  de NaOH. Após o ajuste de pH das soluções foram acrescentados 10 mg da amostra de adsorvente de hidroxiapatita/magnetita, e após 24 horas quantificou-se o pH final da solução. As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro (Quimis-Q400AS). Todo o procedimento foi realizado em duplicata. Os resultados dos pH inicial e final foram expressos através de um gráfico, onde o pH final versus pH inicial aponta para uma região na qual para uma determinada faixa de pH inicial há um mesmo pH final, denominado, portanto, como o PCZ.

### 3.1.2.8 Análise de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

Os diâmetros médios das partículas foram determinados utilizando a técnica de análise de Espalhamento Dinâmico de Luz ((inglês DLS, Dynamic Light Scattering), empregando um analisador de tamanho de partícula modelo NanoBrook Omni (Brookhaven Instruments Corp., EUA). A análise foi realizada utilizando um feixe de laser He-Ne monocromático coerente com um comprimento de onda fixo de 640 nm, fornecendo uma potência de saída de 40 mW. Os experimentos de DLS foram conduzidos em água Milli-Q e as medições



foram realizadas em triplicata a  $25 \pm 1$  °C em um ângulo de 90°, abrangendo uma ampla faixa de diâmetros, variando de 1 nm a 6 µm.

### 3.1.2.9 Análise do Potencial Zeta (PZ)

As medições do potencial zeta (PZ) foram realizadas utilizando um analisador NanoBrook Omni ZP (Brookhaven Instruments Corp., EUA) equipado com um laser vermelho de diodo padrão de 40 mW, utilizando a técnica de espalhamento de luz com análise de fase (PALS). A faixa de mobilidade foi de 1011 a 107 m<sup>2</sup>/V·s com ZP de trabalho de -500 a 500 mV, e o ângulo de espalhamento usado foi de 15°. As amostras foram medidas em água Milli-Q, e as medições foram realizadas em triplicata a  $25 \pm 1$  °C. A realização para determinação do potencial zeta optou-se por medir a mobilidade eletroforética (UE) e converter o valor em potencial miliVolts (mV) através da equação de Henry (1):

$$U_E = \frac{2 \varepsilon f(ka)}{3\eta} \quad (1)$$

onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do meio e  $\eta$  é a viscosidade. Além disso,  $f(ka)$  é a função de Henry, que foi calculada através da aproximação de Smoluchowski  $f(ka) = 1,5$  (Dal-bó, 2007).

## 3.2 ESTUDO DA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS COM O COMPÓSITO HIDROXIAPATITA/MAGNETITA

### 3.2.1 Ensaios de adsorção de metais pesados

O ensaio de adsorção foi realizado com três sais sendo nitrato de chumbo (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), cloreto de alumínio (AlCl<sub>3</sub>) e sulfato de manganês II monohidratado (MnSO<sub>4</sub> ·H<sub>2</sub>O). O teste foi realizado com três massas diferentes do compósito hidroxiapatita/magnetita sendo 0,1, 0,2 e 0,3 g. Preparou-se solução de 100 ml de 10 mg/L do sal precursor para cada massa do compósito. As soluções com suas respectivas massas foram agitadas em um erlenmeyer com agitação magnética de 500 rpm em um agitador magnético de modelo SSAGa – 10 L da marca SolidSteel por 24 horas. Decorrido o tempo, as amostras foram

centrifugadas em 3000 rpm por 30 minutos em uma centrífuga (modelo K14-0815C da marca KASVI). O sobrenadante foi analisado e quantificado via espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) utilizando o método SMEWW – Method.

A eficiência da hidroxiapatita/magnetita na remoção dos íons foi calculada por meio da Equação (2) (Galvão, 2017):

$$\text{Remoção}(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

onde  $C_i$  e  $C_f$  (mg/L), são as concentrações iniciais e finais do íon na solução, respectivamente.

### 3.2.2 Ensaios cinéticos de adsorção

A cinética de adsorção é outra característica importante que descreve o mecanismo de sorção adsorvato-adsorvente. O conhecimento fundamental da cinética de adsorção é crucial para o projeto e aumento de escala de adsorventes, especialmente para indústrias (Horváth *et al.*, 2019). A avaliação cinética fornece informações úteis sobre o mecanismo de adsorção e a taxa de adsorção (Pooladi; Bazargan-Lari, 2020). Os estudos de cinética constituem o primeiro passo para compreender o processo de sorção. Este processo descreve a velocidade de remoção do adsorvato da solução, que por sua vez controla o tempo de residência para acumulação dele na interface sólido-líquido. Permitindo, desta forma, prever a velocidade com que o adsorvato é removido da solução e o tempo para que ocorra o equilíbrio entre o adsorvato em solução e o adsorvido na superfície do material adsorvente (Almeida, 2018).

Os ensaios cinéticos de adsorção foram realizados em uma série de 8 amostras (duplicata) em erlenmeyer de 125 mL, onde 0,05 g do adsorvente foi colocado com 30 mL de cada solução aquosa de metal, ou seja, uma solução multicomponente, contendo uma concentração de 1,5 mg/L de cada íon metálico (Al, Mn e Pb). As amostras contendo a solução e o compósito foram mantidas sob agitação constante a 160 rpm, em uma mesa agitadora orbital digital com timer e temperatura ambiente ( $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$ ). Os intervalos de tempo foram determinados em 5, 10, 15, 20, 30, 60, 150 e 240 minutos, determinados de acordo com a literatura estudada e no estudo prévio de adsorção de metais

individual. Após o tempo de contato de cada amostra, a fase líquida foi separada da fase sólida por meio da centrifugação (modelo K14-0815C da marca KASVI) por 15 minutos na rotação de 3000 rpm. O sobrenadante foi analisado e quantificado via espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) utilizando o método SMEWW – Method.

Em relação à adsorção de íons metálicos, os modelos cinéticos mais utilizados são os chamados modelos de adsorção-reação. Neste grupo de modelos estão os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e a equação de Elovich (Junior, 2012). E o modelo de Weber e Morris também reconhecido como modelo de difusão intrapartícula (Junior, 2012; Fiorin, 2019; Vieira, 2021; Westrup *et al.*, 2021).

Os modelos cinéticos utilizados nos ensaios cinéticos foram o de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda, Elovich e Weber e Morris são respectivamente descritas pelas Equações (3), (4) (5) e (6):

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{k_2 \cdot q_e \cdot t + 1} \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (5)$$

$$qt = kD \sqrt{t} + C. \quad (6)$$

onde  $q_t$  é a quantidade de metal adsorvido pelo adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a qualquer tempo,  $q_e$  é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de pseudo-primeira ordem,  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) constante de pseudo-segunda ordem,  $k_N$  [ $\text{h}^{-1}(\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1})$ ] é constante do modelo cinético de ordem geral,  $t$  é o tempo de contato do metal/adsorvente em (h) e  $n$  é a ordem de adsorção,  $\alpha$  é a taxa de adsorção inicial ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ );  $\beta$  é constante de dessorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ); Em que  $kD$  é coeficiente de difusão intrapartícula ( $kD$  ( $\text{mg.gmin}^{-1/2}$ ) e  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é uma constante relacionada a resistência a difusão, este fator é adicionado por autores para representar exatamente a possível diferença apresentada na regressão à origem do gráfico.

Os modelos de equilíbrio foram ajustados e calculados utilizando o software Origin Pro 2023 Foram analisados os menores valores das funções erro

( $T_{\text{erro}}$ ) e da função estatística Qui-quadrado ( $X^2$ ) e o valor mais próximo a unidade do fator de determinação  $R^2$ .

### 3.2.3 Estudo de equilíbrio de adsorção

O estudo da isoterma é importante para fins de projeto de sistemas de adsorção porque descreve como a superfície do adsorvente e os contaminantes interagem. Algumas isotermas foram utilizadas para explorar o comportamento de eliminação do íon de metal pesado usando compósito magnético, incluindo Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson (Nayak; Bhushan, 2021). As isotermas de adsorção representam a principal abordagem para avaliar a capacidade ótima de adsorção e as interações entre o sólido e o poluente da fase líquida (Horváth *et al.*, 2019; Pooladi; Bazargan-Lari, 2020; Brazdis *et al.*, 2021).

As amostras contendo a solução e o compósito foram mantidas sob agitação constante a 160 rpm, em uma mesa agitadora orbital digital com timer e temperatura ambiente ( $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) por 24 horas em agitação constante. A massa do adsorvente hidroxiapatita/magnetita do ensaio foi de 0,05 g. As variações das concentrações das soluções de metais pesados foram 0,020; 0,030; 0,052; 0,080; 0,10; 0,20; 0,40  $\text{mg mL}^{-1}$ . Após o tempo de contato de cada amostra, a fase líquida foi separada da fase sólida por meio da centrifugação (modelo K14-0815C da marca KASVI) por 15 minutos. O sobrenadante foi analisado e quantificado via espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) utilizando o método SMEWW – Method.

Para determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente em função da concentração do adsorbato, serão utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson (Freundlich, 1907; Langmuir, 1918; Sips, 1948; Nascimento *et al.*, 2020), Equações (7), (8), (9) e (10), respectivamente:

$$q_e = \frac{Q_{\text{max}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (7)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

$$q_e = \frac{Q_{\text{max}} \cdot K_S \cdot (C_e)^{1/n_s}}{1 + K \cdot (C_e)^{1/n_s}} \quad (9)$$

$$q = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad (10)$$

onde  $q_e$  é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de metal no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_F$  é a constante de equilíbrio de Freundlich [ $\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_f}$ ],  $n$  é o expoente adimensional da equação de Freundlich,  $K_S$  é a constante de equilíbrio de Sips ( $\text{mg L}^{-1})^{1/n_s}$ ,  $n_s$  é o expoente adimensional da equação de Sips.  $K_{RP}$  ( $\text{L g}^{-1}$ ),  $a_{RP}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $\beta$  expoente que varia de 0 a 1, são parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson.

Os modelos de equilíbrio foram ajustados e calculados utilizando o software Origin Pro 9.1. Foram analisados os menores valores das funções erro ( $T_{\text{erro}}$ ) e da função estatística Qui-quadrado ( $X^2$ ) e o valor mais próximo a unidade do fator de determinação  $R^2$ .

O cálculo para determinar a eficiência do adsorvente na remoção de metais pesados será determinado por meio da Equação (11):

$$\text{Remoção}(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (11)$$

onde  $C_i$  e  $C_f$  ( $\text{mg/L}$ ), são as concentrações iniciais e finais do íon na solução, respectivamente.

### 3.2.4 Estudo de dessorção

No ensaio de dessorção verifica a possibilidade de reutilização do compósito hidroxiapatita/magnetita através da realização das seguintes etapas: adsorção e dessorção. A etapa de dessorção foi provocada pela contatada fase sólida resultante da primeira etapa de adsorção (adsorvente contendo íons metálicos (Pb, Al e Mn) adsorvidos com soluções aquosas de diferentes reagentes capazes de substituir os íons metálicos adsorvidos ao adsorvente. Assim os íons metálicos voltariam para a solução aquosa.

As informações de identificação do ensaio foram: dosagem do adsorvente utilizado de 0,05 g, concentração da solução metálica iônica 1,5 mg/L, volume das soluções de dessorção 75 mL e tempo de agitação para

dessorção da solução sintética de íon metálico foi de 2 horas. As amostras contendo o eluente e o compósito foram mantidas sob agitação constante a 160 rpm, em uma mesa agitadora orbital digital com timer e temperatura ambiente ( $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ ). Após o tempo de contato de cada amostra, a fase líquida foi separada da fase sólida por meio da centrifugação de 3000 rpm pela centrífuga modelo K14-0815C da marca KASVI) por 20 minutos. O sobrenadante foi analisado e quantificado via espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) utilizando o método SMEWW – Method.

A dessorção de metal foi realizada usando solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 0,1 M, hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M e ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) 0,1 M. Após a etapa de dessorção o adsorvente foi seco em estufa e sua eficiência de dessorção foi calculada utilizando a Equação (12) a seguir:

$$\% \text{ Dessorção} = \frac{C(\text{des})}{C_e(\text{ads})} * 100 \quad (12)$$

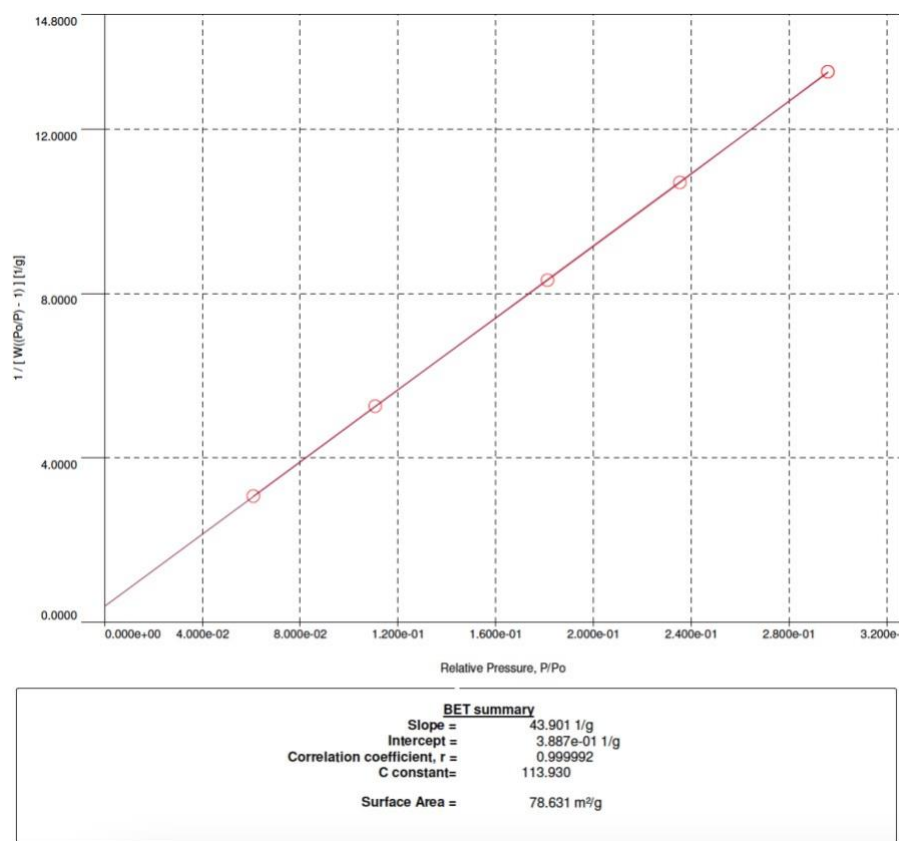
onde  $C_e$  (des) é a concentração do íon metálico dessorvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_e$  (ads), a concentração do metal em equilíbrio na adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSOES

### 4.1 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL BET (BRUNAUER-EMMET-TELLER)

A área de superfície específica é um parâmetro importante que afeta o desempenho de adsorção de um adsorvente. Geralmente, uma grande área de superfície específica pode fornecer muitos locais ativos disponíveis e áreas de contato que podem dotar o adsorvente de um melhor desempenho de adsorção (Corami *et al.*, 2008). A análise BET é uma ferramenta eficaz para avaliar a área de superfície específica do composto hidroxiapatita/magnetita e na Figura 3 está representado a isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio para o composto hidroxiapatita/magnetita de uma amostra pelo qual foi realizada a análise:

Figura 3 - Curvas de isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio do composto magnetita/hidroxiapatita.



Fonte: Autor, 2023.

Observa-se que a amostra de hidroxiapatita/magnetita apresentou uma média das amostras que foram realizadas o ensaio de área de superfície de

aproximadamente  $96,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \pm 33,0$ . A isoterma exibe uma curva do tipo IV com um loop de histerese e esse material pode ser classificado como mesoporoso (Neto, 2015; Wang *et al.*, 2018; Izadi; Meshkini; Entezari, 2019; Sahmani *et al.*, 2020; Abdel Aziz *et al.*, 2020), com uma isoterma de adsorção praticamente linear,  $R^2 = 0,999992$ . De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), os poros podem ser classificados como microporos  $\varnothing < 20 \text{ \AA}$ , mesoporos  $20 \text{ \AA} < \varnothing < 500 \text{ \AA}$  e macroporos  $\varnothing > 500 \text{ \AA}$  (Azari *et al.*, 2017). A amostra apresentou poros menores que  $434,8 \text{ \AA}$ , o que caracteriza a presença dos mesoporos, e, portanto, apresentam mesoporo entre  $2 \text{ nm} \leq \text{Dip} \leq 50 \text{ nm}$  (Bonetto, 2016).

O compósito hidroxiapatita/magnetita apresentou uma média de volume de poro de  $0,4098 \text{ cm}^3/\text{g}$  semelhante ao citado por Choi, Lee e Choi (2021) de  $0,524 \text{ cm}^3/\text{g}$  e por Wang *et al.* (2018) de  $0,309 \text{ cm}^3/\text{g}$  para hidroxiapatita/biochar. Para os autores Sahoo *et al.* (2019), o volume foi de  $0,137 \text{ cm}^3/\text{g}$  no compósito de hidroxiapatita/magnetita. E os autores El-Maghrabi *et al.* (2019) no estudo do compósito de hidroxiapatita modificada magneticamente obteve um volume de poro de  $0,250 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Já no estudo de nano adsorvente usando hidroxiapatita magnética o volume de poro foi de  $0,398 \text{ cm}^3/\text{g}$  (Ali *et al.*, 2017). O volume de poro e tamanho de poro desempenham um papel importante no processo de adsorção (Neto, 2015). Segundo Nascimento *et al.* (2014), o volume e tamanho de poros da partícula é importante, pois poros muito pequenos podem dificultar a adsorção ou pode estar obstruído por alguma impureza em sua superfície.

No estudo apresentado por Nayak e Bhushan (2021), usaram nanopartículas de Hap para remoção de aproximadamente 88 % de arsênio de água potável contaminada em 1 hora. O estudo também revelou que a capacidade, a seletividade e a cinética melhoraram com a diminuição da cristalinidade e a melhora da porosidade na Hap. Hap fabricada com um diâmetro de poro de 28 nm apresentou maior potencial de adsorção em comparação com um diâmetro de poro de 12 nm (Nayak; Bhushan, 2021).

Com base nos estudos feitos por (Xiao *et al.*, 2018; Sahoo *et al.*, 2019; Mushtaq *et al.*, 2021), o tamanho médio da área de superfície da combinação hidroxiapatita e magnetita está na faixa de  $41 \text{ a } 98 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Onde os autores (Mondal *et al.*, 2017; El-Maghrabi *et al.*, 2019) obtiveram para o seu compósito de hidroxiapatita modificada magneticamente um valor de  $90 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $92,8 \text{ m}^2/\text{g}$



respectivamente. O autor Pai *et al.* (2022) relata em seu trabalho para nanopartículas de Hap/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi de 74,64 m<sup>2</sup>/g. Citado por Jahoushi *et al.* (2022), o compósito de hidroxiapatita magnetita alcançou uma área de 22,6 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Já no relato de Azaroon e Kiasat (2018) foi de 143,97 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e para Feng *et al.* (2010) de 142,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> sendo um resultado próximo do atingido em uma das sínteses propostas. Já para Fan *et al.* (2019) e Ibrahim *et al.* (2020), o compósito de hidroxiapatita/magnetita foi de 41,2 m<sup>2</sup>/g. e 48,50 m<sup>2</sup>/g. respectivamente. Além disso, algumas propriedades texturais, como área de superfície específica, aumentaram significativamente com o aumento da concentração de íons Fe presente na hidroxiapatita (Singh *et al.*, 2020). Esse aumento na área de superfície é atribuído por El-Maghrabi *et al.* (2019) devido a formação de alguns poros estreitos e profundos durante a precipitação da magnetita.

A análise BET foi realizada em outro estudo para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Hap, Hap/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e os resultados mostraram respectivamente, 72,148 m<sup>2</sup>/g, 16,722 m<sup>2</sup>/g e 53,294 m<sup>2</sup>/g (Nayak; Bhushan, 2021). Por mais que o resultado de área de superfície específica seja menor avaliado ao material puro de Hap, o compósito apresenta maior adsorção. A associação de óxido de ferro e hidroxiapatita leva a partícula magneticamente recuperáveis exibindo forte afinidade por várias espécies metálicas e a capacidade dessas partículas de remover espécies tóxicas de soluções aquosas é equivalente, senão maior, do que a hidroxiapatita sozinha (Yang *et al.*, 2014).

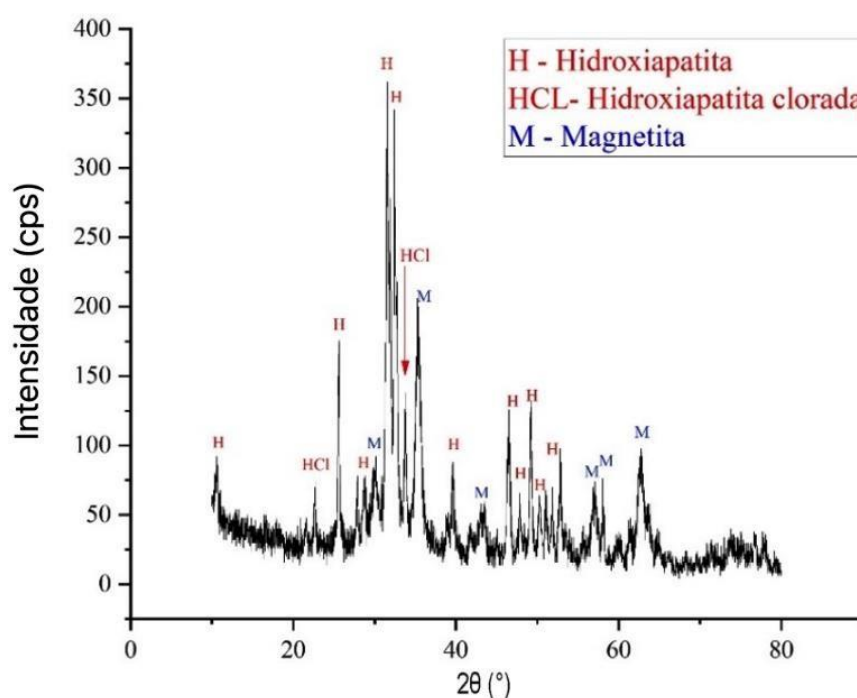
Constata-se que as maiores áreas superficiais como 154,918 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> encontrado no compósito hidroxiapatita/magnetita é uma característica desejável para materiais com aplicação em adsorção de metais pesados (Barbosa, 2020). Portanto, altas áreas de superfície específicas são beneficiadas pela engenharia e contribuem para a alta capacidade de adsorção (Sahoo *et al.*, 2019), por exemplo do metal cádmio (II) como relatado por Xiao *et al.* (2018) no qual utilizaram Hap dopada com  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtiveram uma concentração ligeiramente elevada de Cádmio (II) adsorvido no material. Já o compósito preparado por Feng *et al.* (2010) de hidroxiapatita/magnetita possuiu uma vantagem absoluta para adsorção de metais cádmio e zinco. Visto que, apresentou uma capacidade de adsorção elevada, o que pode ser derivada de sua área de superfície específica igual a 142,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Portanto, materiais altamente porosos como o compósito hidroxiapatita/magnetita devido a espaços livres entre os cristais precipitados, não apenas o total da porosidade é relevante, mas também a dimensão dos poros, a sua área de superfície específica, assim como a interação adsorvente/adsorvato.

#### 4.2 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os padrões de difração de raios X foram usados para analisar as informações estruturais e identificar a fase presente no compósito sintetizado, ou seja, caracterizar estruturalmente a amostra do compósito sintetizado. A Figura 4 apresenta os resultados obtidos pela análise de difração de raios X do compósito hidroxiapatita/magnetita:

Figura 4 - Análise de difração de raios X (DRX) do compósito hidroxiapatita/magnetita.



Fonte: Autor, 2023.

A análise de difração de raios X do compósito magnetita/hidroxiapatita comprova que ele está de acordo com os dados do Comitê de Padrões de

Difração em Pó (Wu *et al.*, 2010). O resultado da análise indica a presença da fase de magnetita e estrutura cristalina de hidroxiapatita; havendo fase terciária presente.

Os principais picos de difração aparecem em  $2\theta = 30,1, 35,5, 43,4, 57,9, 62,7$  °, planos cristalinos de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (cartão JCPDS: N°. 89-0688) e  $2\theta = 25,8, 31,4, 32,5, 39,6, 49,4$  ° suportando o plano de cristal de hidroxiapatita (Hap) (cartão JCPDS: N°. 09-0432), respectivamente (Dong *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2010; Valizadeh; Rasoulifard; Dorraji, 2014; Azaroon; Kiasat, 2018; Xiao *et al.*, 2018; Sahoo *et al.*, 2019; Bharath *et al.*, 2020). É possível verificar a presença de hidroxiapatita clorada no DRX. Isso não pode ser um bom biomaterial porque a substituição total dos grupos hidroxilas por íons cloro irá aumentar a acidez do ambiente local, levando à rápida solubilização de sais alcalinos (Martins, 2017). Além disso, sugere-se que os íons cloretos livres em solução retardam a formação de magnetita impedindo formação de ligações Fe-O-Fe pela condensação de grupos OH vizinhos, e os íons  $\text{NH}_4^+$  formados na decomposição do hidróxido que são capazes de capturar os  $\text{Cl}^-$  livres (Silva, 2013), mas nem todo cloro reagiu podendo ter a formação de cloreto de ferro. Na análise de Energy Dispersive System (EDS) permitiu a imediata identificação dos elementos químicos presentes na amostra de magnetita e não foi possível observar o elemento cloro presente.

No estudo realizado por Sahoo *et al.* (2019), ao aumentar a concentração de magnetita na síntese, a pureza da fase e a natureza cristalina da hidroxiapatita não se altera. Em termos de estrutura, a hidroxiapatita sintetizada pela rota de precipitação química, geralmente cristaliza em uma conformação hexagonal (Yang *et al.*, 2014; Ribeiro; Monteiro; Laranjeira, 2020). Vale ressaltar que a cristalinidade não é um fator importante no processo de adsorção (Hernández-Cocoletzi *et al.*, 2020).

Na análise de DRX realizada confirma características de células cristalinas de estrutura cúbica do tipo ortorrômbico de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e fase hexagonal de hidroxiapatita e hidroxiapatita clorada. Na dopagem da hidroxiapatita, os íons cálcio são geralmente substituídos pelos íons dopantes, o que poderia influenciar o processo de cristalização, dependendo da valência do íon. Porém, os difratogramas adquiridos mostraram que o processo de dopagem com ferro não influenciou na conformação do cristal, mantendo sua integridade, também

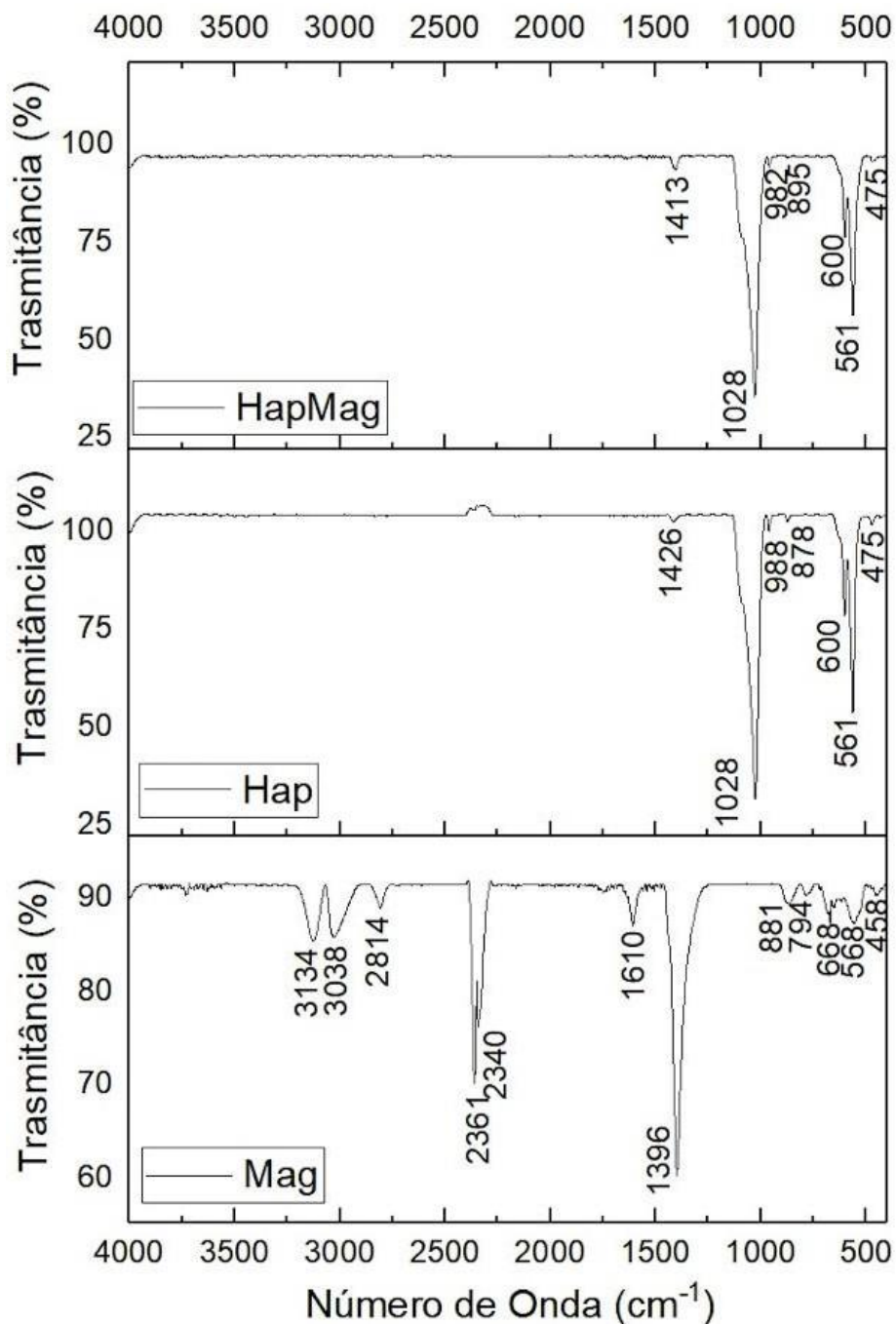
comprovada pela ausência de deslocamento de pico (Ribeiro; Monteiro; Laranjeira, 2020).

Nota-se no difratograma alargamento e perda de intensidade de picos comparados a literatura, bons indicadores de diminuição do tamanho do cristalito e da cristalinidade, estando associados à inclusão de ferro na rede, conforme explicado por Costa (2013). A cristalinidade de um material está relacionada com a intensidade e largura dos picos de difração de raios X. Assim, materiais com picos intensos e estreitos têm maior cristalinidade do que amostras que apresentem picos largos e de baixa intensidade. A formação de cristalitos de tamanho reduzido provoca o alargamento dos picos de difração (Martins, 2017).

#### 4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) fornece informações sobre os grupos funcionais presentes na superfície do compósito hidroxiapatita/magnetita. Na figura abaixo é exibido três gráficos referentes a hidroxiapatita, magnetita e ao compósito hidroxiapatita/magnetita. Os espectros FTIR das três amostras são mostrados na Figura 5:

Figura 5 - Análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do compósito hidroxiapatita/magnetita (HapMag), Hidroxiapatita (Hap) e Magnetita (Mag).



Fonte: Autor, 2023.

Na espectroscopia da magnetita (Mag) a literatura explica que os picos são localizados entre as bandas 500 e 780  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem às ligações entre Fe-O, as bandas de absorção nessa faixa são devidas à vibração simétrica de alongamento Fe-O (El-Dib *et al.*, 2020), sendo  $\sim 575\text{-}585 \text{ cm}^{-1}$  bem característica dessa ligação (Zheltova *et al.*, 2020; Medeiros, 2022). O pico de absorção em

568  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado com as partículas de magnetita (Zhang *et al.*, 2018), é considerado zona de estresse, ou seja, frequência vibracional do Fe-O (Corami; Mignardi; Ferrini, 2008; Yan; Li, 2022; Kotnala; Bhushan; Nayak, 2023).

As bandas de absorção na faixa de 550–670  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações das ligações Fe–O em sítios tetraédricos e octaédricos como observado no espectro da magnetita (Yan; Li, 2022). E o pico em 458  $\text{cm}^{-1}$  é causado por ligações Fe-O somente nos sítios octaédricos da magnetita e maghemita (El-Dib *et al.*, 2020). As bandas de absorção em 794 e 875  $\text{cm}^{-1}$  são de vibração OH (Stoia; Istratie; Păcurariu, 2016). O pico de absorção em 1396  $\text{cm}^{-1}$  representa o pico de absorção infravermelha do carbonato, que pode ser devido à interferência do  $\text{CO}_2$  no ar (El-Dib *et al.*, 2020), banda entre 1341 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  indicam ligações do tipo C-O (Santinello, 2021). Vale ressaltar que a amostra obtida por este método também absorveu água, o que pode ser observado como a banda em 1610  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde à água de cristalização presente na amostra (Corami; Mignardi; Ferrini, 2008; Zheltova *et al.*, 2020; Kotnala; Bhushan; Nayak, 2023). Essa faixa de absorção em 1610  $\text{cm}^{-1}$  indica a deformação angular assimétrica fora do plano de H–O–H causado pela adsorção de água (Camargo *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2018). Paralelamente, partículas de dióxido de carbono da atmosfera foram relacionadas a bandas em 2340-2361  $\text{cm}^{-1}$  (Zheltova *et al.*, 2020). A banda em 2814  $\text{cm}^{-1}$  indica o estiramento simétricos de ligações C-H (Camargo *et al.*, 2014). O grupo funcional observado com banda maior que 3000  $\text{cm}^{-1}$  (modo de estiramento OH) é do grupo hidroxila, e a banda em 3134  $\text{cm}^{-1}$  indicou associação intramolecular e grupos Fe-OH apresentados (El-Dib *et al.*, 2020). A sinalização do oxigênio-hidrogênio (OH) foi observada em 3038 e 3134  $\text{cm}^{-1}$  (Zheltova *et al.*, 2020; Magalhães, 2020; Uysal; Canbakis, 2021). Os dois picos são atribuídos às vibrações de estiramento dos íons OH das partículas de magnetita (El-Dib *et al.*, 2020; Biedrzycka; Skwarek; Hanna, 2021).

No espectro (Hap) da hidroxiapatita foram observadas bandas fortes na faixa de 920–1200  $\text{cm}^{-1}$  devido as vibrações de  $\text{PO}_4^{3-}$  (Magalhães, 2020; Yusoff *et al.*, 2020). O estiramento do  $\text{PO}_4^{3-}$  é revelado nitidamente em 1028 e 561  $\text{cm}^{-1}$ , entre 1046,2  $\text{cm}^{-1}$  e 570,9  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes a  $\text{PO}_4^{3-}$  (Wang *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018). Em 600  $\text{cm}^{-1}$  observa-se a presença de um triplete relacionado com a fase de hidroxiapatita, que correspondem ao vibrações de

flexão do grupo fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ , O–P–O) (Camargo *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2018; Magalhães, 2020; Yusoff *et al.*, 2020). A banda observada em  $1028\text{ cm}^{-1}$  denotam as vibrações de estiramento do grupo fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ , P–O) (Yusoff *et al.*, 2020). O pico em  $988\text{ cm}^{-1}$  foi devido a vibração de flexão da ligação O–P–O, fortes bandas de absorção apareceram em torno de  $600\text{ cm}^{-1}$  que correspondem as vibrações de flexão do grupo fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ , O–P–O) (Yusoff *et al.*, 2020).

As bandas de absorção em  $561$ ,  $988$  e  $1028\text{ cm}^{-1}$  e aquelas em  $475$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  são atribuíveis ao modo de alongamento e modo de flexão de  $\text{PO}_4^{3-}$  em hidroxiapatita, respectivamente (Yusoff *et al.*, 2020; Biedrzycka; Skwarek; Hanna, 2021; Prakash; Venda; Thamizharasi, 2022). Os picos em  $1028\text{ cm}^{-1}$ ,  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $561\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao alongamento assimétrico da ligação PO, alongamento simétrico da ligação O–P–O do grupo fosfato e dobramento assimétrico do O–P–O citado respectivamente, que por sua vez são característicos da hidroxiapatita (Corami; Mignardi; Ferrini, 2008). Duas bandas em  $561$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo de flexão triplamente degenerado de  $\text{PO}_4^{3-}$  (Ramos-Guivar *et al.*, 2016). O pico na área de  $1418\sim 1435\text{ cm}^{-1}$  é considerado como pertencente ao alto teor de fosfato região de estiramento, válido para o pico de  $1426$  (Kotnala, Bhushan e Nayak, 2023).

Na espectroscopia de FTIR do compósito hidroxiapatita/magnetita (HapMag) os sinais Fe–O foram parcialmente cobertos por picos atribuídos ao fosfato (Zheltova *et al.*, 2020). Pode-se observar que a amostra preparada não absorveu água, o que não resultou na ocorrência de picos fortes na região de  $3430$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  (Camargo *et al.*, 2014; Biedrzycka; Skwarek; Hanna, 2021; Uysal; Canbakis, 2021; Prakash; Venda; Thamizharasi, 2022). O espectro confirmou que o nanocompósito de magnetita-hidroxiapatita contém o grupo funcional da hidroxiapatita. Pode-se dizer que todos esses grupos afetam na remoção de metal agindo como um local de adsorção existente. Pelas bandas analisadas, o núcleo magnético constituído por  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi completamente encapsulado pela hidroxiapatita devido à ausência de picos característicos indicando interação entre esses substratos. Assim, os resultados de FTIR indicam que a hidroxiapatita incorporou a magnetita. Até o momento, há uma falta de informação sobre a estrutura núcleo-casca da magnetita e hidroxiapatita (Zheltova *et al.*, 2020). A presença desses grupos funcionais pode facilitar a

complexação e precipitação de íons de metais pesados (Biedrzycka; Skwarek; Hanna, 2021; Kotnala; Bhushan; Nayak, 2023).

Os espectros de infravermelho das amostras não mostraram deslocamentos significativos das bandas de absorção comparados com os materiais puros, mostrando que a hidroxiapatita provavelmente encapsulou fisicamente as partículas de magnetita, conforme discutido acima. Nomeadamente as moléculas de magnetita presentes podem interagir entre si através de interações hidrofóbicas e formar grupos maiores de partículas, resultando numa área superficial menor e mais pobre. Para evitar tais inconvenientes, elas são revestidas com a camada de hidroxiapatita. Além disso, as modificações podem preservar as partículas da degradação causada pelo ambiente (Biedrzycka; Skwarek; Hanna, 2021).

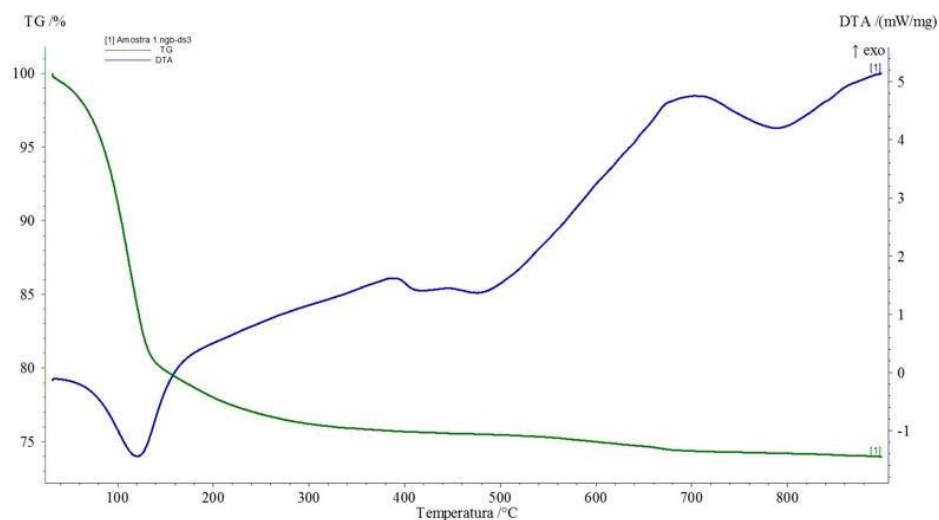
#### 4.4 ANÁLISE DAS CURVAS DE TERMOGRAVIMETRIA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A estabilidade térmica é um fator importante que afeta a aplicação de um adsorvente. Em ambiente de alta temperatura, o adsorvente preparado funcionaria bem se pudesse evitar a sua degradação (Venkatesan; Hassan; Ryu, 2019).

Na curva TG, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas. Na termogravimetria diferencial (DTA), a derivada da variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) é registrada em função da temperatura ou tempo. Portanto neste método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra. Para avaliar as variações da porcentagem de massa residuária do compósito de hidroxiapatita/magnetita à medida que a temperatura aumenta foi realizada a análise das curvas TG/DTA de acordo com a Figura 6:



Figura 6 - Curva termogravimétrica TG e DTA do compósito magnetita/hidroxiapatita.



Fonte: Autor, 2023.

Observa-se que as curvas sofrem essencialmente três perdas de massa, o que reflete em três picos derivativos na curva de DTA. Isso revelou padrões semelhantes na amostra do compósito relatado por Bhatt *et al.* (2020), Martins (2017), Torgbo e Sukyai (2019). Ele indica que até 900 °C, a perda de massa do compósito (Hap / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) é de aproximadamente 26 % da massa inicial. Na primeira e maior perda de massa foi cerca de 19 %, ocorrendo até aproximadamente 150 °C. O solvente, normalmente água adsorvida na superfície das partículas de hidroxiapatita, evapora, provocando a primeira perda de massa e a reação endotérmica é evidenciada pelo primeiro pico negativo da curva de DTA (Martins, 2017; Ain *et al.*, 2020; Bhatt *et al.*, 2020; Marcelo *et al.*, 2021), é atribuível à dessorção de água adsorvida (Iwasaki *et al.*, 2013).

À medida que a temperatura aumenta (200 e 650 °C), a perda de massa é aproximadamente 6 %. Essa perda é atribuída à eliminação de água estrutural da rede cristalina (Iwasaki *et al.*, 2013; Li, R. *et al.*, 2022) e a perda de carbonato que pode ser devido à decomposição de íons carbonato presentes na amostra de hidroxiapatita (Yang *et al.*, 2014; Torgbo; Sukyai, 2019). Essa longa faixa de temperatura em que ocorre perda de massa indica que a água não interage de maneira uniforme com a estrutura, o que é compatível com a existência de diferentes sítios estruturais (Torgbo; Sukyai, 2019; Bharath *et al.*, 2020; Ramos-Guivar, Morales; Litterst, 2020).

Após 650 °C, observa-se uma perda de massa de aproximadamente 1 % que é atribuída à condensação dos grupos OH dos cristais de hidroxiapatita, ou seja, gradual desidroxilação (Silva, 2010; Iwasaki *et al.*, 2013; Torgbo; Sukyai, 2019). Desta forma, o material permanece estável até 850 °C e o pico endotérmico visível indica a decomposição da apatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$ ) e formação do fosfato de tricálcio ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) (Grande *et al.*, 2009; Martins, 2017).

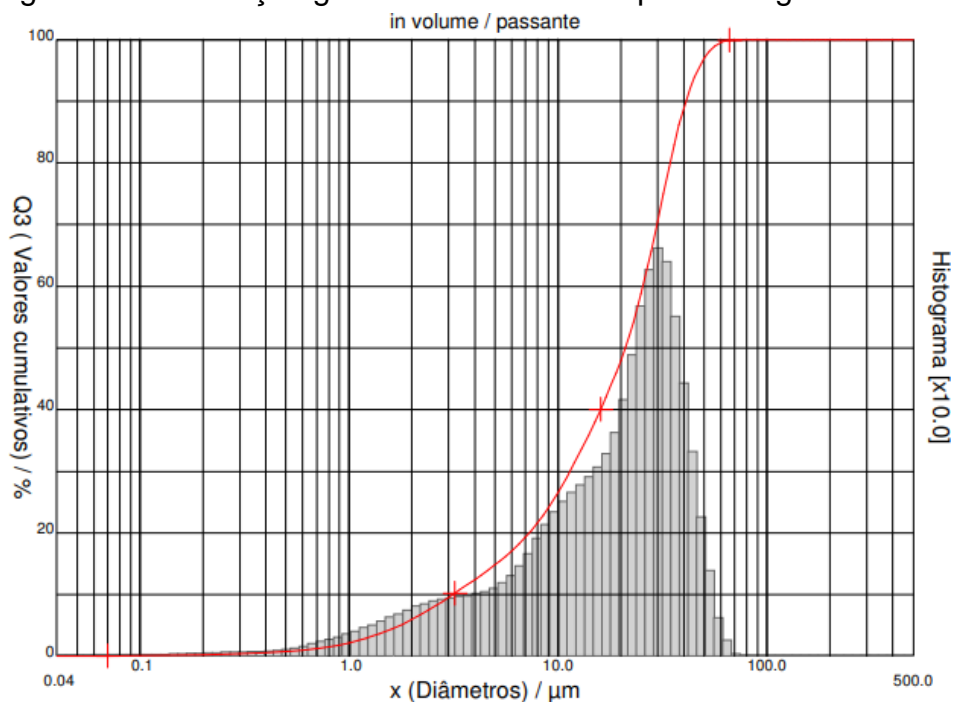
A hidroxiapatita melhora significativamente a estabilidade térmica do compósito a temperaturas mais altas com menor perda de peso, protegendo a cadeia devido à estabilidade da Hap à temperatura (Li *et al.*, 2009). A capacidade de degradação térmica de qualidade de um compósito é muito essencial para a aplicação de regeneração tecidual. Esta excelente qualidade é atraente na fabricação de compósitos à base de polímeros para aplicação biológica (Torgbo; Sukyai, 2019).

Vale ressaltar que no estudo relatado por Bharath *et al.*, 2020, o compósito hidroxiapatita/magnetita foi seco em temperatura de 90 °C e quando a temperatura é superior a 400 °C (600 e 800 °C), os picos característicos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  desapareceram completamente e novos picos são detectados. Esses novos picos podem ser atribuídos aos de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ou seja, a magnetita se transforma em hematita. Esses resultados estão de acordo com o relatado por (Torgbo; Sukyai, 2019). Além disso, o pico característico de hidroxiapatita torna-se cada vez mais acentuado e sua intensidade aumenta com o aumento da temperatura de calcinação de 100 para 800 °C. Isso significa que a cristalinidade da hidroxiapatita aumenta com o tratamento térmico (Bharath *et al.*, 2020). O padrão de difração revela que o crescimento do cristal é maior, isso pode ser causado pela temperatura de calcinação (400 °C) (Cai *et al.*, 2017).

#### 4.5 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E ANÁLISE DE ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS)

A análise granulométrica consiste na descrição textual da amostra, ou seja, da distribuição dos grãos conforme o seu diâmetro, isso é visto na Figura 7:

Figura 7 - Distribuição granulométrica do compósito magnetita/hidroxiapatita.



Fonte: Autor, 2023.

O tamanho granulométrico do material sintetizado apresentou diâmetro médio de 21,70  $\mu\text{m}$ . A amostra teve como 90 % um diâmetro de 41,00  $\mu\text{m}$ , 50 % um diâmetro de 21,01  $\mu\text{m}$  e para 10 % com 3,13  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Os resultados descrevem partículas aglomeradas e por esse motivo o seu tamanho em micrometro.

A grande maioria da literatura até aqui apresentada, mostrou como resultado da síntese de coprecipitação um material nanométrico (Grande *et al.*, 2009; Loo *et al.*, 2010; Santos, 2014; Pooladi; Bazargan-Lari, 2020), salvo o estudo de propriedades de sorção de um adsorvente magnético funcionalizado de quitosana no qual investigou-se a recuperação de Ni e Pb de soluções aquosas e o tamanho das partículas do adsorvente variou entre 20 e 60  $\mu\text{m}$  para a maioria das partículas (Hamza *et al.*, 2019).

Nano compósitos derivados de hidroxiapatita magnética podem ser obtidos por uma variedade de métodos e nas pesquisas recentes, os métodos mais comuns são métodos úmidos, incluindo coprecipitação, método fácil e conveniente de síntese de óxido de ferro a partir de  $\text{Fe}^{2+}$  /  $\text{Fe}^{3+}$  aquoso de soluções de sal na presença de uma base com um alto rendimento e uma distribuição de tamanho relativamente pequena (Asrarian *et al.*, 2014).

Espinha de peixe foi utilizada para a remoção de Cu e Ni uma vez que foi relatado que contém Hap. Partículas de hidroxiapatitas com tamanhos entre 149 e 325 nm foram utilizadas no processo de adsorção. Maior tamanho de partícula favoreceu maior eficiência de adsorção para Ni, enquanto o inverso foi exibido para Cu. Mais de 80 % de remoção de íons foi alcançada em todos os casos e o tratamento térmico foi desnecessário (Hernández-Cocoletzi *et al.*, 2020).

Vale ressaltar que, as partículas magnetizadas em micro e nano escala são especialmente consideradas como adsorventes para contaminantes como metais pesados da água e águas residuárias (Souza; Mohallem; Sousa, 2011; Tamjidi; Esmaeili; Moghadas, 2019).

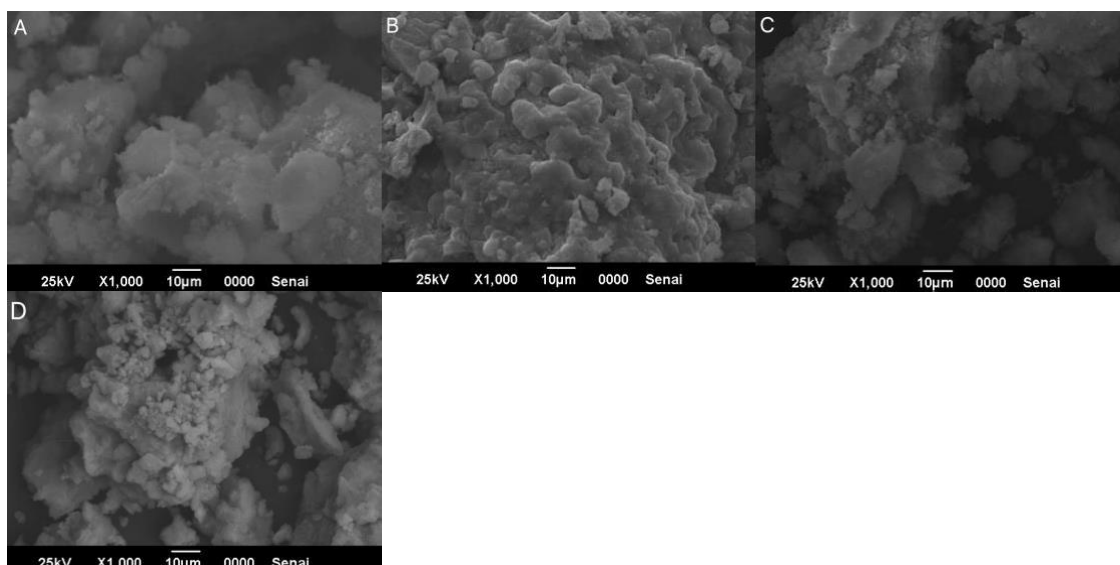
O espalhamento de luz dinâmico é capaz de detectar flutuações temporais na intensidade da luz espalhada, proporcionando informações sobre difusão e relaxações internas das cadeias. Através do DLS, é possível obter o coeficiente de difusão translacional, que pode ser utilizado para determinar o raio hidrodinâmico das partículas em solução. Através da relação matemática da equação de Stokes-Einstein obtém-se uma relação matemática da curva de correlação para o cálculo do tamanho da partícula presente (Dal-Bó, 2007).

O tamanho de partícula do compósito utilizando a análise de DLS permitiu estudar o real tamanho das partículas, apresentou um diâmetro médio de 820,43 nm (0,820  $\mu\text{m}$ ). Assim não se enquadrando como uma nanopartícula, já que para escala nano deve ser menor que 100 nm (Azari *et al.*, 2017). No estudo de Iwasaki *et al.* (2013), partir da análise DLS, os diâmetros médios das partículas compostas contendo 5, 10, 20 e 30 % em massa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram 0,57, 0,54, 0,53 e 0,57  $\mu\text{m}$ , respectivamente, próximos aos do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - partículas livres de Hap (0,57  $\mu\text{m}$ ). Esses resultados indicam que a incorporação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  afetou pouco o crescimento das partículas do compósito (magnetita/hidroxiapatita) (Iwasaki *et al.*, 2013).

#### 4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Com os resultados da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) relado na Figura 8, é possível discorrer sobre a morfologia e homogeneidade do compósito hidroxiapatita/magnetita e seus precursores.

Figura 8 - Micrografia obtidas no MEV da superfície do adsorvente: A Hidroxiapatita; B Magnetita, C Hidroxiapatita/Magnetita antes da adsorção de metais e D Hidroxiapatita/Magnetita após a adsorção de metais.



Fonte: Autor, 2023.

As hidroxiapatitas são materiais que exibem estrutura granular diversificada, do formato esférico até estruturas semelhantes a bastonetes, mediante as condições de síntese. O pH e a temperatura são os principais fatores que alteram a morfologia, sendo o pH elevado, o responsável por originar morfologias esféricas para as hidroxiapatitas (Carvalho, 2019).

Com base nos estudos de Borges (2018), Mobasherpour e SalahiPazouki (2012), indicam que os cristais apresentam a morfologia prismática em forma de agulha, comum da hidroxiapatita, como também descrito por Hua *et al.* (2023), Sahoo *et al.* (2019) e Thanh *et al.* (2018). Outro parâmetro importante é representado pela temperatura de síntese. A influência desse parâmetro na síntese de Hap influencia na morfologia final do material, obtendo-se formato de folhas, fitas a uma temperatura de trabalho de 180 °C (Brazdis *et al.*, 2021).

É observado na Figura 8 A, a formação de agregados, a micrografia para o material hidroxiapatita mostram um denso aglomerado de grãos, de granulometria visivelmente variada, que já era esperado, pois quanto menor a partícula maior é a tendência de aglomeração. Isso se deve a alta energia superficial causada pelas forças de van der Waals que tendem a formar agregados, diminuindo drasticamente sua área superficial e desempenho de

remoção de metais pesados (Wang *et al.*, 2018). No entanto torna-se difícil, precisar a morfologia desses materiais, justamente pelo fato do aglomerado das partículas, entretanto é possível identificar formatos aparentemente esféricos para a amostra, com estrutura mais granular do que em forma de bastonete.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura relatado na Figura 8 B para magnetita mostram partículas esféricas que são facilmente agregadas devido às suas propriedades magnéticas (Al-Madhagi *et al.*, 2023). Compostos mais agrupados com aspecto esponjoso e pouca formação de possíveis poros corrobora com Yazdani e Seddigh (2016), onde no estudo mostram partículas que apresentam morfologia sintetizada semiesférica. De acordo com Al-Madhagi *et al.* (2023), as amostras resultantes de partículas de magnetita são quase esféricas/elipsoidais e isso se deve ao precursor cloreto de ferro que tende a formar partículas esféricas (Yazdani; Seddigh, 2016). Observa-se através da Figura 8 B que a magnetita é possivelmente constituída de aglomerados de partículas, pois de acordo com a literatura, a estabilidade dessas partículas é fortemente dependente de forças atrativas (de curto alcance constituindo as forças de van der Waals, e de longo alcance, as forças dipolares magnéticas) e repulsivas (eletrostática devido à carga na superfície das partículas a estabilidade devido às interações eletrostáticas) (Silva, 2017).

Nesse estudo foram realizadas análises de microscopia do adsorvente antes e depois da adsorção do Pb, Mn e Al, e as seguintes imagens foram obtidas na Figura 8 C e 8 D. A micrografia para o material compósito da Figura 8 C mostra que a magnetita é encapsulada quando associada a hidroxiapatita, pois sua imagem corrobora com a imagem 8 A que é apenas da hidroxiapatita. Isso pode ser confirmado por Ferreira-Ermita *et al.* (2020). O compósito exibe núcleo magnético arredondado e cobertura irregular de hidroxiapatita, como relatado por Al-Madhagi *et al.* (2023).

A adição da magnetita modifica significativamente as morfologias da hidroxiapatita com estruturas soltas (Hua *et al.*, 2023). É visto na Figura 8 C que, com a adição da magnetita na hidroxiapatita a estrutura fica mais solta, ou seja, menos agregada. No estudo realizado por Kotnala, Bhushan e Nayak (2022), a estrutura lamelar da hidroxiapatita, embora as partículas magnéticas tenham fenômenos de agregação, elas ainda formam um compósito mais uniforme e solto (Hua *et al.*, 2023). A morfologia das partículas hidroxiapatita/magnetitas

fabricadas em nível nano possui uma ampla gama de morfologias de partículas, de esféricas a hexagonais e filamentosas (Feng *et al.*, 2010). Por sua vez, os autores Biedrzycka, Skwarek e Hanna (2021) obtiveram um compósito magnético com formas semelhantes a bastões. Em outro estudo, nanopartículas de magnetita/hidroxiapatita foram desenvolvidas com base na incorporação de partículas magnéticas na camada de hidroxiapatita e esse compósito era quase esféricas e bastante monodisperso (Liu *et al.*, 2010). Os resultados mostram que o adsorvente compósito possui estrutura irregulares, porosas e consistem principalmente de partículas esféricas o que corrobora com o encapsulamento.

Na micrografia mostrada pela Figura 8 D do material compósito após a adsorção dos metais Pb, Al e Mn, não apresentou qualquer tipo de diferença morfológica em comparação com o compósito original. O aspecto é semelhante à sobreposição de pequenos agregados provavelmente causado à aglomeração de partículas de metais que se formam na superfície do compósito após a adsorção. É possível dizer que a estrutura porosa do compósito apresenta partículas menores em sua superfície após a adsorção (Hamza *et al.*, 2019; Vahdat; Ghasemi; Yousefpour, 2019; Pooladi; Bazargan-Lari, 2020; Uysal; Canbakis, 2021).

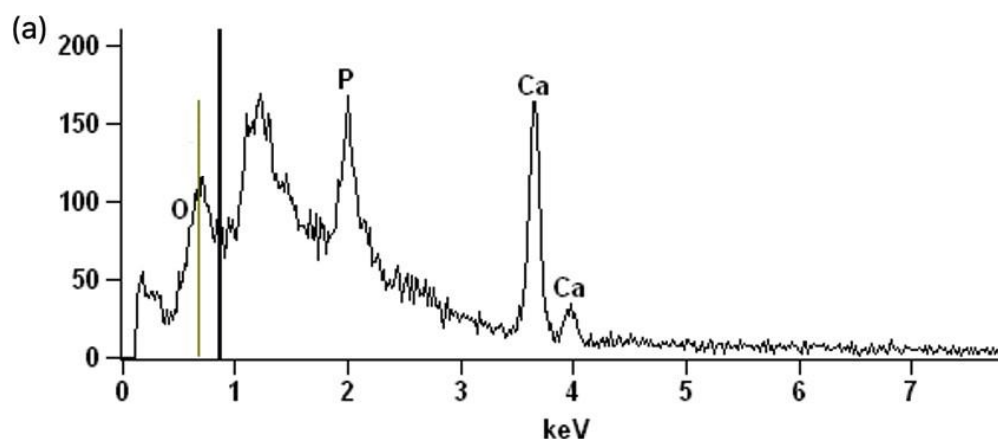
Relatado por Corami, Mignard e Ferrini (2008), nenhuma nova fase sólida na superfície dos grãos é mostrada, enquanto uma distribuição uniforme de metais pesados é observada nas zonas brancas nos grãos do compósito correspondendo ao metal pesado adsorvido. Depois da adsorção dos metais pelo compósito, o tamanho e o acúmulo de partículas aumentam (Mertins, 2008; Choi; Lee; Choi, 2021). Além disso, após a formação dos metais em torno das partículas hidroxiapatita/magnetita, a cor das partículas mudou e ficou mais escuro, alguns estudos anteriores atribuem à presença de metais nas partículas (Mertins, 2008). Os autores Uysal e Canbakis (2021) relatam que, a magnetita se liga à hidroxiapatita para formar uma superfície heterogênea e que o sucesso do compósito hidroxiapatita/magnetita na adsorção de íons metálicos formam complexos e tem sido explicado principalmente por quatro mecanismos: complexação na superfície, troca iônica, dissolução/precipitação e atração eletrostática.

#### 4.7 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X DE DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

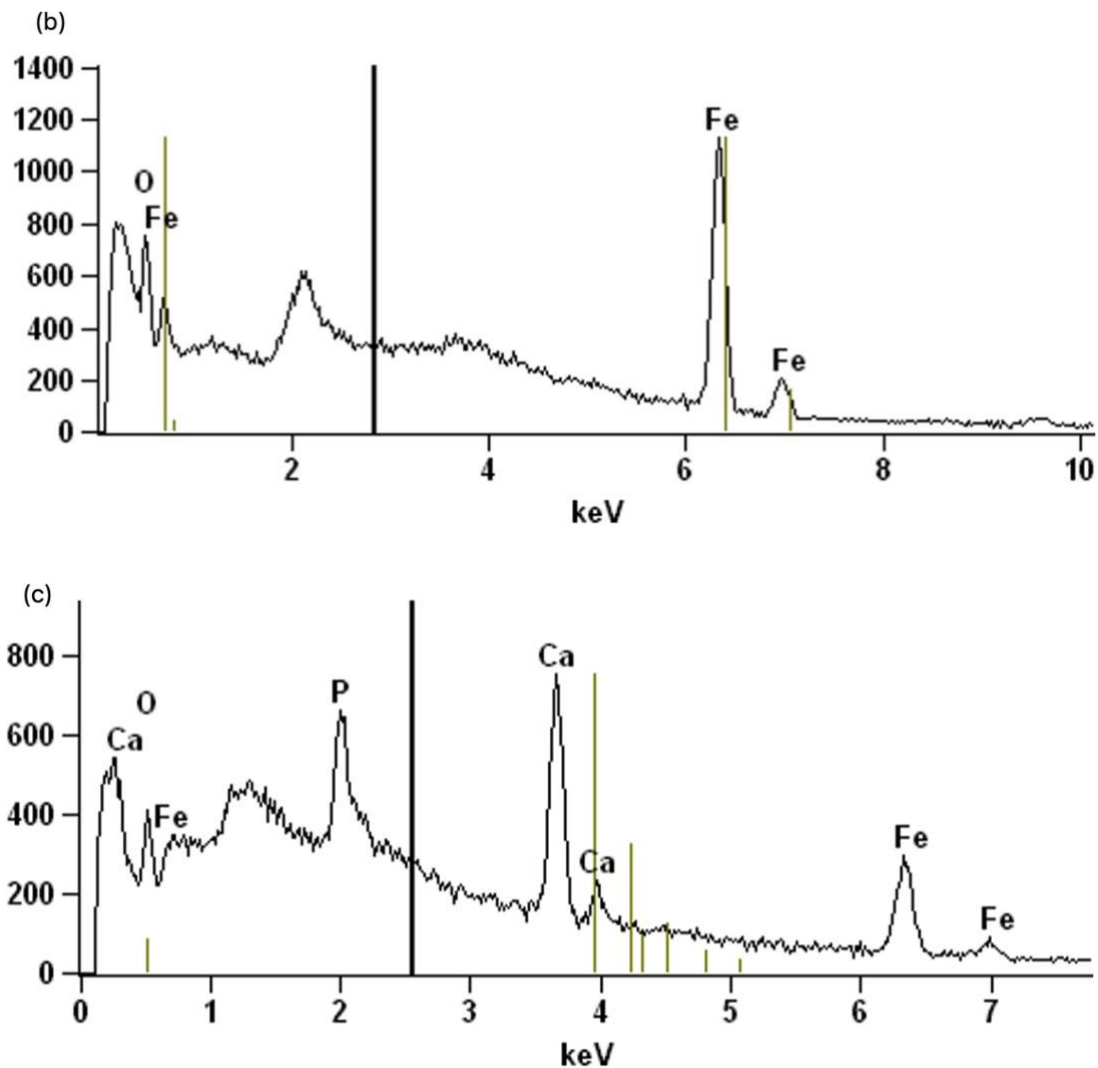
O *Energy Dispersive System* (EDS) é uma técnica não destrutiva e útil para identificar e determinar a composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. A análise por EDS permite a imediata identificação dos elementos químicos e o mapeamento da distribuição dos elementos por região do material, gerando mapas composicionais dos elementos desejados (Bonzanini, 2020).

A Figura 9 mostra os resultados das composições elementares das amostras de hidroxiapatita (a), magnetita (b) e o composto hidroxiapatita/magnetita obtidos pela técnica de EDS. As medidas foram efetuadas na região central das amostras. Elas são consideradas quantitativas na região correspondente às micrografias, porém, para o filme como um todo, deve-se considerá-la como semiquantitativa. Assim que a voltagem emitida é lida pelo detector, um espectro de contagens de raios-X (cps/eV) vs energia (keV) é gerado. O eixo de contagens é referente às unidades de fótons, relativos à energia das transições eletrônicas de cada elemento químico, que atingem o detector por unidade de área.

Figura 9 - Micrografia obtidas no MEV da superfície do adsorvente: (a) Hidroxiapatita; (b) Magnetita, (c) Hidroxiapatita/Magnetita antes da adsorção de metais.







Fonte: Autor, 2023.

A Figura 9 (a) mostra os resultados de EDS para a hidroxiapatita. O quantitativo da análise indicou a presença molar de Ca (69 %) e P (31 %) na superfície do material. Bonzanini (2020) relata que através dessa técnica que, há presença de apenas cálcio e fósforo em sua amostra de hidroxiapatita, devido à mesma apresentar uma relação estequiométrica de 1,67, sendo que na amostra em estudo, apresentou 1,71 de relação estequiométrica, este aumento pode estar relacionado à presença de grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  observados nos espectros de infravermelho. A dissociação do  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à medida que é adicionado na base ocorre em etapas. Uma vez que o ânion precipitado ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) é formado lentamente em soluções contendo o íon metálico ( $\text{Ca}^{+2}$ ), a síntese para a obtenção de Hap requer que a adição da solução de fosfato seja realizada em razões mais lentas

na suspensão contendo o íon cálcio. É importante ressaltar que a Hap estequiométrica é estável em  $\text{pH} > 8$ .

Relatado por Zhu *et al.* (2008), quando a área superficial específica da hidroxiapatita é  $65,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , alto grau cristalino e a proporção molar Ca/P são favorecidos para a troca iônica pelo  $\text{Ca}^{2+}$  para o  $\text{Cd}^{2+}$ . Segundo Mohd Pu'ad *et al.* (2019) a variação da relação Ca/P está associada ao pH que é um parâmetro de controle da síntese, a medida em que o pH aumenta a relação Ca/P também aumenta. O pH deve estar entre 9,5 e 12 para obter-se uma hidroxiapatita estequiométrica, se ele se encontrar fora dessa faixa além de influenciar na relação Ca/P, também propiciará o surgimento de outros fosfatos de cálcio que na obtenção da hidroxiapatita podem ser considerados como impurezas.

A Figura 9 (b) apresenta a espectroscopia por dispersão de energia para a magnetita, com picos característicos de Fe e O. Os picos de ferro e oxigênio são referentes à fase magnetita do óxido de ferro e estão de acordo com resultados reportados na literatura (Mohd Pu'ad *et al.*, 2019).

A análise por EDS na Figura 9 (c) confirmou a composição do compósito, o quantitativo da análise indicou a presença molar de P (22 %), Ca (42 %) e Fe (36 %).

#### 4.8 POTENCIAL ZETA

O potencial zeta é um importante indicador de carga na superfície e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de sistemas coloidais. Com o potencial zeta, obtém-se uma estimativa da carga superficial da partícula e assim, verifica-se o grau de repulsão eletrostática, ou seja, como ela poderá interagir com outras partículas carregadas ao redor (Dal-bó, 2007; Medeiros, 2022). É um parâmetro importante para avaliar a estabilidade e a tendência à formação do floco e, portanto, da estabilidade de coloides e partículas em solução (Jefferson *et al.*, 2004).

Potencial zeta reflete o potencial de superfície das partículas, o qual é influenciado pelas mudanças na interface com o meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou da adsorção de espécies iônicas presentes no meio aquoso de dispersão (Schaffazick *et al.*, 2003; Sharma *et al.*, 2014). Quanto maior o potencial zeta mais provável que a

suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera as forças de *Van der Waals*, as quais promovem agregação. As dispersões com valores de potencial zeta maiores ou iguais a +30 mV ou iguais e/ou inferiores a -30 são considerados estáveis (Jefferson *et al.*, 2004; Mertins, 2008; Sharma *et al.*, 2014). No entanto se as partículas têm baixos valores de potencial zeta não haverá força que previna a agregação das partículas, logo elas tendem a flocular (Luxbacher, 2014). De acordo com Santos (2014), afirma que, para grandes concentrações de qualquer íon há uma redução do potencial zeta, pois com o aumento da concentração dos contraíons, a espessura da dupla camada se reduz, diminuindo, portanto, o potencial zeta (Rocha, 2007).

O valor do potencial zeta do compósito de hidroxiapatita/magnetita foi de -19,38 mV negativos, este valor poderá manter as partículas estáveis em suspensão, porém não suficiente para separar uma das outras, assim formando pequenos agregados que são sujeitos a separação de fase depois de alguns dias. A literatura consta que o potencial zeta da hidroxiapatita pura em pH = 5,5 é próximo a -0,5 mV e quanto menor o valor do potencial zeta de um adsorvente mais apto a adsorver íons metálicos carregados positivamente (Venkatesan; Hassan; Ryu, 2019). Nano Hap apresentaram uma carga superficial negativa (-10,83 mV) devido a abundantes grupos fosfato de superfície (Venkatesan; Hassan; Ryu, 2019). O valor do potencial zeta do estudo é menor do que o relatado para Hap puro (-18,1 mV) sugerindo uma configuração de carga diferente na superfície desses nano compósitos (Ramos-Guivar *et al.*, 2016).

O potencial zeta para hidroxiapatita/magnetita encontrado por Amenaghawon *et al.* (2022) ficou inferior a -12 mV e este valor aumenta conforme o pH aumenta. Já para Sahoo *et al.* (2019) o potencial zeta teve seu menor valor em pH = 7 de aproximadamente -27 mV, onde também obteve a maior adsorção para o Preto de Eriocromo T.

Assim, para alguns intervalos de pH, em que a partícula sólida e o poluente têm cargas opostas, ocorre a atração eletrostática, enquanto em outras condições, a troca iônica ou a precipitação são a principal rota de adsorção (Brazdis *et al.*, 2021). Dado que o pH tem um efeito na atração eletrostática entre as partículas em solução e a superfície dos adsorventes, isso implica que

investigar seu efeito no comportamento de adsorção dos adsorventes é importante (Sharma *et al.*, 2014).

A partir dos dados do potencial zeta, sabe-se que, o sinal de carga na superfície do adsorvente de hidroxiapatita/magnetita é negativo em toda a faixa examinada. O que fornece uma forte base teórica para a existência de atração eletrostática entre a superfície do adsorvente e os íons metálicos (Feng *et al.*, 2010), é favorável para a adsorção de íons de metais pesados. Os resultados mostraram que algum outro mecanismo de sorção possa existir durante o processo de adsorção, mas a atração eletrostática ocorre (Feng *et al.*, 2010).

Os valores de potencial zeta mais baixos indicam uma força eletrostática mais forte para os íons de metais pesados em direção à superfície sólida (He; Xie, 2018). Isso pode ser atribuído à presença de partículas magnéticas parcialmente oxidadas na superfície do núcleo da hidroxiapatita. E partículas de hidroxiapatita apresentaram uma carga superficial negativa (-10,83 mV) devido a abundantes grupos fosfato de superfície (Jahoushi *et al.*, 2022).

Outro exemplo no qual o potencial zeta tem forte atuação é na adsorção orgânica, por exemplo para remoção de Eriocromo Preto T de solução aquosa. Usou-se hidroxiapatita magnética, e em menor pH, a eficiência de remoção do corante foi menor devido ao menor potencial zeta negativo revelando baixa interação eletrostática. Em pH 7,0, o valor máximo de potencial zeta negativo foi observado, o que indica fortes interações eletrostáticas entre o corante e o nano compósito (Sahoo *et al.*, 2019).

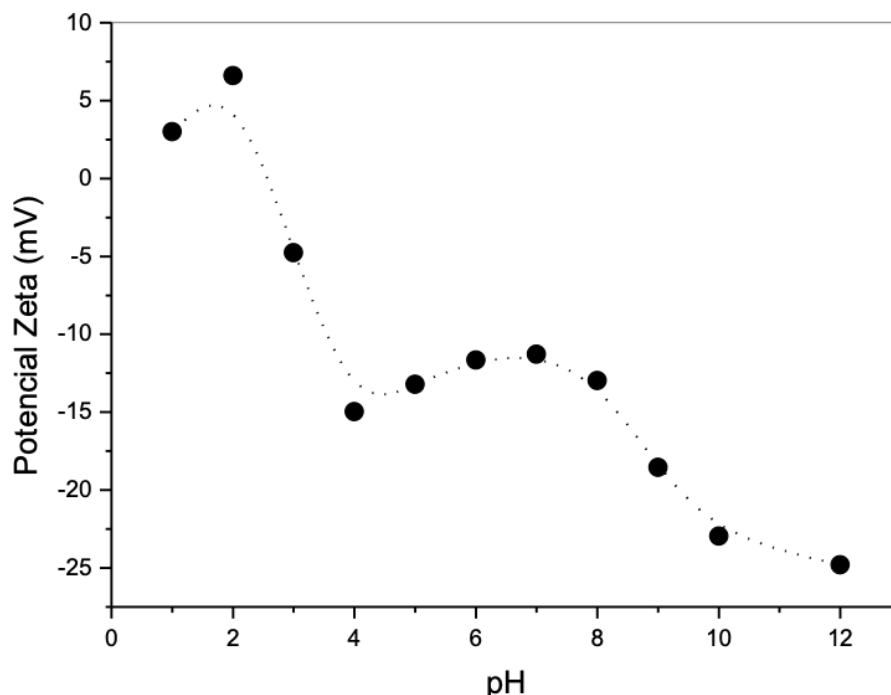
#### 4.9 PH NO PONTO DE CARGA ZERO (PHPCZ)

A determinação do pH no ponto de carga zero (pHPCZ) é definido em qual pH a superfície do adsorvente possui carga neutra. O procedimento de determinação do PCZ foi baseado em Park e Regalbutto (1995) (Darezereshki *et al.*, 2018).

A análise do ponto de carga zero ou ponto isoelétrico do compósito está mostrado na Figura 10 seguinte e é determinado no ponto de intersecção da curva, onde o pH é igual a zero (Bonetto, 2016). Se o valor do pH da solução for menor que PCZ, a carga líquida superficial será positiva, enquanto se o pH da solução for maior que o PCZ, a carga líquida superficial será negativa. Quando

o pH da solução for igual ao PCZ, a carga líquida da solução será nula (Zhang *et al.*, 2020).

Figura 10 - Variação do potencial eletro cinético m função do pH compósito magnetita/hidroxiapatita.



Fonte: Autor, 2023.

O valor encontrado do pH de PCZ para o compósito hidroxiapatita/magnetita foi de aproximadamente 2,6. Com isso, pode-se inferir que o processo de adsorção dessa solução de metais pelo compósito hidroxiapatita/magnetita deva ser favorecido em meios com pH maior do que 2,6. Em valores de pH superiores a 2,6 a superfície do compósito é coberta por carga negativa, enquanto para valores abaixo disso, a superfície torna-se positiva (Valizadeh; Rasoulifard; Dorraji, 2014; Bonetto, 2016).

O ponto de carga zero de um sólido particulado em suspensão pode ser interpretado como o pH no qual as partículas apresentam uma densidade de carga na superfície igual a zero. Isto significa que na média as partículas apresentam mobilidade nula, quando submetidas a um campo elétrico. Como a capacidade de adsorção está relacionada ao potencial de carga de superfície do adsorvente e este varia com o valor do pH do meio, será importante na discussão do efeito do pH no processo de adsorção (Reis, 2004).

A repulsão eletrostática entre os íons ( $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ) e os grupos fosfato carregados positivamente da hidroxiapatita reduz a quantidade de adsorção, ou seja, em  $pH < 2,6$  pode ser explicada a repulsão eletrostática predominante entre os íons e os sítios ativos carregados positivamente dos adsorventes (Saghatchi; Ansari; Mousavi, 2018). Quando o pH aumenta, a superfície do compósito se torna menos positiva e a probabilidade de se ligar aos íons carregados positivamente aumenta e, portanto, a capacidade de adsorção aumenta. O uso de magnetita na matriz de hidroxiapatita melhora as características da superfície, reduzindo seu valor do potencial zeta e tornando-o mais apto a adsorver íons metálicos carregados positivamente (Venkatesan; Hassan; Ryu, 2019).

Isso pode ser confirmado através do seguinte estudo realizado por (Saghatchi; Ansari; Mousavi, 2018; Wang *et al.*, 2018), o valor do PCZ está relacionado com a carga superficial dependente do pH dos *biochars*, e irá refletir suas propriedades de adsorção. O PCZ da hidroxiapatita/*biochar* mostram valores de 2,5. Quando o pH está abaixo do pH pzc, a superfície do biocarvão é carregada positivamente, o que não favorece a adsorção de metais pesados devido à repulsão eletrostática. Quando o pH da solução é maior PCZ, a superfície dos *biochars* adquire uma carga negativa, levando a uma atração eletrostática significativa entre os metais pesados e a superfície carregada positivamente. A capacidade de adsorção para íons (Horváth *et al.*, 2019; Ain *et al.*, 2020) metálicos mistos Pb-Cu-Zn por hidroxiapatita/*biochar* foi a mais alta em  $pH = 6$  com a faixa de pH testada. Portanto,  $pH = 6$  que foi considerado a condição ótima e usada no experimento do compósito hidroxiapatita/magnetita para soluções mistas de Al, Pb e Mn.

O pH do ponto de carga zero da hidroxiapatita é conhecido como 6,8 (Valizadeh; Rasoulifard; Dorraji, 2014). Já no estudo realizado por Zhang *et al.* (2018), nanopartículas de magnetita apresentam pH PZC= 3,8. No estudo atual de Horváth *et al.* (2019), o valor de pH das amostras de  $Fe_3O_4$  /Hap foi de 7,2. Como a reação foi realizada em um pH de 5,5 durante todo o experimento de adsorção, os nano compósitos ficaram com íons  $Ca^{2+}$  carregados positivamente em suas superfícies. Consequentemente, para o Hap com uma carga de ponto zero conhecida pH de 7,2, sua superfície torna-se carregada negativamente em valores de pH acima de 7,2 e vice-versa para valores de pH abaixo de 7,2. Mais

ainda, forças de repulsão eletrostáticas com a Hap aumentam significativamente em valores de pH acima de 7,2 devido à natureza aniônica do corante e isso afeta negativamente o processo de adsorção (Amenaghawon *et al.*, 2022).

A quimissorção envolve interações eletrônicas entre os sítios da superfície do adsorvente e as moléculas do adsorvato, mostrando uma forte ligação iônica. É reconhecido que a Hap é um material anfótero onde a estrutura pode ter dois sítios de ligação intercambiáveis, que são os sítios C ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e P ( $\text{PO}^{4-}$ ). Ambos os locais podem ser manipulados pelo pH do meio. Ao suspender os nano compósitos na solução com um valor de pH inferior ao ponto isoelétrico, a superfície da Hap torna-se carregada positivamente através da formação de íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Quando o valor de pH da solução é maior que o valor do ponto isoelétrico, íons  $\text{PO}^{4-}$  carregados negativamente são formados (Horváth *et al.*, 2019).

Ligação tripla de POH são as espécies de superfície significativas, enquanto em pH próximo e superior a pHPZC as espécies de superfície dominantes são ligação tripla  $\text{PO}^-$  e ligação tripla  $\text{Ca}(\text{OH})^{+2}$ , respectivamente. Valores de  $\text{pH} < \text{pH PZC}$  sugerem que ligação tripla de POH deve ser a espécie de superfície dominante. Portanto, a diminuição do pH observada pode ser explicada pela lixiviação de prótons dos ligação triplas de POH da Hap devido à complexação da superfície com metais (Corami; Mignardi; Ferrini, 2008).

Por exemplo, mudanças no pH da solução podem resultar em mudanças na carga da superfície, afetando assim a capacidade de adsorção do adsorvente. O efeito do pH na adsorção de produtos de corrosão iônica de processos nucleares usando Hap magnético foram estudados. Dentro de uma faixa de pH de 3 a 8, um pH de 6 foi considerado o pH ideal. Um valor de pH de 6 foi observado para prevenir a protonação da superfície e interferências de outras espécies através da precipitação de moléculas de adsorvato (Amenaghawon *et al.*, 2022). A solução aquosa é responsável pela protonação dos grupos  $\equiv\text{PO}^-$  e  $\equiv\text{CaOH}$  e forma sítios  $\equiv\text{CaOH}^{2+}$  carregados positivamente e  $\equiv\text{POH}$  neutros nas superfícies da hidroxiapatita (Horváth *et al.*, 2019; Ain *et al.*, 2020).

No estudo realizado por Kotnala, Bhushan e Nayak (2023), o pH aquoso tem uma influência significativa na funcionalidade da superfície do adsorvente e do adsorvato. Como o processo de adsorção é um fenômeno de superfície, o pH do meio pode afetar as propriedades de ligação. Um estudo detalhado da literatura realizado em estudos anteriores sobre adsorção de um herbicida revela

sua dependência do pH. Em geral, as capacidades de adsorção do Pb(II) são altamente dependentes do pH, que aumentam com o aumento do pH e se aproximam de 100 % em pH > 7,0 (Zhang *et al.*, 2018).

O pH da solução desempenha um papel importante durante a adsorção. A adsorção do metal cádmio por hidroxiapatita resulta em uma redução do pH de 7,04 para 4,93. A capacidade máxima de sorção dos metais ocorre em valores de pH compreendidos na faixa observada (Corami; Mignardi; Ferrini, 2008). No estudo de Cui *et al.* (2014), foi relatado que a adsorção de cobre com Hap também é fortemente dependente do pH, existindo uma relação direta entre o pH da solução e a taxa de adsorção de cobre. Especificamente, quando o pH variou de 1,0 a 5,9, verificou-se que a adsorção de cobre aumentou de 19,4 % para 97,6 %, com a adsorção máxima ocorrendo em um pH de 5,9.

Em trabalhos já mencionados, o pH é um fator importante para a adsorção, pois pode afetar a eficácia do material como adsorvente. O pH das soluções aquosas antes e depois do contato com Hap foi o mesmo em pH 6,0 para os íons de cobre de todas as concentrações, onde apresentou o maior grau de adsorção. Enquanto para Ni e Zn, o pH estava em 4,5 antes e pH 6,0 após o contato com Hap, onde esses valores também são aparentes para todas as concentrações de ambos os íons metálicos. Isso conclui que, em um pH mais neutro, Hap apresenta um melhor comportamento como adsorvente (Hernández-Cocoletzi *et al.*, 2020).

#### 4.10 PERCENTUAL DE REMOÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS PELA HIDROXIAPATITA/MAGNETITA

A contaminação química da água a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais tóxicos, hidrocarbonetos, ânions, entre outros, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos (Pai *et al.*, 2020). Segundo Ferraz *et al.* (2018), os limites para água ser considerada apta ao consumo humano é permitida concentração de chumbo, manganês e alumínio respectivamente são 0,01 mg/L, 0,1 mg/L e 0,1 mg/L.

Já a Resolução CONAMA nº 430/11 dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para o lançamento de efluentes em corpos de água, que

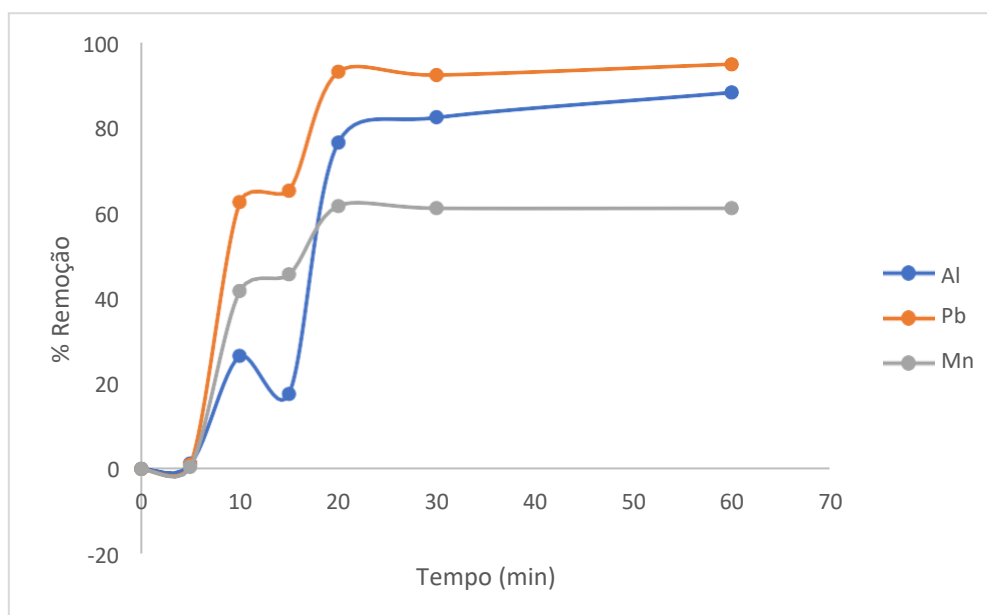


permite concentração de 0,5 mg/L Pb e 1,0 mg/L Mn. E a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 a concentração de 0,01mg/L Pb, 0,1 mg/L Al e 0,1 mg/L Mn.

A adsorção depende da reação entre o adsorvente e o adsorvato, o que pode ser explicado pela interação eletrostática, complexação da superfície, troca iônica e precipitação, que foram elaboradas na aplicação da adsorção em vários remoção de poluentes (Pai *et al.*, 2020). O teste de adsorção inicial (prévio) foi utilizado para mapear a quantidade em massa de compósito hidroxiapatita/magnetita que seria utilizado para se conseguir adsorver uma quantidade máxima de íons da solução de metais pesados.

Com o ensaio realizado em batelada durante 24 horas individualmente, ou seja, o metal isolado com o compósito hidroxiapatita/magnetita foi possível observar que todos os íons dos metais foram adsorvidos em um grau maior que 70 % pela hidroxiapatita/magnetita. Os percentuais de adsorção para Pb, Mn e Al foram respectivamente 98, 90 e 72 %. Quando o experimento foi repetido em solução mista com os três metais na mesma solução os percentuais de adsorção para Pb, Mn e Al são apresentados na Figura 11:

Figura 11 - Percentual de íons de metais Pb, Mn e Al adsorvidos pelo compósito hidroxiapatita/magnetita.



Fonte: Autor, 2023.

Conforme a Figura 11, a remoção é efetuada em duas etapas diferentes: a primeira etapa envolve uma remoção rápida nos primeiros minutos e a segunda exibe uma remoção subsequente até que o equilíbrio é alcançado. O percentual de remoção do  $Pb^{2+}$  pelo compósito foi de 90 %, seguido pelo  $Al^{2+}$  de 82 % e o  $Mn^{2+}$  de 67 %. A eficiência da remoção dos íons metálicos pelo compósito foi verificada no intervalo de tempo de 1 a 60 min, até que o equilíbrio seja atingido.

Para esclarecer a sorção dos íons de metais pesados, três mecanismos são possíveis, incluindo mecanismo eletrostático, troca iônica e complexação de superfície, são propostos pela literatura (Li *et al.*, 2021) . De acordo com Ain *et al.* (2020), a alta capacidade de adsorção pode ser atribuída às suas funcionalidades de superfície, com mais sítios de ligação para íons metálicos carregados positivamente e moléculas catiônicas, facilitando assim maiores probabilidades de adsorção.

Pode-se perceber um maior potencial adsorptivo para o metal de chumbo. Essa espécie pode estar se ligando fortemente aos íons de cálcio na superfície da hidroxiapatita/magnetita e levam a uma capacidade máxima de adsorção. Além disso, a alta atração eletrostática entre as partículas magnéticas e hidroxiapatita indica sua alta estabilidade de dispersão durante o processo de adsorção, o que aumenta a disponibilidade da superfície para a adsorção de íons metálicos (Venkatesan; Hassan; Ryu, 2019). Em outro estudo, nano compósito magnético de hidroxiapatita foi usado para recuperar e remover íons de chumbo em 95,74 %, de uma solução aquosa. O valor de pH inicial de 6,0 foi relatado como o pH ideal. Por causa do baixo pH ( $pH < 4$ ), uma grande quantidade de íons  $H^+$  circundaram a superfície do adsorvente, levando a uma maior competição entre os íons de chumbo e os íons  $H^+$  em sítios adsorventes ativos. Como resultado, a adsorção de íons de chumbo em locais ativos é evitada e a eficiência de adsorção é diminuída. Com o aumento do pH inicial, a quantidade de íon  $H^+$  dentro da solução diminui e a superfície do adsorvente muda negativamente, levando a um aumento na adsorção de íons metálicos pelos adsorventes. Em valores de pH mais elevados ( $> 6$ ), a porcentagem de adsorção de íons metálicos diminui novamente, porque os íons metálicos podem formar complexos e precipitar com o hidróxido na solução (Vahdat, Ghasemi e Yousefpour, 2019).

Portanto, sabe-se que o pH tem um efeito na atração eletrostática entre as partículas em solução e a superfície dos adsorventes (Ambashta; Sillanpää, 2010). A partir dos dados do potencial zeta, o sinal de carga na superfície do adsorvente é de -19,38 mV negativos, o que fornece uma forte base teórica para a existência de atração eletrostática entre a superfície do compósito e os íons metálicos. Os resultados mostram em estudos que outro mecanismo de sorção deve existir durante o processo de adsorção, além da atração eletrostática (Feng *et al.*, 2010). Com base nas discussões pautadas até o momento, pode-se inferir que o processo de adsorção de metais pela hidroxiapatita ocorre principalmente devido a interações eletrostáticas, evidenciado pelo aumento de  $q_e$  em valores de pH acima do pHPCZ (Bonetto, 2016).

Segundo Souza (2015), valores de pH abaixo do ponto isoelétrico indicam que a superfície do adsorvente está carregada positivamente e valores superiores, negativamente. Os testes de desempenho realizados indicam que as interações eletrostáticas são favorecidas para valores de pH acima do PCZ do adsorvente, já que a adsorção é ainda mais promissora para  $\text{pH} = 7,0$ . Esse aumento na capacidade de remoção pode ser explicado por dois motivos. O primeiro é que nesta faixa de pH, o adsorvente tem carga de superfície negativa, enquanto as três espécies de mercúrio em solução:  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}(\text{OH})^+$ , tem carga positiva, aumentando a intensidade das interações. Além do mais, isso sugere que a adsorção dos metais se dê preferencialmente nos sítios negativos do adsorvente ( $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{OH}^-$ ).

Nos resultados mostrados por Feng *et al.* (2010), apoiam um mecanismo de duas etapas envolvido na remoção de Cd por hidroxiapatita. Em primeiro lugar, uma rápida complexação superficial de Cd no sítio  $\equiv\text{POH}$  da hidroxiapatita e, em segundo lugar, troca com  $\text{Ca}^{2+}$  e a precipitação de Cd-contendo hidroxiapatita. A dissolução da hidroxiapatita estequiométrica fornece fosfato dissolvido à solução aquosa de íons metálicos, promovendo a formação de uma nova fase:  $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , o que faz com que o fósforo disponível devido a dissolução da Hap precipite com parte do metal em solução (Souza, 2015). Como não houve o aumento do pH da solução metálica em contato com a Hap é uma não referência à solubilidade dela. Se houvesse dissolução da hidroxiapatita, ela atinge rapidamente o equilíbrio, liberando íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  para a solução.

No estudo realizado por Zhou *et al.* (2021) com o adsorvente nanohidroxiapatita, o  $Pb^{2+}$  em todas as soluções multimetálicas foi removido em um tempo maior, especialmente a capacidade de sorção em soluções de metal binário PbCd e PbZn foi de cerca de 682 e 607  $mg\ g^{-1}$  respectivamente (que foram bem próximos de 796  $mg\ g^{-1}$  na solução de metal único). Este fenômeno pode contribuir para a forte afinidade de  $Pb^{2+}$  com hidroxiapatita.

Para Xiao *et al.* (2018) os resultados sugerem que a troca iônica ocorre entre o íon Ca(II) e Cd(II) na adsorção de Cd(II) em Hap e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Além disso, a proporção atômica de Fe não diminuiu após adsorção de Cd (II), portanto, a troca iônica não ocorre entre o íon Fe e Cd (II). Os mecanismos de adsorção incluem interação eletrostática e troca iônica de Ca(II) e Cd(II) na adsorção de Cd(II) em Hap e Hap dopada com  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Alguns estudos consideram que o principal mecanismo de remoção de Pb(II) na hidroxiapatita no pH 2 e 3 é o mecanismo de dissolução-precipitação. O fosfato dissolvido liga-se ao Pb(II) para formar Pb-apatita. A segunda é a adsorção de Pb(II) na superfície do composto e a reação de troca iônica entre  $Ca^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  em solução aquosa é dominante em pH 5 e 6 (mecanismo de troca iônica) (Zhang *et al.*, 2018).

Um componente essencial da análise de adsorção é o mecanismo de adsorção. A interação eletrostática e a ligação de hidrogênio desempenham um papel dominante na adsorção de corantes no adsorvente composto de hidroxiapatita/magnetita. O Verde Malaquita (VM) é um corante catiônico (devido a  $(-N^+-(CH_3)_2)$ ) e a superfície do adsorvente torna-se carregada negativamente quando o pH da solução é maior que o ponto isoelétrico (pH 7,4). Assim, pode existir forte atração eletrostática entre as moléculas de corante carregadas positivamente e o adsorvente carregado negativamente. Por outro lado, o Preto Eriocromo T é um corante aniônico (devido à presença de  $-SO_3^-$ ) que é adsorvido na superfície dos adsorventes quando se torna carregado positivamente (pH da solução é menor que o ponto isoelétrico) confirmando assim a existência de interação eletrostática entre as moléculas do corante de carga negativa e a superfície de carga positiva do adsorvente composto (Kotnala; Bhushan; Nayak, 2022).

Diante dos valores da eletronegatividade dos metais utilizados no experimento de adsorção, Pb (2,33), Mn (1,55) e o Al (1,50). O Pb com maior

eletronegatividade é mais propenso a se ligar aos sítios ativos, reagir com a hidroxiapatita por sorção, complexação e troca catiônica. Devido à sua menor eletronegatividade (Mn e Al), os metais não são mais fáceis de serem fixados na superfície do compósito em comparação com o  $Pb^{2+}$  (Zhou *et al.*, 2021). A eletronegativa também é confirmada no seguinte estudo (Darezereshki *et al.*, 2018). Os íons Cu, Zn e Mn são raramente solúveis em  $pH > 7$ . Resultados indicam a maior taxa de adsorção na magnetita de arsenato sobre o cobre, zinco e manganês devido ao maior valor de eletronegatividade do arsênio (2,20) em comparação com os valores de cobre (1,80), zinco (1,70) e manganês (1,55) (Darezereshki *et al.*, 2018).

No estudo de Feng *et al.* (2010) a adsorção de cádmio e zinco por adsorventes de nanopartículas magnéticas de hidroxiapatita e os autores confirmaram que tinham melhor afinidade para o íon cádmio do que para o íon zinco. Sabe-se que o  $Cd^{2+}$  tem raio iônico de 0,095 nm e o  $Zn^{2+}$  possui raio iônico de 0,074 nm. O  $Ca^{2+}$  com raio 0,099 nm é maior do que os íons metálicos em estudo. Portanto, o  $Ca^{2+}$  pode ser facilmente substituído na rede cristalina da hidroxiapatita (Zhu *et al.*, 2008). A eletronegativa do zinco é 1,65 e do cádmio é 1,69, o que pode ser interpretado também como motivo de adsorção preferencial para os íons cádmio.

O raio iônico de Fe (II) (0,065 nm) e Mn (II) (0,075 nm) é menor que o de Ca (II) (0,099 nm). É razoável que o Ca (II) possa ser facilmente substituído na estrutura do cristal da hidroxiapatita magnética. Esses dados suportam o mecanismo de troca iônica sugerido de sorção de Fe (II) e Mn (II) (Elkady; Shokry; Hamad, 2018). Isso corrobora com Zhang *et al.* (2018), que citam que o raio de 0,118 nm do  $Pb^{2+}$  pode ser incorporado na rede da hidroxiapatita e ocorrer o mecanismo de troca iônica.

Em outro estudo, após a adsorção de Cd(II), no compósito de hidroxiapatita/magnetita, o adsorvente permaneceu com a morfologia original, confirmando que o mecanismo de adsorção é a troca iônica entre Ca(II) e Cd(II) em vez de dissolução-precipitação. Os mecanismos de adsorção incluem interação eletrostática e troca iônica. Para demonstrar ainda mais essa suposição, as concentrações de íons Ca e Fe antes e depois da adsorção foram testadas. Nenhum íon Fe na solução pode ser detectado antes e depois da

adsorção, e a concentração de Ca(II) na solução aumentou notavelmente após a adsorção de Cd(II) (Xiao *et al.*, 2018).

A literatura relata que hidroxiapatita tem dois sítios de ligação distintos, sítios C e P, presentes em sua superfície. Os sítios C, que consistem em íons de cálcio, são carregados positivamente e adsorvem preferencialmente moléculas de ácido, enquanto os sítios P que consistem em grupos fosfato são carregados negativamente e adsorvem preferencialmente moléculas básicas um parâmetro mais influente que deve ser levado em consideração ao estudar a adsorção de metais pelo compósito (Ibrahim *et al.*, 2020).

Além disso,  $\text{PO}_4^{3-}$  pode ser facilmente substituído por  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e outros grupos funcionais, enquanto  $\text{OH}^-$  pode ser substituído por íons de halogênio, como  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , etc., e a taxa de reação é muito alta. As posições de cálcio são as vacâncias mais comuns na Hap, onde cátions como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  são substituídos nas posições de cálcio, enquanto os íons de carbonato podem substituir os íons fosfato ou hidroxila, e os íons de fluoreto e cloreto substituem os íons hidroxila (Mohd Pu'ad *et al.*, 2019).

Alguns pesquisadores declararam que o ácido de Lewis duro limítrofe  $\text{Pb}^{2+}$  é mais propenso a se ligar ao grupo  $\text{OH}^-$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$ . Recentemente, os autores Pooladi e Bazargan-Lari (2020), relataram que o compósito de quitosana/hidroxiapatita e nano magnetita teve alta capacidade de sorção para  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Eles descobriram que as capacidades máximas de sorção foram 220,77, 140,65 e 598,8  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente. Várias hipóteses foram apresentadas para explicar esta tendência de preferência catiônica. Uma delas era a diferença na força de acidez entre esses íons. O  $\text{Pb}^{2+}$  é considerado um ácido de Lewis duro limítrofe, enquanto o  $\text{Cd}^{2+}$  e o  $\text{Ni}^{2+}$  são classificados entre os ácidos de Lewis moles. Já o  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  são considerados duros o que para essa hipótese se tornam com melhor a tendência de preferência catiônica no estudo realizado. Ou seja, nem todas essas propriedades do metal são linearmente relacionadas à sua capacidade de sorção correspondente (Zhou *et al.*, 2021). Como demonstrado por alguns pesquisadores que, declararam que o ácido de Lewis duro limítrofe  $\text{Pb}^{2+}$  é mais propenso a se ligar ao grupo  $\text{OH}^-$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$  (ou seja, o ácido de Lewis duro) em comparação com o ácido de Lewis macio  $\text{Cd}^{2+}$  (Ghasemi; Sillanpää, 2015). No entanto, esta propriedade não pode caber na situação de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  que são ácidos de Lewis duros com menor

afinidade para nHAP do que  $Pb^{2+}$  e mesmo assim possuíram maior adsorção (Ghasemi; Sillanpää, 2015).

Vale ressaltar que, os ácidos duros possuem, em geral, como principais características: pequeno tamanho, número de oxidação elevado e não é facilmente polarizado. Já uma base dura possui alta eletronegatividade e difícil polarização. O oposto é verdadeiro em relação à ácidos e bases macias (Pearson, 1990). Por outro lado,  $Ca^{2+}$  é ácido de Lewis duro,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  são ácidos de Lewis limítrofes, enquanto  $Cd^{2+}$  é ácido de Lewis moles, indicando que  $Cd^{2+}$  é o mais difícil de complexar com a hidroxiapatita. Quanto mais exposição ao sítio ativo não ajudará o  $Cd^{2+}$  interagir mais com o adsorvente (Zhou *et al.*, 2021). Os grupos fosfato e hidroxila na hidroxiapatita são bases de Lewis duras, isso explica a maior afinidade desse material por cátions de chumbo, manganês e alumínio (Pooladi; Bazargan-Lari, 2020).

A capacidade de remoção de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  aumentou na seguinte ordem no estudo realizado por Ibrahim *et al.* (2020):  $Pb > Cd > Ni$ . Várias hipóteses foram apresentadas para explicar esta tendência de preferência catiônica. Uma é a diferença na força de acidez entre esses íons. O Pb é considerado um ácido de Lewis duro limítrofe, enquanto o Cd e o Ni são classificados entre os ácidos de Lewis moles. Visto que os grupos fosfato e hidroxila na hidroxiapatita são bases de Lewis duras, isso explicaria a maior afinidade desse material por cátions de chumbo. Outra razão para a adsorção preferencial de Pb seria sua maior eletronegatividade, em comparação ao Cd e Ni, um fator que facilitaria as reações de complexação de superfície. Além disso, cátions com raios iônicos maiores que os íons de Ca (0,099 nm) são mais propensos a serem incorporados na estrutura da hidroxiapatita do que cátions com raios iônicos semelhantes ou menores. Como os raios iônicos de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  são, respectivamente, 0,118 nm, 0,097 nm e 0,072 nm, é mais do que lógico obter a sequência de adsorção preferencial citada acima (Mobasherpour; Salahi; Pazouki, 2012; Ibrahim *et al.*, 2020).

Os íons de metais pesados e os corantes, ambos os tipos de poluentes são carregados positivamente, e os grupos que atraem cargas positivas na hidroxiapatita provavelmente é a principal força motriz para a adsorção, por exemplo  $-COOH$ ,  $-OH$ . Além disso, ocorreram reações de coordenação e quelatação com íons metálicos que podem adsorver e remover  $Pb^{2+}$ , o que pode

ser uma das razões pelas quais nano partículas magnéticas de hidroxiapatita tiveram maior capacidade de adsorção de  $Pb^{2+}$  do que com corante (Hua *et al.*, 2023).

Devido à natureza catiônica do corante utilizado no estudo de Mercado *et al.* (2023) e superfícies de carga negativa no adsorvente de nano compósitos de hidroxiapatita/pontos de carbono dopados com ferro, um mecanismo eletrostático é fortemente sugerido. Para o compósito, embora a carga líquida seja positiva no pH usado, os grupos  $PO_4^{-3}$  da superfície podem contribuir mais para a adsorção do corante. No entanto, para os outros materiais, os grupos desidroxilados  $O^-$  e  $COO^-$  podem ser responsáveis pela adsorção dos corantes hidrofílicos e lipofílicos.

Segundo Souza (2015), os íons  $Cd^{2+}$  deslocam os íons  $H^+$  da superfície da hidroxiapatita formando complexos superficiais, assim como a sorção de chumbo ( $Pb^{2+}$ ). Isso explica a diminuição do pH nos primeiros minutos de sorção com base na complexação dos íons  $Pb^{2+}$  na superfície do adsorvente (liberação de  $H^+$ ). Sabendo-se que o mercúrio é um metal pesado similar ao cádmio, pode-se considerar que ocorra complexação análoga na superfície da hidroxiapatita. Diante desse resultado, o chumbo pode sofrer complexação no compósito de hidroxiapatita/magnetita.

O raio iônico do  $Al^{3+}$  é 0,053 nm e  $Mn^{2+}$  é 0,067 nm (Venkatesan; Hassan; Ryu, 2019) é menor do que o do  $Ca^{2+}$  (0,099 nm), então o  $Ca^{2+}$  não pode ser facilmente substituído na rede cristalina pelos íons desses metais pesados. Já o raio iônico do  $Pb^{2+}$  é 0,119 nm, ou seja, cátions com raio iônico maior que o íon de  $Ca$  (0,099 nm) é mais propenso a ser incorporado na estrutura da hidroxiapatita do que cátion com raios iônico semelhante ou menor. Quando se trata de alguns íons metálicos, como chumbo, uma troca iônica com hidroxiapatita é rápida e mais favorável para ocorrer do que um processo de dissolução-precipitação (Ibrahim *et al.*, 2020). Para que o mecanismo de troca iônica ocorra é necessário que o raio iônico do substituinte seja semelhante ao do íon cálcio na hidroxiapatita, de forma a não deformar significativamente seus parâmetros reticulares. O íon substituinte deve apresentar um tamanho de raio iônico que difere de até 15 % em relação ao valor do raio iônico do íon cálcio na hidroxiapatita. Desta forma, poderão substituir os íons cálcio da hidroxiapatita, os íons cujos raios iônicos estiverem compreendidos entre 0,085 e 0,115 nm.



(Souza, 2015). Cátions com raio iônico maior que o do cálcio, poderiam ser incorporados na estrutura da apatita mais facilmente dos que os de menor raio iônico, como por exemplo o Pb e não o Al e Mn.

No sistema multimetal a sorção de Pb, Cu e Zn além do Cd determinou uma maior liberação de Ca pela hidroxiapatita em relação ao sistema monometal. Esses resultados são compatíveis com complexação de superfície e troca iônica (Corami; Mignardi; Ferrini, 2008). Segundo os ensaios realizados por Yang *et al.* (2014), foi obtido uma adsorção de chumbo de 808,08 mg/g para adsorvente de hidroxiapatita/magnetita, superior à da hidroxiapatita pura de 248,4 mg/g, assim sugerindo que o tratamento superficial feito aumentou a reatividade superficial. Já para Ain *et al.* (2020), obteve-se resultados de adsorção de Pb 482 mg/g e Cd 309 mg/g, citando que mesmo após 5 reciclagens a perda da capacidade de adsorção foi mínima. A hidroxiapatita é eficiente para a remoção de vários metais pesados como arsênio, cádmio, cério, cromo, chumbo, urânio entre outros, estudos mostram que em 1 hora a hidroxiapatita/magnetita consegue adsorver 71 % de arsênio, com um máximo de adsorção de 12,7 mg/g (Pai *et al.*, 2020).

A nano-hidroxiapatita tem sido frequentemente usada como material ambiental para a remediação de águas e solos contaminados por metais pesados. No estudo realizado para adsorção de metais, os valores máximos de capacidade de sorção foram 1352, 272, 285 e 304 mg g<sup>-1</sup> para Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, respectivamente (Corami; Mignardi; Ferrini, 2008). O adsorvente mostrou prioridade em Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, enquanto nenhuma diferença significativa foi mostrada na sorção de Cd<sup>2+</sup> (Zhou *et al.*, 2021). A nano-hidroxiapatita foi utilizada para conduzir o experimento de sorção em soluções multimetais pesados. A taxa de sorção foi quase a mesma, embora aquelas em soluções de metal único fossem ligeiramente maiores. Como é mostrado, a existência de multimetais nas soluções pode afetar a sorção do íon de metal único. Adsorventes à base de hidroxiapatitas apresentam capacidade de adsorção multifuncional resultante do processo de substituição ocorre no Ca<sup>2+</sup> por íons metálicos na forma de M<sup>2+</sup> (Brazdis *et al.*, 2021).

Mesmo o mecanismo de sorção complexo, existem duas etapas principais na remoção de íons de metais pesados por hidroxiapatita que são (1) uma sorção rápida e complexação na superfície do adsorvente e então (2) uma sorção mais

lenta pela troca iônica ou a dissolução da hidroxiapatita, formando nova precipitação. Pode haver a adsorção de íons na hidroxiapatita devido a complexação dos íons metálicos em solução com os íons fosfatos e hidroxilas da superfície do adsorvente (Souza, 2015).

A troca iônica, no entanto, é um processo estequiométrico onde todo íon removido da solução é substituído por uma quantidade equivalente de outras espécies iônicas de mesma carga. Na hidroxiapatita a troca iônica ocorre pela substituição de íons  $\text{Ca}^{2+}$  da estrutura da hidroxiapatita pelo(s) íon(s) presente(s) em solução. A contribuição da troca iônica em um processo de adsorção pode ser estimada pelo monitoramento de  $\text{Ca}^{2+}$  presente na solução em equilíbrio com a Hap (Souza, 2015). Estudos sugerem que, a hipótese de que em concentrações de metal mais baixas (abaixo de 0,01 mol/L), o mecanismo de troca iônica é dominante, enquanto em concentrações mais altas também ocorreu precipitação adicional. Como tal, a estratégia de deficiência de cálcio pode ser aplicada para aumentar a capacidade de adsorção de metal Hap e fornecer características adsorventes superiores (Brazdis *et al.*, 2021).

De acordo com as pesquisas anteriores, a sorção competitiva de vários íons metálicos está relacionada a diferentes propriedades metálicas. Por exemplo, a capacidade de sorção de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  é inversamente proporcional ao raio hidratado. Além disso, a energia de hidratação exerce efeitos sobre a capacidade de sorção que quanto maior a hidratação leva a sorção mais fraca. Por outro lado, o aumento do raio atômico ou eletronegatividade indicam uma capacidade de sorção crescente. A capacidade de sorção de alguns metais depende da propriedade sorvente até certo ponto. Por outro lado, as situações foram diferentes para o sistema multimetal. O raio hidratado e eletronegatividade altamente correlacionados com a capacidade de sorção nas soluções multimetais pesados. Isso mostra que as propriedades do metal (principalmente raio hidratado e eletronegatividade) exerceram efeito significativo na sorção competitiva, enquanto afetaram menos a capacidade de sorção na solução de metal único, que pode ser mais influenciada pelas características específicas do composto hidroxiapatita/magnetita Zhou *et al.*, 2021).

Como as águas residuárias possuem outros íons além dos que se deseja remover é interessante analisar o comportamento de adsorção em meios reais

como feito os autores Vahdat, Ghasemi e Yousefpour (2019), onde usaram vários meios para ver a real utilidade da hidroxiapatita/magnetita para adsorção de nitrito e nitrato tendo como resultados uma taxa de adsorção entre 93 e 101 %. Mesmo com outros íons presente, provaram ser praticamente inalterada a capacidade de adsorção, podendo ser efetivamente utilizado como um adsorvente promissor para a remoção de íons de nitrito e nitrato de amostras ambientais.

A aplicação de adsorvente à base de hidroxiapatita levanta outra questão que deve ser abordada com mais profundidade em estudos futuros, nomeadamente a presença de competição entre espécies metálicas pelos sítios de ligação, no caso de casos multicomponentes da vida real, como observado por alguns dos citados autores (Brazdis *et al.*, 2021).

#### **4.10.1 Ensaios cinéticos de adsorção**

No processo de adsorção, o estudo cinético é importante, pois revela a influência do tempo de contato sobre a quantidade de contaminante adsorvido pelo material adsorvente. A remoção rápida do adsorvato e o alcance de equilíbrio em um período curto são uma das indicações que os adsorventes são eficientes e possibilita que o tratamento de efluentes seja mais econômico (Oliveira *et al.*, 2017).

A cinética de adsorção pode ser conduzida por processos distintos como a transferência de massa externa, em que ocorre a transferência de moléculas da solução para superfície externa do adsorvente, difusão no poro, a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros; difusão na superfície, a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro e reação química (Junior, 2012; Almeida, 2018; Silva, 2021).

A cinética de adsorção expressa a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. Consequentemente demonstra a taxa de adsorção, que determina o tempo de residência do adsorvato na interface sólido/solução, possibilitando o dimensionamento de reatores (Profeta, 2022). Este processo envolve a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa (solução de metais de Al, Pb e Mn) para o interior da

partícula do adsorvente (compósito de hidroxiapatita/magnetita), os quais deverão migrar através dos mesoporos até as regiões mais interiores desta partícula. Predizer a taxa de remoção do adsorvato pelo adsorvente é um fator crucial para o projeto de qualquer sistema que empregue a técnica de adsorção (Bonetto, 2016; Almeida, 2018).

Os principais modelos utilizados para descrever o comportamento cinético dos processos de adsorção são os modelos reacionais, baseados na lei da velocidade para reações químicas (Bonetto, 2016). Esses também são os modelos mais simples, uma vez que seus parâmetros podem ser facilmente obtidos por meio de regressões lineares ou não lineares. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem são os modelos mais utilizados para identificar a dinâmica do processo de adsorção e quantificar a extensão da absorção na cinética de adsorção (Yan; Li, 2022).

A equação cinética de Elovich é dado pela quimissorção que foi estabelecida por Zeldowitsch e foi utilizada primeiramente para estudar a velocidade da reação do dióxido de carbono em dióxido de magnésio. Havendo uma reação de quimissorção entre duas fases, sem dessorção, a velocidade do processo decresce exponencialmente com a redução de sítios ativos disponíveis (Bonetto, 2016). A equação de Elovich é um modelo proposto para a difusão de tintura, quando os processos de adsorção envolvem quimissorção em superfície sólida. Portanto, o modelo de difusão intrapartícula é o modelo mais utilizado para determinar o mecanismo de difusão envolvido no processo de adsorção (Zhang *et al.*, 2018).

Para avaliar se o mecanismo de difusão envolvido no processo de adsorção dos metais, foram traçados os gráficos  $qt$  versus  $t^{0,5}$ , conforme modelo de difusão intrapartícula. Os modelos difusionais são baseados nos processos de transferência de massa (ADM – Adsorption Difusional Model), onde os caminhos difusionais do adsorvato são levados em consideração (Bonetto, 2016). Os modelos de difusão intrapartícula avaliam o comportamento da difusão do adsorvato no interior das partículas de adsorvente. Nos processos de adsorção em que existe a possibilidade de que esta seja a etapa controladora da cinética, utiliza-se o modelo de equação proposto por Weber e Morris (Bonetto, 2016).

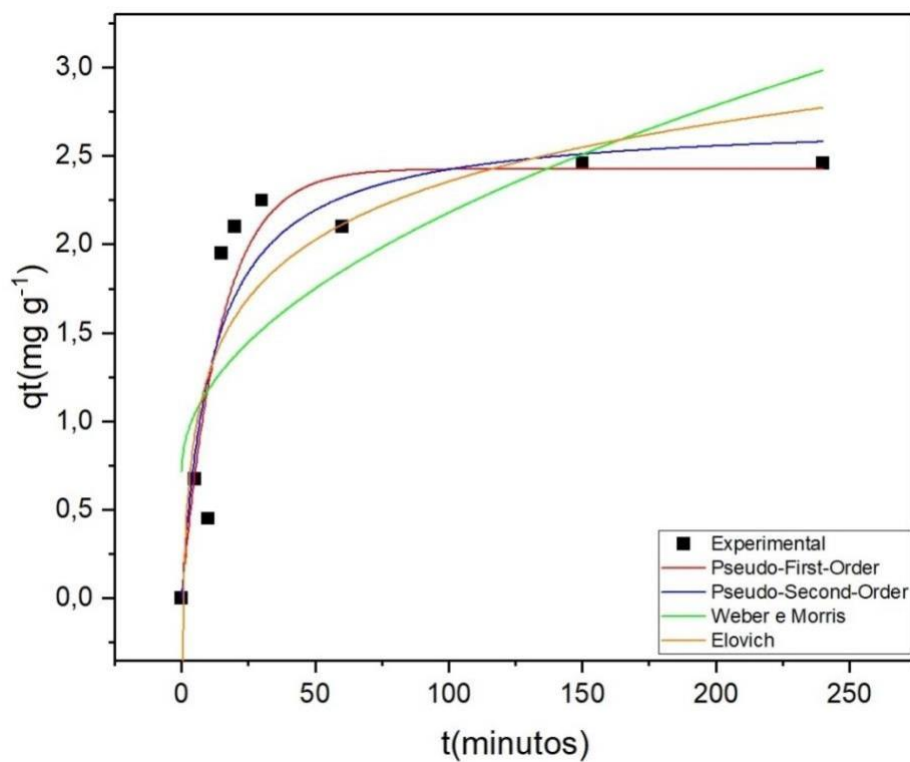
Para ajustar os dados experimentais e investigar os mecanismos que controlam a taxa de adsorção, foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Weber e Morris. As Figuras 12, 13 e 14, ilustram a capacidade adsorptiva do compósito para os três metais comparados aos modelos cinéticos propostos nas equações (3, 4, 5 e 6). Os modelos cinéticos descritos na introdução desse trabalho foram testados com o intuito de encontrar aquele que melhor descrevesse o comportamento experimental da cinética de adsorção e os resultados.

Utilizando os dados experimentais é possível o levantamento dos índices estatísticos de aproximação de cada modelagem, disponíveis na Tabela 1, onde são indicados os valores dos parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Weber e Morris e em cada modelo é apresentado o  $T_{(erro)}$ ,  $R^2$ ,  $X^2$  para o Al, Pb e Mn. Empregou-se o software Origin Pro 9.1 para exemplificar os dados presentes na Tabela 1:

Tabela 2 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, ordem geral, Elovich e Weber e Morris.

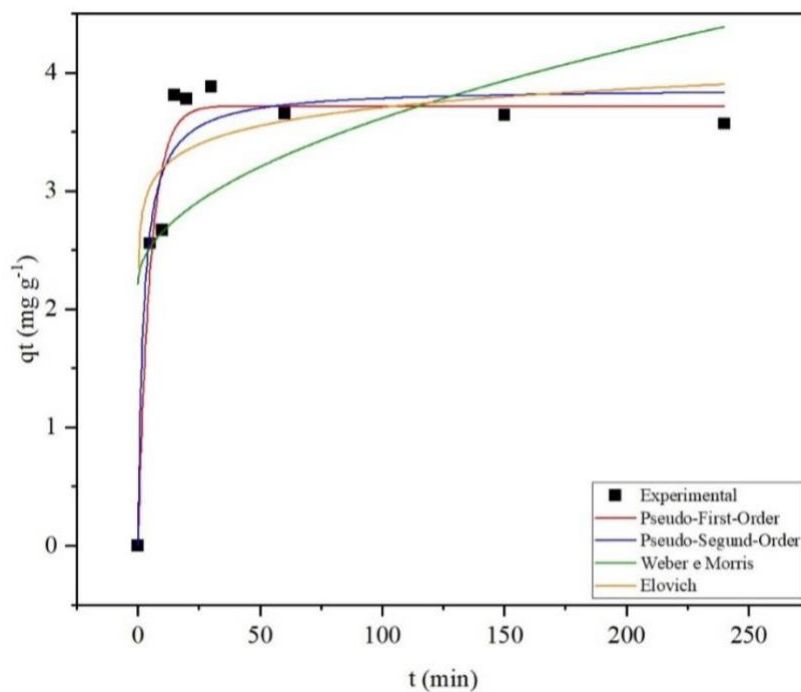
Fonte: Autor, 2023.

Figura 12 - Estudo cinético de adsorção do íon Al em solução.



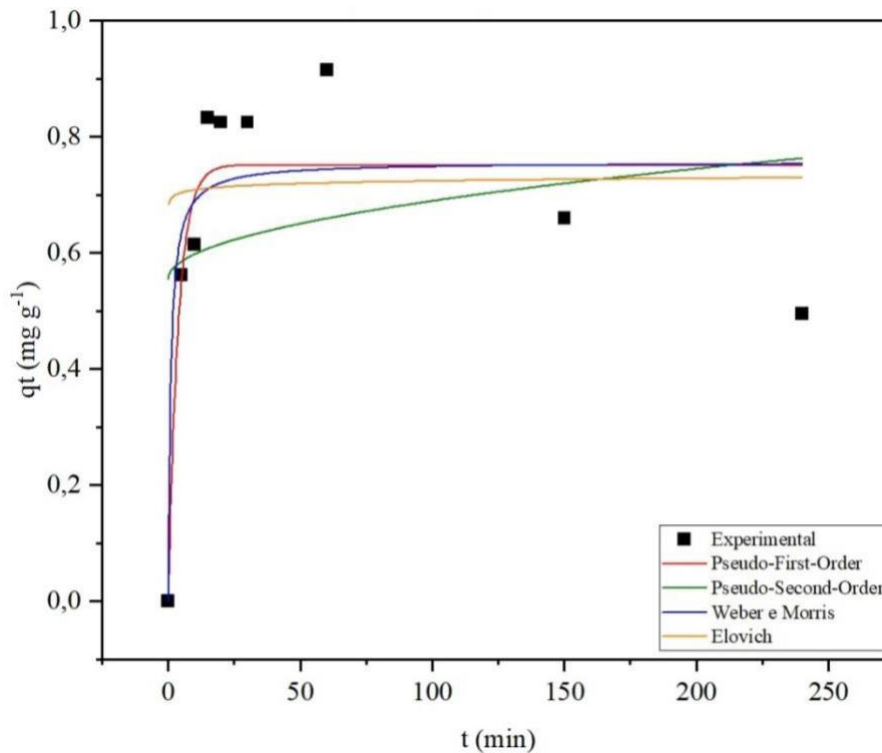
Fonte: Autor, 2023.

Figura 13 - Estudo cinético de adsorção do íon Pb em solução.



Fonte: Autor, 2023.

Figura 14 - Estudo cinético de adsorção do íon Mn em solução.



Fonte: Autor, 2023.

Nas figuras das cinéticas de adsorção, observa-se a diminuição da concentração do adsorvato na solução e o aumento da concentração no adsorvente, seguindo uma função exponencial. À medida que a concentração na solução decresce, a velocidade de sorção diminui e tende a se igualar à velocidade de dessorção. A partir dessa etapa, ocorre o equilíbrio e as concentrações nas duas fases tendem a se manter constantes (Almeida, 2018).

O tempo de contato é um parâmetro importante porque este fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato. As Figura 12, 13 e 14, mostram o efeito do tempo de contato para a adsorção dos íons Al, Pb e Mn no adsorvente de hidroxiapatita/magnetita em solução sintética de metais. É possível verificar que a remoção aumenta rapidamente durante os estágios iniciais de adsorção do Al, Pb e Mn e as taxas de remoção menores alcançam o equilíbrio após 10 minutos. Nos primeiros 5 minutos a remoção chegou a aproximadamente em 63, 23 e 42 % respectivamente do Al, Pb e Mn. A cinética chega ao equilíbrio em torno de 15 minutos com aproximadamente 80, 90 e 60 % de remoção dos metais no equilíbrio respectivamente do Al, Pb e Mn.



No estudo realizado por Zou, Zhao e Zhang (2019), os íons misturados, na amostra nano estruturada de hidroxiapatita utilizada como adsorvente exibiu uma forte capacidade de adsorção para  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  por 2 h, com uma taxa de adsorção de > 99 %. Pode-se observar que, exceto os íons Hg, a taxa de adsorção para os outros íons pode chegar a 100 % em 20 min, indicando que a reação de adsorção de íons mistos foi muito rápida, como salientado no trabalho descrito. Em outro estudo, avaliaram o uso de nano compósitos de magnésio hidroxiapatita/magnetita para o tratamento adsorvente de uma solução contaminada com cobre. O compósito foi considerado adequado para o processo de tratamento com adsorção máxima de 305 mg/g em temperatura de 25 °C, pH de 5,9, dosagem de MgHap/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de 0,32 mg/mL e tempo de contato de 90 min (Amenaghawon *et al.*, 2022).

Para a escolha dos modelos cinéticos que mais se adequaram ao comportamento experimental utilizaram-se os critérios de análise a seguir apresentados: os menores valores da função erro  $T_{(\text{erro})}$ , os valores mais próximos da unidade do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e um menor valor de  $X^2$ , próximo de 1, no qual indica um melhor ajuste estatístico. Convém salientar que só a análise dos valores de  $R^2$  para um determinado modelo, não é suficiente, porque a função erro avalia as diferenças associadas de cada ponto ajustado pelo modelo, em relação a cada ponto medido experimentalmente. Por outro lado, o valor  $R^2$  está associado às diferenças de cada ponto individual em relação à média, ajusta a curva. A função erro avalia as diferenças associadas entre cada ponto experimental e o ponto ajustado pela equação que rege o modelo. Assim pequenos valores da função erro sugerem um bom ajuste do modelo.

Verifica-se que, o modelo de pseudo-primeira ordem apresenta os maiores valores para  $R^2$  e  $R^2_{aj}$  e os menores valores para  $X^2$  indicando bom ajuste de regressão para todas as condições verificadas. Utilizando os critérios de avaliação do nível de adaptação dos modelos cinéticos ao comportamento experimental expostos na Tabela 1, é possível afirmar que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi adequadamente ajustado nas adsorções para três íons metálicos adsorvidos no compósito de hidroxiapatita/magnetita.

Na análise dos parâmetros que medem o grau de ajuste do modelo, os valores de  $R^2$  são iguais a 0,87490, 0,96047 e 0,79248 para adsorções

respectivas do Al, Pb e Mn, condizentes para a modelagem de pseudo-primeira ordem. O valor  $R^2$  está associado às diferenças de cada ponto individual em relação à média, ou seja, ajusta a curva. É uma medida estatística para qualificar a regressão linear, uma porcentagem da variação da variável de resposta explicada pela linha de regressão ajustada.

Os valores do termo erro (T(erro)) para adsorções respectivas do Al, Pb e Mn foram 0,90851, 0,49382 e 0,12839. Revelam uma expressiva adequação do modelo de pseudo-primeira ordem, pois quanto menor o valor, melhor o modelo se ajusta aos dados experimentais e quanto maior, mais pobre o modelo se ajusta aos dados experimentais. Um valor de zero significa que o modelo é um ajuste perfeito. Um termo de erro é criado quando o modelo não representa totalmente a relação real entre as variáveis independentes e as variáveis dependentes. Tornando esse modelo adequado para descrever a cinética de adsorção. Pois, quanto menor é o valor do erro, menor será a diferença do valor de  $q_e$  calculado pelo modelo e do  $q_e$  medido experimentalmente.

Na análise para  $X^2$ , foram observados valores menores para o modelo de primeira ordem: 0,12979, 0,07055 e 0,01834, respectivamente para Al, Pb e Mn. Isso implica que a diferença entre os dados observados e os dados ajustados é consistente com a variância do erro. Para elevados valores isso pode estar relacionado a incertezas subestimada dos pontos e a escolha inadequada do modelo para o ajuste. Portanto, diante das análises estatísticas feitas, dentre os modelos cinéticos que são citados e estudados para avaliar o mecanismo limitante no processo adsorptivo, o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor obteve resultados satisfatórios para os três metais estudados.

Os parâmetros de transferência de massa, juntamente com os dados de equilíbrio são essenciais para a determinação dos tempos de contato necessários em processos em batelada, bem como para o projeto de adsorção de leito fixo (Tetzlaff, 2021). Com os dados fornecidos na Tabela 1 é possível extrair que a capacidade de adsorção para o modelo de pseudo-primeira ordem para o Al, Pb e Mn respectivamente é de 2,42, 3,71 e 0,75  $\text{mg g}^{-1}$ . Os valores calculados de  $q_e$  também concordam muito bem com os dados experimentais, obtendo o valor máximo da capacidade adsorptiva da hidroxiapatita para o Al, Pb e Mn respectivamente é de 2,25, 3,81 e 0,83  $\text{mg g}^{-1}$ . Constata-se que os valores de  $q_e$  calculados pelo modelo da equação de pseudo-primeira ordem estão em

concordância com os valores de  $q_e$  experimentais para os diferentes íons de metais.

O parâmetro cinético  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) representa a constante cinética de velocidade obtido para o modelo de pseudo-primeira ordem, onde respectivamente para o Al, Pb e Mn foi de 0,06819, 0,19597 e 0,26063  $\text{min}^{-1}$ . No que se refere à constante cinética  $k_1$ , ela é interpretada como um fator de escala temporal, que tem por finalidade indicar a velocidade com que o sistema atinge o equilíbrio. Valores maiores de  $k_1$  indicam menor tempo para atingir a referida condição (Bonetto, 2016). Essas mesmas constantes sugerem que a adsorção do Mn ( $k_1 = 0,26063$ ) é mais rápida que a adsorção do Pb ( $k_1 = 0,19597$ ) e Al ( $k_1 = 0,06819$ ). Como a quantidade adsorvida de Mn é menor, espera-se que a velocidade de adsorção seja mais rápida. Materiais com baixa porosidade teriam maior velocidade de reação, uma vez que a etapa de difusão intra partícula não é significativa (Honorato *et al.*, 2015), como demonstrado pelo modelo de Weber e Morris.

O modelo prevê uma adsorção por meio físicos, como descrito por Lagrange (1898), baseado na lei de resfriamento de Newton. Ele considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente (Yan; Li, 2022). Este modelo assume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução (Junior, 2012; Horváth *et al.*, 2019). A adsorção dos íons metálicos é prioritariamente controlada por difusão externa, e independe da concentração do adsorvato (Silva *et al.*, 2018). O modelo cinético pseudo-primeira ordem caracteriza-se por não partilhar ou trocar elétrons entre o metal e o adsorvente, descrevendo um processo de fisissorção (Bastos, 2015). Neste modelo a velocidade é dada em função da concentração dos sítios não ocupados (Park; Regalbuto, 1995). Possivelmente há uma relação de difusão bem mais forte que uma relação química entre o composto e a solução, sugerindo que a relação entre adsorvente e adsorvato é do tipo difusão e não química (Vieira, 2021).

Este modelo tem sido amplamente utilizado para estudos de adsorção de poluentes presentes em solução aquosa, tais como íons metálicos e compostos orgânicos. Alguns trabalhos reportaram que este modelo não tem se ajustado

bem durante todo o período da adsorção, sendo geralmente aplicável aos estágios iniciais (Park; Regalbuto, 1995).

No estudo realizado por Kotnala Bhushan e Nayak (2023), um nano compósito de hidroxiapatita e magnetita foi fabricado com sucesso em laboratório e seu potencial adsorptivo para a expulsão de dicloreto de paraquat (herbicida) em solução aquosa foi explorado e o mecanismo de ligação seguido foi o da fisissorção (pseudo 1ª ordem) e de acordo com estudos cinéticos, o equilíbrio foi alcançado em 130 minutos de tempo de contato, no qual aproximadamente 90 % do herbicida foi erradicado.

Na adsorção física, íons de carga oposta as da superfície de adsorção são atraídos por esta superfície num processo regido por forças intermoleculares, isto é, as interações ocorrem de forma mais fraca, envolvendo menores valores de energia de ligação. Já na adsorção química ocorrem transferência e compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, com interações cujos valores de energia de ligação são superiores às da adsorção física, semelhantes aos que ocorrem nas ligações covalentes (Souza, 2015; Profeta, 2022).

A equação de Elovich tem sido empregada para verificar se a cinética de adsorção envolve uma quimissorção. Diante da Tabela 1, não houve concordância com os dados teóricos do modelo de Elovich com os dados experimentais, sugerem que o processo não envolve uma quimissorção e não está em consonância com o que sugere o autor em seus estudos (Sousa Neto, 2012). Esse modelo pressupõe a adsorção na superfície de adsorventes altamente heterogêneos que descreve a adsorção química (Park; Regalbuto, 1995).

Observa-se que, o modelo Weber e Morris não obteve bom ajuste aos valores experimentais observados nos três metais estudados. Esses resultados reforçam o indicativo de não teve ocorrência de difusão dos metais intra partícula no material adsorvente de hidroxiapatita/magnetita. Neste caso, pode-se inferir que não ocorreu difusão intra partícula e isso é válido também porque o valor de  $C$  que é uma constante relacionada com a espessura da camada de difusão; ou seja, quanto maior o valor dessa constante, maior será o efeito da referida camada, isso não é observado nos ensaios realizado (Almeida, 2018). Quando  $C$  tem valores próximos ou igual a zero diz-se que o mecanismo de adsorção é

controlado pela difusão intra poro (ou seja, a porosidade da superfície é determinante na adsorção) (Silva *et al.*, 2018). Nos ensaios realizados isso não foi verificado.

Um estudo interessante foi relatado por Jefferson *et al.* (2004) onde adsorveram íons derivados do processo de corrosão no refrigerante do reator nuclear, ou seja,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Concisamente, a adsorção foi eficaz. Além disso, o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se bem à informação cinética. Adicionalmente, a remoção dos íons cobalto foi feita através do mecanismo de troca iônica. Notou-se que a adsorção de todos os produtos de corrosão iônica exibiu grande capacidade. Contudo, a quantidade de  $\text{Co}^{2+}$  removido diminuiu na presença de outros íons na solução. Isso foi causado pelo fenômeno da concorrência. Além disso, o  $\text{Ni}^{2+}$  apresentou pior sorção em consistência com a desigualdade da faixa iônica (Jefferson *et al.*, 2004).

Embora pouco se saiba sobre o mecanismo de interação entre hidroxiapatita/magnetita há muitos relatos sobre o mecanismo de interação entre hidroxiapatita e outros agentes terapêuticos comuns. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem explica com sucesso a adsorção do anticancerígeno doxorrubicina. Achados semelhantes foram relatados na adsorção de hemoglobina em nano compósitos de hidroxiapatita/magnetita (Horváth *et al.*, 2019). No trabalho realizado por Feng *et al.* (2010), adsorventes de nanopartículas magnéticas de hidroxiapatita foram sintetizados e usados para a remoção de Cd e Zn de soluções aquosas separadamente. Os resultados tiveram aplicação do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados do experimento para descrever o processo de adsorção. A incorporação de fases magnéticas em hidroxiapatita para aplicação de remoção de U (VI), Cd (II) ou Cu (II) sugerem altas capacidades de adsorção e obedecem ao modelo de pseudo-segunda ordem (Brazdis *et al.*, 2021).

Os resultados da adsorção de U (VI) por hidroxiapatita dopadas com titânio mostrou o melhor efeito com a maior capacidade de adsorção ( $1086,51 \text{ mg g}^{-1}$ ) e taxa de adsorção rápida (dentro de 30 minutos). A remoção eficiente da adsorção foi predominantemente controlada pela forte interação entre  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_3^{4-}$  e U(VI), bem como a complexação de  $-\text{OH}$  na superfície da hidroxiapatita com U(VI) em solução (Chen *et al.*, 2023).

A maioria dos estudos sobre a adsorção de metais pesados com hidroxiapatita de origem natural ou sintética sugere que o processo de adsorção obedece a um modelo cinético pseudo-segunda ordem, sustentando como processo principal a quimissorção (alguns dos autores também sugerem a presença do processo de fisissorção, demonstrado pela aplicação de um modelo cinético de pseudo primeira ordem). O modelo cinético de pseudo-segunda ordem acopla na mesma equação os efeitos interno e externo de transferência de massa, e geralmente é adequado em processos de quimissorção que descreve um mecanismo de adsorção controlado quimicamente (Junior, 2012; Horváth *et al.*, 2019).

Geralmente, para adsorção de metais pesados em hidroxiapatita ou hidroxiapatita modificada, o modelo de pseudo-segunda ordem é mais apropriado para menor concentração de poluentes, enquanto para maior concentração, o modelo de pseudo-primeira ordem está em boa concordância com os dados experimentais (Brazdis *et al.*, 2021), como mostrado no estudo desenvolvido.

#### **4.10.2 Estudo de equilíbrio de adsorção**

Quando uma solução é posta em contato com o adsorvente e o sistema atinge o equilíbrio, esse estado de equilíbrio nada mais é do que a igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente, isso que o conceito de “equilíbrio” implica (Nascimento *et al.*, 2020). O modelo isotérmico de adsorção descreve o mecanismo do processo de adsorção a uma temperatura constante, refletindo muitas informações de equilíbrio (Hua *et al.*, 2023).

A análise dos dados de equilíbrio é importante para desenvolver uma equação que represente com precisão os resultados e possa ser usada para fins de projeto. Várias equações isotérmicas têm sido usadas para a modelagem de equilíbrio de sistemas de adsorção (Mobasherpour; Salahi; Pazouki, 2012). Os dados de sorção foram submetidos a diferentes isoterms, a saber, Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.

Informações sobre o equilíbrio de adsorção constituem o aspecto mais importante para a compreensão de um processo de adsorção. Quando a

quantidade de adsorvente está em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. O estado de equilíbrio é caracterizado por uma determinada concentração de soluto no adsorvente ( $q_e$ ) e uma concentração final do soluto na fase líquida ( $C_e$ ). Dependendo do volume de fluido envolvido, a concentração inicial de soluto no fluido e a quantidade de adsorvente utilizado, uma grande série de valores de  $q_e$  versus  $C_e$  pode ser obtido. Estes valores de  $q_e$  e  $C_e$  podem ser dispostos em uma ou mais equação padrão de isoterma, de modo que a relação  $q_e$  versus  $C_e$  pode ser expressa na forma matemática, através de isotermas de adsorção (Magalhães, 2020).

Por isso, ao estudar os métodos de remoção de contaminantes por adsorção, é essencial compreender o equilíbrio de adsorção. A partir da aplicação de modelos com equações de isotermas, a relação  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) versus  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) pode ser ajustada e expressa matematicamente para calcular a capacidade máxima de adsorção de um material, um dos parâmetros mais importantes para avaliar a utilização deste como adsorvente (Magalhães, 2020).

Sabe-se que, ambas as isotermas de Langmuir e Freundlich têm uma capacidade adequada para modelar o comportamento do equilíbrio de adsorção de metais. Esses modelos são utilizados por apresentarem as curvas de melhor ajuste. Portanto, a remoção de metais pelo compósito pode estar sujeita às hipóteses dessas duas isotermas, ou seja, partes da superfície adsorvente podem ter uma monocamada e adsorção homogênea, e outras partes podem ser heterogêneas e multicamadas (Horváth *et al.*, 2019; Nayak; Bhushan, 2021).

Um dos mais amplamente utilizados é o modelo de isoterma de adsorção de Langmuir, representando o modelo mais adequado de adsorção em monocamada. O modelo é baseado na suposição de que existe um número finito de sítios de adsorção. Todos os sítios são equivalentes e não há interação entre os íons adsorvidos (Corami; Mignardi; Ferrini, 2008). A isoterma de Langmuir é um modelo direto de adsorção em monocamada (portanto, associado a mecanismo de quimiossorção). Assume-se que os locais de adsorção particulares e uniformes no adsorvente são os locais onde ocorre a ligação. A principal suposição é que os sítios de ligação têm afinidade semelhante para os íons de metais pesados, assume que as fases e superfícies do adsorvente homogêneo exibe um comportamento ideal. São baseadas nas suposições de

que a adsorção em monocamada ocorre em sítios de adsorção, que são idênticos e energeticamente (Zhang *et al.*, 2018; Kotnala; Bhushan; Nayak, 2022; Yan; Li, 2022).

A isoterma de Freundlich é usada para adsorção monocamada e multicamada e é baseada na suposição de que o adsorvato é adsorvido na superfície heterogênea dos adsorventes (El-Dib *et al.*, 2020). O modelo de Freundlich refere-se a sistemas heterogêneos onde os sítios de adsorção têm afinidades diferentes para as espécies de adsorvato. É uma equação empírica baseada na suposição de que todos os sítios de adsorção têm diferentes energias de ligação, o que descreve a adsorção multicamada. A isoterma de Freundlich permite descrever a adsorção favorável ou não favorável e considera a formação de múltiplas camadas, com uma distribuição não uniforme de adsorção e afinidades sobre a superfície heterogênea (Zhang *et al.*, 2018; Brazdis *et al.*, 2021; Yan; Li, 2022).

Já a equação empírica de Redlich-Paterson reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, é comumente utilizado para prever os equilíbrios envolvidos na biossorção de metais pesados (Nascimento *et al.*, 2020) e pode ser aplicada para processos adsorptivos em amplas faixas de concentração. Em relação a esta variável, o modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicado a sistemas homogêneos e heterogêneos. A equação empírica de Redlich-Peterson reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando  $\beta$  tende a 1, e assumindo a forma do segundo em sistemas sob concentrações elevadas, quando  $\beta$  tende a zero (Nascimento *et al.*, 2020).

A isoterma de Sips é uma combinação das duas isotermas descritas anteriormente (Langmuir e Freundlich), essa isoterma considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente e as interações entre as moléculas adsorvidas (Nascimento *et al.*, 2020). Em baixas concentrações de adsorbato, a equação se reduz a isoterma de Freundlich, enquanto em concentrações elevadas, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada que é característica da isoterma de Langmuir (Illi, 2016). Um maior ajuste para o modelo de Sips demonstra que se tem a formação de uma monocamada, mas que as energias dos sítios de adsorção são distintas. Além disso, um maior



ajuste é verificado devido a esse modelo possuir três parâmetros, o que diminui o erro (Nascimento *et al.*, 2020).

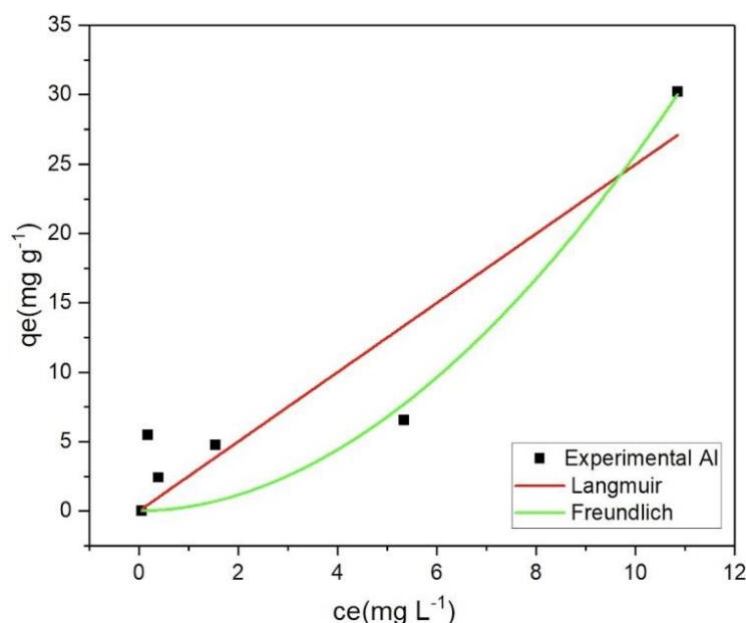
Existem várias isotermas, mas nenhuma delas se ajusta bem aos dados experimentais devido à natureza complexa da estrutura Hap/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Pooladi; Bazargan-Lari, 2020). Assim, uma avaliação cuidadosa foi feita, levando em consideração a significância da hipótese básica e a qualidade dos dados ajustados. Os resultados são mostrados na Tabela 2 e nas Figuras, 15, 16 e 17 respectivamente para isoterma de adsorção de Al<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup>:

Tabela 3: Parâmetros obtidos de q<sub>e</sub> (quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>)), e C<sub>e</sub> (concentração de metal no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>)):

Pb		Mn		Al	
Ce (mg l-1)	qe (mg g-1)	Ce (mg g-1)	qe (mg g-1)	Ce (mg g-1)	qe (mg g-1)
0,01	2,16	0,06	0,64	0,06	0,04
0,01	0,57	0,40	0,56	0,06	0,04
0,01	0,00	1,36	0,06	0,18	5,49
0,31	4,35	3,31	0,35	0,40	2,42
0,76	0,63	6,65	2,01	1,54	4,75
1,30	16,14	10,78	4,86	5,34	6,55
4,52	50,43	19,36	13,83	10,85	30,21

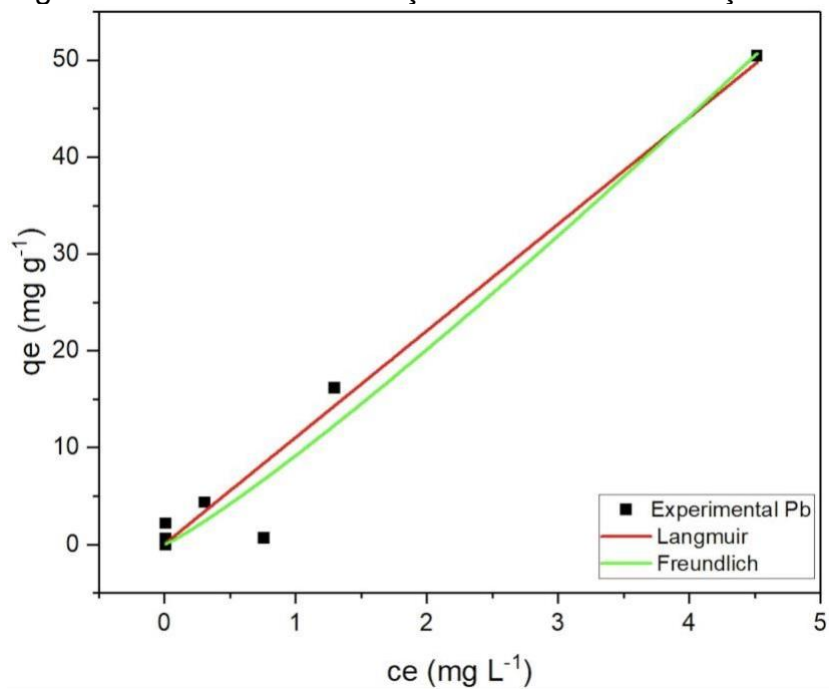
Fonte: Autor, 2023.

Figura 15 - Estudo de adsorção do íon Al em solução.



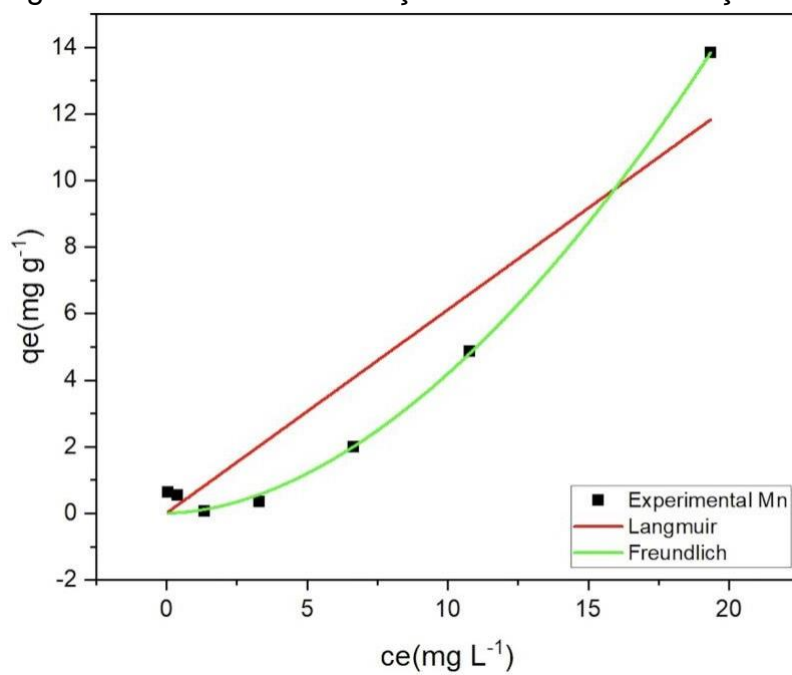
Fonte: Autor, 2023.

Figura 16 - Estudo de adsorção do íon Pb em solução.



Fonte: Autor, 2023.

Figura 17 - Estudo de adsorção do íon Mn em solução.



Fonte: Autor, 2023.

A quantidade de íon de metal pesado removido  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) para os metais em estudo aumenta com o aumento da concentração de metal em soluções aquosas. A concentração inicial da solução de metais é um fator importante que afeta sua eficiência de remoção da solução. Como mostrado nas Figuras, 15, 16 e 17, quando a concentração inicial de cátions metálicos aumentou de 5 para 30 mg/L o estado de equilíbrio da concentração de soluto no adsorvente ( $q_e$ ) variou em relação a concentração final do soluto na fase líquida ( $C_e$ ) de 2 mg/g para 11 mg/L, 1 mg/g para 4,5 mg/L e 5 mg/g para 20 mg/L respectivamente para o  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . À medida que a concentração inicial de metais aumenta, a diferença entre as fases sólida e líquida aumenta. Quando a concentração inicial é aumentada para 10 mg/L, a capacidade de adsorção tende a ser estável. Isso ocorre principalmente porque os sítios ativos na superfície do adsorvente foram basicamente ocupados pelos íons dos metais da solução, e a capacidade de adsorção do compósito é limitada. Uma concentração inicial mais alta forneceu uma força motriz importante para superar todas as resistências de transferência de massa do poluente entre as fases aquosa e sólida, aumentando assim a adsorção (Mobasherpour; Salahi; Pazouki, 2012).

Os resultados mostram que é claro que a isoterma de Freundlich é a mais adequada para a sorção de cátions de metais pesados no compósito hidroxiapatita/magnetita. Os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich experimentais dos íons Pb, Mn e Al usando o compósito hidroxiapatita/magnetita empregando software Origin Pro 2023 estão exemplificados na Tabela 2:

Tabela 4 - Parâmetros obtidos pelos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Modelo de adsorção	Parâmetros	Al	Pb	Mn
Langmuir	Qmax (mg g <sup>-1</sup> )	1,15E+04	1,28E+05	1,64E+05
	KL(Lmg <sup>-1</sup> )	2,17E-04	8,03E-05	3,72E-06
	R2	0,873	0,966	0,899
	R2 aj	0,848	0,959	0,878
	Terro	0,84	65,25	15,05
	X2	16,87	0,07	3,01
Freundlich	KF (mg g <sup>-1</sup> )	0,31	9,15	0,07
	nF	0,52	0,88	0,55
	R2	0,920	0,970	0,949
	R2 aj	0,904	0,965	0,938
	Terro	53,29	60,31	0,76
	X2	10,66	12,06	0,15

Fonte: Autor, 2023.

A Tabela 2 mostra os parâmetros para cada modelo juntamente com a equação da isoterma de ajuste e o respectivo coeficiente de correlação ( $R^2$ ). A validade do modelo foi avaliada de acordo com o valor de  $R^2$ , sendo que quanto mais próximo de 1, melhor os valores do experimento se ajustaram ao modelo aplicado. Nas condições estudadas, todos os metais Al, Pb e Mn se adequaram melhor à isoterma de Freundlich ( $R^2 = 0,904, 0,970$  e  $0,994$ , respectivamente), sendo que, o íon Mn apresentou o melhor ajuste seguido pelo Pb e por último o Al.

A isoterma de Freundlich corresponde a uma correlação logarítmica entre a entalpia de adsorção e a concentração do adsorvato. À medida que a adsorção acontece, a energia de adsorção diminui. Observa-se que o valor de KF é um parâmetro muito importante pois, está relacionado com a capacidade de adsorção, quanto maior esse valor maior é a adsorção. Portanto, o íon Pb apresentou maior adsorção, seguido pelo íon Al e por último o Mn. Observa-se que os dados dos três íons em estudo foram melhor representados pela isoterma de Freundlich devido aos menores erros associados ao modelo.

Analisando os pressupostos propostos pelo presente modelo e sua equação, é interessante comentar duas coisas a respeito. Primeiro, o modelo de Freundlich não impõe qualquer exigência de que a cobertura deva aproximar-se de um valor constante, correspondente à formação de uma monocamada completa, à medida que  $C_e$  aumenta. Além disso, a forma da equação mostra

que o valor de  $q_e$  pode continuar a aumentar à medida que  $C_e$  aumenta. Contudo, analisando o processo de adsorção, é visto que isso é fisicamente impossível, de onde pode-se concluir que dados experimentais que possuem elevados valores de  $C_e$  não são mais bem descritos à equação de Freundlich (Nascimento *et al.*, 2020).

Diferente da isoterma de Langmuir, o modelo de Freundlich não prevê qualquer ocupação máxima dos íons na superfície do compósito, em vez disso se analisa matematicamente a ocupação infinita da superfície e a possibilidade de adsorção em camadas múltiplas (Galvão, 2017). O valor da constante KF de Freundlich foi 0,309, 9,152 e 0,065 mg g<sup>-1</sup> respectivamente para Al<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup> aumentam com a diminuição da concentração de íons metálicos. Em outras palavras, os valores de KF aumentam à medida que a diluição dos íons metálicos na solução prossegue. Esses resultados indicam que sítios energeticamente menos favoráveis se envolvem com o aumento da concentração do metal na solução aquosa (Mobasherpour; Salahi; Pazouki, 2012).

No modelo de Freundlich, nF está relacionado à homogeneidade da superfície, bem como à intensidade de adsorção. Através do parâmetro nF, analisa-se uma boa afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente. Quando o parâmetro nF é próximo de zero, confirma a heterogeneidade da superfície do sólido adsorvente (Illi, 2016). O parâmetro nF assumiu valor de 0,521, 0,881 e 0,552 respectivamente para Al<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup>. Quanto maior o valor de nF, mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente, então o íon Pb possui essa interação mais forte e segue pela interação do íon Mn e do íon Al (Nascimento *et al.*, 2020).

Com relação ao modelo de Langmuir, percebe-se que a constante de energia de sorção ou afinidade, KL, ficou abaixo de 1 nos três metais avaliadas, o que indica que há afinidade entre o compósito e íons metálicos. O processo é dito favorável e com boa afinidade. Porém, o erro obtido foi extremamente elevado e o R<sup>2</sup> menor que o comparado ao Freundlich (Illi, 2016).

Analisando os dados presentes na isoterma de Langmuir, quando o sistema está em estado de equilíbrio, a distribuição de cátions entre o compósito e a solução de cátions é de fundamental importância na determinação da capacidade máxima de adsorção. Observa-se que a capacidade máxima de adsorção  $q_{max}$  (mg g<sup>-1</sup>) do adsorvente compósito hidroxiapatita/magnetita obtido

a partir da equação de Langmuir, foi em torno de  $135000 \text{ mg g}^{-1}$  para a solução de metais. De acordo com o parâmetro  $q_{\text{max}}$ , a sorção no composto é produzida seguindo a sequência  $\text{Mn} > \text{Pb} > \text{Al}$ . Em geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de  $q_{\text{max}}$  e  $KL$ . A constante  $KL$  corresponde à afinidade entre os sítios presentes na superfície do adsorvente e o adsorvato. No entanto, em sistema monoelementar, observa-se que o maior valor de  $KL$  foi encontrado para o alumínio embora o valor de  $q_{\text{max}}$  tenha sido menor em relação aos íons manganês e chumbo. Isso pode ser explicado pelo raio iônico dos elementos que segue a ordem  $\text{Pb} > \text{Mn} > \text{Al}$ . O maior raio do chumbo pode impedir o acesso deste aos poros do adsorvente, embora tenha maior afinidade pela superfície do adsorvente (Nascimento *et al.*, 2020).

No estudo com nanopartículas de magnetita sintetizadas usando extrato de folhas de *Thunbergia grandiflora* como agente redutor foram dopadas com hidroxiapatita proveniente de resíduos de conchas bivalves para produzir nano compostos de hidroxiapatita/magnetita e apresentou isoterma de Langmuir como o melhor ajuste. Além disso, o termo adimensional da isoterma de Langmuir, para a condição ótima é 0,018, que está entre 0 e 1, indicando um adsorvente viável. A capacidade de adsorção da monocamada foi de  $109,98 \text{ mg/g}$  foi mais significativa em comparação com outros adsorventes, como cascade pepino com  $59,81 \text{ mg/g}$ , composto de carvão ativado magnético com  $86,96 \text{ mg/g}$ , subproduto industrial com  $93 \text{ mg/g}$  e bioadsorvente tratado na superfície com  $97,09 \text{ mg/g}$  (Pai *et al.*, 2022).

Para Uysal e Canbakis (2021), a capacidade do nano composto de hidroxiapatita-magnetita sintetizado quimicamente para a sorção de íons  $\text{Zn(II)}$  foi investigada e o modelo de Freundlich apresentou  $R^2$  de 0,999 define a adsorção de zinco muito bem e mostram que a adsorção ocorre na forma de várias camadas. Além disso, o modelo de Langmuir com alto valor de  $R^2$  de 0,9978 definiu também muito bem o processo de adsorção. Diante do trabalho de Wang *et al.* (2017), para a adsorção de  $\text{Pb(II)}$ , sugeriram que o modelo de Freundlich descreveu bem o presente sistema de adsorção, implicando que o processo de adsorção envolvia camadas multimoleculares de cobertura. Em outro estudo, a adsorção de  $\text{Pb(II)}$  também foi avaliada por Vahdat, Ghasemi e Yousefpour (2019), citado por (Brazdis *et al.*, 2021). Usaram hidroxiapatita derivada de galinha e um composto de hidroxiapatita magnética, em

concentrações mais baixas (1–10 g/L). Os resultados obtidos também sugerem um modelo cinético pseudo-segunda ordem e a isoterma de Freundlich sendo o melhor modelo para descrever o processo.

Na presente investigação, o desempenho adsorptivo da hidroxiapatita foi melhorado usando nanopartículas magnéticas de Fe e polidopamina e foi aplicado para eliminar Hg (II), Co(II) e Ni(II). O pH foi uma das variáveis mais efetivas no processo de eliminação e o maior rendimento foi determinado em pH 6 para todos os metais estudados. Os dados de equilíbrio seguiram os modelos de Langmuir e Freundlich. De acordo com a modelagem isotérmica, a remoção tem um mecanismo físico que apresenta uma capacidade efetiva de remover metais tóxicos de água destilada e lixiviados de aterros sanitários (Nayak; Bhushan, 2021).

Os modelos de Sips e e Redlich-Peterson apresentaram coeficientes de correlação baixos, alguns deles não convergiram para o modelo de isoterma, indicando que estes não descrevem de forma aceitável o sistema e com isso não estão relatados no texto.

As informações, fornecidas na Tabela 3 incluem uma lista de capacidade de adsorção,  $q_m$  (mg/g), de exemplos relatados na literatura. Nem todas as publicações consultadas para este relatório forneceram o mesmo conjunto de parâmetros e, em muitos casos, foram apresentados de diferentes formas e formatos (Yadanaparthi; Graybill; Wandruszka, 2009; Dong *et al.*, 2010; El-Maghrabi *et al.*, 2019; Sahoo *et al.*, 2019). Embora a comparação direta do composto com outros materiais adsorventes seja difícil, devido às diferenças nas condições experimentais, verificou-se que a capacidade de adsorção do presente estudo foi maior do que os adsorventes apresentados na Tabela 3:

Tabela 5 - Parâmetro  $q_{max}$  (mg/g) de adsorventes presentes na literatura obtido pelo modelo de adsorção de Langmuir.

<b>Capacidades de adsorção de exemplos de adsorventes</b>	
Adsorventes	$q_m$ (mg/g)
Quitina, natural	264,00
Coco	4,38
Zeólitas, amasia	34,48

Fosfato ativado	175,44
Fosfato, natural	131,75
Resíduos da indústria do chá	11,29
Bolo de azeitona	10,56
Lignina Kraft	137,14
Carvão ativado derivado do bagaço	27,47- 49,07
Carvão ativado	307,50
Nano hidroxiapatita Ni + adsorventes	142,86
Resíduos da fábrica de chá	18,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe(OH) <sub>3</sub>	36,70
Alginato com ferro	0,01
Alumina, ativada	36,64
Alumina, ferro	1,57
Bauxita revestida com hidróxido calcinada	1081,00
Bauxsol	3,32
Areia revestida de bauxsol	7642,00
Bauxsol, ativado	3,75
Biomassa, levedura,	3,08
Carvão ativado	34,46
Carbono, carvão	4,09
Carbono, à base de carvão	2,40
Carbono, casca de coco	4,90
Carbono à base de turfa	33,20
Celulose (grânulo) com oxihidróxido de ferro	6,43
Cimento, óxido de ferro	3,98
Cimento revestido, Portland	58,00
Quitosana	13,57
Feldspato	0,18
FePO <sub>4</sub> (amorfa)	10,00
FePO <sub>4</sub> (cristalino)	9,00
Ferrihidrita	0,25
Ferruginoso	15,38
Minério de manganês Gibbsite	4,60



Goethita	12,50
Hematita	0,20
Cabelo humano	0,01
Híbrido (polímero/inorgânico)	81,66
Hidrotalcita	105,00
Hidrotalcita sintética	105,00
Solo laterítico	0,04
Duplo em camadas	5,61
Hidróxidos calcinados	8,99
Resíduo de suco de laranja	67,43
Resíduos de laranja,	143,25
Óxido de terras raras, misto	2,95
Lama vermelha	0,94
Lama vermelha, neutralizada	1,08
Areia modificada por sulfato,	0,13
Escória, ferro (III)	18,8-78,5
TiO <sub>2</sub>	41,40
Zeólita	0,10
Carvão ativado Zircônio (IV)	88,73
Óxido de grafeno encapsulado em esferas de alginato	29,4
Magnetita modificada com hidroxiapatita	310
Hidroxiapatita/magnetita	43,47
Hap/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	598,8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	111,1
Hidroxiapatita	526,3

Fonte: Autor, 2023.

De acordo com Mobasherpour, Salahi e Pazouki (2012), o desempenho de sorção da nano hidroxiapatita foi estudado para a remoção de Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> de soluções aquosas. A capacidade de remoção aumentou com o aumento da concentração inicial. Estudos isotérmicos indicaram que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais do que os modelos de Freundlich e Dubinin–Kaganer–Radushkevich (DKR). O equilíbrio de adsorção

foi bem descrito pelo modelo de isoterma de Langmuir com capacidade máxima de adsorção de 1000, 142857 e 40000 mg/g para o  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ , respectivamente. Finalmente, a afinidade com o adsorvente foi encontrada na sequência  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$  e a preferência deste adsorvente por um metal pode ser explicada com base na eletronegatividade dos íons metálicos e com base de seu estado cátion/ânion.

No estudo realizado por El-Dib *et al.* (2020), o modelo de Langmuir se ajustou melhor do que o modelo de Freundlich para adsorção de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  nas nanopartículas de magnetita investigadas com diferentes surfactantes. Esses resultados sugerem que os íons metálicos ( $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ) são adsorvidos na superfície formando uma cobertura monocamada. Em outro estudo com nanopartículas de magnetita, os autores Zhang *et al.* (2020) estudaram a adsorção de metais simultaneamente do Cr (VI) e Cu (II) e o modelo de Langmuir e a cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem foi mais consistente com o modelo real e na dessorção mostrou-se que o adsorvente era estável e reutilizável.

Vários autores apresentaram a incorporação de fases magnéticas em hidroxiapatita e a aplicação dos compósitos magnéticos obtidos para a remoção de U(VI), Cd(II) ou Cu(II). Em todos os casos, altas capacidades máximas de adsorção foram obtidas em processos que obedecem aos modelos de isoterma de Langmuir (Brazdis *et al.*, 2021). No estudo de Horváth *et al.* (2019) os resultados mostram que a isoterma de Langmuir se ajusta aos dados significativamente melhor do que a isoterma de Freundlich, o que implica que a adsorção de catequina em hidroxiapatita/magnetita é uma adsorção de monocamada na natureza. Em vários casos, a quimissorção leva a um comportamento de adsorção monocamada em vez de um comportamento de adsorção multicamada.

A isoterma mais adequada para ajustar os dados experimentais nos estudos por Zhang *et al.* (2020) foi a isoterma de Langmuir, sugerindo uma adsorção em monocamada (em um número fixo de sítios bem definidos). A isoterma de Freundlich menos encontrada sugere um modelo diferente, presumindo que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta com sua concentração.

O modelo de Langmuir foi encontrado para ser o melhor ajuste para a adsorção de herbicida em hidroxiapatita/magnética a 25 °C foi de 416,67 mg/g. É bem conhecido que o mecanismo de adsorção é afetado pela heterogeneidade e polaridade da superfície do adsorvente em associação com grupos funcionais que podem auxiliar na adsorção física. O envolvimento de funcionalidades de superfície na ligação do herbicida e hidroxiapatita/magnetita são os grupos fosfato da hidroxiapatita e os grupos de magnetita (Kotnala; Bhushan; Nayak, 2023).

Adsorção de íons de zinco e cobre simultaneamente em um compósito natural de quitosana/hidroxiapatita/casca de caracol/nanomagnetita de baixo custo revelaram que os modelos de Tempkin e Langmuir apresentaram razoável ajuste. A adsorção de íons de cobre na superfície do compósito mostrou ser do tipo multicamada pela aplicação do modelo de Tempkin, enquanto a adsorção de íons de zinco demonstrou corresponder ao modelo de Langmuir (adsorção de superfície). Como resultado direto disso, a quantidade de íons de cobre que são removidos tem que ser maior do que a quantidade de íons de zinco que são removidos da solução. A premissa fundamental do dimensionamento do compósito foi totalmente verificada por esses resultados, que revelaram que os percentuais de remoção de zinco e cobre foram de 60,28 e 92,63 %, respectivamente (Pooladi; Bazargan-Lari, 2023).

Compósitos binários e ternários de hidroxiapatita quitosana e magnetita foram fabricados para avaliar o papel individual de cada constituinte e estimar sua proporção otimizada para maximizar a adsorção de fármacos. Os maiores valores do coeficiente de determinação revelam a validade do modelo de Langmuir. Portanto, a ligação dos adsorvatos pode ter resultado na formação de uma monocamada na superfície do adsorvente com todos os sítios ativos considerados homogêneos e de igual energia (Nayak; Bhushan; Kotnala, 2023).

Os experimentos de adsorção de corante em mono componente foram relatados por Mercado *et al.* (2023), nano compósitos de hidroxiapatita/carbono dopados com ferro foi utilizado para adsorção de corantes em todos os casos, o modelo de Langmuir de um sítio de adsorção é validado. Isso sugere que, no que diz respeito a adsorção simultânea de corantes hidrofílicos e hidrofóbicos de soluções aquosas à base de tolueno, todos os materiais têm uma superfície quase homogênea.

No trabalho de pesquisa realizado por Shafiq *et al.* (2023), partículas de hidroxiapatita mesoporosas foram preparadas com sucesso e reação hidrotérmica. As características de adsorção foram determinadas através da adsorção de corantes catiônicos (azul de metileno e violeta de metila) em partículas sintetizadas. A isoterma de adsorção de Langmuir foi a mais adequada para descrever a adsorção de azul de metileno (MB) e violeta de metila (MV), indicando adsorção em monocamada. As capacidades máximas de captação determinadas pelo modelo de Langmuir foram de 143 mg/g e 453 mg/g para MB e MV, respectivamente.

No presente estudo de Jourbonyan *et al.* (2023), é destacado a síntese de um novo bioissorvente para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. O bioissorvente foi sintetizado pela modificação do biopolímero alginato de sódio com hidroxiapatita e nanopartículas magnéticas. Os resultados mostraram que a bioadsorção do azul de metileno é principalmente um processo físico e com base na isoterma de Langmuir, a capacidade máxima foi obtida com 588,2 mg/ga 25 °C.

A geração crescente de águas residuárias com corantes tóxicos de várias empresas continua a ser um sério problema de saúde pública e uma preocupação ambiental, representando um desafio significativo para as instalações convencionais de tratamento de água existentes. Verde Malaquita e Preto Eriocromo T (EBT) são substâncias extremamente perigosas e cancerígenas; portanto, é crucial removê-los dos corpos d'água. O tipo de material adsorvente empregado neste trabalho foi um adsorvente de nano compósito fabricado a partir de hidroxiapatita e magnetita sintetizados em laboratório para sua aplicação no processo de remediação de efluentes. A isoterma seguiu o modelo de Langmuir em monocamada.

No estudo realizado por Hua *et al.* (2023), o ajuste da curva do modelo de isoterma de adsorção foi o isotérmico de adsorção de Langmuir que melhor se adequou aos sistemas de adsorção de Verde de Malaquita (corante tóxico) e  $Pb^{2+}$ , significando que o processo era principalmente adsorção em monocamada e os adsorvatos não são facilmente sobrepostos na superfície do sítio ativo, com pouca interação e uma superfície de adsorção uniforme.

### 4.10.3 Estudo de dessorção

Experimentos de dessorção foram realizados tanto para verificar a possível reutilização do adsorvente, bem como para estudar a grandeza das interações ocorridas entre o adsorvente e adsorvatos ajudando a revelar possíveis mecanismos ocorridos na adsorção. A competitividade de um processo de sorção deve levar em conta não apenas propriedades de sorção, mas também a eficiência da recuperação de metal (para remoção final e/ou valorização) e a eficácia do adsorvente reciclado (Vaghetti, 2009; Hamza *et al.*, 2019).

Com o objetivo de obter um eluente dessorvente que apresente uma boa eficiência de regeneração, a Tabela 5 mostra os percentuais de dessorção preliminares em meio batelada usando o compósito hidroxiapatita/magnetita como adsorvente. Usou-se como solvente dessorvente ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), hidróxido de sódio (NaOH), e EDTA (Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético) na concentração de 0,1 M, como relatado por Memlak (2019):

Tabela 6 - Percentual de dessorção dos metais Al, Pb e Mn do compósito hidroxiapatita/magnetita com os eluentes de HNO<sub>3</sub>, NaOH e EDTA.

Eluente	Dessorção Al (%)	Dessorção Pb (%)	Dessorção Mn (%)
HNO <sub>3</sub>	60%	74%	37%
NaOH	43%	1%	0%
EDTA	28%	18%	14%

Fonte: Autor, 2023.

Embora agentes complexantes possam ser usados para dessorção de metais de adsorventes, isso geralmente significa processamento mais caro e valorização complexa de metal do eluente. Por esta razão, preferiu os processos que geralmente aplicam alterações de pH para dessorção de metal. Através dos resultados obtidos pode-se verificar que o ácido nítrico foi o que apresentou maior capacidade de dessorção do contaminante adsorvido no compósito comparado aos demais solventes. Logicamente, soluções ácidas de HNO<sub>3</sub> fracamente concentrada foi testada para evitar a degradação do adsorvente, a exposição prolongada a soluções ácidas drásticas também pode causar danos ao núcleo magnético (Feng *et al.*, 2010).

O metal pode ser facilmente desorvido com solução ácida de  $\text{HNO}_3$  de 0,1 M e o adsorvente reutilizado de forma eficiente. O eluente mais eficiente utilizado para desorção de íons metálicos foi o ácido com 60 % para o Al, 74 % para o Pb e 37 % para o Mn liberados no meio. Estes resultados sugerem que o compósito pode ser reciclado em futuras aplicações práticas através de desorção com solução de Al, Pb e Mn gastos usando eluentes apropriados (como solução de  $\text{HNO}_3$ ), o que reduzirá bastante o custo da hidroxiapatita/magnetita.

Os resultados indicam que o  $\text{HNO}_3$  pode apresentar-se como um eluente muito eficiente na desorção de metais. O aumento na concentração de eluente facilita a quebra desses complexos aumentando a concentração de metais dissolvido no eluente, e por consequência, a eficiência de desorção. Aumentando a concentração dos eluentes ácidos, aumenta-se a quantidade de íons  $\text{H}^+$  presentes, deslocando o equilíbrio no sentido em que a adsorção dos íons  $\text{H}^+$  é favorecida, ou seja, contribuindo para a troca iônica dos íons metálicos pelos íons  $\text{H}^+$  (Seolatto, 2008), conforme descrito pela reação 1 (Zhu *et al.*, 2008; Feng *et al.*, 2010):



Comparando os íons, isso pode ser explicado pelo raio iônico dos elementos que segue a ordem  $\text{Pb} > \text{Mn} > \text{Al}$ . O alumínio tem raio menor e, portanto, uma maior mobilidade, o que favorece a desorção, justificando o motivo pelo qual houve uma maior desorção comparado ao Pb e Mn (Seolatto, 2008; Nascimento *et al.*, 2020).

Nos relatórios publicados por Dong *et al.* (2010) a maior desorção foi observada para a solução de ácido acético como eluente, com eficiência de 26,53 % para  $\text{Cd}^{2+}$  e 30,36 % para  $\text{Co}^{2+}$ , respectivamente. A autora Seolatto (2008) encontrou o comportamento semelhante em sua pesquisa, verificou-se que a desorção do Cu e Pb por meio do eluente  $\text{HNO}_3$  0,1 M foi rápida e 100 %, já em outro estudo observaram que em 10 minutos, o eluente  $\text{HNO}_3$  0,1 M desorveu cerca de 90 % do Cd(II) biossorvido na concentração ótima de operação.

A capacidade de regeneração e reutilização é uma especificação essencial de um adsorvente. Ao usar solução alcalina, o dessorvido teve sua quantidade aproximadamente inalterada. O agente NaOH 0,1 M foi usado para tratar o compósito hidroxiapatita/magnetita em ensaio de batelada de adsorção-dessorção e observou-se que, a capacidade de dessorção foi insatisfatório para a solução mista dos metais, implicando no mínimo possível de dessorção dos metais Pb e Mn. É possível que a razão Hap/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é mais estável em solução ácida do que em solução básica. Por outro lado, a baixa eficiência de dessorção para o compósito em solução alcalina reduz o transporte de íons de chumbo e manganês na água natural. Portanto, pode ser um adsorvente eficaz para o tratamento da poluição por chumbo e manganês, especialmente para águas ligeiramente poluídas.

No trabalho realizado por Thanh *et al.* (2018), a hidroxiapatita magnética foi utilizada como adsorvente de metais pesados. A porcentagem de remoção de metais pesados se manteve em torno de 80 % após quatro vezes de uso do adsorvente. Para examinar a dessorção de Cd (II) de Hap dopada com  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe usando diferentes eluentes, os resultados mostraram que o máximo de eficiência de dessorção de Cd(II) foi de ~93,6 %. Isso foi alcançado quando EDTA foi aplicado como eluente de dessorção, o que pode ser explicado pela formação do complexo EDTA-Cd(II) (Xiao *et al.*, 2018). No estudo realizado por Dong *et al.* (2010) observou-se que, a eficiência de dessorção de Pb<sup>2+</sup> de Hap/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> depende da solução com o EDTA como eluente. Grande quantidade de Pb<sup>2+</sup> foi dessorvido devido à formação de complexo entre íons EDTA e Pb<sup>2+</sup>. Já no trabalho realizado no presente momento com EDTA os resultados foram baixos comparados ao eluente ácido, com 88 % de dessorção para o Al, 35 % para o Pb e 44 % para o Mn.

A regeneração de tais adsorventes pode ser facilmente alcançada e assim a etapa de regeneração pode ser realizada em instalação industrial, sem a necessidade de equipamentos muito complicados. Uma vez recuperados, os metais pesados podem ser reintroduzidos nos processos industriais (Brazdis *et al.*, 2021). A investigação atual feita por Pooladi e Bazargan-Lari (2020) relatam a remoção de Eriocromo Preto T de solução aquosa usando hidroxiapatita magnética que revelou 43,47 mg/g.

Os experimentos de dessorção revelaram informações pertinentes que colaboraram para o entendimento do mecanismo de adsorção dos íons no compósito hidroxiapatita/magnetita. Íons metálicos de Al, Pb e Mn foram dessorvidos do compósito depois de duas horas de contato com soluções de  $\text{HNO}_3$ . Esse resultado não descarta a hipótese de atração eletrostática entre as cargas positivas dos sítios ativos do adsorvente e os íons metálicos. De acordo com (Vaghetti, 2009), se a atração eletrostática é o fator determinante na adsorção, é possível regenerar o adsorvente pelo aumento da força iônica do meio associado a modificação no pH da solução de dessorção. Devido a adição de  $\text{HNO}_3$ , ocorre a regeneração do material que volta a ter seus sítios ativos interagindo com íons  $\text{H}^+$ . Esse excesso de íons  $\text{H}^+$  fornecidos por essas soluções ácidas proporciona a liberação dos íons metálicos para o seio da solução.



## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com a literatura pesquisada, onde o compósito hidroxiapatita/magnetita foi investigado como um material adsorvente promissor para remoção de metais pesados de solução sintética de íons de Pb, Mn e Al.

A análise de DRX do adsorvente compósito hidroxiapatita/magnetita apresentou estrutura cristalina de hidroxiapatita e magnetita, identificados pelos picos de difração e comparados à literatura. Os resultados do FTIR mostraram que o núcleo constituído por magnetita foi completamente encapsulado pela hidroxiapatita. Isto corrobora com o ensaio de MEV, que mostrou o adsorvente com estrutura irregular, porosa e consiste principalmente de partículas esféricas, o que afirma o encapsulamento da magnetita pela hidroxiapatita.

A área de superfície específica do compósito foi de aproximadamente  $96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , demonstra um material mesoporoso para a adsorção de metais pesados. No ensaio de granulometria, o compósito apresentou tamanho médio de  $21,70 \text{ }\mu\text{m}$ , resultante da aglomeração das partículas, pois a análise de DLS (Dynamic Light Scattering) apresentou diâmetro médio de  $820,43 \text{ nm}$  ( $0,820 \text{ }\mu\text{m}$ ). A termogravimétrica do compósito hidroxiapatita/magnetita sofreu baixa degradação, isso indica uma boa estabilidade térmica do compósito.

O modelo cinético em estudo baseou-se em pseudo-primeira ordem e caracteriza-se por não partilhar ou trocar elétrons entre o metal e o adsorvente, descreve, portanto, um processo de fisissorção. Então, as interações eletrostáticas se tornam o principal mecanismo responsável pela adsorção dos íons metálicos de Pb, Mn e Al.

É evidente que o sinal de carga na superfície do adsorvente hidroxiapatita/magnetita foi de  $-19,38 \text{ mV}$  e isso corrobora com o ponto de carga zero, onde a capacidade de adsorção é favorecida em meios com  $\text{pH} > 2,6$ , tornando a superfície do compósito coberta por carga negativa. O uso de magnetita na matriz de hidroxiapatita melhora as características da superfície, reduzindo seu valor do potencial zeta. Quando o valor de pH da solução é maior que o valor do ponto isoelétrico, íons  $\text{PO}_4^{4-}$  carregados negativamente são formados e essa superfície negativa na hidroxiapatita adsorvem preferencialmente os metais pesados de forma eletrostática.

O Pb, com maior eletronegatividade, é mais propenso a se ligar aos sítios ativos P. Isso é fortalecido com o modelo de Freundlich, pois quanto maior o valor de  $nF$ , mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente e o íon Pb possui essa interação mais forte que o íon Mn e Al. Os valores calculados de  $q_e$ , ou seja, capacidade adsorptiva na cinética de pseudo primeira ordem mostrou o  $Pb > Al > Mn$ . Além disso, a existência adicional de outros íons na mesma solução carregados positivamente, causou uma competição entre os constituintes, pois o parâmetro cinético  $k_1$  identificou que, a velocidade do  $Mn > Pb > Al$ . Como a quantidade adsorvida do Mn é menor, espera-se que a velocidade de adsorção seja mais rápida.

Os sítios C, na hidroxiapatita consistem em íons de cálcio, eles são carregados positivamente e incluem principalmente troca iônica quando envolve metais pesados e hidroxiapatita dopada com magnetita. Uma adsorção mais lenta pode ocorrer pela troca iônica entre cálcio e chumbo. Isso se justifica pelo raio iônico do  $Pb^{2+}$  (0,119 nm) que é mais propenso a ser incorporado na estrutura da hidroxiapatita do que cátions com raios iônicos semelhantes ou menores como o caso do  $Al^{3+}$  (0,053 nm) e  $Mn^{2+}$  (0,067 nm) que são menores que  $Ca^{2+}$  (0,099 nm).

Através do estudo de dessorção, pode-se verificar que o ácido nítrico apresentou maior capacidade de dessorção do contaminante adsorvido no compósito utilizado e, portanto, o compósito magnético de hidroxiapatita mostrou-se um material para remoção de íons metálicos. No entanto, para promover ainda mais a aplicação prática na redução da poluição por metais pesados, ainda existem alguns gargalos técnicos a serem resolvidos.

## 6 REFERÊNCIAS

ABDEL AZIZ, Wessam N *et al.* Selective synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles via PVA/PVP polymer blend as structure-directing agent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 249, p. 122927, 2020.

ABDEL-HAMID, Z *et al.* Electrochemical hydroxyapatite-cobalt ferrite nanocomposite coatings as well hyperthermia treatment of cancer. **Materials Science and Engineering: C**, v. 76, p. 827–838, 2017.

ABD ELNABI, Manar K. *et al.* Toxicity of heavy metals and recent advances in their removal: A review. **Toxics**, v. 11, n. 7, p. 580, 2023.

AIN, Qurat Ul *et al.* Facile fabrication of hydroxyapatite-magnetite-bentonite composite for efficient adsorption of Pb (II), Cd (II), and crystal violet from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 247, p. 119088, 2020.

ALI, Hager R *et al.* A novel surface imprinted polymer/magnetic hydroxyapatite nanocomposite for selective dibenzothiophene scavenging. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 56–66, 2017.

AL-MADHAGI, Haitham *et al.* Magnetite Nanoparticle Co-precipitation Synthesis, Characterization, and Applications: Mini Review. **BioNanoScience**, v. 13, n. 2, p. 853–859, 2023.

ALMEIDA, Antônio Ewerton da Silva. **Remoção de ferro em água por adsorção em batelada e leito fixo utilizando alga marinha Lithothamnium calcareum em diferentes tratamentos**. 2018. 143 f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos - Sistemas Agrícolas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras (MG), 2018.

ALVEAR, D. *et al.* Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Magnetita. Quito (Ecuador): **Escuela Politécnica Nacional**, v. 39, 2017.

AMBASHTA, Ritu D; SILLANPÄÄ, Mika. Water purification using magnetic assistance: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1, p. 38–49, 2010.

AMENAGHAWON, Andrew N *et al.* Hydroxyapatite-based adsorbents: Applications in sequestering heavy metals and dyes. **Journal of Environmental Management**, v. 302, p. 113989, 2022.

ANSAR, Ereath Beeran *et al.* Synthesis and Characterization of Iron Oxide Embedded Hydroxyapatite Bioceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 9, p. 2695–2699, 2012.

ASRARIAN, Razieh *et al.* Removal of Aluminum from Water and Wastewater Using Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. **Advanced Materials Research**, v. 829, p. 752–756, 2014.

AZARI, Ali *et al.* Magnetic adsorption separation process: an alternative method of mercury extracting from aqueous solution using modified chitosan coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 92, n. 1, p. 188–200, 2017.

AZAROON, Maedeh; KIASAT, Ali Reza.  $\beta$ -Cyclodextrin engineered  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@hydroxyapatite nanocomposite as a novel scaffold for the synthesis of phenacyl derivatives. **Materials Science and Engineering: C**, v. 92, p. 356–364, 2018.

BAHDOD, A *et al.* Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: Kinetic process and impact of the surface properties. **Water Research**, v. 43, n. 2, p. 313–318, 2009.

BARBOSA, Amanda Alves. **Hidroxiapatita multifuncional: da síntese e caracterização à aplicação biomédica**. 2020. 123 f. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife (PE), 2020.

BASTOS, Andréa de Castro. **Adsorção de metais em solução aquosa pelos processos de batelada e coluna de leito fixo utilizando silsesquioxano funcionalizado com 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol**. 2015. 114 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira (SP), 2015.

BAYHAN, Turan *et al.* Heavy metal levels in patients with ineffective erythropoiesis. **Transfusion and Apheresis Science**, v. 56, n. 4, p. 539-543, 2017.

BHARATH, G *et al.* Synthesis of one-dimensional magnetite hydroxyapatite nanorods on reduced graphene oxide sheets for selective separation and controlled delivery of hemoglobin. **Applied Surface Science**, v. 501, p. 144215, 2020.

BHATT, Akshay *et al.* Biosynthesis and characterization of nano magnetic hydroxyapatite (nMHAp): An accelerated approach using simulated body fluid for biomedical applications. **Ceramics International**, v. 46, n. 17, p. 27866–27876, 2020.

BIEDRZYCKA, Adrianna; SKWAREK, Ewa; HANNA, Urban Margareta. Hydroxyapatite with magnetic core: Synthesis methods, properties, adsorption, and medical applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 291, p. 102401, 2021.

BODA, Sunil Kumar *et al.* Structural and Magnetic Phase Transformations of Hydroxyapatite-Magnetite Composites under Inert and Ambient Sintering Atmospheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 12, p. 6539–6555, 2015.

BONETTO, Luís Rafael. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. 2016. 153 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul (RS), 2016.

BONZANINI, Victória. **Síntese, obtenção e caracterização de hidroxiapatita a partir da casca de ovo de galinha**. 2020. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade do Vale do Taquari, Lajeado (RS), 2020.

BORGES, Eloisa Borges e. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita dopada com metal de transição**. 2018. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial) - Universidade Federal Fluminense, Niterói (RJ), 2018.

BRAZDIS, Roxana Ioana *et al.* Recent Progress in the Application of Hydroxyapatite for the Adsorption of Heavy Metals from Water Matrices. **Materials**, v. 14, n. 22, p. 6898, 2021.

CAI, Yawen *et al.* Synthesis of core-shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@carboxymethyl cellulose magnetic composite for highly efficient removal of Eu(III). **Cellulose**, v. 24, n. 1, p. 175–190, 2017.

CAMARGO, C L *et al.* Síntese De Hidroxiapatita Por Precipitação Em Diferentes Temperaturas. **XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica–CBEB**, Uberlândia, p.1-4, 2014.

CARRILLO-GONZÁLEZ, Rogelio *et al.* Trace element adsorption from acid mine drainage and mine residues on nanometric hydroxyapatite. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 4, p. 280, 2022.

CARVALHO, Kaline Amorim. **Síntese, Caracterização e Aplicação do Híbrido Hidrotalcita/Hidroxiapatita na Adsorção de Metais**. 2019. 137 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) - Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró (RN), 2019.

CHAHKANDI, Mohammad; AMIRI, Amirhassan; ARAMI, Seyedeh Roghayeh Saadatdar. Extraction and preconcentration of organophosphorus pesticides from water samples and fruit juices utilizing hydroxyapatite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite. **Microchemical Journal**, v. 144, p. 261–269, 2019.

CHEN, Lei *et al.* Effect of doping cation on the adsorption properties of hydroxyapatite to uranium. **Journal of Solid-State Chemistry**, v. 317, p. 123687, 2023.

CHOI, Jung-Weon; LEE, Hyun-Kyu; CHOI, Sang-June. Magnetite double-network composite using hydroxyapatite-manganese dioxide for Sr<sup>2+</sup> removal from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105360, 2021.

CORAMI, Alessia *et al.* Removal of Cu from aqueous solutions by synthetic hydroxyapatite: EXAFS investigation. **Materials Science and Engineering: B**, v. 149, n. 2, p. 209–213, 2008.

CORAMI, Alessia; MIGNARDI, Silvano; FERRINI, Vincenzo. Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd+Pb+Zn+Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 317, n. 2, p. 402–408, 2008.

COSTA, Taciane Pereira. **Síntese de Hidroxiapatita Porosa com Nanopartículas Magnéticas de Óxido de Ferro**. 2012. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara (SP), 2012.

COSTA, Tharsia Cristiany de Carvalho. **Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não-aquoso**. 2013. 116 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (RN), 2013.

CUI, Limei *et al.* Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of Cu<sup>2+</sup> adsorption onto magnesium hydroxyapatite/ferroferric oxide nanocomposites with easy magnetic separation assistance. **Journal of Molecular Liquids**, v. 198, p. 157–163, 2014.

DA SILVA, José Eduardo *et al.* Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb (II) de banho sintético. **Rev. Virtual Quim**, v. 10, n. 5, 2018.

DAL-BÓ, Alexandre Gonçalves. **Associação de micelas mistas de surfactantes aniônicos como o polímero hidrofobicamente modificado etil(hidroxietil) celulose (EHEC)**. 2007. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (SC), 2007.

DAREZERESHKI, Esmaeel *et al.* Influence of heavy metals on the adsorption of arsenate by magnetite nanoparticles: Kinetics and thermodynamic. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 51–62, 2018.

DINIZ, V. C. S. *et al.* Avaliação microestrutural e magnética de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizada pelo método de reação de combustão. **Cerâmica**, v. 61, n. 359, p. 298–302, 2015.

DOMINGOS, Dayane Gonzaga. **Uso de alginato e NP-magnetita para a agregação de lodo biológico no tratamento de esgoto sanitário**. 2019. 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (SC), 2019.

DONG, Lijing *et al.* Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 3, p. 827–834, 2010.

EL-DIB, Fawzia I *et al.* Study the adsorption properties of magnetite nanoparticles in the presence of different synthesized surfactants for heavy metal ions removal. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 29, n. 1, p. 1–7, 2020.

ELKADY, Marwa; SHOKRY, Hassan; HAMAD, Hesham. Microwave-Assisted Synthesis of Magnetic Hydroxyapatite for Removal of Heavy Metals from Groundwater. **Chemical Engineering & Technology**, v. 41, n. 3, p. 553–562, 2018.

EL-MAGHRABI, Heba H *et al.* Magnetically modified hydroxyapatite nanoparticles for the removal of uranium (VI): Preparation, characterization, and adsorption optimization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 378, p. 120703, 2019.

EMENIKE, Ebuka Chizitere *et al.* Recent advances in nano-adsorbents for the sequestration of copper from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102715, 2022.

FAN, Songlin *et al.* Magnetic chitosan-hydroxyapatite composite microspheres: Preparation, characterization, and application for the adsorption of phenolic substances. **Bioresource Technology**, v. 274, p. 48–55, 2019.

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

FERRAZ, Lorena *et al.* Análise da presença de metais pesados na água em diferentes reservatórios subterrâneos no município de Vitória da Conquista – BA. **Agrarian Academy**, v. 5, n. 09, 2018.

FERREIRA, Roberta Viana. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas com Núcleo Magnético de Magnetita**. 2009. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química - Físico Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (MG), 2009.

FERREIRA-ERMITA, Dayana A C *et al.* Characterization and in vivo biocompatibility analysis of synthetic hydroxyapatite compounds associated with magnetite nanoparticles for a drug delivery system in osteomyelitis treatment. **Results in Materials**, v. 5, p. 100063, 2020.

FIORIN, Débora Gava. **Aplicação de adsorventes oriundos de resíduos agroindustriais para a remoção de metais em solução**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma (SC), 2019.

FOROUTAN, Rauf *et al.* Adsorption mercury, cobalt, and nickel with a reclaimable and magnetic composite of hydroxyapatite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polydopamine. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105709, 2021.

FRANZREB, Matthias. New classes of selective separations exploiting magnetic adsorbents. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 46, p. 65–76, 2020.

FREUNDLICH, Herbert. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für physikalische Chemie**, v. 57, n. 1, p. 385–470, 1907.

GALVÃO, Alcione Olinto. **Adsorção de íons de cádmio a partir da Hidroxiapatita e do Biovidro dispersos na Blenda Polimérica (PVA/Amido)**. 2017. 120 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (RN), 2017.

GHASEMI, Ensieh; SILLANPÄÄ, Mika. Magnetic hydroxyapatite nanoparticles: An efficient adsorbent for the separation and removal of nitrate and nitrite ions from environmental samples. **Journal of Separation Science**, v. 38, n. 1, p. 164–169, 2015.

GOK, Cem. Neodymium and samarium recovery by magnetic nano-hydroxyapatite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 301, n. 3, p. 641–651, 2014.

GOPI, D *et al.* Synthesis and spectroscopic characterization of magnetic hydroxyapatite nanocomposite using ultrasonic irradiation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 87, p. 245–250, 2012.

GRANDE, Cristian J *et al.* Nanocomposites of bacterial cellulose/hydroxyapatite for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 5, p. 1605–1615, 2009.

GUO, Jiali *et al.* Influence of alginate fixation on the adsorption capacity of hydroxyapatite nanocrystals to Cu<sup>2+</sup> ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 529, p. 801–807, 2017.

GUPTA, Ajay Kumar; GUPTA, Mona. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, 2005.

HAMZA, Mohammed F *et al.* Synthesis and adsorption characteristics of grafted hydrazinyl amine magnetite-chitosan for Ni(II) and Pb(II) recovery. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, p. 310–324, 2019.

HANNICKEL, Adriana. **Estudo de nanopartículas de magnetita obtida pelos métodos de coprecipitação, biossíntese e moagem**. 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

HE, Chunxiang; XIE, Fencun. Adsorption Behavior of Manganese Dioxide Towards Heavy Metal Ions: Surface Zeta Potential Effect. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 3, p. 77, 2018.

HERNÁNDEZ-COCOLETZI, H *et al.* Natural hydroxyapatite from fishbone waste for the rapid adsorption of heavy metals of aqueous effluent. **Environmental Technology & Innovation**, v. 20, p. 101109, 2020.

HOLKAR, Chandrakant R *et al.* A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.



- HONORATO, Andressa C. *et al.* Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 705–710, 2015.
- HORVÁTH, Barnabás *et al.* Magnetic field response of aqueous hydroxyapatite based magnetic suspensions. **Heliyon**, v. 5, n. 4, 2019.
- HOU, Chun-Han *et al.* The in vivo performance of biomagnetic hydroxyapatite nanoparticles in cancer hyperthermia therapy. **Biomaterials**, v. 30, n. 23, p. 3956–3960, 2009.
- HUA, Yuwei *et al.* Effective adsorption and removal of malachite green and Pb<sup>2+</sup> from aqueous samples and fruit juices by pollen–inspired magnetic hydroxyapatite nanoparticles/hydrogel beads. **Journal of Cleaner Production**, v. 411, p. 137233, 2023.
- HUA, Ming *et al.* Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 317–331, 2012.
- HUI, Khee Chung *et al.* Magnetic Hydroxyapatite for Batch Adsorption of Heavy Metals. **E3S Web of Conferences**, v. 287, p. 04005, 2021.
- IBRAHIM, Maya *et al.* Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 383, p. 121139, 2020.
- ILLI, Júlia Carolina. **Utilização de rejeito de carvão mineral modificado com HTDMA-Br como sólido sorvente no tratamento de águas contaminadas com nitrato**. 2016. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS), 2016.
- IWASAKI, Tomohiro *et al.* Simple and Rapid Synthesis of Magnetite/Hydroxyapatite Composites for Hyperthermia Treatments via a Mechanochemical Route. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 5, p. 9365–9378, 2013.
- IZADI, Azadeh; MESHKINI, Azadeh; ENTEZARI, Mohammad H. Mesoporous superparamagnetic hydroxyapatite nanocomposite: A multifunctional platform for synergistic targeted chemo-magnetotherapy. **Materials Science and Engineering: C**, v. 101, p. 27–41, 2019.
- JAHOUISHI, Khaula A Al *et al.* Tunable Hydroxyapatite/Magnetite Nanohybrids with Preserved Magnetic Properties. **Advanced Materials Interfaces**, v. 9, n. 16, p. 2102120, 2022.
- JEFFERSON, Bruce *et al.* Application of charge measurement to water treatment processes. **Water Supply**, v. 4, n. 5–6, p. 49–56, 2004.
- JING, Hu; GUOHUA, Chen; C, Lo Irene M. Selective Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater Using Maghemite Nanoparticle: Performance and

Mechanisms. **Journal of Environmental Engineering**, v. 132, n. 7, p. 709–715, 2006.

JOURBONYAN, Mahboubeh *et al.* Magnetic sodium alginate/hydroxyapatite nanocomposite as an efficient biosorbent for rapid adsorption of methylene blue. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 40, n. 1, p. 124–135, 2023.

JUNIOR, Tito Roberto Sant'Anna Cadaval. **Adsorção de cromo (VI) utilizando quitosana com diferentes graus de desacetilação**. 2012. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande (RS), 2012.

KHANNA, Lavanya; VERMA, N K; TRIPATHI, S K. Burgeoning tool of biomedical applications - Superparamagnetic nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 752, p. 332–353, 2018.

KOTNALA, Shreya; BHUSHAN, Brij; NAYAK, Arunima. Fabrication of a magnetite hydroxyapatite nanocomposite for the removal of Paraquat dichloride: Adsorption studies. **Materials Today: Proceedings**, v. 73, p. 122–127, 2023.

KOTNALA, Shreya; BHUSHAN, Brij; NAYAK, Arunima. Fabrication of nano-biocomposite for the removal of Eriochrome Black T and malachite green from aqueous solution: isotherm and kinetic studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 10, p. 27846–27862, 2022.

KUMARI, Priya; ALAM, Masood; SIDDIQI, Weqar Ahmed. Usage of nanoparticles as adsorbents for wastewater treatment: An emerging trend. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 22, p. e00128, 2019.

LANGMUIR, Irving. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces de Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LI, long *et al.* Chitosan/Ag-hydroxyapatite nanocomposite beads as a potential adsorbent for the efficient removal of toxic aquatic pollutants. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1752–1759, 2018.

LI, Ruifeng *et al.* Melamine sponge loading improves the separation performance of magnetic hydroxyapatite for Pb( II ) adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 291, p. 120851, 2022.

LI, Zi-ling *et al.* Monodispersed CaCO<sub>3</sub>@hydroxyapatite/magnetite microspheres for efficient and selective extraction of benzoylurea insecticides in tea beverages samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 433, p. 128754, 2022.

LI, Ruifeng *et al.* Pb( II ) adsorption characteristics of magnetic GO-hydroxyapatite and the contribution of GO to enhance its acid resistance. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105310, 2021.

LI, J H *et al.* Simple synthesis and magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BaSO<sub>4</sub> multi-core/shell particles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 1, p. 140–144, 2009.

LIU, Youcai *et al.* Temperature dependence of magnetic property and photocatalytic activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hydroxyapatite nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 12, p. 2036–2039, 2010.

LOO, S.C.J. *et al.* Biomedical Applications of Hydroxyapatite Nanoparticles. **Current Pharmaceutical Biotechnology**, v. 11, n. 4, p. 333–342, 2010.

LU, Ting *et al.* Surfactant effects on the microstructures of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by microemulsion method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p. 675–683, 2013.

LU, Feng; ASTRUC, Didier. Nanomaterials for removal of toxic elements from water. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 356, p. 147–164, 2018.

LU, An-Hui; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, Ferdi. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222–1244, 2007.

LUXBACHER, Thomas. The ZETA guide: Principles of the streaming potential technique. **Anton Paar GmbH: Graz, Austria**, 2014.

MAGALHÃES, Mayara de Sousa Oliveira. **Hidroxiapatitas de ferro e cobre: Aplicações na Redução Catalítica de Óxido de Nitrogênio e na adsorção de moléculas aromáticas heterocíclicas**. 2020. 118 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (CE), 2020.

MAHURPAWAR, Manju. Effects of heavy metals on human health. **Int J Res Granthaalayah**, v. 530, n. 516, p. 1–7, 2015.

MAK, Sou-Yee; CHEN, Dong-Hwang. Fast adsorption of methylene blue on polyacrylic acid-bound iron oxide magnetic nanoparticles. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 1, p. 93–98, 2004.

MARCELO, Luciana Resende *et al.* Synthesis of iron-based magnetic nanocomposites and applications in adsorption processes for water treatment: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 2, p. 1229–1274, 2021.

MARTINS, Paula Sofia Costa. **Desenvolvimento de Nanopartículas de Hidroxiapatite dopada com Ferro para Hipertermia Magnética**. 2017. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2017.

MEDEIROS, Rayra Oliveira de. **Caracterização e estudo de efeitos antimicrobianos de nanopartículas de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)**. 2022. 50 f. Monografia (Graduação em Biomedicina) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (RN), 2022.

MEHTA, Dhruv; MAZUMDAR, Siddharth; SINGH, S K. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater-A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 244–265, 2015.

MEMLAK, Deisy Maria. **Aplicação de coluna de leito fixo na adsorção e dessorção mono e multicomponente de metais tóxicos presentes em água utilizando adsorvente alternativo**. 2019. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Pinhalzinho (SC), 2019.

MERCADO, D Fabio *et al.* Simultaneous adsorption of hydrophilic and lipophilic dyes on iron-doped hydroxyapatite/carbon dots nanocomposites. **Advanced Powder Technology**, v. 34, n. 7, p. 104054, 2023.

MERTINS, Omar. **Estudos físico-químicos e estruturais de lipossomas compósitos de fosfatidilcolina e quitosana**. 2008. 2006 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS), 2008.

METWALLY, Sayed S; AHMED, Ismail M; RIZK, Hoda E. Modification of hydroxyapatite for removal of cesium and strontium ions from aqueous solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 709, p. 438–444, 2017.

MOBASHERPOUR, I; SALAHI, E; PAZOUKI, M. Comparative of the removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 439–446, 2012.

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

MONDAL, Sudip *et al.* Magnetic hydroxyapatite: a promising multifunctional platform for nanomedicine application. **International Journal of Nanomedicine**, v. 12, n. null, p. 8389–8410, 2017.

MONTEIRO, Ana Paula de Figueiredo. **Preparação e caracterização de nanofibras magnéticas para liberação controlada de fármacos e hipertemia**. 2018. 146 f. Tese (Doutorado em Química, Química Inorgânica) - Instituto de Ciências Exatas, Belo Horizonte (MG), 2018.

MUSHTAQ, Asim *et al.* Magnetic hydroxyapatite nanocomposites: The advances from synthesis to biomedical applications. **Materials & Design**, v. 197, p. 109269, 2021.

NAJAFINEZHAD, Aliakbar *et al.* Hydroxyapatite- M-type strontium hexaferrite: A new composite for hyperthermia applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 734, p. 290–300, 2018.

NAJAFPOOR, Aliasghar *et al.* Effect of magnetic nanoparticles and silver-loaded magnetic nanoparticles on advanced wastewater treatment and disinfection. **Journal of Molecular Liquids**, v. 303, p. 112640, 2020.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>>. Acesso em: 1 abr. 2022.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>>. Acesso em: 1 abr. 2022.

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

NAYAK, Arunima; BHUSHAN, Brij; KOTNALA, Shreya. Evaluation of hydroxyapatite-chitosan-magnetite nanocomposites for separation of pharmaceuticals from water: A mechanistic and comparative approach. **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 10, p. 100308, 2023.

NEMATI, A. Adsorption of Cu (II) ions from industrial wastewater on natural hydroxyapatite extracted from bone ash. **J Food Agric Environ**, v. 2, p. 652–657, 2011.

NETO, José da Silva Rabelo. **Efeitos da substituição iônica por estrôncio na morfologia de cristais de fosfatos de cálcio e no polimorfismo da hidroxiapatita hexagonal e monoclinica**. 2015. 174 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis (SC), 2015.

OLIVEIRA, Fabiano Mendonça de *et al.* Avaliação do processo adsorptivo utilizando bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno. **Tecnologias em pesquisa: Ciências exatas e biológicas**, v. 1, p. 27–42, 2017.

OTHMANI, Masseoud *et al.* Synthesis, characterization and catalytic properties of copper-substituted hydroxyapatite nanocrystals. **Materials Research Bulletin**, v. 97, p. 560–566, 2018.

PAI, Shraddha *et al.* A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, p. 101574, 2020.

PAI, Shraddha *et al.* Adsorptive removal of AB113 dye using green synthesized hydroxyapatite/magnetite nanocomposite. **Environmental Research**, v. 210, p. 112951, 2022.

PANDHARIPANDE, Shekhar L; SONDAWALE, Smita S. Review on synthesis of hydroxyapatite and its bio-composites. **International Journal of Scientific Engineering and Technology Research**, v 5, p. 3410, 2016.

PARK, Jaehyeon; REGALBUTO, John R. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient

Wetness. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 175, n. 1, p. 239–252, 1995..

PASANDIDEH, Zahra *et al.* The effects of Fe<sup>3+</sup> and Co<sup>2+</sup> substitution in Ca<sub>10-x-y</sub>Fe<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> hydroxyapatite nanoparticles: Magnetic, antibacterial, and improved drug release behavior. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, Part B, p. 16104–16118, 2020.

PAZ, Adrian *et al.* A comparative study of hydroxyapatite nanoparticles synthesized by different routes. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1724–1727, 2012.

PEARSON, Ralph G. Hard and soft acids and bases—the evolution of a chemical concept. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 100, p. 403–425, 1990.

PHASUK, Apakorn *et al.* Facile synthesis of magnetic hydroxyapatite-supported nickel oxide nanocomposite and its dye adsorption characteristics. **Adsorption**, v. 24, n. 2, p. 157–167, 2018.

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

POOLADI, Alireza; BAZARGAN-LARI, Reza. Adsorption of zinc and copper ions simultaneously on a low-cost natural chitosan/hydroxyapatite/snail shell/nano-magnetite composite. **Cellulose**, v. 30, n. 9, p. 5687–5705, 2023.

POOLADI, Alireza; BAZARGAN-LARI, Reza. Simultaneous removal of copper and zinc ions by Chitosan/Hydroxyapatite/nano-Magnetite composite. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 14841–14852, 2020.

PRAKASH, V. C. A.; VENDA, I.; THAMIZHARASI, V. Synthesis and characterization of surfactant assisted hydroxyapatite powder using microemulsion method. **Materials Today: Proceedings**, v. 51, p. 1788–1792, 2022.

PROFETA, Daniela de Oliveira. **Zeólitas impregnadas com carbonato de cálcio para remoção de íons cádmio**. 2022. 90 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda (RJ), 2022.

RAMOS GUIVAR, Juan A *et al.* Vacancy ordered  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles functionalized with nanohydroxyapatite: XRD, FTIR, TEM, XPS and Mössbauer studies. **Applied Surface Science**, v. 389, p. 721–734, 2016.

RAMOS-GUIVAR, Juan A; MORALES, Marco A; LITTERST, F Jochen.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles embedded in nanohydroxyapatite matrix for magnetic hyperthermia and in vitro osteoblast cell studies. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, Part A, p. 10658–10666, 2020.

- REIS, Márcio José dos. **Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares**. 2004. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto (SP), 2004.
- RIBEIRO, Tiago P; MONTEIRO, Fernando J; LARANJEIRA, Marta S. Duality of iron (III) doped nano hydroxyapatite in triple negative breast cancer monitoring and as a drug-free therapeutic agent. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, Part B, p. 16590–16597, 2020.
- ROCHA, Rogers Raphael da. **Estudo do comportamento reológico de suspensões argilosas da Formação Corumbataí**. 2007. 173 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro (SP), 2007.
- SADEGHIZADEH, Amin *et al.* Adsorptive removal of Pb (II) by means of hydroxyapatite/chitosan nanocomposite hybrid nanoadsorbent: ANFIS modeling and experimental study. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 342–353, 2019.
- SAGHATCHI, Hadis; ANSARI, Reza; MOUSAVI, H Zavvar. Highly efficient adsorptive removal of uranyl ions from aqueous solutions using dicalcium phosphate nanoparticles as a superabsorbent. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 50, n. 7, p. 1112–1119, 2018.
- SAHMANI, Saeid *et al.* Effect of magnetite nanoparticles on the biological and mechanical properties of hydroxyapatite porous scaffolds coated with ibuprofen drug. **Materials Science and Engineering: C**, v. 111, p. 110835, 2020.
- SAHOO, Jitendra Kumar *et al.* Magnetic hydroxyapatite nanocomposite: Impact on eriochrome black-T removal and antibacterial activity. **Journal of Molecular Liquids**, v. 294, p. 111596, 2019.
- SALINAS, Tobías *et al.* Design and testing of a pilot scale magnetic separator for the treatment of textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 218, p. 562–568, 2018.
- SANTINELLO, Matheus Tosati. **Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) dopadas em celulose microfibrilada (MFC)**. 2021. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química do Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (RN), 2021.
- SANTOS, Wellington Cantanhede dos. **Síntese e caracterização estrutural, magnética e térmica da hidroxiapatita dopada com ferro**. 2014. 104 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (RN), 2014.
- SCHAFFAZICK, Scheila Rezende *et al.* Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 726–737, 2003.

- SEOLATTO, Araceli Aparecida. **Dessorção de metais da alga marinha *Sargassum filipendula***. 2008. 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá (PR), 2008.
- SHAFIQ, Farishta *et al.* Adsorption mechanism and synthesis of adjustable hollow hydroxyapatite spheres for efficient wastewater cationic dyes adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 672, p. 131713, 2023.
- SHAN, Zhi *et al.* Application of magnetic hydroxyapatite nanoparticles for solid phase extraction of plasmid DNA. **Analytical Biochemistry**, v. 425, n. 2, p. 125–127, 2012.
- SHARMA, Shweta *et al.* Chapter 8 - Interfacial and colloidal properties of emulsified systems: Pharmaceutical and biological perspective. *In*: OHSHIMA, Hiroyuki; MAKINO, Kimiko (org.). **Colloid and Interface Science in Pharmaceutical Research and Development**. Amsterdam: Elsevier, 2014. p. 149–172.
- SHOKRY, Hassan; HAMAD, Hesham. Effect of superparamagnetic nanoparticles on the physicochemical properties of nano hydroxyapatite for groundwater treatment: adsorption mechanism of Fe (II) and Mn (II). **RSC advances**, v. 6, n. 85, p. 82244–82259, 2016.
- SILVA, Layanne Rodrigues da. **Aplicação de processo oxidativo Fenton-Fotocatalisado seguido de adsorção no tratamento de efluente de laticínio**. 2021. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande (PB), 2021.
- SILVA, Fernando Barbosa de Freitas. **Estudo da influência dos parâmetros de síntese na preparação de nanopartículas de óxidos magnéticos de ferro por rota solvotérmica**. 2013. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP), 2013.
- SILVA, Oberto Grangeiro da. **Hidroxiapatita mesoporosa pura e modificada organicamente com grupos nitrogenados síntese, caracterização e uso como carreadora de fármacos**. 2010. 158 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa (PB), 2010.
- SILVA, Mariela Alves e. **Processamento e Caracterização de Magnetita Sintética**. 2017. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte (MG), 2017.
- SINGH, Ravinder Pal *et al.* Synthesis, characterization and in-vitro bioactivity evaluation of mesoporous  $\text{Ca}_{10-x}\text{F}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  nanorods-like particles. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, Part B, p. 12156–12164, 2020.
- SINGH, Sanjay; KHARE, Ayushi; CHAUDHARI, Sanjeev. Enhanced fluoride removal from drinking water using non-calcined synthetic hydroxyapatite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 103704, 2020.



- SIPS, Robert. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.
- SOUSA NETO, Vicente de Oliveira. **Modificação química da casca do coco bruto (Cocos Nucifera) para remoção de Cu(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo**. 2012. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (Ceará), 2012.
- SOUZA, Loyane Mendes de. **Estudo da Sorção de Mercúrio em Hidroxiapatita**. 2015. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (RJ), 2015.
- SOUZA, Karynne Cristina de; MOHALLEM, Nelcy Della Santina; SOUSA, Edésia Martins Barros de. Nanocompósitos magnéticos: potencialidades de aplicações em Biomedicina. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1692–1703, 2011.
- STOIA, Marcela; ISTRATIE, Roxana; PĂCURARIU, Cornelia. Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, n. 3, p. 1185–1198, 2016.
- SUSHMA; KUMARI, Manjari; SAROHA, Anil K. Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 228, p. 169–188, 2018.
- TAKEUCHI, Yasushi; ARAI, Hironori. Removal of coexisting Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions from water by addition of hydroxyapatite powder. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 23, n. 1, p. 75–80, 1990.
- TAMJIDI, Sajad; ESMAEILI, Hossein; MOGHADAS, Bahareh Kamyab. Application of magnetic adsorbents for removal of heavy metals from wastewater: a review study. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, p. 102004, 2019.
- TARTAJ, P *et al.* Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290–291, p. 28–34, 2005.
- TEIXEIRA, Dhessyca Caroline Luna *et al.* Exposição a contaminantes ambientais inorgânicos e danos à saúde humana. **Revista Brasileira de Revisão de Saúde**, v.4, pág. 10353-10369, 2020.
- THANH, Dong Nguyen *et al.* Removal of copper and nickel from water using nanocomposite of magnetic hydroxyapatite nanorods. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 456, p. 451–460, 2018.
- TORGBO, Selorm; SUKYAI, Prakt. Fabrication of microporous bacterial cellulose embedded with magnetite and hydroxyapatite nanocomposite scaffold for bone tissue engineering. **Materials Chemistry and Physics**, v. 237, p. 121868, 2019.

- UYSAL, Yağmur; CANBAKIS, Ahmet. Removal of Zn (II) from water by magnetic hydroxyapatite nanocomposite. **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, v. 27, n. 3, p. 368–377, 2021.
- VAGHETTI, Júlio César Pacheco. **Utilização de biossorbentes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. 2009. 99 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS), 2009.
- VAHDAT, Armin; GHASEMI, Behrooz; YOUSEFPOUR, Mardali. Synthesis of hydroxyapatite and hydroxyapatite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for removal of heavy metals. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 12, p. 100233, 2019.
- VALIZADEH, S; RASOULIFARD, M H; DORRAJI, M S Seyed. Modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-hydroxyapatite nanocomposites as heterogeneous catalysts in three UV, Vis and Fenton like degradation systems. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 358–366, 2014.
- VENKATESAN, Suriya; HASSAN, Muhmood ul; RYU, Ho Jin. Adsorption and immobilization of radioactive ionic-corrosion-products using magnetic hydroxyapatite and cold-sintering for nuclear waste management applications. **Journal of Nuclear Materials**, v. 514, p. 40–49, 2019.
- VIEIRA, Bruno Rafael Del Rio. **Síntese de carbono ativado magnético a partir de sementes de maracujá e sua aplicação na adsorção de corante azul de metileno**. 2021. 115 f. Mestrado (Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana (PR), 2021.
- VIEIRA, C. A.; ET. AL. **Síntese e Caracterização Físico Química de Hidroxiapatita para Tratamento de Efluentes Contaminados por Metais Pesados**. II Encontro de Iniciação Científica FAMINAS da Zona da Mata (MG), Muriaé, v.2, n. 1, sup. 1, p. 95, 2006.
- WANG, Yu-Ying *et al.* Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) ions onto hydroxyapatite-*biochar* nanocomposite in aqueous solutions. **Journal of Solid-State Chemistry**, v. 261, p. 53–61, 2018.
- WANG, Xianxiang. Preparation of Magnetic Hydroxyapatite and Their Use as Recyclable Adsorbent for Phenol in Wastewater. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 39, n. 1, p. 13–20, 2011.
- WANG, Yaoguang *et al.* Removal of Pb(II) and methylene blue from aqueous solution by magnetic hydroxyapatite-immobilized oxidized multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 494, p. 380–388, 2017.
- WESTRUP, José Luiz *et al.* Adsorption of endocrine disrupting compounds from aqueous solution in poly(butyleneadipate-co-terephthalate) electrospun microfibers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 611, p. 125800, 2021.

- WU, Hsi-Chin *et al.* Novel Magnetic Hydroxyapatite Nanoparticles as Non-Viral Vectors for the Glial Cell Line-Derived Neurotrophic Factor Gene. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 1, p. 67–77, 2010.
- XIAO, Xiao *et al.* Magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe-doped hydroxyapatite nanostructures as high-efficiency cadmium adsorbents. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 555, p. 548–557, 2018.
- XIE, Wenlei; HAN, Yuxiang; TAI, Shuangna. Biodiesel production using biguanide-functionalized hydroxyapatite-encapsulated- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **Fuel**, v. 210, p. 83–90, 2017.
- YADANAPARTHI, Sai Krishna Reddy; GRAYBILL, David; VON WANDRUSZKA, Ray. Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1, p. 1–15, 2009.
- YAN, Yubo *et al.* Conversion of waste FGD gypsum into hydroxyapatite for removal of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 429, p. 68–76, 2014.
- YAN, Jessica; LI, Rui. Simple and low-cost production of magnetite/graphene nanocomposites for heavy metal ions adsorption. **Science of The Total Environment**, v. 813, p. 152604, 2022.
- YANG, Huihui *et al.* Surface reactivity of hydroxyapatite nanocoatings deposited on iron oxide magnetic spheres toward toxic metals. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 417, p. 1–8, 2014.
- YAZDANI, Farshad; SEDDIGH, Mahdiah. Magnetite nanoparticles synthesized by co-precipitation method: The effects of various iron anions on specifications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 184, p. 318–323, 2016.
- YUSOFF, A H M *et al.* Catechin adsorption on magnetic hydroxyapatite nanoparticles: A synergistic interaction with calcium ions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 241, p. 122337, 2020.
- YUSOFF, A H M; SALIMI, M N; JAMLOS, M F. Critical Parametric Study on Final Size of Magnetite Nanoparticles. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 318, p. 012020, 2018.
- ZHANG, Jin *et al.* Adsorption Properties of Magnetic Magnetite Nanoparticle for Coexistent Cr(VI) and Cu(II) in Mixed Solution. **Water**, v. 12, n. 2, 2020.
- ZHANG, Fan *et al.* Dual function magnetic hydroxyapatite nanopowder for removal of malachite green and Congo red from aqueous solution. **Powder Technology**, v. 302, p. 207–214, 2016.
- ZHANG, Zhihao *et al.* Removal of Pb(II) from aqueous solution using hydroxyapatite/calcium silicate hydrate (HAP/C-S-H) composite adsorbent prepared by a phosphate recovery process. **Chemical Engineering Journal**, v. 344, p. 53–61, 2018.

ZHANG, Qi; DAN, Shunmin; DU, Kaifeng. Fabrication and Characterization of Magnetic Hydroxyapatite Entrapped Agarose Composite Beads with High Adsorption Capacity for Heavy Metal Removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 30, p. 8705–8712, 2017.

ZHELTOVA, Victoriya *et al.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HAp core–shell nanoparticles as MRI contrast agent: Synthesis, characterization, and theoretical and experimental study of shell impact on magnetic properties. **Applied Surface Science**, v. 531, p. 147352, 2020.

ZHOU, Cailing *et al.* The sorption of single- and multi-heavy metals in aqueous solution using enhanced nano-hydroxyapatite assisted with ultrasonic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 3, p. 105240, 2021.

ZHU, Ronghai *et al.* Removal of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solutions by hydroxyapatite. **Catalysis Today**, v. 139, n. 1, p. 94–99, 2008.

ZOU, Xueyan; ZHAO, Yanbao; ZHANG, Zhijun. Preparation of hydroxyapatite nanostructures with different morphologies and adsorption behavior on seven heavy metals ions. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 226, p. 103538, 2019.