

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXIAPATITA A PARTIR DE RESÍDUOS PESQUEIROS DE SANTARÉM (PARÁ) E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE POLUENTE ORGÂNICO**DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/conresol.5.22.I-013>**Carla Suellem Sousa Araújo*, Bruno Apolo Miranda Figueira, Ana Cláudia Paiva de Santiago, Renata de Sousa Nascimento, Lucinewton Silva de Moura**

* Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA), carlaaraujoenfermagemuepa@gmail.com

RESUMO

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

PALAVRAS-CHAVE: Amazonia, purificação, peixe, adsorção, poluente, sustentabilidade.**ABSTRACT**

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

KEY WORDS: Amazonia, purification, fish, adsorption, pollutant, sustainability.**INTRODUÇÃO**

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

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



do oxigênio presente e diminuem a sua concentração, o que causa a morte de peixes e outros animais aeróbios. (SUCASAS, 2011)

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

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

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi a produção, caracterização e aplicação de hidroxiapatita a partir de resíduos do peixe tambaqui (*Colossoma macropomum*) de Santarém (Região Oeste do Pará) um peixe típico da região e bastante consumido pela população.

METODOLOGIA

Rota de síntese para a obtenção da hidroxiapatita

Para a obtenção da hidroxiapatita, foram utilizadas espinhas de peixe da espécie *Colossoma macropomum*. Resíduos desse peixe foram coletados de feiras de pescado na cidade de Santarém – Pará. A cidade é banhada pelos rios Amazonas e Tapajós onde várias espécies são capturadas por pescadores locais e comercializadas. Para o início da separação da parte orgânica da inorgânica, os resíduos foram cozidos para o desprendimento das partes moles serem realizadas de forma fácil.

Após essa etapa, o material foi lavado e colocado para secar a temperatura ambiente por 48 horas. Parte do material foi triturado em grau e pistilo e acondicionado em recipiente para a posterior análise do material in natura. Para a obtenção do material por meio da purificação térmica. Foram acondicionadas amostras do material in natura em cadinhos. Estes foram colocados em forno tipo mufla por um período de 4 horas em temperaturas que foram de 100°C a 900°C.

Teste de adsorção

Foi utilizado como adsorvente a amostra de hidroxiapatita com tratamento térmico de 900°C. Foi preparada uma solução estoque com concentração de 250 mg/L. A partir dela foi construída a curva de calibração, com as seguintes concentrações: 1mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 7 mg/L, 7,5 mg/L, 10mg/L e 15mg/L. Para se conhecer o efeito do tempo de adsorção foram escolhidas três concentrações de 3, 5 e 15 mg/L. Os intervalos de tempo de contato definido entre o corante e o adsorvente foram definidos como sendo de 1, 2 e 3 horas.

Foram retirados volumes definidos a partir da lei de diluição para as concentrações iniciais definidas de corante (3, 5 e 15 mg/L), cada uma foi adicionada em um balão de 25 ml e adicionado água deionizada até a sua marcação. Foram adicionados em tubos do tipo Falcon com 50mg de Hidroxiapatita em cada. Posteriormente, foram colocados sob agitação de 200 rpm cada concentração nos tempos definidos (1, 2, 3). Posteriormente, foi filtrado o material adsorvente e feita a leitura no espectrofotômetro UV-visível, utilizando comprimento de onda de 664 nm para o azul de metileno e cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos rejeitos de tambaqui e da hidroxiapatita

1. Difração de Raios-X

Em relação à amostra Tamba-Nat (fig.1), seu perfil DRX mostra dois picos em 26,14 e 32° (2 theta) que podem ser bem correlacionados aos planos (002) e (211) do mineral hidroxiapatita (PDF 024-0033), uma fase comum em espinhas de

peixe (LIU, 2013; MU, 2018). A baixa definição e o alargamento dos picos são característicos deste mineral formado em ambientes naturais e de curto período, como observado por Cavalcante (2019), que caracterizou hidroxiapatita originada de espinhas do pirarucu (*Arapaima gigas*).

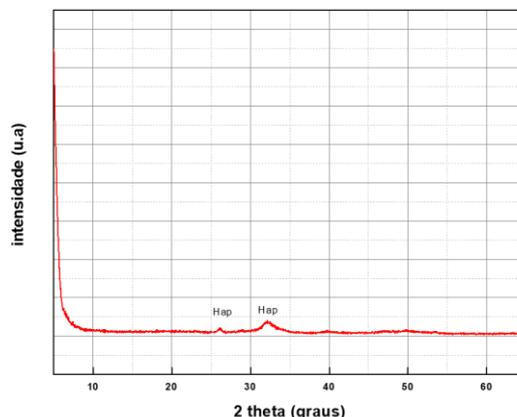


Figura 1. Padrão DRX da amostra natural de resíduos de peixe (Tamba-Nat)

Fonte: autores.

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

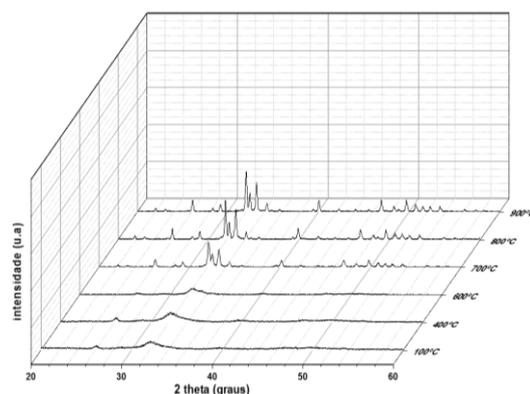


Figura 2. Padrão DRX das amostras Tamba-Nat calcinadas até 900° C.

Fonte: autores.

2 - Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (IV)

Em relação à Tamba-Nat (fig.3), seu espectro apresenta quatro principais bandas na região de 4000-2500 cm^{-1} , que podem ser assinaladas aos modos de vibração de grupos O-H (3710 cm^{-1}) e moléculas de H_2O (3482 e 3420 cm^{-1}) na hidroxiapatita, assim como de vibrações de ligações C-H alifático (2930 e 2855 cm^{-1}) presente na matéria orgânica (ácidos graxos). Na faixa de 1800-400 cm^{-1} se observa principalmente os grupos funcionais característicos da estrutura hidroxiapatita, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} e OH.

Por exemplo, as bandas em 1635, 1565, 1460 e 875 cm^{-1} são diagnósticos de estiramentos simétricos e assimétricos de ligações C-O de grupos CO_3^{2-} . Por outro lado, as bandas relacionadas ao grupo PO_4^{3-} estão presentes em 1120 cm^{-1} (estiramento assimétrico), 1060, 600 e 565 cm^{-1} (simétrico). A banda em 450 cm^{-1} se refere ao estiramento OH-, enquanto que a banda em 1242 cm^{-1} é típica de vibrações N-H presente em colágenos na e estrutura cartilaginosa do peixe.

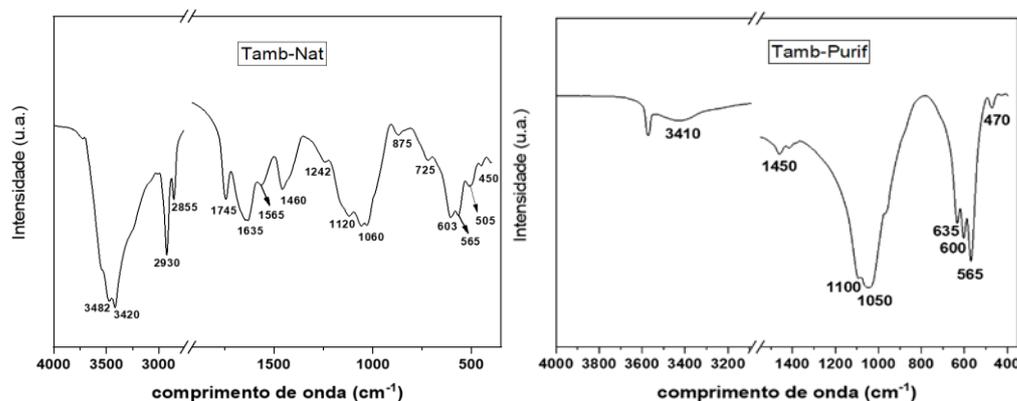


Figura 3. Espectros FTIR de Tamb-Nat e Tamb-Purif.

Fonte: autores.

Com o objetivo de confirmar a formação de hidroxiapatita sem impurezas, a caracterização espectroscópica por FTIR de Tamb-Nat aquecida a 900° C foi realizada e os resultados também são mostrados na figura 3. Para a amostra Tamb-Purif, as principais bandas do espectro em 3410, 1450, 1100, 1050, 635, 600, 565 e 470 cm⁻¹ são referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos de grupos O-H, CO₃²⁻ e PO₄²⁻ da estrutura de hidroxiapatita. Através desta análise também foi possível verificar a ausência de material orgânico proveniente de colágeno e ácido graxo que estavam presentes na matéria prima.

2. Análise Termogravimétrica (TG)

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

A perda de massa de aproximadamente 27 % na curva TG com três picos endotérmicos a 325, 395 e 435 ° C na curva DTG são referentes a decomposição final e processo de combustão do material orgânico (colágeno) reportado anteriormente. O pico exotérmico em torno de 505 °C, com uma perda de massa de 8 % indica um intenso processo de descarbonatacao e formação de CO₂, assim como liberação de grupos OH⁻. O último pico próximo a 970° C relaciona-se a reação à contínua desidroxilação da estrutura com uma discreta perda de massa de 4,58 % (Tãmãşan, 2013; Guo, 2013; Ramirez-Gutierrez, 2017; Barua, 2019).

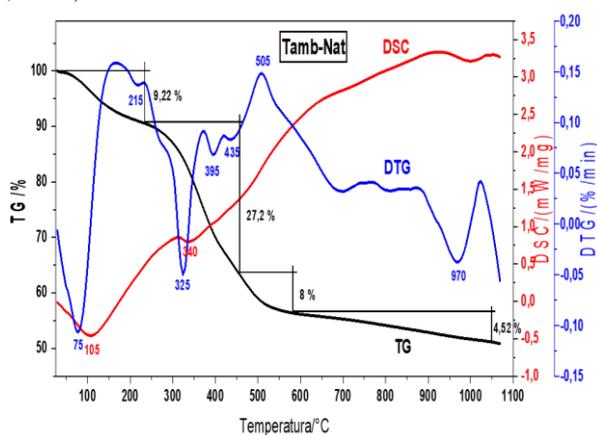


Figura 4. Curva TG-DSC-DTG de Tamb-Nat.

Fonte: autores.

3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)



A análise da amostra natural da hidroxiapatita evidencia uma extensa área com um aglomerado de partículas pequenas juntas (fig. 5 - a). A Espectrometria De Energia Dispersiva (EDS) indica que há a presença de alguns elementos químicos em menor intensidade como Si, Mg, Na, Mo. A presença do elemento P, C, O e Ca em grande quantidade indicam a possibilidade da formação da hidroxiapatita com o tratamento térmico.

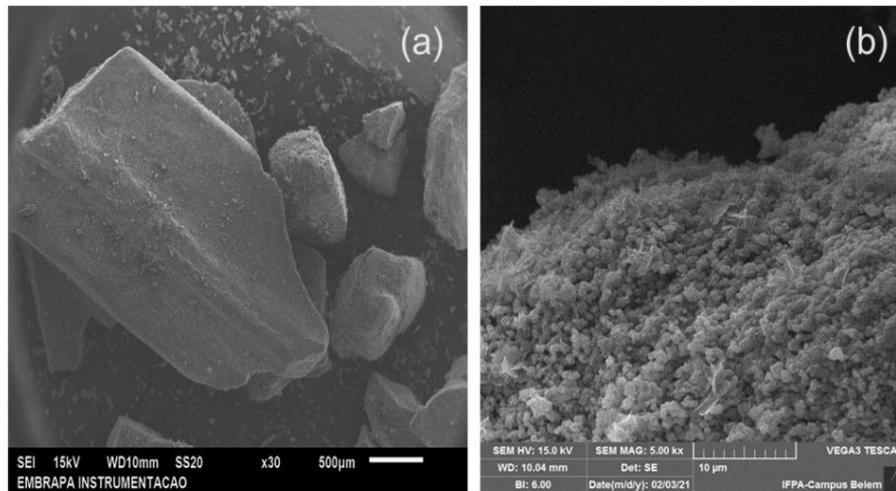


Figura 5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra natural e da amostra aquecida em 900°C de tambaqui.
Fonte: autores.

A partir da comparação do MEV da HAP natural e da tratada termicamente, percebemos que houve uma alteração em sua morfologia. Na análise de micrografia da amostra aquecida da espinha de tambaqui (fig. 5 - b) podemos observar um arranjo estrutural de forma circular e esferoide que de acordo com Gomes (2007) é um arranjo característico da Hidroxiapatita. Elas apresentam dimensões pequenas e estão extremamente aglomeradas, além disso há irregularidades na superfície dos cristalinos, evidenciando uma nanoestrutura porosa. Lopes (2015) na sua síntese de Hap a partir dos reagentes ácido fosfórico e nitrato de cálcio diz que a hidroxiapatita apresenta uma estrutura com poros que a torna uma cerâmica importante para o uso como um biomaterial

Hidroxiapatita como adsorvente

A construção da curva de calibração (fig. 6) foi realizada por meio da leitura da absorbância no comprimento de onda de 664 nm. As soluções aquosas de corante azul de metileno foram preparadas previamente nas concentrações de 1, 3, 5, 7, 7,5, 10 e 15 mg/l. Obteve-se para a curva de calibração o coeficiente de determinação (R^2) de 0,9252, indicativo de elevado ajuste aos dados experimentais.

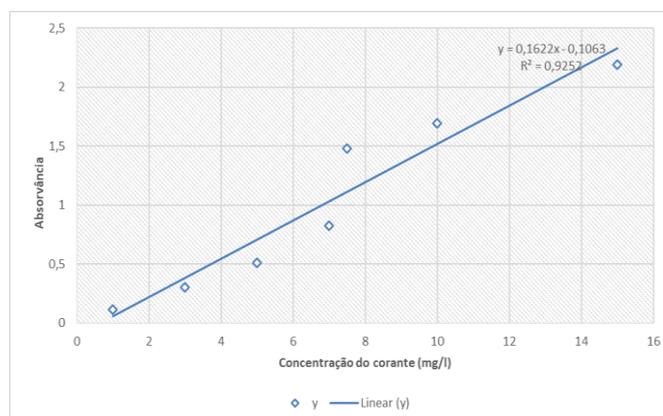


Figura 6. Parâmetro de erro dos dados de absorbância do azul de metileno.
Fonte: autores.



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

Como adsorbato, foi estudado a remoção do poluente têxtil azul de metileno. Através dos resultados encontrados no quadro 1, nota-se que houve um aumento ou se manteve próximo a capacidade adsorvente do corante azul de metileno pela hidroxiapatita com o aumento do tempo de contato como observado na tabela. Obteve-se uma maior taxa de adsorção de 68,55% com a concentração inicial de 5 mg/l com o tempo de contato de 3 horas. Kramer (2021) ao estudar a adsorção de Cobre (Cu) por hidroxiapatita comenta que a massa ideal de adsorvente a ser utilizada foi entre 0,05 e 0,06 g. No entanto, encontraram-se valores menores com o tempo de 3 horas nas concentrações de 3 mg/l e 15 mg/l, obtendo-se capacidade adsorvente de 58, 139% e 52,165%, respectivamente.

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

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

Fonte: autores.

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

CONCLUSÕES

A síntese da hidroxiapatita através dos ossos do tambaqui (*Colossoma macropomum*) mostrou resultados promissores através dos processos de caracterização realizados. Os resultados revelaram que a matéria prima continha impurezas de natureza orgânica que foi removida após processos físico-químicos de purificação como calcinação, filtração e secagem.

O estudo da capacidade de adsorção do corante azul de metileno revelou números favoráveis de adsorção, onde o resultado maior de absorvância foi de 68,55% no tempo de contato de 3h, evidenciando assim, que a hidroxiapatita obtida de resíduos de tambaqui pode ser utilizada com fonte barata e sustentável para obtenção de um adsorvente de poluente orgânico catiônico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARUA, E., DAS, A., PAMU, D., DEOGHARE, A. B., DEB, P., LALA, S. D., & CHATTERJEE, S. Effect of thermal treatment on the physico-chemical properties of bioactive hydroxyapatite derived from caprine bone bio-waste. **Ceramics International**, v.45, pp. 23265-23277, 2019.
2. CAVALCANTE, L. A. **Desenvolvimento de biocerâmica porosa a partir da hidroxiapatita extraída de escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*)**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, pp. 86, 2019.



3. CORRÊA, M. A. de A; NASCIMENTO, S. C. B; SONODA, D. Y; AGUIAR, L. S. A produção e a receita pesqueira como indicadores econômicos da pesca artesanal na Amazônia Central. **Revista ciências da sociedade**, v. 2, n.4, pp.13-31, 2019.
4. FIRMINO, F. T; DYBWAD, E. C; SILVARES, P. H. D. S; FLORES, A. V; RIBEIRO, J. N. Análise do pó da casca de jurema preta (*Mimosa hostilis* benth) como adsorvente de corantes têxteis em meio aquoso. **Revista Multidisciplinar de Educação e Meio Ambiente**, v.2, n.2, 2021.
5. GOMES, J. F. P; GRANADEIRO, C.C; SILVA, M.A; HOYOS, M. Optimização da reacção de síntese de hidroxiapatita por precipitação aquosa. **Ciência e tecnologia dos materiais**, v. 19, n. 3, p. 75- 82, 2007.
6. GUO, X.; YAN, H; ZHAO, S; LI, Z; LI, Y; LIANG, X. Effect of calcining temperature on particle size of hydroxyapatite synthesized by solid-state reaction at room temperature. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 6, pp. 1034–1038, 2013.
7. GUO. Y.P; LONG. T; TANG. S; GUO. Y. J; ZHU. Z. A. Hydrothermal fabrication of magnetic mesoporous carbonated hydroxyapatite microspheres: biocompatibility. Osteo inductivity. drug delivery property and bactericidal property. **J. Mater. Chem. B**. v. 2, n. 19, p. 2899–2909, 2014.
8. KRAMER, D.G; CAVALCANTI JUNIOR, G.B; SOUSA, A.M; COSTA, J.B. Análise fatorial da adsorção de cobre em solução aquosa por hidroxiapatita. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**, v.26, n.5, pag.877-881, 2021.
9. LIU, Q; HUANG, S; MATINLINNA, J.P; CHEN, Z; PAN, H. Insight into biological apatite: physicochemical properties and preparation approaches. **Bio Med Research Internationa**, v. 2013, 2013.
10. LOPES, J. R.; OLIVEIRA, J. A. C; ESTEVES, A. A. Síntese e caracterização de pós de hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ obtidas a partir do processo sol-gel. **Revista Foco**, v.6, n.8, 2015.
11. MU, Y; SAFFARZADEH, A; SHIMAOKA, T. Utilization of waste natural fishbone for heavy metal stabilization in municipal solid waste incineration fly ash. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, pp. 3111–3118, 2018.
12. RAMIREZ-GUTIERREZ, C. F., LONDOÑO-RESTREPO, S. M., DEL REAL, A., MONDRAGÓN, M. A., & RODRIGUEZ-GARCÍA, M. E. Effect of the temperature and sintering time on the thermal, structural, morphological, and vibrational properties of hydroxyapatite derived from pig bone. **Ceramics International**, v.43, n. 10, pp. 7552–7559, 2017.
13. SELIMIN, M.A; LATIF, C.W; LEE, M.S; MUHAMAD, H; BASRI, T.C; LEE, Adsorption efficiency of hydroxyapatite synthesised from black tilapia fish scales for chromium (VI) removal. **Materials Today: Proceedings**, 2021.
14. SUCASAS, L.F.A. **Avaliação do resíduo do processamento de pescado e desenvolvimento de co-produtos visando o incremento da sustentabilidade na cadeia produtiva**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, pp.166, 2011.
15. TĂMĂȘAN, M; OZYEGIN, L. S; OKTAR, F. N; SIMON, V. Characterization of calcium phosphate powders originating from *Phyllacanthus imperialis* and *Trochidae Infundibulum concavus* marine shells. **Materials Science and Engineering**, v. 33, n. 5, pp. 2569–2577, 2013.