



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**Hidroxiapatitas organofuncionalizadas como sistemas
para biorremediação de corante aniônico**

Rafael de Carvalho Araújo

João Pessoa – PB – Brasil

Setembro /2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

Hidroxiapatitas organofuncionalizadas como sistemas para biorremediação de corante aniônico

Rafael de Carvalho Araújo*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Maria Gardênnia da Fonseca

*** Bolsista CNPq**

João Pessoa – PB – Brasil

Setembro /2016

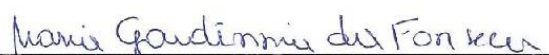
A663h Araújo, Rafael de Carvalho.
 Hidroxiapatitas organofuncionalizadas como sistemas para
 biorremediação de corante aniônico / Rafael de Carvalho
 Araújo.- João Pessoa, 2016.
 100f. : il.
 Orientadora: Maria Gardênnia da Fonseca
 Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN
 1. Química. 2. Hidroxiapatita. 3. Organofuncionalização.
 4. Adsorção.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

Hidroxiapatitas organofuncionalizadas como sistemas para biorremediação de corante aniônico.

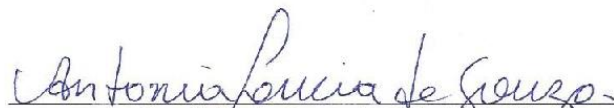
Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Rafael de Carvalho Araújo e aprovada pela banca examinadora em 13 de setembro de 2016.



Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho
Examinador



Prof^a. Dr^a. Antonia Lúcia de Souza
Examinadora

A Deus

Aos meus pais

A memória das minhas Avós

Dedico

Agradecimentos

- Á deus por tudo
- A minha mãe, Maria Suely de Carvalho Araújo, meu pai Etevoldo Teotônio de Araújo Junior.
- A minha noiva Josiely Simões da Silva,
- A professora Maria Gardênnia da Fonseca pela acolhida em seu grupo de pesquisa e pela valiosa orientação.
- A todos os companheiros do LACOM que direta e indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.
- Ao CNPq pela bolsa concedida.

Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena
acreditar no sonho que se tem
ou que os seus planos nunca vão dar certo
ou que você nunca vai ser alguém...

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XV
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVOS	3
1.1.1 Geral	3
1.1.2 Específicos.....	3
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1. FOSFATO DE CÁLCIO	4
2.2. HIDROXIAPATITA	7
2.2.1. Estrutura.....	7
2.2.2. Rostas de síntese da hidroxiapatita.....	11
2.3. SILANIZAÇÃO	21
2.4. SILANIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA.....	25
2.5. EPICLORIDRINA	27
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	29
3.1. REAGENTES QUÍMICOS	29
3.2. SÍNTESE DE HIDROXIAPATITA	29
3.3. MODIFICAÇÃO ORGÂNICA DA HIDROXIAPATITA.....	30
3.4. REAÇÕES SUBSEQUENTES.....	32
3.4.1. Epicloridrina	32
3.4.2. Etilenodiamina.....	33
3.5. ADSORÇÃO DO CORANTE.....	33
3.5.1. Extração em Soxlet	36
3.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	36
3.6.1. Difração de raios - X (DRX)	36
3.6.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	37
3.6.3. Análises termogravimétricas	38
3.6.4. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).....	38
3.6.5. Espectroscopia de absorção na região do uv-vis no estado sólido.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. CARACTERIZAÇÕES DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS	39
4.1.1. Difratomia de raios X (DRX)	39
4.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	43

4.1.3.	Análise elementar (CHN).....	47
4.2.	ESTUDO DE ADSORÇÃO	52
4.2.1.	Cinética de adsorção.....	52
4.2.2	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	55
4.2.3	Caracterização dos sistemas após adsorção do corante	58
4.2.4	Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis no estado sólido.....	60
5	CONCLUSÕES	65
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	66
7	REFERÊNCIAS	67

RESUMO

Título: Hidroxiapatitas organofuncionalizadas como sistemas para biorremediação de corante aniônico

Autor: Rafael de Carvalho Araújo

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

Dentre vários compostos dos fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita (HAP) tem sido aplicada na remoção de íons de metais de transição e ânions inorgânicos simples possibilitando seu uso na remediação de águas poluídas. No entanto a hidroxiapatita apresenta duas limitações: a baixa estabilidade química em pH abaixo de 3,0 e a baixa interação química com espécies orgânicas tais como corantes aniônicos. Uma alternativa tem sido o uso de derivados orgânicos da hidroxiapatita. Nesta direção, a HAP foi organofuncionalizada com os silanos 3-aminopropil- e N-3-propil-etilenodiaminatrimetoxissilano em meio anidro. As matrizes silanizadas reagiram subsequentemente com epiclоридrina e etilenodiamina, com o intuito de aumentar os sítios ativos ancorados na HAP para adsorção do corante azul de Remazol RN. Os materiais obtidos antes e após adsorção foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar de CHN, espectroscopia de absorção molecular UV-VIS e termogravimetria. Os resultados sugeriram as modificações propostas com incorporação covalente dos grupos orgânicos na superfície do sólido e sem mudanças significativas à longo alcance da HAP. As retenções máximas foram de 245 mg g⁻¹ em ambas as matrizes silanizadas em 45 min e de 130 e 80 mg g⁻¹ para os sólidos após reação com etilenodiamina em 90 min em pH 6 e na temperatura ambiente. Os sólidos não desorveram o corante, mesmo após extração em Soxlet por 24 h com etanol ou tolueno. Os sistemas com corante apresentaram a banda de absorção do azul de Remazol em 592 nm, o que demonstra o bom desempenho das hidroxiapatita organofuncionalizadas para uso futuramente como pigmento.

Palavras-chaves: Hidroxiapatita, organofuncionalização, adsorção.

ABSTRACT

Title: Organofunctionalized hydroxyapatites as systems for bioremediation of anionic dye

Author: Rafael de Carvalho Araújo

Supervisor: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

Between the various calcium phosphates, hydroxyapatite has been applied to remove transition cations and inorganic anions for remediation of polluted water. However, hydroxyapatite has two limitations: its low chemical stability at pH below 3.0 and its weak affinity for organic species as anionic dyes. An alternative is the organofunctionalization of the hydroxyapatite. Therefore in this work, hydroxyapatite was organofunctionalized with the silanes 3-aminopropyl- and N-3- propyl-ethylenediaminetrimethoxysilane in anhydrous condition. The silylated solids reacted subsequently with epichlorohydrin and ethylenediamine to increase the active sites on hydroxyapatite for the adsorption of anionic dye Remazol RN blue. The obtained materials before and after adsorption were characterized for X-ray diffractometry, infrared spectroscopy, CHN elemental analysis, UV-VIS absorption spectroscopy and thermogravimetry. The obtained results suggested the proposed modifications with covalently incorporation of the organic groups on HAP surface without drastic changes in long range on inorganic structure. The maximum retentions at room temperature and pH 6.0 were 245 mg g⁻¹ at 45 min for both silylated solids and 130 and 80 mg g⁻¹ for the solids obtained after reaction with ethylenediamine in 90 min. The solids did not desorb the dye after Soxhlet extraction with ethanol and toluene for 24 h. The systems with dye showed the characteristic absorption band of Remazol RN blue at 592 nm, which demonstrates the good performance of the organofunctionalized hydroxyapatites for use as pigment in future tests.

Key words: Hydroxyapatite, organofunctionalization, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Conformação hexagonal da hidroxiapatita.....	8
Figura 2.2 – Conformação monoclinica da hidroxiapatita.....	8
Figura 2.3 - Principais planos cristalinos da estrutura hexagonal da hidroxiapatita. Fonte: (Masica et al., 2010).	9
Figura 2.4 – Estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo c. Adaptado de (Elliott, 1994).	10
Figura 2.5 – Tetraedros dos grupos fosfatos na célula unitária hexagonal.	10
Figura 2.6 – Fontes biogénicas utilizadas na síntese da hidroxiapatita. Adaptado de Sadat-Shojai et al., 2013.	19
Figura 2.7 – Ligação da superfície hidroxilada com os agentes sililantes mostrando diferentes coberturas sendo (a) monodentada, (b) bidentada e (c) tridentada.	22
Figura 2.8 - Caminhos para a realização das reações de silanização pelas rotas: A) heterogênea e B) homogênea. Fonte: Fonseca e Airoidi, 2003.	25
Figura 2.9 – Estruturas moleculares da epicloridrina.....	27
Figura 3.1 – Estrutura do corante azul reativo de remazol.....	29
Figura 3.2 – Fluxograma da síntese da hidroxiapatita pelo método de co-precipitação.....	30
Figura 3.3 – Fluxograma para silanização da HAP.....	31
Figura 3.4 – Esquema das reações dos sólidos silanizados com epicloridrina para a obtenção da a) HAP.N.Cl b) HAP.N.Cl c) HAP.NN.Cl d) HAP.NN.Cl	32
Figura 3.5 – Esquema das reações dos sólidos clorados com etilenodiamina para a obtenção de a) HAP.N.Cl-en e b)HAP.NN.Cl-en.	33
Figura 4.1 – Difrátogramas de raios X das amostras de a) HAP, b) HAP.N e c) HAP.NN.....	40
Figura 4.2 – Difrátogramas de raios X para as amostras: a) HAP, b) HAP.N, c) HAP.N.Cl e d) HAP.N.Cl-en.	41
Figura 4.3 – Difrátogramas de raios X: a) HAP. b) HAP.NN c) HAP.NN.Cl-en d) HAP.NN.Cl-en.....	42
Figura 4.4 – Espectros na região do infravermelho dos sólidos a) HAP b) HAP.N c) HAP.NN.....	44
Figura 4.5 – Espectros na região do infravermelho dos sólidos a) HAP b) HAP.N c) HAP.N.Cl d)HAP.N.Cl-en	46
Figura 4.6 – Espectros na região do infravermelho dos sólidos a) HAP b) HAP.NN c) HAP.NN.Cl d) HAP.NN.Cl-en.....	46
Figura 4.7 – Estruturas propostas para as matrizes de hidroxiapatitas modificadas.....	48
Figura 4.8 – Curva Termogravimétrica TG (–) e DTG (–) da hidroxiapatita.....	49
Figura 4.9 – Curva Termogravimétrica TG (–) e DTG (–) para as amostras a) HAP.N b) HAP.N.Cl c) HAP.N.Cl-en d)HAP.NN e) HAP.NN.Cl	50
Figura 4.10 – Curvas termogravimétricas para as amostras a) HAP b) HAP.N c) HAP.N.Cl d) HAP.N.Cl-en e) HAP.NN f) HAP.NN.Cl g) HAP.NN.Cl-en.	51

Figura 4.11 – Efeito do tempo de contato sobre a capacidade de adsorção do corante reativo azul de remazol a 305 K. a) HAP.N; b) HAP.N.Cl-en; c) HAP.NN e d) HAP.NN.Cl-en.	53
Figura 4.12 – Cinética de adsorção aplicada aos modelos de (I) pseudo-primeira ordem e (II) pseudo-segunda ordem na adsorção do corante azul remazol pela (a) HAP.N, (b) HAP.N.Cl-en e (c) HAP.NN (d) HAP.NN.Cl-en a 305 ± 1 K.	54
Figura 4.13 – Efeito da concentração inicial sobre a capacidade de adsorção de azul de remazol para as amostras de (a) HAP.N; (b) HAP.N.Cl-en; (c) HAP.NN; (d) HAP.NN.Cl-en.	56
Figura 4.14 – Ajustes dos dados das isotermas de adsorção de azul de remazol em a) HAP.N, b) HAP.N.Cl-en; c) HAP.NN e d) HAP.NN.Cl-en aos modelos de (i) Langmuir e (ii) Freündlich.	57
Figura 4.15 – Fotografias dos sólidos a) HAP, b) HAP.N, c) HAP.N.Cl, d) HAP.N.Cl-en, e) HAP.NN, f) HAP.NN.Cl e g) HAP.NN.Cl-en.	58
Figura 4.16 – Fotografias das amostras organofuncionalizadas após a adsorção do corante em a) HAP.N, b) HAP.N.Cl-em, c) HAP.NNe d) HAP.NN.Cl-en.	59
Figura 4.17 – Sistema sólido/corante em uma extração em Soxlet.	60
Figura 4.18 - Espectro de absorção molecular do azul de remazol a 15 ppm em pH 6 à temperatura ambiente.	61
Figura 4.19 – Espectros de UV-vis de sólidos para as amostras a) HAP, b) HAP.N, c) HAP.N.Cl, d) HAP.N.Cl-em, e) HAP.NN, f) HAP.NN.Cl e g) HAP.NN.Cl-en.	61
Figura 4.20 – Espectros de UV-vis de sólidos para as amostras adsorvidas com corante a) HAP.N b) HAP.N.Cl-en c) HAP.NN d) HAP.NN.Cl-en.	62
Figura 4.21 – Difrátogramas de raios-X para as amostras a) HAP.N, b) HAP.N.Cl-en, c) HAP.NN e	63
Figura 4.22 – Espectros na região do infravermelho dos sólidos adsorvidos a) HAP.N/AZ, b) HAP.N.Cl-en/AZ, c) HAP.NN/AZ e d) HAP.NN.Cl-en/AZ.	63
Figura 4.23 – Estruturas propostas para interação entre o corante e a superfície dos sólidos a) HAP.N e b) HAP.N.Cl-en.	64
Figura 4.24 – Estruturas propostas para interação entre o corante e a superfície dos sólidos a) HAP.NN e b) HAP.NN.Cl-en.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Fosfatos de cálcio em sistemas biológicos. Fonte: (Legeros, 1991; Guastaldi e Aparecida, 2010) Adaptado.	5
Tabela 2.2 – Classificação dos fosfatos de cálcio segundo a razão Ca/P e solubilidade em água. Fonte: (DOROZHUKIN, 2009) Adaptada.....	5
Tabela 2.3 – Produto de solubilidade dos fosfatos de cálcio. Fonte: (Chow, 2009; Dorozhkin, 2009) Adaptada.	6
Tabela 2.4 – Aspectos favoráveis e desfavoráveis das metodologias de síntese da hidroxiapatita.....	20
Tabela 4.1 – Valores dos parâmetros de redes e de volumes das amostras pura, silanizadas e adsorvidas.	42
Tabela 4.2 – Relação entre área largura a meia altura e o tamanho de cristalito das amostras sintetizadas.....	43
Tabela 4.3 – Percentuais de carbono (% C), hidrogênio (% H) e nitrogênio (% N) para HAP pura e os sólidos modificados.....	47
Tabela 4.4 – Percentuais de carbono (% C), hidrogênio (% H) e nitrogênio (% N) para HAP pura e os sólidos modificados.....	51
Tabela 4.5 – Parâmetros cinéticos da adsorção do corante reativo azul de remazol em HAP.N; HAP.N.Cl-en; HAP.NN e HAP.NN.Cl-en a 305 K, de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	55
Tabela 4.6 – Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção de azul de remazol em HAP.N; HAP.N.Cl-en; HAP.NN; HAP.NN.Cl-en ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich.	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HAP	Hidroxiapatita
TEOS	Tetraetilortosilicato
APTMS	3-aminopropil-trimetoxissilano
AEAPTMS	N-3-propil-etilenodiamina trimetoxissilano
q_t	Qantidade adsorvida
C_0	Concentração inicial
C_e	Concentração de equilíbrio
K_1	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
T	Tempo
T	Temperatura
K	Kelvin
FWHM	The half width (Largura a meia altura)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os estudos sobre a aplicação dos fosfatos de cálcio tem aumentado consideravelmente, os fatores responsáveis por esse interesse tem sido a vasta gama de aplicações em sistemas de liberação controlada de fármacos (Ginebra et al., 2012), na adsorção de metais (Lamhaml et al., 2014) e de corantes (Hamzah e Salleh, 2015), marcadores fluorescentes (Kozlova et al., 2012), agentes microbianos (Zhi-Chao et al., 2016), biomateriais (Paiva et al., 2014), vetores não-virais para terapia genética (Epple et al., 2010) e silenciamento genético (Epple et al., 2010).

Dentre as aplicações dos fosfatos de cálcio, a adsorção de poluentes como metais pesados e corantes orgânicos tem sido bastante investigada devido à possibilidade de interação tanto com espécies catiônicas como aniônicas. É importante destacar que a adsorção tem sido utilizada como alternativa a outros tratamentos como a osmose, a evaporação, a flotação de íons e a troca iônica (Babu e Gupta, 2008) dadas à simplicidade operacional e a possibilidade do uso de adsorventes com alta disponibilidade e boa capacidade adsortiva frente às substâncias potencialmente tóxicas ao meio ambiente. A adsorção tem se destacado como uma técnica de separação, principalmente por ser um processo de alta seletividade, a nível molecular, demonstrando ser eficaz e econômica (Belisário et al., 2009).

A escolha de um método adequado para a eliminação desses poluentes em efluentes, por exemplo, depende de vários fatores, como o tipo de substância a ser removida, composição, concentração e fluxo de produção (Belisário et al., 2009).

No que se refere aos fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita (HAP) e seus compósitos são compostos que se destacam nesta área, principalmente na remoção de cátions metálicos de metais pesados em solução (Smičiklas et al., 2008; Mobasherpour et al., 2011; Lijing et al., 2016), e a sua biocompatibilidade também possibilita a utilização na adsorção de moléculas bioativas, fazendo com que esse material possa ser utilizado como um veículo para a distribuição de agentes terapêuticos (Kleiner et al., 2014; Ginebra et al., 2012).

É importante salientar que várias espécies químicas aniônicas não apresentam boa interação com a hidroxiapatita, e devido a isso, sua aplicação em adsorção não é muito ampla. Uma alternativa é a modificação química da superfície com compostos orgânicos que origina uma nova classe de materiais, os híbridos orgânico-inorgânicos.

A modificação química da superfície por silanização, que é o enfoque deste trabalho, ocorre através de ligações covalentes entre a superfície do material que contém hidroxilas livres e o agente sililante, possibilitando a entrada na superfície de novos grupos funcionais. Desta forma, a superfície organofuncionalizada apresentará nova propriedade/característica, a exemplo da possibilidade de adsorção com outras espécies químicas, que não eram adsorvidas na matriz inorgânica original.

Quando a superfície da matriz inorgânica é organofuncionalizada com agentes sililantes que possuem centros básicos, por exemplo, abre-se a possibilidade de interação com espécies químicas dissolvidas em meio aquoso (Airoidi, 2008), promovendo assim um processo de adsorção na superfície da matriz, processo esse que dificilmente ocorreria na matriz inorgânica original.

Particularmente na área de adsorção, os compostos organofuncionalizados que possuem grupos aminas vem ganhando muito destaque atualmente (Radi et al., 2013; Russo et al., 2014; Vakili et al., 2015; Volikova et al., 2016), por conta de suas propriedades adsorptivas, o que evidencia a relevância do processo de modificação da superfície dos materiais nesta área.

No caso específico de espécies como corantes têxteis, a adsorção é uma técnica que vem se tornando cada vez mais importante, pois nas últimas décadas, o desenvolvimento industrial e o crescimento populacional de forma acelerada, resultaram no lançamento de muitos poluentes no ambiente (Vieira et al., 2009; Kaushik et al., 2009; Ncibi et al., 2009). As indústrias têxteis usam compostos orgânicos (corantes) para colorir seus produtos, e em muitos casos descarregam os resíduos finais da produção nos rios sem tratamento adequado (Sánchez-Martín et al., 2011; Zhang et al., 2012), o que é preocupante, pois alguns corantes possuem características cancerígenas e mutagênicas (Kayranli, 2011; Kant, 2012; Wasem, 2015). Sendo assim, a remoção dessas substâncias é um dos principais objetivos nos tratamentos de qualidade das águas (Pereira et al., 2010).

Contudo, a remoção de corantes dos efluentes é bastante difícil, pois são substâncias recalcitrantes estáveis à luz e ao calor. Métodos de tratamentos convencionais como coagulação e floculação, utilização de membranas por nanofiltração, tratamento microbiano aeróbio/anaeróbio e enzimático têm sido utilizados, mas em geral, apresentam alto custo (Wu et al., 2012). Assim, a adsorção é uma alternativa eficiente (Ferrero, 2010).

1.1. OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Organofuncionalizar a hidroxiapatita com compostos orgânicos contendo grupo amino e verificar o potencial de adsorção do corante azul reativo de remazol.

1.1.2 Específicos

- ✓ Organofuncionalizar a hidroxiapatita pela rota heterogênea utilizando os agentes sililantes 3-aminopropil-trimetoxissilano e o N-3-propil-etilenodiamina trimetoxissilano.
- ✓ Realizar reações subsequentes com as hidroxiapatitas silanizadas com a epicloridrina e a etilenodiamina.
- ✓ Caracterizar estrutural e termicamente as matrizes modificadas com os compostos orgânicos, pelas técnicas de análise elementar, difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e termogravimetria;
- ✓ Realizar os estudos de adsorção aplicando os sólidos modificados na adsorção do corante azul de remazol em solução.
- ✓ Aplicar os modelos cinéticos e de equilíbrio para os estudos de adsorção.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. FOSFATO DE CÁLCIO

Por definição, os fosfatos de cálcio são constituídos por três elementos químicos principais: cálcio, fósforo e oxigênio; e além destes o hidrogênio também pode ser encontrado como constituinte do ânion. As diferenças nas proporções entre estes elementos e o fator de hidratação, provocam a existência de uma série de compostos, que podem ser classificados a partir do ânion fosfato presente como orto (PO_4^{3-}), meta (PO_3^-), piro ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) e poli $[(\text{PO}_3)^n]$. Os ânions multivalentes são identificados pelo número de íons hidrogênio ligados como o mono- $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$, di- (CaHPO_4), tri- $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ e tetra- ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) fosfato de cálcio, onde os prefixos “mono”, “di”, “tri” e “tetra” indicam o número de íons hidrogênio que foram substituídos pelo íon cálcio (Dorozhkin, 2011).

Os fosfatos de cálcio naturais ou sintéticos abrangem uma ampla família de materiais cerâmicos, e se destacam entre os biomateriais e biocerâmicas, pois são altamente biocompatíveis e em contato com os tecidos vivos sofrem dissolução, disponibilizando íons cálcio (Ca^{2+}) e hidrogeno fosfato (HPO_4^{2-}) para o meio (Epple et al., 2010).

Estes materiais com aplicação biotecnológica foram inicialmente propostos em 1920, por Albee e Morrisson (1920) quando relataram as primeiras aplicações utilizando cerâmicas pertencentes à família dos fosfatos de cálcio para reparação óssea, imaginando na ocasião tratar-se de um composto formado unicamente por fosfato tricálcico (TCP) (Siqueira e Zanotto, 2011). Após algumas décadas, com os avanços dos estudos sobre essa classe de materiais, Nery et al., (1978) realizaram a primeira reparação dentária fazendo uso de um material sintético, o TCP, até então descrito por Albee e Morrisson, porém, estudos posteriores demonstraram que na verdade, o material em questão era uma mistura formada por hidroxiapatita (HAP) e β -TCP (Legeros, 2008).

Desde então, os fosfatos de cálcio por apresentarem biocompatibilidade, bioatividade e biodegradabilidade (Guo et al., 2013), são bastante utilizados na área médica e odontológica no reparo de defeitos ósseos em aplicações odontológicas e

ortopédicas, aumento de rebordo alveolar, coadjuvante na colocação de implantes metálicos, regeneração guiada de tecidos ósseos, reconstrução buco-maxilo-facial, equipamentos percutâneos, reparo e substituição de paredes orbitais (Elliott, 1994). A Tabela 2.1 lista os fosfatos de cálcio mais importantes para os sistemas biológicos e suas ocorrências.

Tabela 2.1 – Fosfatos de cálcio em sistemas biológicos. Fonte: (Legeros, 1991; Guastaldi e Aparecida, 2010) Adaptado.

Fosfato de Cálcio	Fórmula Química	Ocorrência
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Esmalte, dentina, cálculo renal, osso
Fluorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$	Esmalte, dentina, cálculo renal, osso
Clorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl})_2$	Esmalte, dentina, cálculo renal, osso
Fosfato de cálcio anidro	CaHPO_4	Tártaro e osso Decompostos
Fosfato de cálcio diidratado	$\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Tártaro e osso Decompostos
Fosfato tricálcico	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Cálculo dental e renal, pedras salivares
Fosfato de cálcio amorfo	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cálculo dental e Renal
Fosfato octacálcico	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Cálculo dental e Renal

As formas mais comuns de classificar e agrupar os fosfatos de cálcio é através da razão em mol cálcio/fósforo (razão Ca/P) como mostra a Tabela 2.2. A razão Ca/P influencia as propriedades destes materiais como a solubilidade que está fortemente relacionada com o pH da solução. Tem sido relatado que quanto menor a razão Ca/P do fosfato, maior será a acidez e a solubilidade em água do composto (Dorozhkin, 2009).

Tabela 2.2 – Classificação dos fosfatos de cálcio segundo a razão Ca/P e solubilidade em água. Fonte: (DOROZHKIN, 2009) Adaptada

Composto	Simbolo	Fórmula química	Razão Ca/P	Solubilidade (25°C, g L ⁻¹)
Fosfato Monocálcico Monohidratado	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5	~18
Fosfato Monocálcico Anidro	MCPA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,5	~17
Fosfato Dicálcico Dihidratado	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0	~0,088
Fosfato Dicálcico Anidro (monetita)	DCPA	CaHPO_4	1,0	~0,048
Fosfato de Cálcico Amorfo	ACP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,2-2,2	-
Fosfato Octacálcico	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	~0,0081
α- Fosfato Tricálcico	α-TCP	$\alpha \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	~0,0025
β- Fosfato Tricálcico	β-TCP	$\beta \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	~0,0005
Hidroxiapatita	HAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	~0,0003
Fluorapatita	FAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$	1,67	~0,0002
Fosfato Tetracálcico	TTCP	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0	~0,0007

Sendo assim, de maneira genérica, as diferentes propriedades inerentes aos vários fosfatos de cálcio dependem diretamente da proporção entre os átomos de cálcio e fósforo (Best et al., 2008). De um lado, pode ser citada a elevada solubilidade do MCPM e MCPA, esse fator traduz a pouca aplicação desses dois materiais na área biomédica, pois compostos que possuam uma razão molar Ca/P inferior a 1,0 e que apresentam uma solubilidade relativamente elevada, inviabilizando sua aplicação nesta área (Best et al., 2008).

Por outro lado, a baixa solubilidade dos demais fosfatos pode representar uma dificuldade em algumas aplicações clínicas (Cochrane et al., 2010). Como por exemplo, na aplicação de ACP em biomateriais, onde seu uso visa à liberação de íons para a remineralização do local de aplicação, porém, quando esse composto é aplicado na área odontológica, o ACP é termodinamicamente convertido em fases mais estáveis e menos solúveis, a exemplo da hidroxiapatita, afetando negativamente o potencial remineralizador do material.

Tem-se então, que a solubilidade é um dos fatores que determina a direção de várias reações químicas. Neste sentido, um dos parâmetros mais importante para a descrição das propriedades de solubilidade é a constante do produto de solubilidade termodinâmico (Kps) cujos valores de Kps de alguns fosfatos de cálcio a 25°C e 37°C são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Produto de solubilidade dos fosfatos de cálcio. Fonte: (Chow, 2009; Dorozhkin, 2009) Adaptada.

Fosfato de cálcio	Fórmula química	- Log Kps (25°C)	- Log Kps (37°C)
Fosfato tetracálcico	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	38-44	37-42
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	116,8	119,2
Fosfato de cálcio amorfo	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25,7	25,7
α Fosfato tricálcico	$\alpha \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	25,5	25,5
β Fosfato tricálcico	$\beta \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	28,9	29,5
Fosfato octacálcico	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	96,6	95,9
Fosfato de cálcio Anidro	CaHPO_4	6,90	7,02
Fosfato de cálcio Diidratado	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6,59	6,63
Fosfato monocálcio monohidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,14	-

Assim, conhecendo-se o Kps do composto e outros parâmetros como temperatura e pH, é possível calcular as isotermas de solubilidade dos fosfatos de

cálcio, e determinar a estabilidade dos sais em várias faixas de pH, que a depender da aplicação é algo de extrema importância. No caso específico, na adsorção é de interesse que o adsorvente seja estável em soluções ácidas, e de fato esta tem sido uma das grandes limitações destes sólidos para uso como adsorventes.

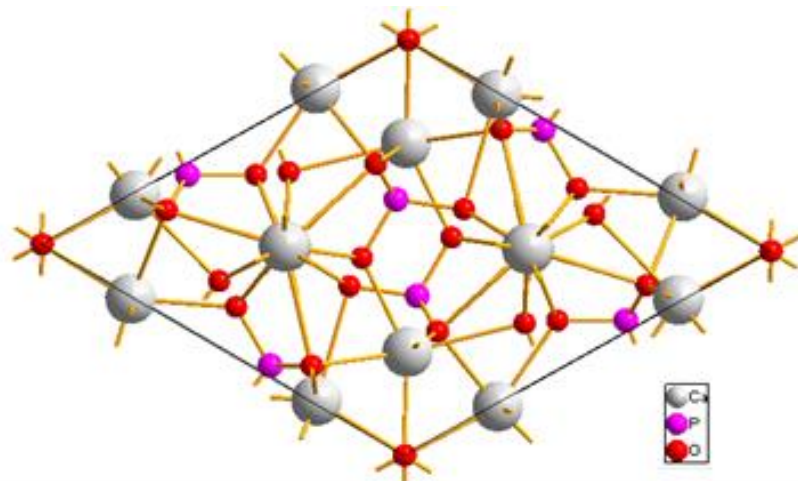
2.2. HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita ou monohidroxiortofosfato de pentacálcio (Elliott, 1994), é um fosfato de cálcio que possui uma razão estequiométrica em mol específica de $\text{Ca/P} = 1,67$ (Best et al., 2008, Smith e Hashemi, 2012), podendo ser formada em outras proporções, sendo a hidroxiapatita deficiente em cálcio uma das formas mais comuns, porém, ela é convertida para um material termodinamicamente mais estável. A hidroxiapatita (HAP) possui muitas aplicações principalmente na área médica e odontológica, mas também pode ser usada em várias outras aplicações como nas adsorções de corantes (Srilakshmi e Saraf, 2016) e de metais pesados (Zhao et al., 2014), detecção de gás (Huixia et al., 2016), sistemas de liberação controlada de fármacos (Li et al., 2016), catálise (Boukha et al., 2016), suporte em cromatografia (Pinto et al., 2014), dentre outros. Em termos estruturais, a hidroxiapatita apresenta-se na forma hexagonal e na monoclinica, que serão apresentadas na sequência deste texto.

2.2.1. Estrutura

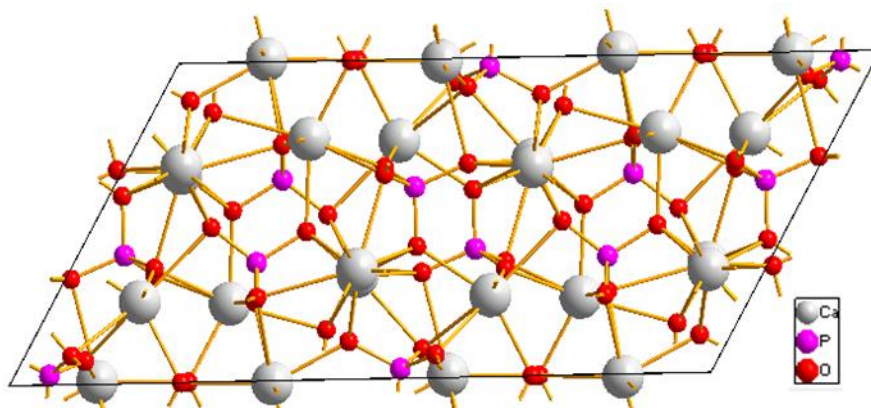
A estrutura da HAP pode apresentar duas conformações, uma hexagonal (Figura 2.1), com parâmetros de rede $a = b = 0,9432 \text{ nm}$, $c = 0,6881 \text{ nm}$ e $Z = 1$, pertencente ao grupo espacial $P63/m$, onde P indica o sistema hexagonal primitivo.

Figura 2.1 – Conformação hexagonal da hidroxiapatita



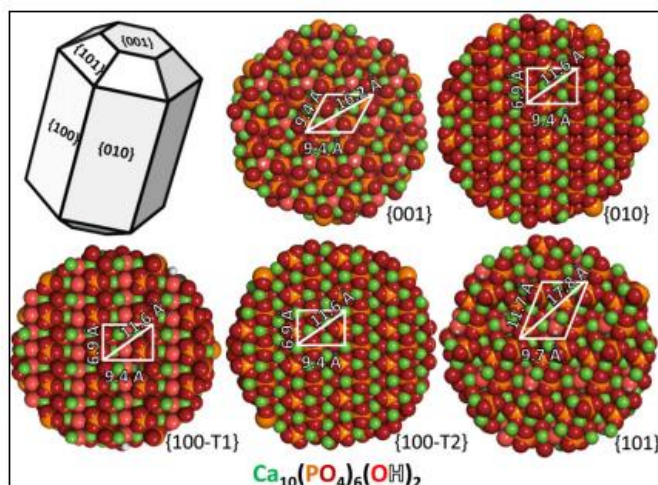
Outra conformação é a monoclínica (Figura 2.2), que é obtida quando há um deslocamento das hidroxilas, causando uma deformação na rede, apresentando o grupo espacial $P21/b$, e parâmetros de rede $a = 0,9421$ nm, $b = 2a$ e $c = 0,6881$ nm (Elliot, 1994). Contudo, apenas a fase hexagonal é de importância prática, porque a forma monoclínica se desestabiliza facilmente (Boaninia et al., 2010).

Figura 2.2 – Conformação monoclínica da hidroxiapatita



Assim, considerando a estrutura hexagonal, as principais faces dos cristais da HAP podem ser descritos especialmente pelos planos $\{010\}$, $\{101\}$ e $\{010\}$, e pelos planos terminais $\{100\}$ -T1, $\{001\}$ -T2 em seus extremos, como mostrado na Figura 2.3 (Masica et al., 2010).

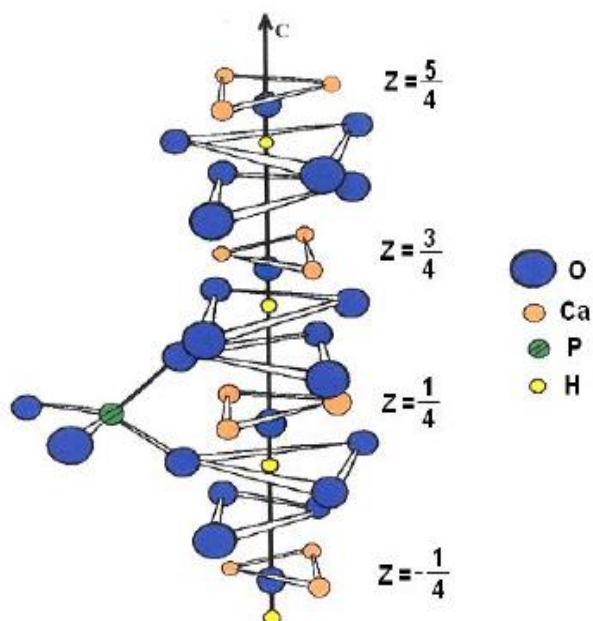
Figura 2.3 - Principais planos cristalinos da estrutura hexagonal da hidroxiapatita. Fonte: (Masica et al., 2010).



A célula unitária hexagonal contém 10 íons cálcio, mas há duas formas distintas de coordenação para esse átomo, originando então 2 sítios não equivalentes, sendo quatro átomos pertencentes ao sítio I (Ca I) e seis átomos ao sítio II (Ca II) (Boaninia et al., 2010). Os íons cálcio no sítio I estão alinhados em colunas paralelas ao eixo c, e estão coordenados por seis átomos de oxigênio dos tetraedros do grupo fosfato e com outros três oxigênios, que estão posicionados em colunas paralelas aos canais de hidroxilas, e qualquer alteração nas interações de metal-oxigênio afeta toda a estrutura (Boaninia et al., 2010).

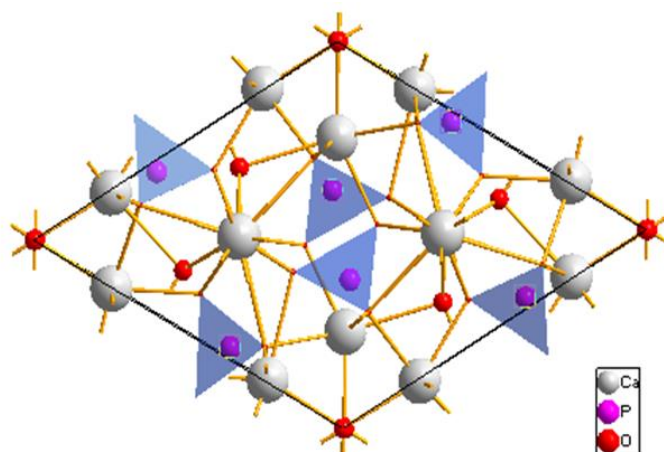
Já os íons cálcio do sítio II estão em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura e são cercados por sete oxigênios relativamente afastados (Pereira, 2014). É importante ressaltar que a disposição dos átomos de Ca (II) simula a formação de um hexágono perpendicular ao eixo c, onde tal efeito se deve a sobreposição de dois triângulos equiláteros (Boaninia et al., 2010; Elliott, 1994). Na Figura 2.4 é possível visualizar a organização destes sítios com mais clareza.

Figura 2.4 – Estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo c. Adaptado de (Elliott, 1994).



Pode-se concluir então, que a estrutura da HAP apresenta dois sítios de cálcio distintos, e tal evidência proporciona implicações relevantes para o material, uma vez que suas propriedades estruturais podem ser comprometidas dependendo do sítio ocupado pelo cátion de uma impureza (Heimann, 2013). Ainda na estrutura, é possível observar os tetraedros dos grupos PO_4^{3-} (Figura 2.5) que estão arranjados, de tal forma que, possibilitam a formação de dois tipos de canais perpendiculares ao plano basal. Dos quatro átomos de oxigênio que constituem os grupos fosfatos, dois estão situados em planos perpendiculares à direção do plano c, e os outros dois são paralelos a esta direção (Boaninia et al., 2010).

Figura 2.5 – Tetraedros dos grupos fosfatos na célula unitária hexagonal.



A estrutura da HAP permite que haja substituições dos íons de Ca^{2+} , PO_4^{3-} e OH^- por outros grupos, onde as substituições isomórficas podem afetar os parâmetros de rede, morfologia do cristal, cristalinidade, solubilidade, propriedades espectrais de absorção no infravermelho e a estabilidade térmica. As trocas catiônicas podem ocorrer com íons divalentes como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} ou Fe^{2+} e mesmo outros íons como Y^{3+} e K^+ , já as substituições aniônicas ocorrem nas posições de fosfato ou hidroxila, sendo as trocas mais importantes, a substituição da OH^- pelo Cl^- e F^- e a substituição do PO_4^{3-} pelo CO_3^{2-} , AsO_4^{3-} e VO_4^{3-} (Boaninia et al., 2010).

Sendo a substituição aniônica mais comum, a troca do ânion PO_4^{3-} pelo ânion CO_3^{2-} , originando a carboapatita, onde a substituição pode influenciar os parâmetros cristalográficos do material. Em muitos casos, a obtenção das carboapatitas é o foco da síntese, pois esse material possui promissoras para aplicações em enxertos e suportes ósseos (Lala et al., 2013), já que a hidroxiapatita biológica é carbonatada.

Vale salientar que as características críticas da hidroxiapatita e as propriedades como morfologia, superfície específica, volume e diâmetro de poros, propriedades mecânicas, estabilidade térmica e permeabilidade da superfície estão relacionadas diretamente com o método de síntese (Amer et al., 2013; Sadat-Shojai et al., 2013). Na literatura é possível encontrar uma variedade de procedimentos de síntese para a obtenção da hidroxiapatita densa e porosa, embora diferentes, as várias metodologias são desenvolvidas almejando o aprimoramento das propriedades desses materiais (Ahmed et al., 2014).

2.2.2. Rostas de síntese da hidroxiapatita

Várias rotas de síntese são descritas na literatura, e geralmente são classificadas em métodos úmidos e secos, ou processos de altas e baixas temperaturas, contudo, é conhecendo-se bem a aplicação do material, que se deve escolher a melhor metodologia de síntese, a fim de alcançar as propriedades desejadas. Um detalhamento das formas mais comuns de síntese da hidroxiapatita serão apresentadas.

2.2.2.1. Co-precipitação

O termo co-precipitação pode apresentar mais de um significado a depender da sua aplicação. Para Mayrinck et al., (2014) refere-se às reações de precipitação que ocorrem em sistemas complexos, onde múltiplas espécies devem ser precipitadas simultaneamente. Enquanto que para Cui et al., (2008) é uma metodologia de síntese que consiste na preparação de uma solução contendo reagentes que, ao interagirem, dão origem a um composto sólido insolúvel que precipitará, possibilitando a sua separação do meio reacional.

No início do processo de precipitação, numerosos cristalitos pequenos se formam (nucleação), mas tendem a se agregar rapidamente (crescimento) para formar partículas maiores e mais estáveis termodinamicamente. Processos secundários podem ocorrer e afetar o tamanho, a morfologia e as propriedades dos produtos (Cushing et al., 2004).

Nesta técnica, quando os precursores são adicionados na solução, há uma supersaturação relativa elevada, onde a velocidade de formação de novos núcleos excederá a velocidade de crescimento das partículas, resultando na formação de um precipitado finamente cristalino ou coloidal (Harris, 2005). Entretanto, se a supersaturação relativa for mantida a um nível baixo, a velocidade de crescimento, com a deposição de material sobre as partículas já existente, poderá prevalecer sobre a velocidade de nucleação; neste caso, resultará um precipitado formado por cristais grandes, onde os fatores que mais influem sobre esse crescimento, e a agitação, a temperatura e a concentração das soluções. (Schmal, 2011).

Para síntese da hidroxiapatita, a reação de co-precipitação é realizada obedecendo aos principais parâmetros, como pH alcalino, agitação contínua, adição lenta dos precursores mantendo a razão molar Ca/P e tempo de maturação. Uma das principais vantagens é a temperatura reacional, que pode variar desde a temperatura ambiente até valores próximos ao ponto de ebulição da água, contudo a temperatura baixa é preferível (Dongdong et al., 2013; Amer et al., 2013).

Outro parâmetro que pode ser controlado durante o processo de síntese da hidroxiapatita, é a atmosfera, pois a ausência no controle deste parâmetro no processo de síntese favorece a incorporação do CO_3^{2-} à estrutura da HAP; assim, quanto menor a temperatura e maior o pH de síntese, maior é a dissolução de CO_2

do ar no meio reacional, induzindo a uma maior incorporação de CO_3^{2-} na estrutura da HAP, tendendo a aumentar a razão Ca/P para valores superiores a 1,67, dando origem a uma hidroxiapatita carbonatada, que a depender da aplicação, pode ser um aspecto favorável, pois esse sólido possui características similares às do tecido ósseo e dentário, (Aminzare et al., 2013).

O material obtido a partir desta metodologia de síntese apresenta baixa cristalinidade, quando comparada ao material obtido por outros métodos, o que pode ser uma vantagem ou desvantagem dependendo do objetivo da aplicação. Uma das principais desvantagens dessa técnica é o longo tempo reacional (Ahmed et al., 2014; Sadat-Shojai et al., 2013), principalmente durante o procedimento de maturação e adição dos reagentes, o que dificulta a produção de grandes quantidades (Dongdong et al., 2013).

2.2.2.2. Síntese hidrotermal

O termo hidrotermal é derivado de estudos geológicos, sendo descrito pela primeira vez pelo geólogo britânico Roderick Murchinson (1792-1871) para descrever a ação da água e da temperatura sobre a crosta terrestre durante a formação de vários tipos de rochas e minerais (Yoshimura e Byrappa, 2008). O procedimento via hidrotermal pode ser caracterizado como qualquer reação química heterogênea na presença de um solvente (aquoso ou não aquoso) em um sistema fechado, com pressão e temperatura elevadas, que consiga dissolver e recristalizar os materiais que originalmente possuíam pouca solubilidade em condições ambientes (Byrappa e Adschiri, 2007).

A obtenção de HAP estequiométrica e cristalina, à temperatura elevada, onde o período de envelhecimento é conduzido em autoclave a pressões elevadas, contudo o controle de morfologia e o custo elevado são pontos negativos deste procedimento (Lin et al., 2011). Segundo Earl et al., (2006), o método hidrotermal gera HAP com alto grau de cristalinidade e razão estequiométrica Ca/P =1,67, com pós no formato de hastes, com dimensões entre 20 e 40 nm de diâmetro e 100-160 nm de comprimento.

Para Chen et al., (2015), as partículas obtidas por esse método são cristais no formato de hastes, onde o tempo influencia diretamente na morfologia do material obtido. Em seu estudo, realizado em tempos de 6 a 72 horas, concluiu que a síntese via hidrotermal com tempos de duração reduzidos, levam a formação de um material com morfologia e o tamanho de partículas não uniformes, e à medida que o tempo reacional era prolongado, as amostras tornaram-se mais regulares e com um tamanho de partícula mais elevado.

2.2.2.3. Sol-gel

O processo sol-gel teve início em 1846, quando Ebelmen (1846) observou que em exposição na atmosfera, um composto denominado tetraetilortossilicato (TEOS) com fórmula $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ era lentamente convertido em um gel vítreo embebido em fase líquida independente, onde conversão se dava devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera. Após alguns anos, Graham (1864) mostrou que a água presente no gel vítreo poderia ser trocada por outros solventes, favorecendo a teoria de que os géis eram constituídos por uma rede sólida com poros comunicantes.

Desde a sua criação, o método de sol-gel envolveu o uso de tetraetil ortossilicato (TEOS) como um agente de formação de uma rede sólida com poros. A razão para a utilização desse composto, é que a formação dessa rede possui uma moderada reatividade e um elevado grau de controle da síntese, através da facilidade de modificação de alguns parâmetros como pH, temperatura e aditivos (Rosenholm et al., 2010; Yang et al., 2012).

O termo sol é empregado para definir um sistema em fase líquida que possui uma suspensão coloidal de partículas sólidas dispersas (Owens et al., 2016), onde nesta situação, o sistema possui baixa viscosidade e ainda pode ser moldado (Schmal, 2011). Já o gel é um sistema formado por uma rede interligada de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. (Alfaya e Kubota, 2002, Owens et al., 2016).

A utilização desta metodologia de síntese oferece uma mistura ao nível molecular dos precursores de cálcio e de fósforo e é capaz de melhorar a homogeneidade química do composto formado, em comparação com outras formas de síntese (Owens et al., 2016). Contudo, Kalita et al., (2007) citam que a síntese da hidroxiapatita produzida através desse método é sempre acompanhada de uma fase secundária, geralmente de óxido de cálcio.

Para Kaygili et al., (2014) esse método apresenta uma boa versatilidade, por apresentar a possibilidade de realizar o procedimento de síntese em temperaturas baixas, permitindo a obtenção de um material com estrutura estequiométrica, elevada área superficial e tamanho de partícula variando de 50 nm a 1 μ c, embora haja a formação de óxido de cálcio.

2.2.2.4. Sonoquímico

A descoberta do ultrassom ocorreu na França em 1880 pelos irmãos Pierre e Jacques Curie, quando estudavam o efeito piezelétrico (Martines et al., 2000). Mais de uma década se passou antes que um estudo mais detalhado aplicado à química foi realizado por Wood e Loomis (1927), onde foram os primeiros a reconhecer o efeito anômalo das ondas sonoras de alta intensidade propagando-se por um líquido, denominando essa ocorrência de efeito sonoquímico.

Em seus estudos, eles perceberam que as ondas ultra-sônicas introduzidas nas reações químicas, eram capazes de modificar o resultado esperado das reações. É importante salientar que essas ondas são vibrações mecânicas com frequência acima de 18 kHz, e por isso não são perceptíveis, pois a sensibilidade do ouvido humano está na faixa de 16 Hz a 16 kHz (Martines et al., 2000).

O efeito que possibilita a ocorrência das reações químicas que são conduzidas através da irradiação de ondas ultra-sônicas, é conhecido por cavitação acústica, que consiste na formação, crescimento e implosão de bolhas (cavidades de vapor) em um líquido promovendo efeitos de ativação em reações químicas, em pontos localizados; aumentando a temperatura e a pressão (Gedanken, 2004).

Desta forma, quando a irradiação de ondas ultra-sônicas é aplicado em um sistema químico líquido-sólido, é possível induzir, entre outros efeitos benéficos, a

mudança na morfologia superficial, na composição e na reatividade do material obtido. (LOURENÇO et al., 2010).

A síntese da HAP via metodologia sonoquímica permite a obtenção de um produto nanométrico de alta cristalinidade e pouca aglomeração (Poinern et al., 2009; Rouhani et al., 2010), onde tal fenômeno está associado com a aceleração da reação heterogênea entre os reagentes sólidos e líquidos, promovido pelo efeito de cavitação. Segundo Utara e Klinkaewnarong, (2015), nesta forma de síntese, dois parâmetros são essenciais, o processo de irradiação ultra-sônica e o valor do pH, pois desempenham um papel fundamental na formação de nano-partículas de HAP pura.

Em sua pesquisa Palanivelu et al., (2014) concluíram que utilizando esse método, um valor de pH 9 é o mais adequado para a síntese de nano-partículas HAP com uma relação estequiométrica de Ca/P de 1,67. Utara e Klinkaewnarong, (2014), estudaram o tempo de ultrassom a uma temperatura constante de 25° C na síntese da HAP, e concluíram que o aumento do tempo de exposição às ondas ultrassônicas conduziu a uma diminuição no tamanho de partícula, associado a um aumento na concentração de carbonato na estrutura de HAP.

Contudo, segundo Braga (2007) mesmo apresentando aspectos muito favoráveis, o banho ultra-sônico como fonte de energia para a sonoquímica, transmite pouca energia ao sistema reacional, devido à dissipação e reflexão causadas pelo líquido necessário ao transporte das ondas, e também pelas paredes do recipiente, o que necessita em alguns casos, de uma sonda de imersão direta, que permite uma irradiação até 100 vezes mais intensa do que a do banho.

2.2.2.5. Combustão

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto-propagante, é uma técnica onde reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de pós-cerâmicos. Essa rota de síntese utiliza a química dos propelentes e explosivos para promover uma reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como agente oxidante e um combustível, como agente redutor (Ramakrishnan et al., 2013)

A reação de combustão parte de uma mistura de reagentes que oxidam facilmente (nitratos, sulfatos, carbonatos, etc.) e um combustível orgânico (uréia, carboidrazina, hidrazina maleica, etc), que age como um agente redutor (Setz et al., 2015). Desta forma, quando a energia térmica é introduzida no sistema, o combustível é inflamado e liberta uma grande quantidade de energia, tornando a reação auto-propagante, garantindo assim a cristalização e a formação de pós em curto período de tempo, com pouco estado de aglomeração das partículas.

Assim, devido as suas características, a síntese por reação por combustão vem se destacando nos últimos anos, devido principalmente aos equipamentos simples, facilidade de preparação, custo relativamente baixo, reprodutibilidade, poucas etapas e curto tempo de duração (Mehdi et al., 2013), tornando-a vantajosa frente a outros métodos que demandam várias etapas (Kavitha et al., 2015).

A obtenção de fosfatos de cálcio por esse método de síntese foi primeiramente relatada por Tas, que utilizou a uréia como combustível (Tas, 2000), e posteriormente vários outros estudos foram realizados empregando outras substâncias, como glicina (Ghosh et al., 2011) e ácido cítrico (Zhao et al., 2014). Esse método de síntese apresenta-se como uma boa alternativa para a preparação de vários materiais, sendo de baixo custo, para a produção de nano partículas de hidroxiapatita (Ramakrishnan et al., 2013).

2.2.2.6. Spray pirólise

Esse método envolve a pulverização das soluções precursoras do material em uma chama usando um gerador de ultra-som, e por isso possui outras denominações, como spray pirólise ultrassônico ou método aerossol. É uma técnica que apresenta vantagens pela excelente reprodutibilidade, apresentando um excelente potencial para produção em larga escala de nanopartículas, quando comparado com outras técnicas (Eslamian e Shekarriz, 2009; Dalmoro et al., 2013).

Quando esse método é utilizado para a síntese da hidroxiapatita, o produto obtido apresenta alta cristalinidade, entretanto pode apresentar fases secundárias e uma baixa área superficial (Honda et al., 2013). Outra característica deste método, citado por Cho e Rhee (2013) é a dificuldade de controlar a morfologia e tamanho dos materiais produzidos devido à liberação de gases, provenientes da

decomposição de reagentes que ocorre durante a pirólise de pulverização a uma temperatura elevada.

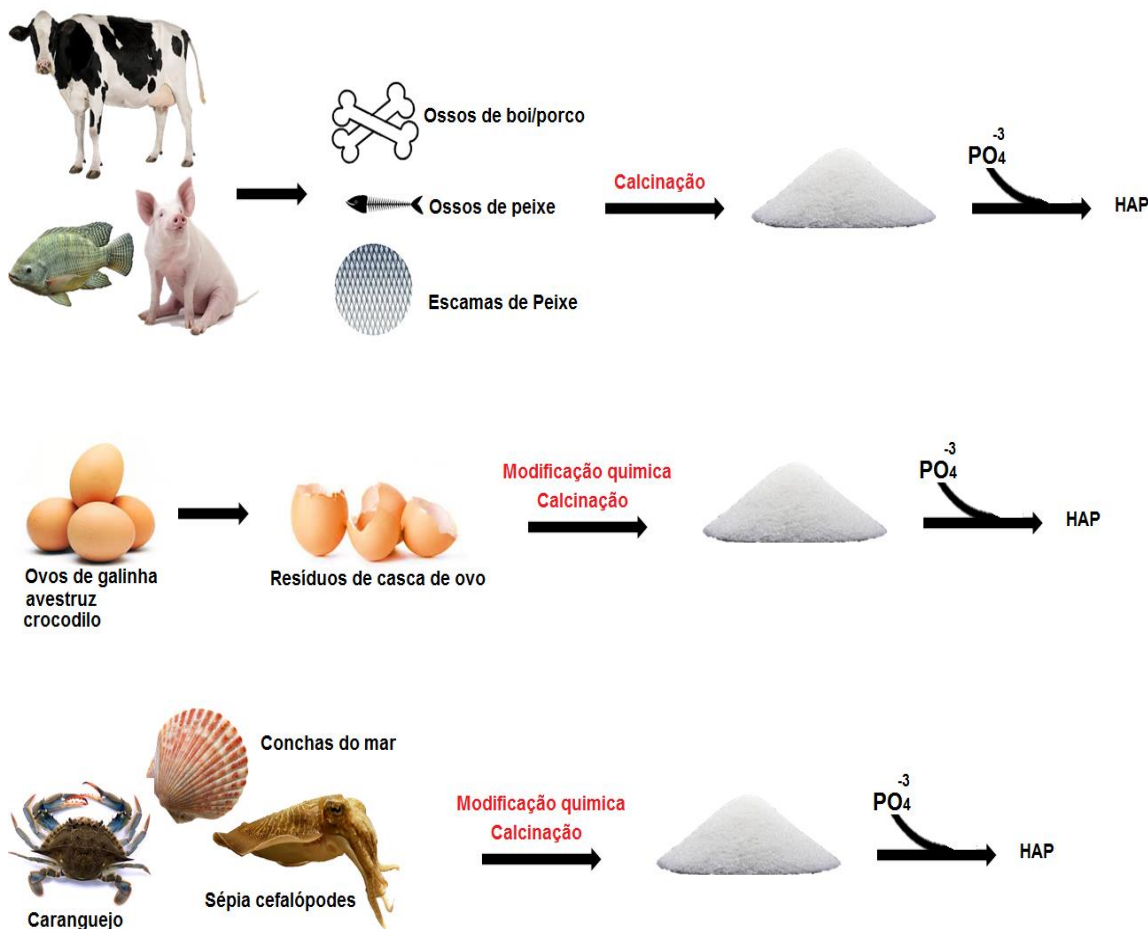
Esta metodologia tem sido bastante relatada para a obtenção de pós de hidroxiapatita em escala nanométrica. No entanto, os pós obtidos deste material, geralmente apresentam fases secundárias, principalmente fosfato de tricálcio, uma vez a temperatura da chama é muito alta, cerca de 2000 °C (Cho e Rhee, 2013).

2.2.2.7. Método de síntese com base em fontes biogénica

Esta síntese é realizada utilizando biorresíduos oriundos de seres vivos (biomassa), e atualmente tem chamado a atenção de vários pesquisadores devido aos benefícios econômicos e ambientais, decorrentes da recuperação e utilização desses resíduos (Mondal et al., 2010; Lombardi et al., 2011)

Dentre os bioresíduos utilizados na síntese da HAp (Figura 2.6) estão a casca de ovo de galinha (Elizondo-Villarreal et al., 2012), casca de ovo de avestruz (Ferreira et al., 2014), casca de ovo de crocodilo (Boonyang et al., 2010), escama de peixe (Kongsri et al., 2013), ossos de peixe (Piccirillo et al., 2013), ossos de boi (Hosseinzadeh et al., 2014), ossos de porco (Lü et al., 2013), Resíduos de caranguejos (Raya et al., 2015), conchas do mar (Santhosh e Prabu, 2013) e ossos de sépia cefalópodes (Ivankovic et al., 2010). Com a utilização desta técnica, a HAP obtida é geralmente semelhante à biológica, contudo, é necessário um tratamento térmico demorado, que necessita de elevada temperatura (Mondal et al., 2010; Felsen et al., 2014).

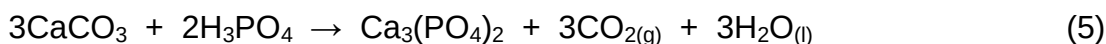
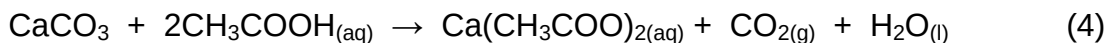
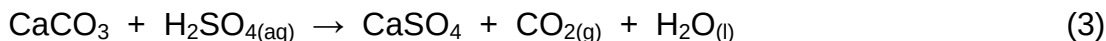
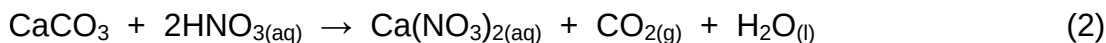
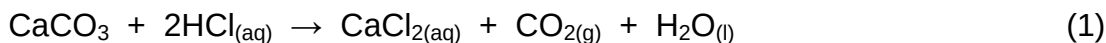
Figura 2.6 – Fontes biogénicas utilizadas na síntese da hidroxiapatita. Adaptado de Sadat-Shojai et al., 2013.



A síntese da hidroxiapatita usando biorresíduos geralmente envolve um pré-tratamento físico ou químico para converter o material na fonte de cálcio mais adequada para a síntese. O pré-tratamento físico utilizado é a calcinação, que tem como objetivo a remoção dos componentes orgânicos presentes na amostra (Doostmohammadi et al., 2011), deixando apenas a parcela inorgânica.

Já o tratamento químico é geralmente feito com a adição direta de um ácido ao biorresíduo, é importante salientar que esse tratamento é mais indicado a amostras que possuem em sua composição, altas concentrações de carbonato de cálcio, como por exemplo, cascas de ovos e conchas do mar. Dentre os ácidos utilizados nesse procedimento estão, o ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido acético (CH_3COOH) e o ácido fosfórico (H_3PO_4), que são utilizados para converter o carbonato de cálcio, no precursor de cálcio que será

utilizado na síntese da HAP (Gomes et al., 2012), como mostra a sequências de reações:



Percebe-se assim, que há várias metodologias de síntese da hidroxiapatita, onde a escolha do método deve ser baseada nas características desejadas para o material. Os aspectos positivos e negativos das metodologias estão apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Aspectos favoráveis e desfavoráveis das metodologias de síntese da hidroxiapatita.

Metodologia de síntese	Aspecto favorável	Aspecto desfavorável
<i>Hidrotermal</i>	Alta cristalinidade, produto estequiométrico	Elevado custo, ausência de controle dos parâmetros de síntese
<i>Sol-gel</i>	Produto estequiométrico, elevada área superficial	Presença de fase secundária
<i>Sónoquímico</i>	Produto manométrico, alta cristalinidade	Transmissão de pouca energia
<i>Co-precipitação</i>	Ampla controle dos parâmetros da síntese	Longo tempo reacional
<i>Combustão</i>	Baixo custo, alta cristalinidade	Ausência de controle dos parâmetros de síntese
<i>Spray pirólise</i>	Baixo custo, alta cristalinidade	Presença de fase secundária, baixa área superficial
<i>Fontes biológicas</i>	Benefício econômico e ambiental	Elevado custo

Frente ao exposto, várias rotas de síntese para a preparação hidroxiapatita são possíveis, onde não é possível mencionar a melhor escolha para a obtenção deste material, pois a rota de síntese a ser escolhida deve ser aquela que proporcione a aquisição de um material com as características desejáveis para a aplicação. Neste trabalho, fez-se a opção da síntese por co-precipitação pela facilidade operacional, disponibilidade dos reagentes e pelo baixo custo.

2.3. SILANIZAÇÃO

A silanização é uma reação química que utiliza os compostos orgânicos, agentes sililantes ou organossilanos para realizar uma incorporação de derivados silil em vários substratos inorgânicos, gerando um composto “híbrido”, agregando características novas e ampliando as possibilidades de aplicação desses materiais (Kim et al., 2010).

Em virtude disto, nas últimas décadas, os estudos em silanizações e na produção de materiais híbridos inorgânicos-orgânicos tem sido um campo de pesquisa que vem apresentando um desenvolvimento considerável por viabilizar a produção de materiais mais eficientes (Baracho et al., 2015), uma vez que a eficiência sinérgica das propriedades do material inorgânico, como: elevada estabilidade térmica e mecânica, resistência a solventes e ácidos, unidas com as propriedades do grupo orgânico incorporado, originando compostos denominados de híbrido inorgânico-orgânico (Sales et al., 2006).

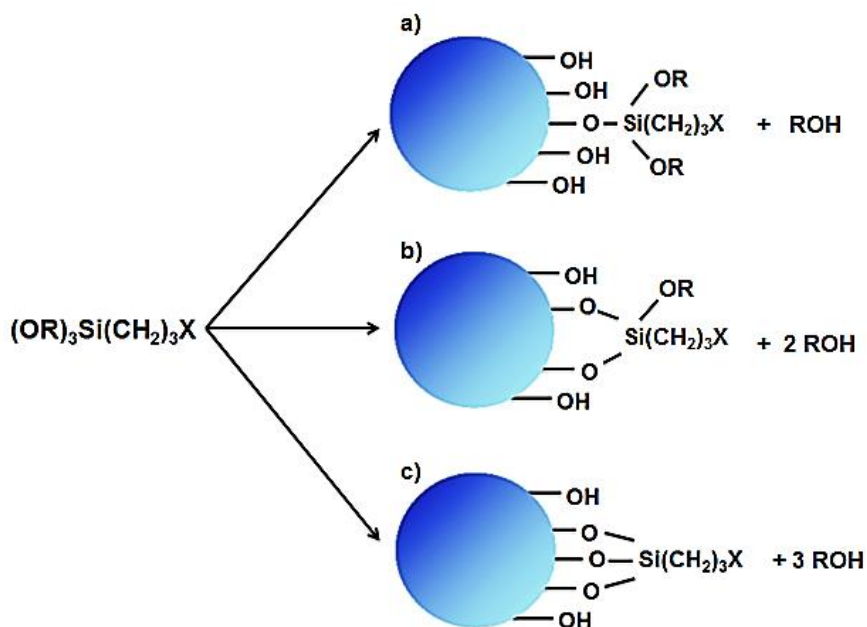
Sendo assim, a organofuncionalização, segundo a literatura, melhora as propriedades da matriz inorgânica precursora, tornando-as superiores, o que vem a ser uma alternativa para a obtenção de compostos com habilidade para o desempenho de várias funções (Wypych e Satyanarayana, 2005).

Uma vez que a superfície da matriz inorgânica recebe os agentes sililantes, que por exemplo, possuem centros básicos de Lewis, como oxigênio, enxofre e nitrogênio, abrem-se novas possibilidades de acoplamento com várias moléculas orgânicas via substituição nucleofílica, ampliando as possibilidades para a aplicação desses materiais, a exemplo dos aminosilanos, que possuem o grupo amino, possibilitando a reação com proteínas e com o DNA, permitindo assim a aplicação desses materiais híbridos na preparação de biomateriais, imobilização de enzimas e veículo para fármacos (Briand et al., 2011; Kim et al., 2010).

Assim, a silanização consiste em utilizar agentes sililantes que possibilitam a fixação/imobilização de moléculas covalentemente na superfície do suporte (Xie et al., 2010). O material organofuncionalizado possui elevada estabilidade, onde os grupos ancorados só são eliminados com aquecimento a temperaturas elevadas por combustão ou pirólise, respectivamente, na presença ou ausência de oxigênio (Bergaya, 2006).

Estruturalmente, os agentes sililantes são moléculas que possuem um silício que está tetraedricamente coordenado a três grupos hidrolisáveis normalmente semelhantes, e a um grupo funcional que agrega a funcionalidade química desejada (Vistas et al., 2013), cuja fórmula geral é usualmente descrita por $(Y)_3Si(CH_2)_3X$, sendo Y mais comumente um grupo alcóxido (RO) como metóxi (OCH_3), etóxi (OCH_2CH_3), n-propóxi [$O(CH_2)_2CH_3$] e séc-butóxi [$H_3C(O)CHCH_2CH_3$] (AIROLDI e FARIAS, 2004) e X é uma função do tipo Cl, SH, NH_2 , NCO, $NH(CH_2)_2NH_2$, entre outros. A imobilização do agente sililante pode ocorrer por três tipos de ligação com o substrato de forma mono, bi e tridentada (Figura 2.7).

Figura 2.7 – Ligação da superfície hidroxilada com os agentes sililantes mostrando diferentes coberturas sendo (a) monodentada, (b) bidentada e (c) tridentada.



O processo de silanização depende de vários fatores, como organofuncionalidade do silano, pH, atmosfera, tempo de reação e temperatura, entre outros (Albinante et al., 2013). Entre eles, a temperatura de silanização é um parâmetro importante, e que deve ser cuidadosamente analisada, pois demonstrou ter um efeito sobre a qualidade da deposição do agente sililante. Segundo Pasternack et al., (2008), quando o processo de silanização é realizado em temperaturas elevadas, há a formação de um filme denso com menos defeitos através do aumento da superfície organofuncionalizada. Contudo, Lee et al., (2012),

salientam que condições térmicas extremas podem resultar na polimerização das moléculas do agente sililante no meio reacional, antes mesmo que ocorra a condensação sobre a superfície.

Estas reações podem ocorrer em diferentes suportes inorgânicos como superfícies de óxidos metálicos (Liu et al., 2013), óxido de silício (Saengdee et al., 2015), argilominerais (Yang et al., 2012) e fosfatos de cálcio (Kozlova et al., 2012). Onde os materiais contendo fosfatos como a cadeia inorgânica principal, a exemplo da hidroxiapatita, são bons candidatos para imobilização de alcoxissilanos devido à presença de grupos hidroxila estruturais na superfície (Goonasekera et al., 2013).

Dentre os aminosilanos, o 3-aminopropil-trimetoxissilano (APTMS), é um dos mais utilizados, pois possui um grupo amino que pode interagir com outras moléculas em reações subsequentes (Knopp et al., 2009). Este silano possui três grupos metoxilas que são facilmente hidrolisados pela água presente no ambiente reacional, onde está pode estar presente na superfície do substrato ou na atmosfera (Jakša et al., 2014), favorecendo assim, a polimerização do agente sililante, e por isso, sua utilização requer um sistema anidro (Zhu et al., 2011), onde o número de moléculas polimerizadas e a espessura da camada vai depender do número de sítios ativos presentes na matriz inorgânica (Jaksa et al., 2013).

A literatura aporta a existência de vários estudos sobre a otimização das condições de silanização: utilização aminossilanos diferentes (Zhu et al., 2011; Smith e Che, 2008), diferentes concentrações de aminossilano (Zhang e Srinivasan, 2004), temperatura de reação (Howarter e Youngblood, 2006; Pasternack et al., 2008), tempo de silanização (Zhang e Srinivasan, 2004; Howarter e Youngblood, 2006), temperatura de secagem (Kim et al., 2011), presença de água (Zhang e Srinivasan, 2004) e o tipo de solvente (Jakša et al., 2014). Dentre os vários estudos realizados, dois serão destacados, um que estuda a influência do tipo de solvente e outro o efeito da temperatura de secagem.

No que se refere ao solvente, o tolueno é o mais utilizado para o procedimento de modificação, devido as suas propriedades (Pasquardini et al., 2011; Thakurta e Subramanian, 2012). No entanto, outros solventes podem ser utilizados como acetona (Böhmler et al., 2011), xileno (Silva et al., 2006), etanol (Lung et al., 2016), água (Qiao et al., 2015) ou mesmo a mistura de solventes (Rathor e Panda, 2009) e etc.

A etapa de secagem após a organofuncionalização da hidroxiapatita é essencial para a fixação completa das moléculas do organossilano sobre a sua superfície (Goonasekera et al., 2013). Foi observado que a secagem em temperaturas baixas proporciona uma menor deposição do agente sililante sobre a superfície da matriz, já em temperaturas maiores, a deposição foi mais efetiva, conferindo uma máxima retenção do organossilano. Ainda foi observado que a utilização de uma temperatura de secagem elevada, acima de 150° C, proporciona a decomposição da cadeia do aminopropil, o que foi comprovada por análise elementar de carbono e nitrogênio (Goonasekera et al., 2013).

A organossilanização pode ser analisada de duas formas, uma quanto ao meio reacional, e outra pela forma de silanização. Quanto ao meio reacional, ela pode ser realizada em meio aquoso e não aquoso.

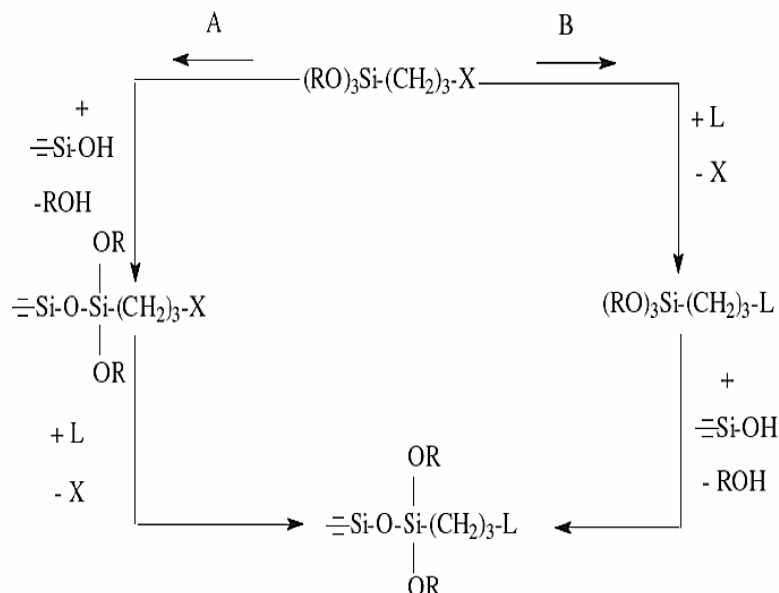
a) No meio aquoso, a silanização é um método impróprio por não ter um amplo controle da reação de polimerização e a espessura da camada resultante, tornando o processo pouco reprodutível, sendo raramente formada uma camada uniforme sobre o suporte (Tonhi et al., 2002). Outros problemas envolvem o processo de secagem em que as propriedades do substrato e as espécies em solução interagem com a superfície e influenciam na determinação das características da superfície modificada (Fonseca e Airoidi, 2001).

(b) Em meio não aquoso, a funcionalização envolvendo a formação de ligações covalentes com a superfície hidroxilada é favorecida, pois a presença de água pode provocar a polimerização do agente sililante, sendo assim, é necessário ativar os grupos hidroxilas da superfície do suporte através de aquecimento, removendo as moléculas de água ligadas à superfície (Tonhi et al., 2002) e em seguida promove-se a reação entre um organossilano e os grupos hidroxilas superficiais. Desse modo, o tratamento térmico adequado aplicado à amostra pode ser decisivo sobre a natureza do produto final (Alves, 2007).

Para Pasternack et al., (2008), esse método é o mais eficaz, pois quando se combina um meio anidro com aquecimento in situ, promove-se a ligação do substrato com o organossilano, aumentando a densidade molecular do agente sililante sobre a superfície da matriz inorgânica.

Quanto ao método de silanização, ele pode ser realizado seguindo dois métodos distintos (Figura 2.8), pela rota direta/heterogênea (rota A) ou pela rota inversa/homogênea (rota B).

Figura 2.8 - Caminhos para a realização das reações de silanização pelas rotas: A) heterogênea e B) homogênea. Fonte: Fonseca e Airoidi, 2003.



A) Na forma direta, promove-se a reação entre o suporte e o agente sililante, que é depois modificado pelo substituinte nucleofílico, com o intuito de obter a molécula desejada sobre a superfície, consequentemente, formando o produto modificado (Augusto et al., 2006).

B) Na forma inversa, ocorre inicialmente a reação entre a espécie coordenante (substituinte nucleofílico) e o agente sililante, e posteriormente a nova molécula é ancorada na superfície do substrato inorgânico.

Entre as duas rotas, a heterogênea é mais difundida devido às facilidades operacionais, apesar da rota homogênea ser mais simples e precisa no processo de caracterização, levando em muitos casos, à fixação de maior densidade de agentes sililantes na superfície do suporte (Jal et al., 2004).

2.4. SILANIZAÇÃO DA HIDROXIAPATITA

Em se tratando da hidroxiapatita, tem-se que ela é um dos fosfatos de cálcio mais usados na área de adsorção, sendo largamente utilizada para a remoção de

cátions metálicos em solução (Smciklas et al., 2008; Mobasherpou et al., 2011; Lijing et al., 2016), porém sua aplicação nesta área é de certa forma limitada, pois ela não apresenta interação com outras espécies químicas. Desta forma, faz-se necessário a organofuncionalização da superfície da hidroxiapatita, para que a mesma apresente interação química com outras substâncias como corantes aniônicos, que são o foco deste trabalho.

Frente as novas aplicações da hidroxiapatita organofuncionalizada, Monkawa et al. (2005) realizaram um estudo que envolveu a modificação superficial deste fosfato com o agente sililante 3-aminopropil-trimetoxissilano, voltada para a imobilização de proteínas em sua superfície. Segundo os autores, as amostras do fosfato de cálcio foram preparadas pelo método de precipitação e calcinadas a 1000 °C por 1 hora, e posteriormente, o material foi silanizado via rota heterogênea sob aquecimento convencional. Neste estudo, os sólidos modificados com o agente sililante obtiveram um bom desempenho na imobilização de colágeno e fibronectina.

No trabalho de Michelot et al. (2015) a hidroxiapatita sintetizada foi liofilizada e seca a 100 °C para melhor interação o 3-aminopropil-trimetoxissilano em atmosfera de argônio em tolueno na proporção de 1 grama de HAP para 2,33 mL do organossilano em refluxo a 110° C durante uma noite. A análise elementar de nitrogênio mostrou que após a funcionalização da superfície da hidroxiapatita houve um aumento de nitrogênio de aproximadamente 1,23% em comparação a amostra de partida, indicando a ocorrência da funcionalização.

Naik et al. (2014) realizaram um estudo que envolveu a utilização de diferentes agentes sililantes, 3-mercaptopropil-trimetoxissilano e 3-aminopropil-trietoxissilano afim de averiguar a influência dessas modificações no comportamento mecânico e na degradação de um compósito a base de hidroxiapatita e poli(L-ácido láctico-co-ácido glicólico) (50:50) (PLGA). Neste estudo, os autores variaram a concentração dos silanos na faixa de 0,1% até 2,0 % e os tempos de reação de 1 a 24 horas. Neste estudo, os autores realizaram a degradação in vitro, dos sólidos modificados, e concluíram que a silanização não influenciou na taxa de degradação e na elasticidade dos compósitos produzidos, e atribuíram esse efeito a baixa concentração de silano ancorado na superfície da matriz. No entanto, observaram que a presença de silano melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos.

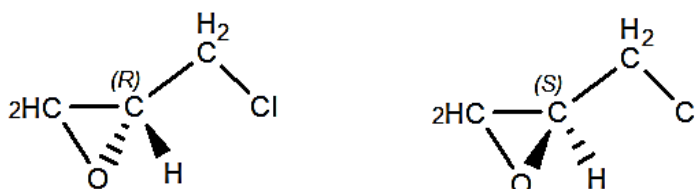
Outro estudo recente foi realizado por Russo et al., (2014), onde a hidroxiapatita carbonatada obtida por precipitação foi silanizada com 3-aminopropil-trietoxissilano em hexano e TEOS usando água como solvente. Essas reações foram conduzidas por 1 h, e em seguida a suspensão foi envelhecida por 3 dias em depósito de teflon a 40°C. Procedimento semelhante foi realizado utilizando hexano. A análise elementar mostrou a incorporação de 11% do silício para reação em água, enquanto para reação usando hexano obteve-se 8,4%.

Rehman et al. (2016), realizaram a organofuncionalização da hidroxiapatita em micro-ondas, em que 0,36 g do sólido foi tratado com 10 mL do 3-aminopropil-trietoxissilano e 2 mL de água deionizada, operado a 600 W durante 5 min. Neste estudo, os autores também realizaram a modificação da matriz inorgânica por aquecimento convencional, sob agitação magnética a 80°C durante 12 h. As análises de microscopia eletrônica de transmissão mostrou a superfície da hidroxiapatita consistindo em aglomerados de nanobastões, enquanto que as amostras preparadas via micro-ondas e convencional consistem de nanopartículas homogêneas.

2.5. EPICLORIDRINA

A epícloridrina é um composto que contém um anel epóxido opticamente ativo, Figura 2.9, sendo muito utilizado em reações de síntese orgânica (Janeliunas et al., 2009; Wang et al., 2013.; Ding et al., 2014)

Figura 2.9 – Estruturas moleculares da epícloridrina



Os epóxidos são éteres cíclicos com anéis de três membros, formado por um átomo de oxigênio e dois átomos de carbono. Um carbono tetraédrico possui um ângulo de ligação de aproximadamente 109,5°, porém neste anel, o carbono apresenta uma grande tensão, sendo o ângulo de ligação de aproximadamente 60°.

tornando-o altamente reativo devido a facilidade da abertura do anel, e devido a essa característica, é considerado um eletrófilo (Ribeiro et al., 2012), podendo assim, interagir com bases de Lewis.

Dada a propriedade eletrofílica dos carbonos do epóxido, pode-se realizar uma reação para de abertura do anel epóxido, através do ataque nucleofílico por grupos aminas (Shen et al., 2013), o que possibilita o ancoramento desta molécula em superfícies que possuem grupos nitrogenados, ou mesmo a ocorrência de reações subsequentes com essas bases de Lewis, a fim de aumentar a cadeia orgânica e proporcionar um aumento de sítios reativos.

Na literatura é possível encontrar vários estudos que fazem uso da epicloridrina para os mais variados usos, como principalmente agente reticulante da quitosana visando aplicações adsorptivas. Neste sentido, Kim et al., (2012) realizaram a reticulação de esferas de quitosanas, para a adsorção do corante Reativo Preto 5 em solução aquosa. Neste estudo, os autores mostraram que o processo de adsorção sobre as esferas reticuladas é muito dependente do pH da solução, onde o que proporcionou uma adsorção máxima, foi o pH = 3.

Em outra pesquisa, Tirtom et al., (2012) estudaram o efeito da reticulação de um compósito a base de quitosana-argila, com epicloridrina em uma faixa de pH de 4-9 para a adsorção de níquel e cádmio. Em seus estudos, observaram que pHs elevados não favoreciam o processo de adsorção, sendo observado inclusive, a precipitação dos metais. Ainda segundo os autores, os pHs 6,0 e 4,5 eram os mais favoráveis para a adsorção dos íons de Níquel (II) e Cádmio(II), respectivamente, e que a capacidade máxima de adsorção desses íons metálicos no compósito de quitosana-argila reticulado com epicloridrina, era de 32,36 mg.g⁻¹ e 72,31 mg.g⁻¹, respectivamente.

Visando a possibilidade de reações subsequentes após a modificação de um composto com epicloridrina, Ding et al., (2014), realizaram a funcionalização de subprodutos da agricultura, como cascas de amendoins, cascas de soja e cascas de toranja com este epóxido clorado, e posteriormente realizaram uma reação subsequente com etilenodiamina, visando a introduzir sítios básicos para a adsorção de íons de chumbo em solução aquosa. Neste estudo, os autores utilizaram uma faixa de pH 2-7, e concluíram que adsorção aumentou com o aumento do pH da solução.

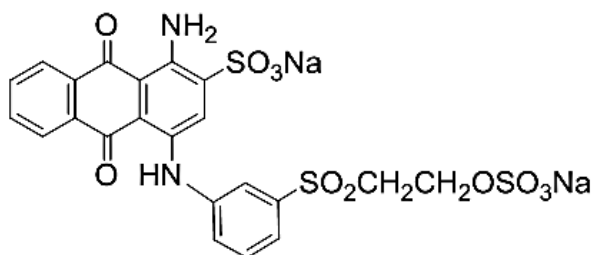
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. REAGENTES QUÍMICOS

Foram utilizados os seguintes reagentes e solventes, todos sem purificação prévia:

- ✓ Hidrogenofosfato de diamônio (Merck, 99%) - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;
- ✓ Cloreto de cálcio (Sigma Aldrich, 95%) - CaCl_2 ;
- ✓ Hidróxido de sódio (Vetec, 97%) - NaOH ;
- ✓ Nitrato de prata (Merk) - AgNO_3 ;
- ✓ Tolueno (Vetec, 97%) - C_6H_{16}
- ✓ Álcool etílico (Vetec, 97%) - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$;
- ✓ (3-aminopropil)-trimetoxissilano (Sigma Aldrich, 97%) - $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- ✓ N-(3-(Trimetoxissilano)propil)etilenodiamina (Sigma Aldrich, 97%) - $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- ✓ Epicloridrina (Sigma-Aldrich) - $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$
- ✓ Etilenodiamina (Sigma-Aldrich) - $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$
- ✓ Azul reativo de remazol - $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$ (Figura 3.1)

Figura 3.1 – Estrutura do corante azul reativo de remazol



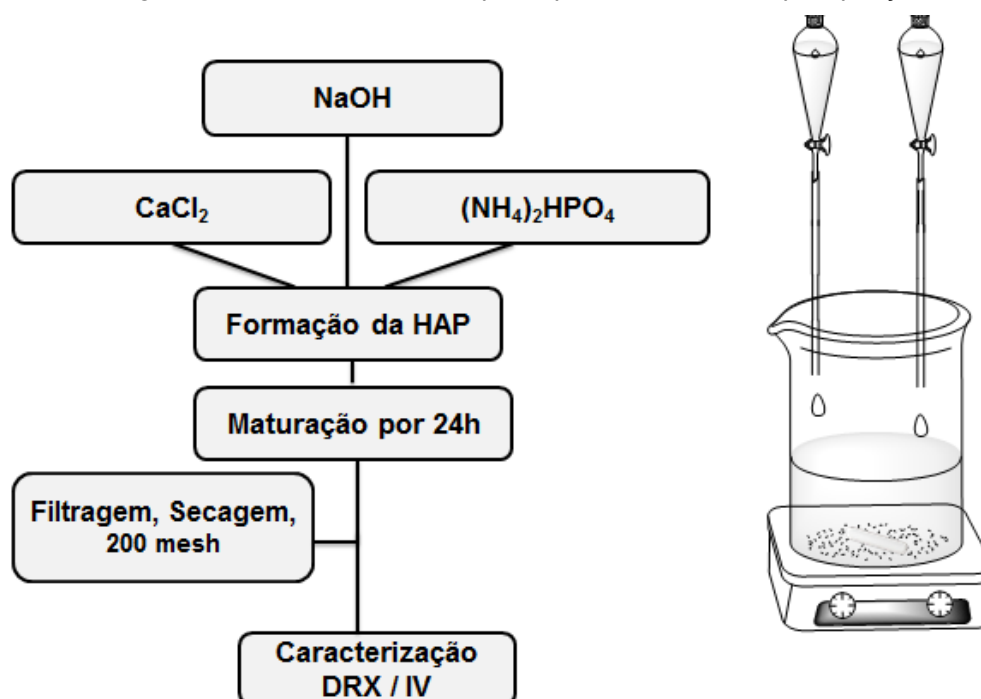
3.2. SÍNTESE DE HIDROXIAPATITA

A síntese da hidroxiapatita foi realizada partindo de soluções aquosas do hidrogenofosfato de diamônio a $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ e cloreto de cálcio a $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, com razão em $\text{mol Ca/P} = 1,67$, afim de se obter a hidroxiapatita estequiométrica.

Inicialmente foi preparada 250 mL de uma solução de NaOH a $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Essa solução de pH 10 foi transferida para um becker com capacidade de 1 L e foi agitada a 300 rpm por 10 minutos e temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se simultaneamente, numa vazão de 2 mL min^{-1} , as soluções aquosas de cloreto de cálcio e hidrogenofosfato de diamônio (Sadat-shojai et al., 2013; Amer et al., 2013).

Após a completa adição dessas soluções, o precipitado branco formado foi envelhecido sob agitação a 100 rpm a temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, o sólido obtido foi filtrado e lavado com água deionizada até o teste de cloreto negativo, realizado com solução de nitrato de prata. Posteriormente, o produto obtido foi seco a $373 \pm 10 \text{ K}$ em estufa por 24 h, obtendo-se aproximadamente 12 gramas do material que foi denominado de HAP. Um fluxograma resumido referente ao método de obtenção da hidroxiapatita pelo método de co-precipitação está apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Fluxograma da síntese da hidroxiapatita pelo método de co-precipitação



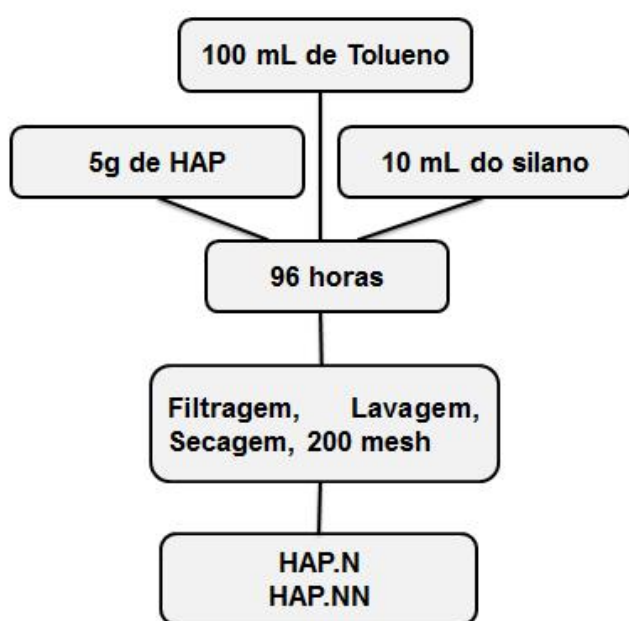
3.3. MODIFICAÇÃO ORGÂNICA DA HIDROXIAPATITA

A organomodificação da HAP ocorreu em dois momentos, o primeiro com a modificação com o 3-aminopropil-trimetoxissilano e o segundo com a modificação

utilizando a N-3-trimetoxissilano-propil-etilenodiamina. A preparação desses dois sistemas, consistiu em adicionar 100 mL de tolueno em um balão de vidro redondo de três bocas com capacidade 500 mL. O balão foi aquecido 393 K em banho de óleo, decorridos 10 minutos, foi adicionado ao sistema 5,0 g do material previamente seco, homogeneizado com o auxílio de uma peneira com granulometria de 200 mesh, e em seguida foi adicionado 10 mL Alcoxissilanos. Após o tempo reacional, o sólido foi seco a 373 K em estufa por 48 h, e em seguida ele foi transferido para sendo suspenso em 100 mL de tolueno. O sistema foi conectado com condensador de refluxo, um topper para entrada de N₂, e um agitador mecânico.

A mistura foi deixada em agitação constante de 60 rpm a 353 K, e após decorridos 20 minutos da adição da HAP, foi introduzido ao sistema 10,0 mL dos agentes sililantes APTMS e AEAPTMS, sendo cada um em seu respectivo sistema. A suspensão foi mantida sob refluxo durante 96 h, sendo após resfriamento, filtrada e o sólido obtido lavado com tolueno e etanol, e seco a 353 K por 24 h em estufa. As matrizes obtidas pelos agentes sililantes com um e dois grupos amins foram denominadas de HAP.N e HAP.NN, respectivamente. Um fluxograma resumido da organofuncionalização convencional está representado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Fluxograma para silanização da HAP

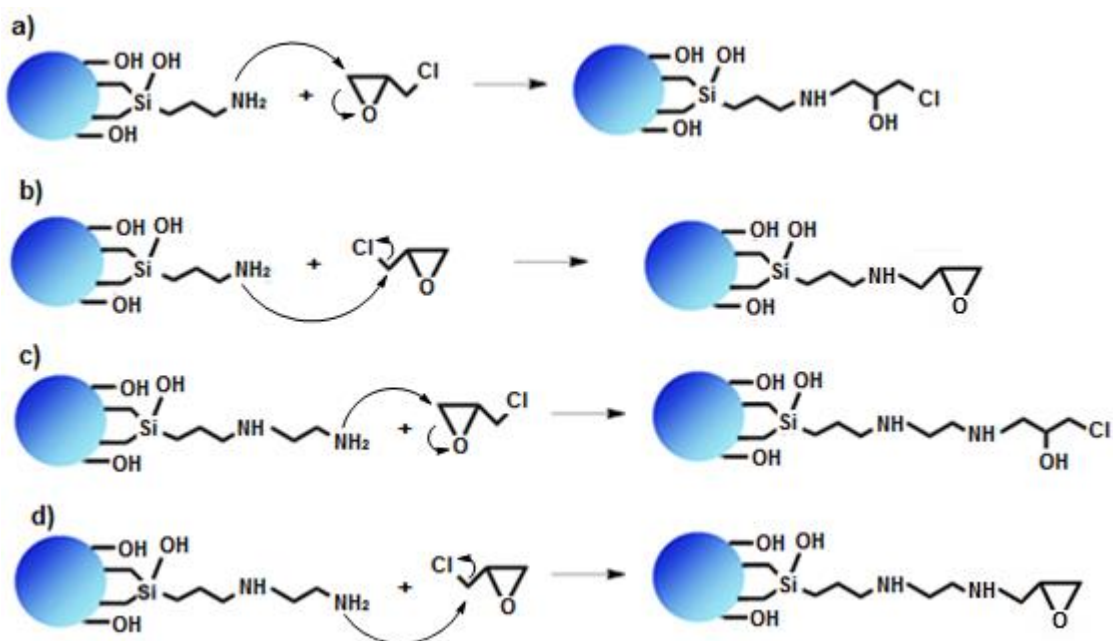


3.4. REAÇÕES SUBSEQUENTES

3.4.1. Epicloridrina

O sistema foi inicialmente conectado com condensador de refluxo, um topper para entrada de N_2 , e um agitador mecânico. Para a etapa subsequente, adicionou-se 100 mL de tolueno em um balão de três bocas com capacidade 500 mL mantido em aquecimento por um banho de óleo a 353 K. Decorridos 20 minutos, após o equilíbrio térmico, foi adicionado 4 g do sólido silanizado. Após 5 minutos foram adicionados ao sistema reacional 20 mL de epicloridrina. A suspensão foi mantida sob refluxo durante 72 h, sendo, após resfriamento, filtrada e o sólido obtido lavado com tolueno e etanol, e seco a 353 K por 24 h em estufa. Os sólidos obtidos foram denominados de HAP.N.Cl e HAP.NN.Cl. O esquema dessa sequência de reações é mostrado na Figura 3.4, onde há duas rotas possíveis de modificação para cada uma das matrizes silanizadas. Para as figuras 3.4a e 3.4b a reação com epicloridrina ocorreu com a matriz silanizada com o 3-aminopropil-trimetoxissilano, já para as figuras 3.4c e 3.4d as reações com epicloridrina ocorreram com as matrizes silanizadas com o N-3-propil-etilenodiamina trimetoxissilano.

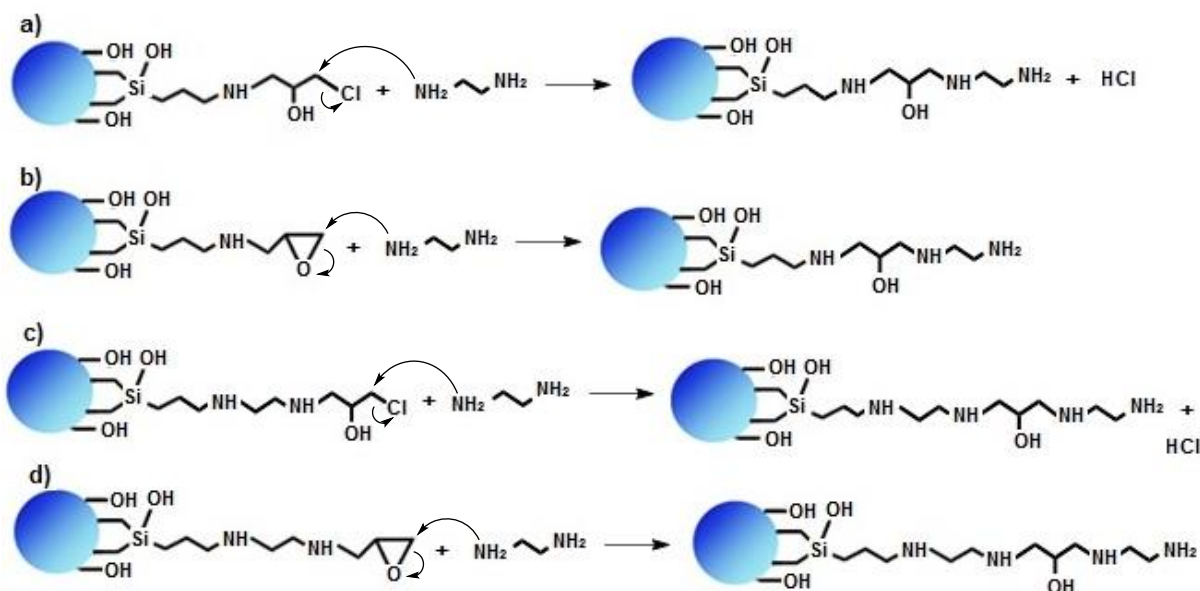
Figura 3.4 – Esquema das reações dos sólidos silanizados com epicloridrina para a obtenção da a) HAP.N.Cl b) HAP.N.Cl c) HAP.NN.Cl d) HAP.NN.Cl



3.4.2. Etilenodiamina

Para esta etapa os sólidos contendo cloro reagiram com 20 mL de etilenodiamina em tolueno, o sistema reacional foi mantido por 48 h sob as mesmas condições da etapa anterior. Após resfriamento, a suspensão foi filtrada e o sólido obtido lavado com tolueno e etanol, e seco a 353 K por 24 h em estufa, e os sólidos obtidos foram denominados de HAP.N.Cl-en e HAP.NN.Cl-en. O esquema da sequência de reação é mostrado na Figura 3.5, onde há duas rotas para cada uma das matrizes silanizadas e modificadas com epicloridrina.

Figura 3.5 – Esquema das reações dos sólidos clorados com etilenodiamina para a obtenção de a) HAP.N.Cl-en e b) HAP.N.Cl-en c) HAP.NN.Cl-en d) HAP.NN.Cl-en



3.5. ADSORÇÃO DO CORANTE

O estudo cinético de adsorção do corante reativo azul de remazol foi realizada pelo método de batelada em pH = 6 (pH da água destilada que foi utilizada) para as duas amostras silanizadas e modificadas pelas reações subsequentes. Neste processo, 50 mg do sólido foi suspenso em 20,0 mL da solução do corante, com concentração de 500 mg/L. A suspensão foi agitada a 160 rpm em mesa agitadora

variando o tempo de 2 a 180 minutos a temperatura ambiente. No final de cada período, as amostras foram centrifugadas por 5 min a 5000 rpm, sendo as concentrações residuais dos corantes determinadas um espectrofotômetro da marca Shimazu modelo UV-2550 a 595 nm.

A quantidade de corante adsorvida no material foi calculada usando a equação 3.1, em que C_o e C_e representam as concentrações do corante inicial e de equilíbrio (mg L^{-1}), respectivamente, V indica o volume de solução de corante (L) e m é a massa do adsorvente (g).

$$q = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad \text{Equação 3.1}$$

Os dados das isotermas de tempo foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, descrito por (Lagergren e Svenska, 1898) em que utilizou-se a forma linearizada descrita pela equação 3.2

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Equação 3.2}$$

Em que q_e e q_t é a quantidade de íons adsorvidos em equilíbrio e em um determinado tempo (t), e k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, descrito por Ho (1999) foi aplicado na forma linearizada descrita pela equação x

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equação 3.3}$$

Em que k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem e os demais termos como descrito anteriormente.

As isotermas de equilíbrio foram obtidas variando-se as concentrações dos corantes de 25 a 500 mg.L^{-1} sob as mesmas condições de tempo pré-estabelecida no estudo cinético. Após o equilíbrio, as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm por 5 minutos, sendo as concentrações finais analisadas conforme descrito anteriormente

Para o estudo de equilíbrio, os dados obtidos foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

A equação 3.4 referente ao modelo de Langmuir é uma das mais utilizadas para representação de processos de adsorção, onde ela considera que a retenção de um gás/sólido deve ocorrer em uma superfície homogênea, na forma de monocamada, considera ainda que os sítios possuem energias equivalentes e que cada um pode comportar apenas uma molécula adsorvida, onde elas não interagem umas com as outras (Langmuir, 1916).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{bq_{\max}}$$

Equação 3.4

Nesta equação C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio; q_e é a quantidade adsorvida na interface sólido/líquido e $q_{\max}$ é a capacidade de adsorção em monocamadas do adsorvente, ambos expressos em quantidade de matéria em função de massa; b é a constante de adsorção de Langmuir, associada à energia de adsorção.

Para o modelo de Freundlich considera-se que o processo de adsorção ocorre de forma heterogenea na superfície e em multicamadas, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (Freundlich, 1906). A equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Equação 3.5

Onde n é uma constante que indica a reatividade dos sítios do adsorvente (intensidade de adsorção) e K_F é uma medida da tendência de adsorção do íon na interfase do adsorvente, ou a capacidade de adsorção.

A linearização desta equação fornece a expressão:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Equação 3.6

A forma linearizada da isoterma de Freundlich fornece o coeficiente angular da que corresponde a $1/n$ que é uma constante relacionada à heterogeneidade da superfície e o coeficiente linear que é $\log K_F$.

3.5.1. Extração em Soxlet

Os sólidos contendo corante após adsorção foram transferidos para um sistema de extração em Soxlet em etanol e em tolueno a temperatura de refluxo por pelo menos 24 h visando determinar dessorção do azul de remazol.

O sobrenadante foi analisado por espectrometria de UV-VIS conforme apresentado no item anterior.

3.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.6.1. Difração de raios - X (DRX)

As amostras foram analisadas pelo difratômetro de raios - X modelo XRD-6000, da Shimadzu. As amostras foram previamente peneiradas a 200 mesh, em seguida compactados em porta amostra de pó, e colocado no equipamento onde se utilizou potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Foram feitas varreduras no intervalo de 2θ entre 5 e 50° , com um passo de $0,02^\circ$ e velocidade de 2° min^{-1} , utilizando como fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$).

O refinamento dos parâmetros de rede da célula unitária para todas as amostras foi realizado através do Programa Rede 93, considerando seis picos de difração (002), (211), (300), (202), (310), (213), indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 09-0432.

Os valores de largura a meia altura (FWHM), para a interpretação da cristalinidade desses materiais foram obtidos a partir da deconvolução do plano de difração (002) em valor de 2θ de aproximadamente $25,79^\circ$, utilizando o programa

Peak Fit. O volume da célula unitária hexagonal foi determinado a partir equação 3.4, e os tamanhos dos cristalitos foram calculados empregando a equação 3.5 (Equação de Scherrer)

$$V = \frac{\sqrt{3} \cdot a^2 \cdot c}{2} = 0,866 \cdot a^2 \cdot c$$

Equação 3.7

Em que:

V = volume da célula (Å³)

a e **c** = Parâmetros de rede (Å)

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Equação 3.8

Na qual β pode ser calculado por:

$$\beta^2 = B^2 - b^2$$

Equação 3.9

Em que:

D = tamanho de cristalitos

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada

θ = ângulo de difração de Bragg

β = valor da FWHM do pico mais intenso

B = FWHM da amostra

b = FWHM do quartzo (padrão- SiO₂)

3.6.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos materiais, onde as amostras foram analisadas em um equipamento IR PRESTIGE – 21, da marca Shimadzu. O método utilizado para o registro dos espectros, fez uso de pastilhas de KBr, contendo 1% em massa da amostra, possibilitando uma maior comparação entre as intensidades dos

picos. A varredura foi realizada no intervalo de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e número de acumulações de 30 scans.

3.6.3. Análises termogravimétricas

As medidas termogravimétricas (TG/DTG) e DTA dos materiais foram realizadas em um analisador térmico modelo DTG-60H da Shimadzu de modo a avaliar a evolução térmica. Para obtenção das curvas termogravimétricas foram utilizados, aproximadamente, 10 mg de cada sólido. A análise foi realizada em cadinhos de platina em atmosfera de N_2 com uma vazão de 50 mL min^{-1} no intervalo de temperatura de 50 a 1000 $^{\circ}\text{C}$ sob uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.6.4. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinadas em um analisador elementar Perkin Elmer modelo PE 2400. Esta análise foi importante para confirmar a ocorrência da organofuncionalização da hidroxiapatita pelos agentes sililantes, bem como avaliar a eficiência das reações subsequentes.

3.6.5. Espectroscopia de absorção na região do uv-vis no estado sólido

Os sólidos organofuncionalizados e contendo máxima quantidade de corante foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis em um equipamento marca Shimadzu modelo UV-2550 com acessório de refletância difusa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

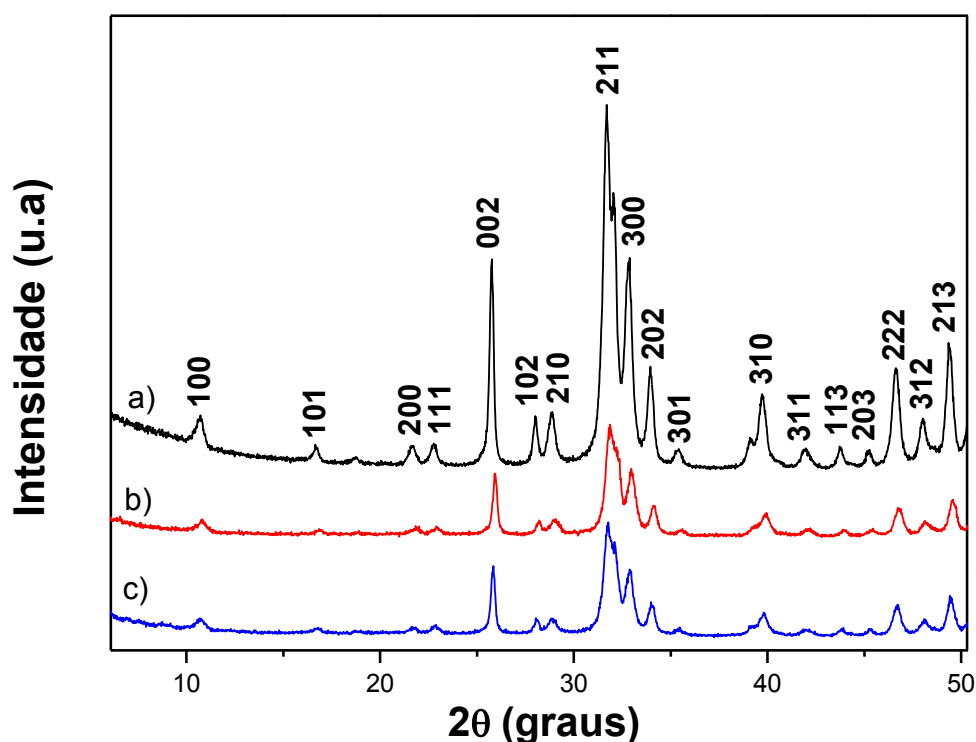
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir síntese da hidroxiapatita, sua organomodificação realizada com agentes sililantes 3-aminopropil-trimetoxissilano e o N-3-Trimetoxissilano-propil-etilenodiamina, e posterior modificação realizada a partir das reações subsequentes com epicloridrina e etilenodiamina. Em seguida, serão discutidos os resultados obtidos a partir do processo de adsorção em solução aquosa do corante azul reativo de remazol.

4.1. CARACTERIZAÇÕES DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS

4.1.1. Difractometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica de caracterização importante para a identificação de materiais, onde se avalia a longo alcance, as fases cristalinas presentes no sólido (Callister, 2008). A Figura 4.1 apresenta o difratograma de raios X da hidroxiapatita pura sintetizada pelo método de co-precipitação, onde os planos foram indexados de acordo com carta cristalográfica JCPDS 09-0432. Adicionalmente, foram realizadas buscas no programa Crystallographica Search-Match, com o objetivo de verificar a existência de fases secundárias. Pelos resultados obtidos no o difratograma analisado (Figura 4.1) não foram identificados picos característicos de outras fases, indicando assim que a hidroxiapatita obtida por esse método de síntese é monofásica.

Figura 4.1 – Difratomogramas de raios X das amostras de a) HAP, b) HAP.N e c) HAP.NN.

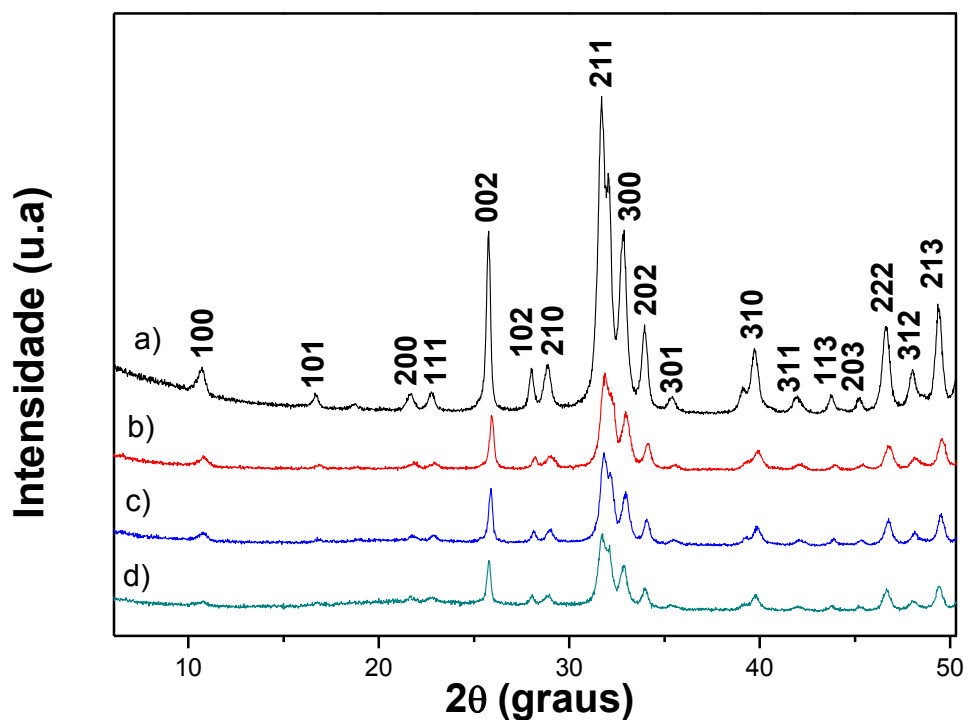


Com base no difratograma de raios X da hidroxiapatita, observa-se que as amostras modificadas com agentes sililantes APTMS (HAP.N) e AEAPTMS (HAP.NN) apresentaram picos característicos da hidroxiapatita com baixa intensidade na cristalinidade, principalmente dos picos referentes aos planos (101), (102) e (210), o que também foi observado na pesquisa de Cisneros-Pineda et al., (2014) que realizaram a modificação da HAP com o 3-trimetoxissilano metacrilato de propilo e concluíram que organofuncionalização deste material provoca uma grande redução na cristalinidade, onde os picos característico podem sofrer uma redução de até 90% dependendo do tipo de solvente utilizado.

A partir dessa análise, foram realizadas buscas no programa Crystallographica Search-Match a fim de averiguar se a modificação orgânica teria favorecido o surgimento de fases secundárias, contudo, apenas os picos característicos da hidroxiapatita foram identificados, indicando que organomodificação não provocou uma mudança estrutural significativa, apesar da identificação de pequenos deslocamentos em 2θ , o que não indica a presença de fases secundárias.

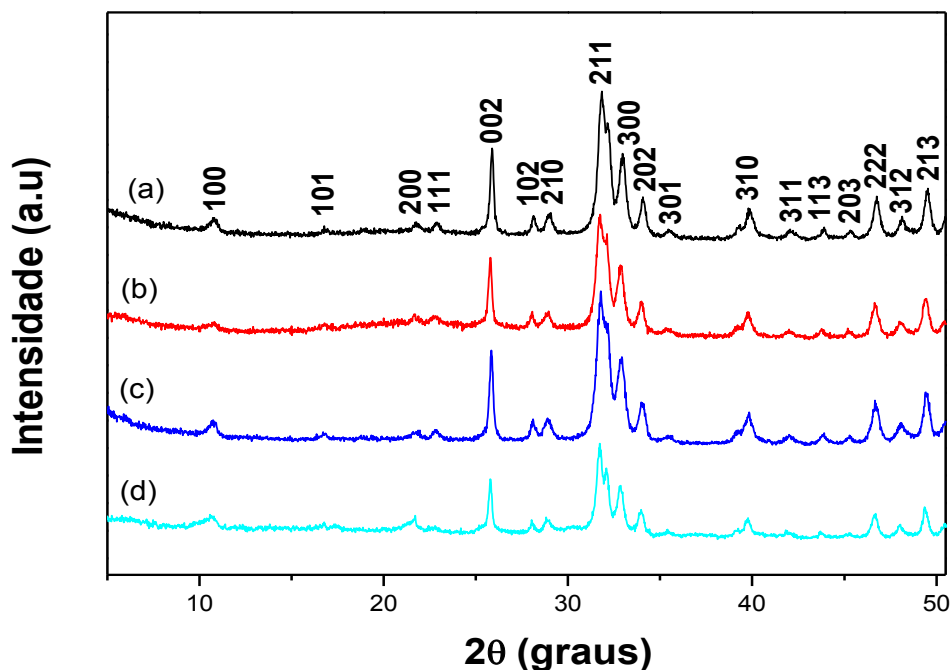
Os difratogramas das amostras HAP.N.Cl e HAP.N.Cl.en apresentam o mesmo perfil da amostra de partida HAP.N (descrita anteriormente), indicando que não houveram alterações significantes nos planos difração.

Figura 4.2 – Difratogramas de raios X para as amostras: a) HAP, b) HAP.N, c) HAP.N.Cl e d) HAP.N.Cl.en.



A partir das observações dos difratogramas, pode-se inferir que amostras modificadas apresentaram apenas reflexões características aos planos de difração da hidroxiapatita como mostra a figura 4.3.

Figura 4.3 – Difratogramas de raios X: a) HAP. b) HAP.NN c) HAP.NN.Cl-en d) HAP.NN.Cl-en



Na Tabela 4.1 estão os valores obtidos dos parâmetros de rede e dos volumes da célula unitária dos sólidos obtidos, estes indicaram que há pequenas alterações com as modificações, o que não modificam as reflexões referentes à fase da hidroxiapatita sintetizada em comparação com hidroxiapatita padrão (JCPDS 09-0432).

Tabela 4.1 – Valores dos parâmetros de redes e de volumes das amostras pura, silanizadas e adsorvidas.

Sistemas	Parâmetros de rede (Hexagonal)		VOLUME de célula Unitária
	a (Å)	c (Å)	v(Å ³)
HAP Padrão	9,44	6,90	529,82
HAP	9,44	6,90	530,95
HAP.N	9,41	6,89	528,34
HAP.N.Cl	9,40	6,88	527,58
HAP.N.Cl.en	9,42	6,89	529,47
HAP.NN	9,42	6,88	528,70
HAP.NN.Cl	9,40	6,89	527,99
HAP.NN.Cl.en	9,43	6,88	529,82

De acordo os resultados, contidos na Tabela 4.2, a cristalinidade dos materiais modificados e adsorvidos com o corante têxtil sofreram algumas alterações. Comparando-se cada modificação orgânica, percebe-se que há uma variação FWHM em cada etapa. Comparando as amostras HAP.N e HAP.NN modificadas

com os agentes sililantes com um e dois grupos aminas, respectivamente, observa-se que a modificação realizada com organossilano contendo dois grupos aminas proporcionou a obtenção de um material com maior FWHM e maior cristalito, em comparação ao modificado com dois grupos amina, indicando assim que a modificação com esses compostos orgânicos favorecem a redução da cristalinidade do material organofuncionalizado. Em alusão a essa observação, pode-se inferir que divergência nos valores de FWHM para as amostras APTMS e AEAPTMS se dê pela maior fixação de organossilano com dois grupos amina, reduzindo assim a cristalinidade do material obtido. Desta forma, percebe-se que a modificação da superfície da hidroxiapatita, modifica a cristalinidade do material obtido, tal fato também foi observado por Cisneros-Pineda et al., (2014), quando funcionalizou a superfície da hidroxiapatita.

De forma análoga, os sólidos provenientes desta rota que foram submetidos à adsorção com corantes apresentaram o mesmo comportamento de FWHM e cristalinidade.

Tabela 4.2 – Relação entre área largura a meia altura e o tamanho de cristalito das amostras sintetizadas.

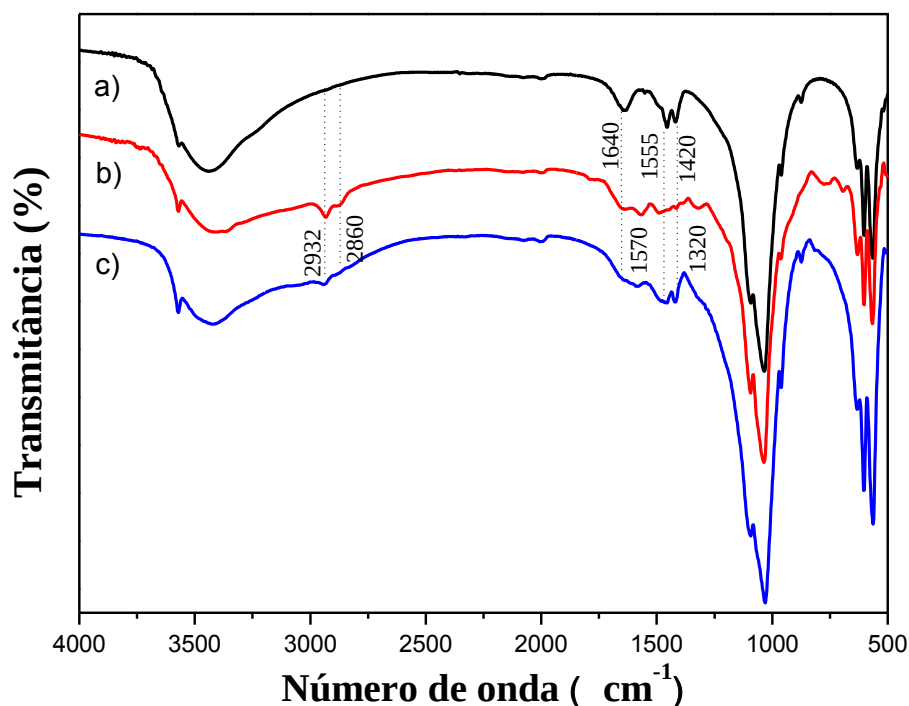
Sólido	FWHM	Tamanho de cristalito (nm)
HAP	0,4525	22
HAP.N	0,4707	24
HAP.N.EP	0,4528	27
HAP.N.EP.En	0,4792	24
HAP.NN	0,4952	23
HAP.NN.EP	0,2150	24
HAP.S.NN.EP.En	0,2150	23

4.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica de caracterização frequentemente empregada para auxiliar na determinação da composição química de vários compostos, apontando seus constituintes moleculares e contribuindo para a posterior elucidação de suas estruturas (Lin-Vien, 1991). Dessa forma, esta técnica foi usada para auxiliar na determinação estrutural dos compostos envolvidos, como pode ser observado na Figura 4.4, que apresenta os

espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras HAP, HAP.N e HAP.NN.

Figura 4.4 – Espectros na região do infravermelho dos sólidos a) HAP b) HAP.N c) HAP.NN



Analisando o espectro da hidroxiapatita pura (Figura 4.4a), observa-se bandas referentes à presença de água nas amostras. Uma banda larga na região entre 3570 cm^{-1} atribuída à água fisicamente adsorvida (Jevtic et al., 2008), outra absorção em 3442 cm^{-1} , que foi atribuída às vibrações de estiramento de grupos OH de água adsorvida (Pramanik e Imae, 2012), e em torno de 1640 cm^{-1} relativa à deformação angular do grupo OH de água fisissorvida (Jevtic et al., 2008.; Liu et al., 2011). O grupo fosfato apresenta bandas características na faixa de 1094, 1030 e 960 cm^{-1} correspondentes à deformação assimétrica, uma banda visualizada próximo a 600 cm^{-1} corresponde à deformação assimétrica P-O de grupo PO_4^{3-} e outra banda em torno de 550 cm^{-1} , corresponde à deformação assimétrica PO(H) de grupo HPO_4^{2-} . (Pramanik e Imae, 2012).

As absorções referentes ao carbonato também estão presentes no espectro da hidroxiapatita pura, uma vez que a atmosfera da síntese não foi controlada, tem-se a incorporação de CO_2 , proporcionando assim, o surgimento de duas bandas em 1461 e 1424 cm^{-1} e outra em 874 cm^{-1} (Liu et al., 2011), referente ao estiramento C-O. Na

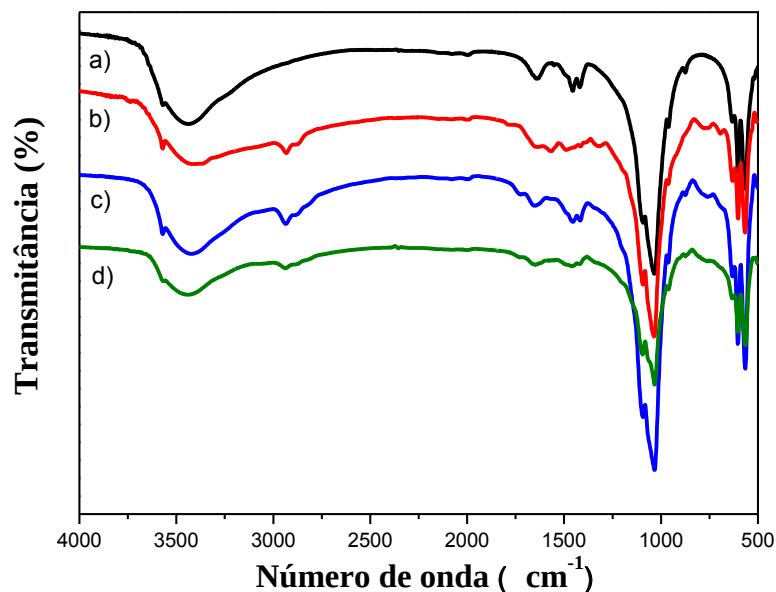
literatura, alguns autores atribuem estes sinais em 874 cm^{-1} ao íon hidrogenofosfato e não ao íon carbonato (Suchanek et al., 2004; Destainville et al., 2003). Contudo, o difratograma da HAP não apresentou o surgimento de picos referentes à presença de carbonato.

Essa observação pode ser explicada pela localização do íon carbonato, pois eles se encontram em canais e ocupam os mesmos sítios dos íons fosfato, podendo causar um desvio na estequiometria do material, sem, no entanto, promover modificações estruturais significativas no padrão de difração da HAP (Araujo, 2006), e por essa razão, essa substituição não foi observada no difratograma da HAP.

Já para as amostras modificadas com agentes sililantes é possível observar nos espectros as bandas da matriz inorgânica, já discutida anteriormente. Foram identificadas também absorções na região de 2932 e 2860 cm^{-1} , referente às bandas de estiramentos assimétrico e simétrico da ligação C-H de grupos metilênicos e uma absorção em $1465-1420\text{ cm}^{-1}$, atribuída à vibração de deformação de grupos CH_2 (Lin-vien et al., 1991). Outras vibrações características dos grupos orgânicos ancorados estão presentes em 1570 e 1320 cm^{-1} atribuídas à deformação de N-H e a deformação axial de grupos C-N da amina, respectivamente (Lin-vien et al., 1991). Outro aspecto é a diminuição da intensidade da banda de estiramento OH em 3500 cm^{-1} . Estes resultados sugerem que as amostras de HAP foram modificadas covalentemente com os agentes sililantes.

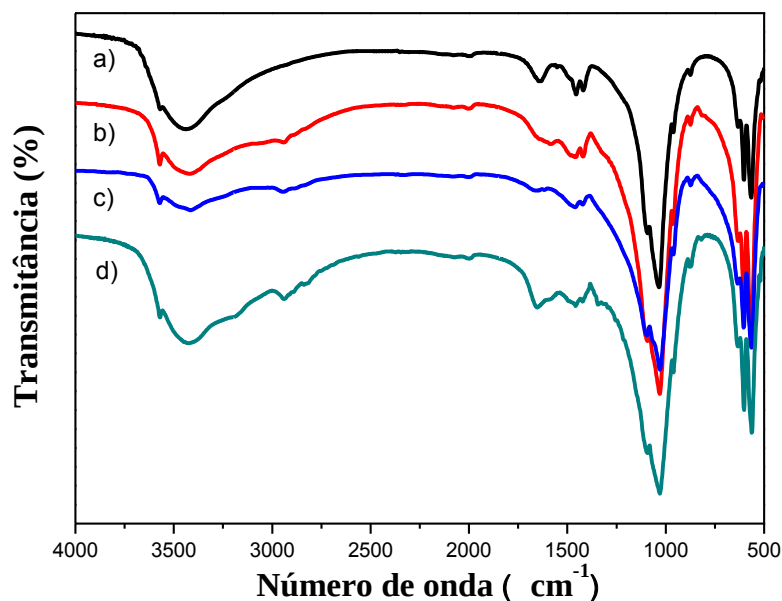
Para a amostra HAP.N modificada pelas reações subsequentes não observa-se as absorções características da epicloridrina em 753 e 709 cm^{-1} , o que pode ser um indicativo que o cloro esteja atuando como um grupo de saída, na interação da matriz silanizada com a epicloridrina, o que pode auxiliar na elucidação da rota de modificação, sendo a segunda rota proposta para essa modificação a mais provável, pois como não foram identificadas as bandas referentes estiramento carbono-cloro (C-Cl), acredita-se que essa espécie esteja ausente na estrutura. Para as absorções características dos grupos presentes na etilenodiamina, tem-se que eles são similares as do agente sililante, portanto, encontram-se na mesma região dos espectros, como mostra a Figura 4.5.

Figura 4.5 – Espectros na região do infravermelho dos sólidos a) HAP b) HAP.N c) HAP.N.Cl d)HAP.N.Cl-en



Os espectros referentes à HAP.NN modificada pelas reações subsequentes (Figura 4.6), também não foi possível observar os sinais da epiclоридrina e da etilenodiamina devido as mesmas questões discutidas acima. Contudo pode-se perceber um alargamento da banda referente à deformação assimétrica de P–O dos grupos fosfatos e o surgimento da banda em 3300 cm⁻¹ referente à estiramento NH₂ de amina alifática.

Figura 4.6 – Espectros na região do infravermelho dos sólidos a) HAP b) HAP.NN c) HAP.NN.Cl d) HAP.NN.Cl-en



4.1.3. Análise elementar (CHN)

Na Tabela 4.3 verificam-se as percentagens de Carbono, Nitrogênio e hidrogênio presentes na hidroxiapatita antes e após a organofuncionalização. Para efeito de controle foi realizada a análise da amostra HAP antes das modificações orgânicas, a qual apresentou um percentual de 0,32% de carbono e 0,02% de nitrogênio. Sabe-se que na estrutura da hidroxiapatita não há átomos de carbono ou nitrogênio, porém, como não houve o controle de atmosfera na síntese da matriz há pode ter ocorrido leve incorporação de carbonato na estrutura do material, sendo este fato comprovado pelos espectros de IV, o que explica a percentagem de carbono identificado na amostra. Já a quantidade de nitrogênio é desprezível já que está dentro do erro da análise. A relação entre carbono e nitrogênio (C/N) foi realizada considerando a razão do grupo amino presentes na amostra. De acordo com os resultados da Tabela 4.3, pode-se inferir que de fato houve a fixação dos agentes sililantes na hidroxiapatita, onde a percentagem de nitrogênio e carbono presente na amostra teve um aumento expressivo da HAP para HAP.N e HAP.NN indicando a incorporação de 1,8 e de 0,50 mmol g⁻¹ de grupos ancorados nas silanizações.

Tabela 4.3 – Percentuais de carbono (% C), hidrogênio (% H) e nitrogênio (% N) para HAP pura e os sólidos modificados.

Material	% C	n _C /mmol g ⁻¹	% H	% N	n _N /mmol g ⁻¹	C/N _{exp}
HAP	0,32	0,27	0,62	0,02	0,01	-
HAP.N	6,50	5,42	1,90	2,50	1,80	3,01
HAP.N.Cl	10,49	8,74	2,17	2,07	1,48	5,90
HAP.N.Cl-en	10,33	8,60	2,25	2,51	1,78	4,83
HAP.NN	3,82	3,18	1,09	1,39	0,99	3,21
HAP.NN.Cl	5,50	4,58	1,33	1,16	0,97	4,72
HAP.NN.Cl-en	11,61	9,68	2,64	6,73	4,80	2,01

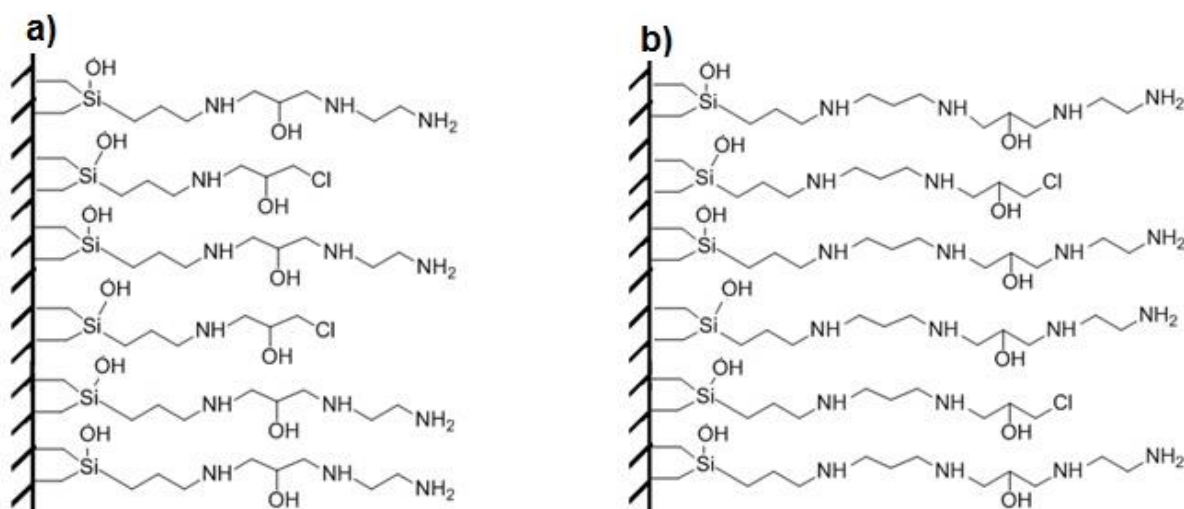
Analisando-se as reações subsequentes percebe-se que há um aumento significativo nos teores de carbono o que indica epicloridrina foi adicionada à matriz, onde a amostra HAP.N.Cl obteve uma maior incorporação de epicloridrina, em comparação a HAP.NN.Cl, devido à maior quantidade de organossilano ancorado.

Já para a modificação com etilenodiamina, percebe-se que a quantidade de nitrogênio teve um aumento relativamente baixo para a amostra HAP.N.Cl-en em

comparação a HAP.NN.Cl-en, o que pode indicar um excesso de grupos que não reagiram com o etilenodiamina. Além disso, deve ser considerado que houve formação de outra fase no meio reacional o que pode comprometer a análise.

O conjunto de caracterizações sugere as estruturas das matrizes apresentadas na Figura 4.7.

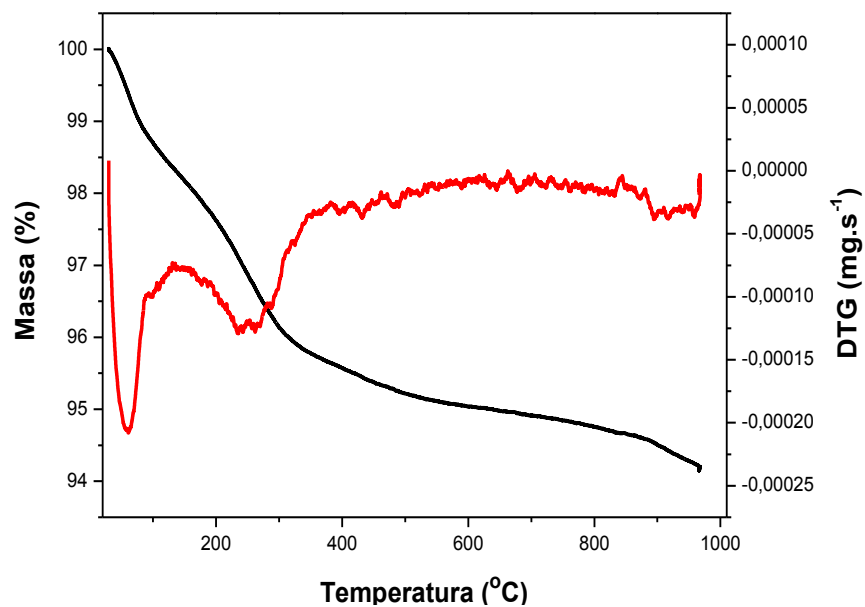
Figura 4.7 – Estruturas propostas para as matrizes de hidroxiapatitas modificadas



4.1.4. Análise termogravimetrica (TG/DTG)

A caracterização dos diversos sólidos por termogravimetria foi realizada para verificar a estabilidade térmica e comparar os dados de organofuncionalização obtidos por TG e a análise de CHN. Inicialmente, a curva termogravimétrica da hidroxiapatita (Figura 4.8) apresentou três etapas de perda de massa sendo a primeira de 2,7% entre 304-498 K que foi atribuída a evaporação de água adsorvida na superfície do material, a segunda de 2,4% entre 498-1010 K que foi atribuída a condensação dos grupos OH estruturais da hidroxiapatita (Silva et al., 2006), e a terceira etapa de 0,49% entre 1010-1200 K referente a decomposição do material, e posterior formação de outros fosfatos de cálcio.

Figura 4.8 – Curva Termogravimétrica TG (—) e DTG (—) da hidroxiapatita



Na Figura 4.9, encontram-se as curvas individuais de TG/DTG para os sólidos organofuncionalizados, cujos resultados da análise da termogravimetria estão sumarizados na Tabela 4.4. O conjunto das curvas TG estão na Figura 4.10.

Figura 4.9 – Curva Termogravimétrica TG (—) e DTG (—) para as amostras a) HAP.N b) HAP.N.Cl c) HAP.N.Cl-en d)HAP.NN e) HAP.NN.Cl f) HAP.NN.Cl-en

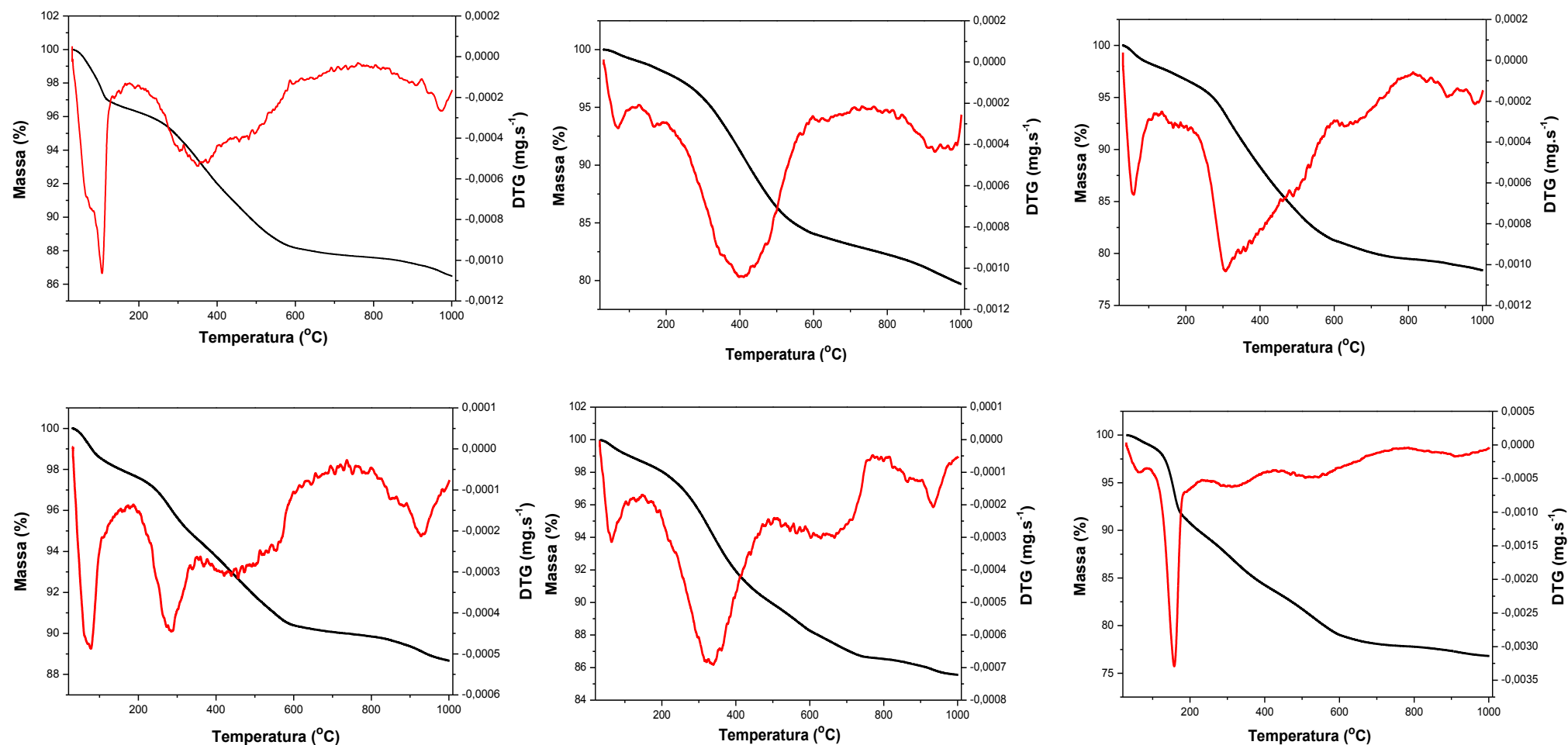


Figura 4.10 – Curvas termogravimétricas para as amostras a) HAP b) HAP.N c) HAP.N.Cl d) HAP.N.Cl-en e) HAP.NN f) HAP.NN.Cl g) HAP.NN.Cl-en.

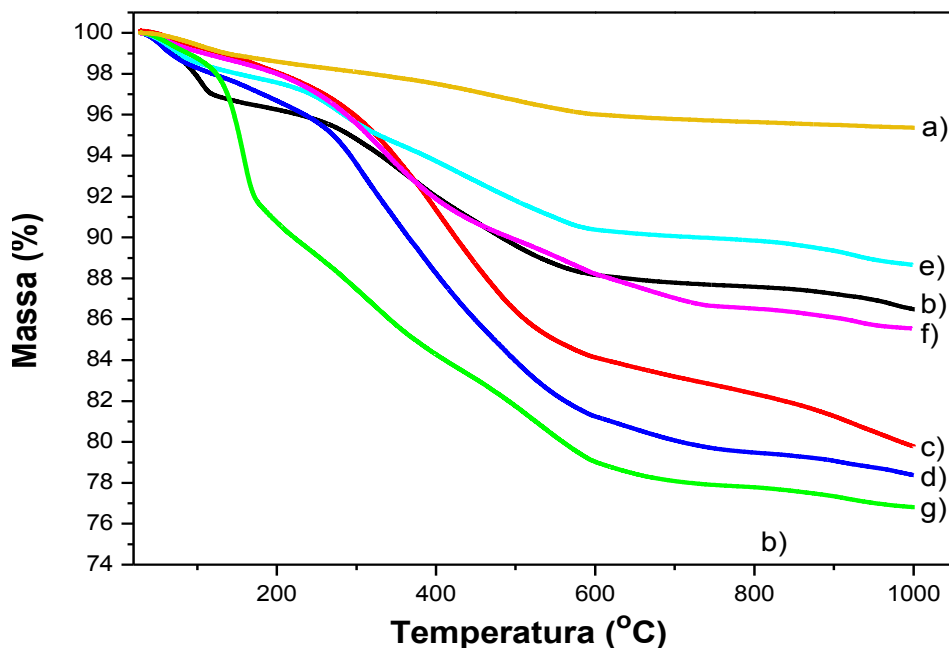


Tabela 4.4 – Percentuais de carbono (% C), hidrogênio (% H) e nitrogênio (% N) para HAP pura e os sólidos modificados.

Amostras	Eventos	Perda de massa (%)	Perda de massa total (%)	Temperatura (K)
HAP	I	2,69		304-498
	II	2,42	5,60%	498-1010
	III	0,49		1010-1200
HAP.N	I	3,97		300-498
	II	8,33	13,15%	498-1010
	III	0,85		1010-1234
HAP.N.Cl	I	2,34		309-495
	II	13,67	19,21%	495-880
	III	3,20		880-1200
HAP.N.Cl-en	I	3,75		304-498
	II	16,47	20,92%	498-1010
	III	0,88		1010-1200
HAP.NN	I	2,67		300-498
	II	7,34	10,86%	498-1010
	III	0,85		1010-1200
HAP.NN.Cl	I	2,33		309-498
	II	10,92	14,05	498-1010
	III	0,80		1010-1200
HAP.NN.Cl-en	I	10,06		309-498
	II	11,97	22,81	498-1010
	III	0,78		1010-1200

Para todos os materiais organofuncionalizados, observa-se que eles também apresentam três etapas de perdas de massa em faixas de temperaturas próximas, sendo a segunda etapa mais intensa pois foi atribuída à decomposição da cadeia carbônica ancorada na superfície da matriz inorgânica concomitantemente com os grupos OH remanescentes.

Analisando-se a Tabela 4.4, percebe-se que houve um aumento de perda de massa quando mais derivados orgânicos foram incorporados à superfície, sugerindo assim que as etapas de modificação ocorreram. É importante destacar que a partir dos dados desta tabela, pode-se observar que houve uma baixa incorporação de etilenodiamina na matriz HAP.N.Cl, onde tal evidência estão em concordância com os dados obtidos a partir da análise elementar.

4.2. ESTUDO DE ADSORÇÃO

4.2.1. Cinética de adsorção

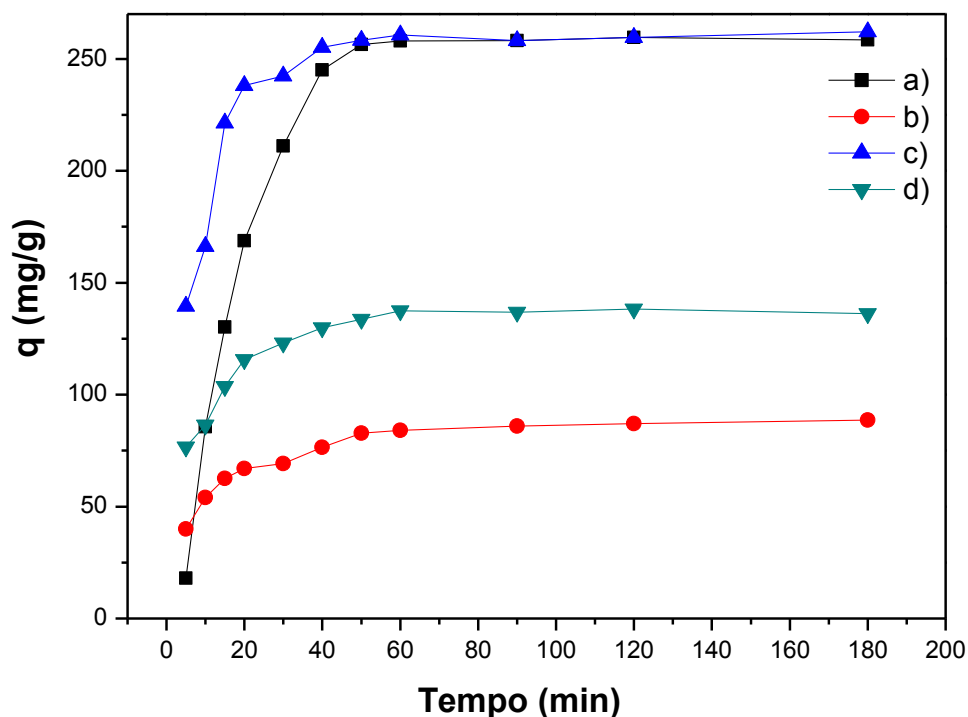
A cinética de adsorção pode ser considerada como uma taxa de remoção do adsorvato presente em uma fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior ou superfície de um adsorvente. Neste estudo, o tempo é um parâmetro fundamental, pois ele indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente em uma dada concentração do adsorvato (Nascimento et al., 2014). Vários modelos cinéticos estão disponíveis para descrever a cinética de adsorção, principalmente modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo de Weber e Morris, modelo de difusão de Boyd, entre outros, contudo, neste trabalho foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Neste trabalho os estudos cinéticos foram realizados em pH igual a 6, massa de adsorvente de 50 mg, concentração inicial do corante de 500 mg.L⁻¹, temperatura de 305 K, velocidade de agitação 160 rpm, e tempo de contato com a solução do corante variando de 5 minutos a 180 minutos, utilizando os sólidos HAP, HAP.N, HAP.N.Cl-en, HAP.NN e HAP.NN.Cl-en.

Analisando-se as isotermas de tempo para as amostras (Figura 4.8), pode-se observar que os sólidos HAP.N e HAP.NN obtiveram perfis de curvas semelhantes em que nos tempos iniciais houve uma elevada quantidade de adsorção e os pontos de saturação finais ocorreu a saturação em 40 min. A matriz pura HAP não adsorveu corante nas condições investigadas.

Para as amostras modificadas pelas reações subsequentes HAP.N.Cl-en e HAP.NN.Cl-en, observa-se que as capacidades de adsorção sofreram reduções significativas, em comparação as amostras de partida porém com tempos de saturação de 90 min. Para todas as amostras analisadas observa-se que a capacidade de adsorção foi relativamente elevada quando comparada a outros adsorventes utilizados para adsorção do mesmo adsorbato (Mafra et al., 2013; Pelosi et al., 2014), principalmente para as amostras modificadas apenas com os agentes sililantes (HAP.N e HAP.NN). Outro ponto que pode ser analisado no é que todas as amostras em estudo atingiram o estado de equilíbrio após decorridos 90 minutos, conforme mostrado na Figura 4.11.

Figura 4.11 – Efeito do tempo de contato sobre a capacidade de adsorção do corante reativo azul de remazol a 305 K. a) HAP.N; b) HAP.N.Cl-en; c) HAP.NN e d) HAP.NN.Cl-en.



Os dados experimentais obtidos da adsorção foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Lagergren e Svenska, 1898) e pseudo-segunda ordem (Ho e Mckay, 1999), cujos resultados são mostrados na Figura 4.12 e os parâmetros obtidos das linearizações estão resumidos na Tabela 4.5.

Figura 4.12 – Cinética de adsorção aplicada aos modelos de (I) pseudo-primeira ordem e (II) pseudo-segunda ordem na adsorção do corante azul remazol pela (a) HAP.N, (b) HAP.N.Cl-en e (c) HAP.NN (d) HAP.NN.Cl-en a 305 ± 1 K.

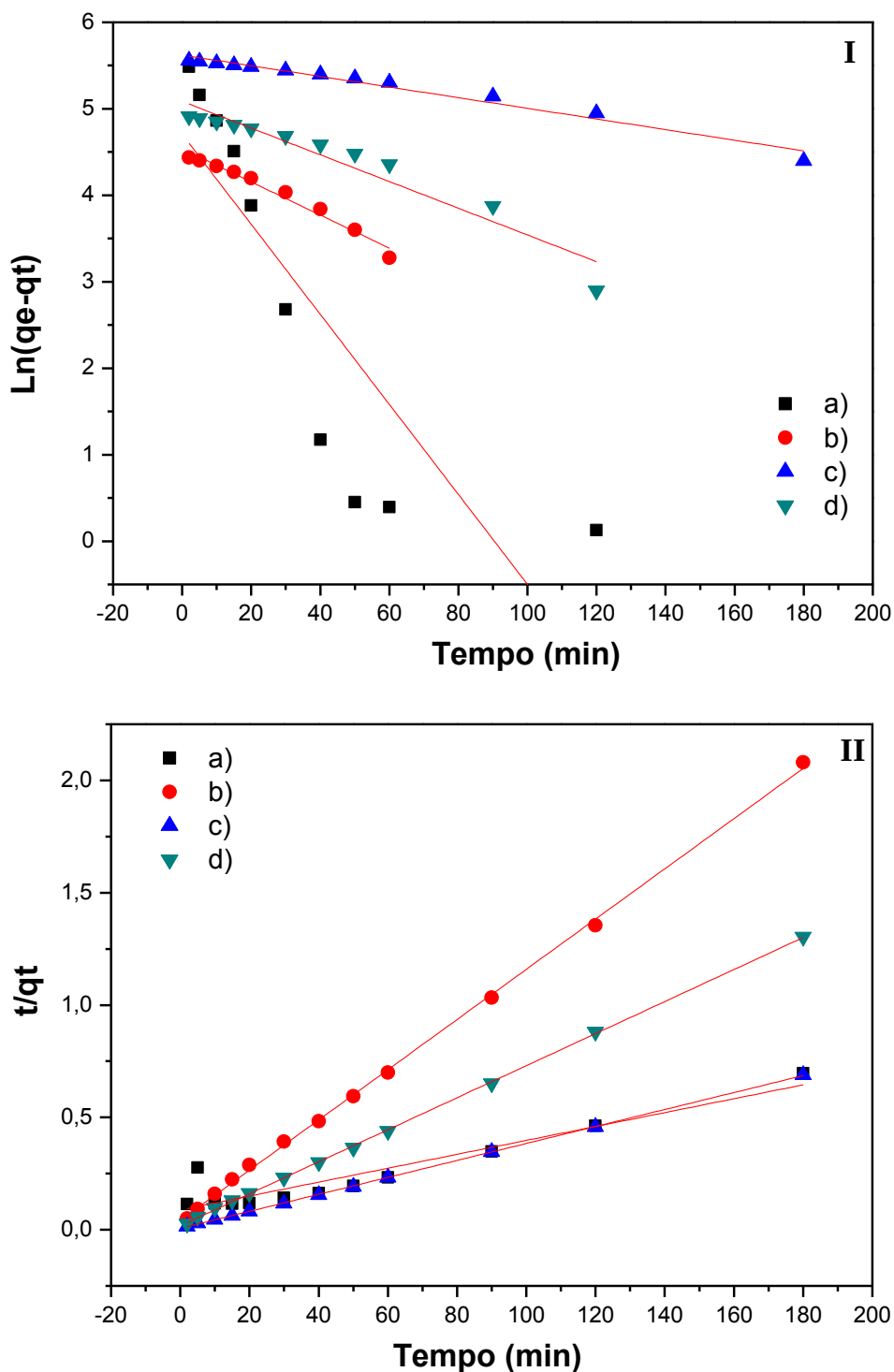


Tabela 4.5 – Parâmetros cinéticos da adsorção do corante reativo azul de remazol em HAP.N; HAP.N.Cl-en; HAP.NN e HAP.NN.Cl-en a 305 K, de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelo	Parâmetros	Amostras			
		HAP.N	HAP.N.Cl-en	HAP.NN	HAP.NN.Cl-en
Pseudo – primeira Ordem	$q_{e, \text{exp}} (\text{mg g}^{-1})$	259,57	86,53	261,41	138,09
	$q_{e, \text{teor}} (\text{mg g}^{-1})$	94,22	93,50	276,16	161,71
	$K_1 (\text{dm}^3 \text{min}^{-1})$	0,033	0,019	0,006	0,015
	R^2	0,60	0,97	0,97	0,92
Pseudo-segunda ordem	$q_{e, \text{teor}} (\text{mg g}^{-1})$	310,55	89,52	264,55	140,25
	$K_2 (\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1})$	$1,23 \times 10^{-4}$	$2,98 \times 10^{-3}$	$2,25 \times 10^{-3}$	$2,97 \times 10^{-3}$
	R^2	0,90	0,99	0,99	0,99

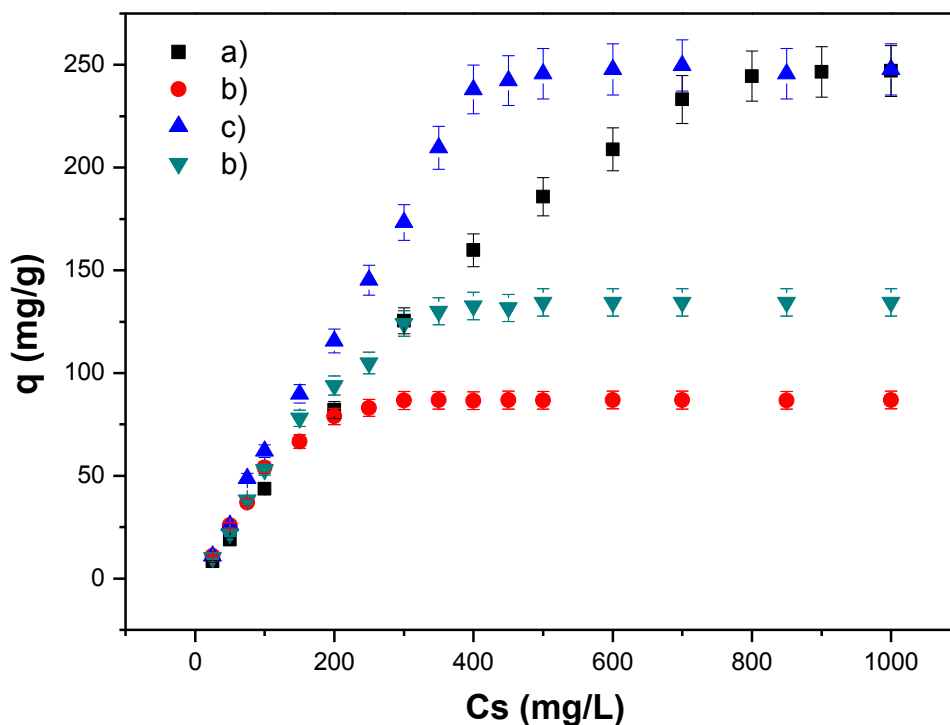
A partir da figura 4.12 e da tabela 4.5, pode-se dizer que os dados das adsorções foram melhor ajustados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem conforme os maiores valores de R^2 e ainda pela proximidade dos dados experimentais com os resultados obtidos pelo respectivo modelo.

4.2.2 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre o processo adsorptivo porque através desse estudo que se pode analisar a capacidade máxima de adsorção de um determinado material.

As isotermas de equilíbrio para o corante em estudo mostra a seguinte ordem para capacidade máxima de adsorção: HAP.N $\approx$ HAP.NN > HAP.NN.Cl-en > HAP.N.Cl-en, cujos os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.13.

Figura 4.13 – Efeito da concentração inicial sobre a capacidade de adsorção de azul de remazol para as amostras de (a) HAP.N; (b) HAP.N.Cl-en; (c) HAP.NN; (d) HAP.NN.Cl-en



Na literatura, vários são os modelos propostos para se avaliar as isotermas de adsorção de solutos em uma fase líquida sobre uma superfície sólida, onde podemos citar os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich (Mahmoodi et al., 2011; Ali; Hulya, 2010) . Contudo, nesse estudo foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich cujos resultados dos ajustes estão apresentados nas Figuras 4.14 e resumidos na Tabela 4.5.

Os resultados mostraram que as amostras funcionalizadas apenas com os agentes sililantes foram mais bem ajustados ao modelo de Freundlich, atingindo adsorções máximas de 247,01 e 245,74 mg/g para HAP.N e HAP.NN, respectivamente. Para as amostras que foram provenientes das reações subsequentes com epícloridrina e etilenodiamina obtiveram um melhor ajuste para o modelo de Langmuir. Indicando assim que o processo de adsorção para as amostras HAP.N.Cl-en e HAP.NN.Cl-en se dá mediante formação de uma monocamada na superfície do adsorvente, onde as moléculas de adsorvato são adsorvidas até o completo preenchimento dos sítios adsorptivos disponíveis no

adsorvente. Já para as amostras HAP.N e HAP.NN, o processo de adsorção deve ocorrer em multicamadas.

Figura 4.14 – Ajustes dos dados das isotermas de adsorção de azul de remazol em a) HAP.N, b) HAP.N.Cl-en; c) HAP.NN e d) HAP.NN.Cl-en aos modelos de (i) Langmuir e (ii) Freündlich.

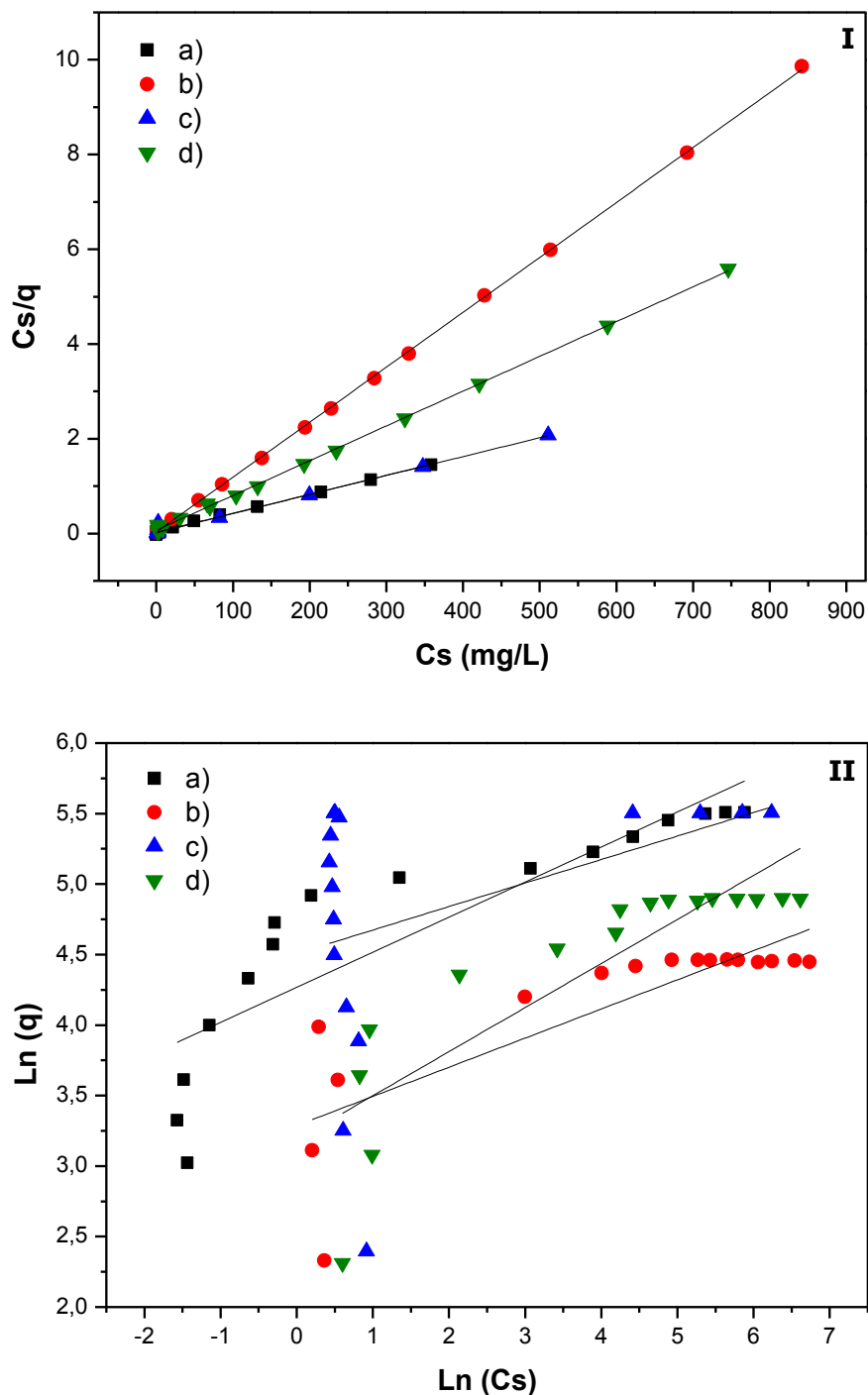


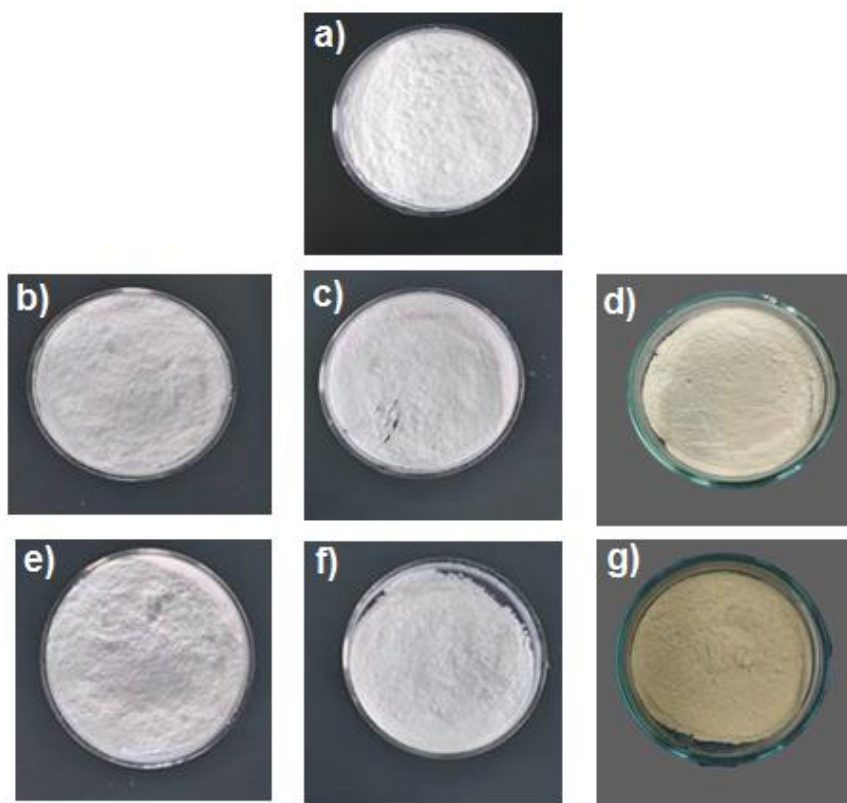
Tabela 4.6 – Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção de azul de remazol em HAP.N; HAP.N.Cl-en; HAP.NN; HAP.NN.Cl-en ajustadas aos modelos de Langmuir e Freündlich.

Modelo	Parâmetro	Sólidos			
		HAP.N	HAP.N.Cl-en	HAP.NN	HAP.NN.Cl-en
Langmuir	q_{exp} (mg/g)	247,01	86,70	245,74	134,36
	q_{max} (mg/g)	250,01	86,95	256,41	136,98
	b (dm ³ min ⁻¹)	0,27	0,37	0,13	0,10
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,99
Freündlich	K_f	71,34	26,77	0,9065	0,2420
	n	4,01	4,83	5,99	3,19
	R^2	0,75	0,63	0,09	0,71

4.2.3 Caracterização dos sistemas após adsorção do corante

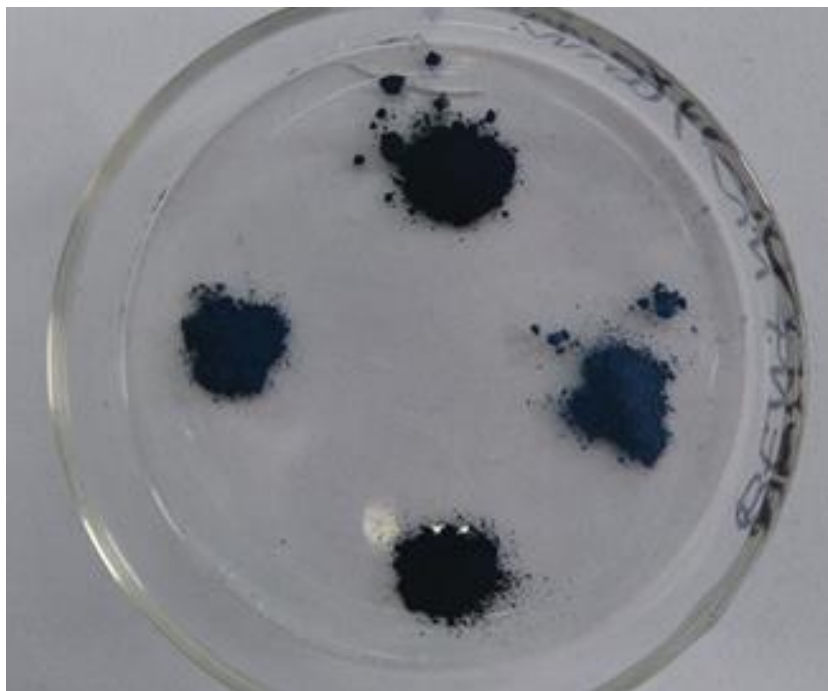
Os sólidos obtidos antes e após interação com corante foram fotografados conforme Figuras 4.15 e 4.16. Inicialmente a cor característica foi branca para maior parte dos sólidos, com exceção daqueles obtidos por reação com a diamina (Figuras 4.15d e 4.15g).

Figura 4.15 – Fotografias dos sólidos a) HAP, b) HAP.N, c) HAP.N.Cl, d) HAP.N.Cl-en, e) HAP.NN, f) HAP.NN.Cl e g) HAP.NN.Cl-en.



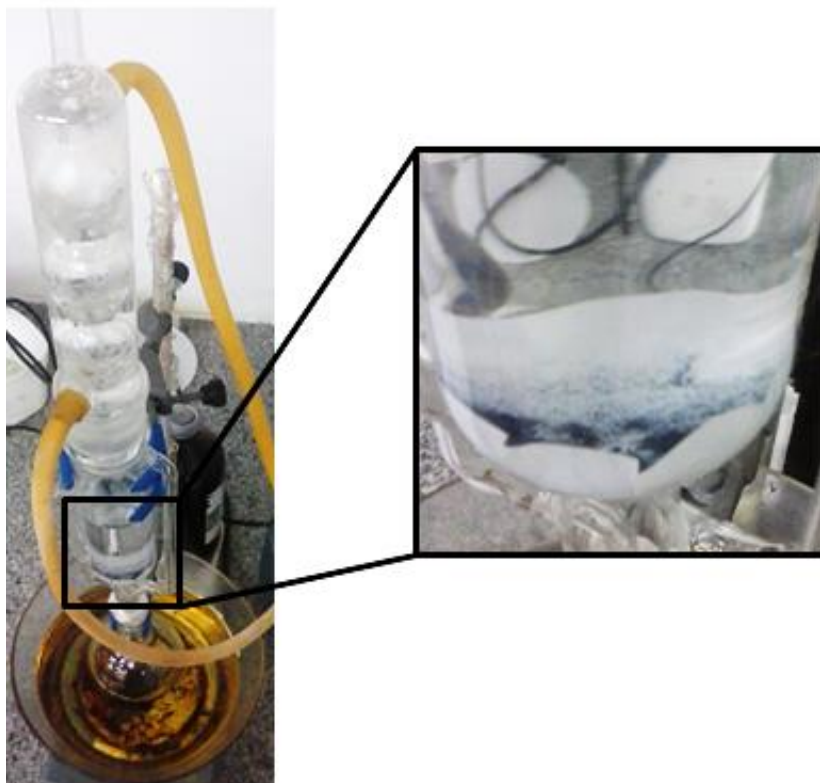
Após o processo de adsorção (Figura 4.16), todos os sólidos envolvidos nesta etapa apresentaram uma coloração azulada intensa, proveniente da adsorção do corante, com exceção da amostra HAP não fotografada, que não apresentou interação com o corante em estudo, ou seja, continuou branca.

Figura 4.16 – Fotografias das amostras organofuncionalizadas após a adsorção do corante em a) HAP.N, b) HAP.N.Cl-em, c) HAP.NNe d) HAP.NN.Cl-en.



Os sólidos provenientes do processo de adsorção foram transferidos para um sistema de extração em Soxhlet (Figura 4.17) para determinar se azul de remazol seria dessorvido. Para essa investigação, utilizou-se dois solventes etanol e o tolueno a temperatura de refluxo, onde o sistema foi mantido por 24 h. Após esse período, o sólido foi separado por centrifugação por 5 minutos a 5000 rpm, em seguida, o sobrenadante foi quantificado por espectrometria de UV-Vis cuja concentração em solução foi nula, sugerindo que o corante ficou firmemente ligada à matriz organofuncionalizada

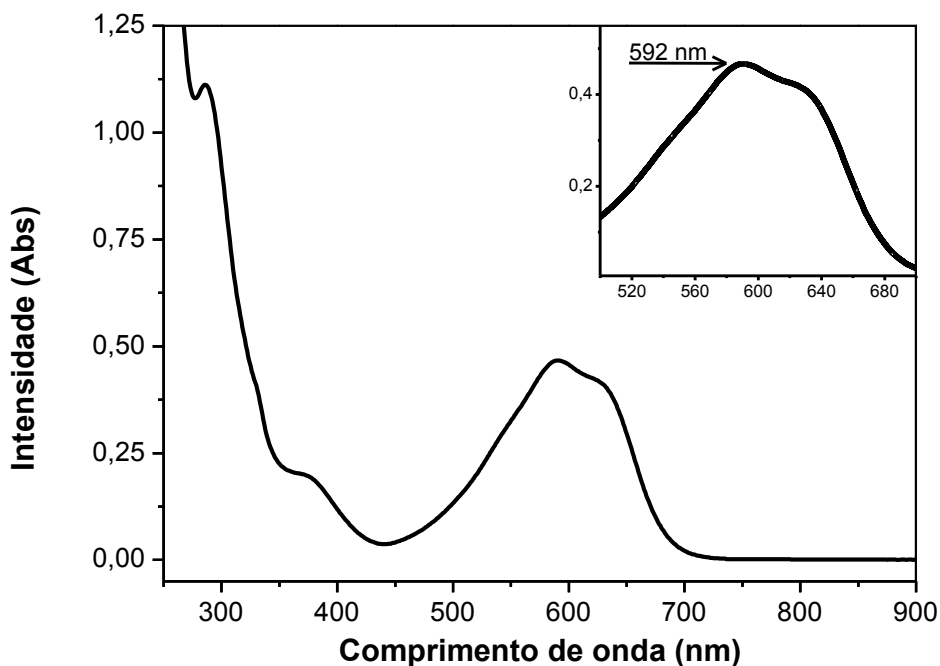
Figura 4.17 – Sistema sólido/corante em uma extração em Soxlet



4.2.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis no estado sólido

O espectro de absorção molecular na região do UV-Vis para o corante azul de remazol em solução a 15 ppm e pH 6,0 (Figura 4.18) mostra as bandas do corante estudado, em que podem ser encontrada máximo de absorção em 592 nm devido às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ presentes nas moléculas (Montagner *et al.*, 2011).

Figura 4.18 - Espectro de absorção molecular do azul de remazol a 15 ppm em pH 6 à temperatura ambiente.



Posteriormente foi realizada a análise por espectroscopia Uv-Vis no estado sólido para todas as amostras em estudo antes (Figura 4.19) e após adsorção (Figura 4.20).

Figura 4.19 – Espectros de UV-vis de sólidos para as amostras a) HAP, b) HAP.N, c) HAP.N.Cl, d) HAP.N.Cl-em, e) HAP.NN, f) HAP.NN.Cl e g) HAP.NN.Cl-en.

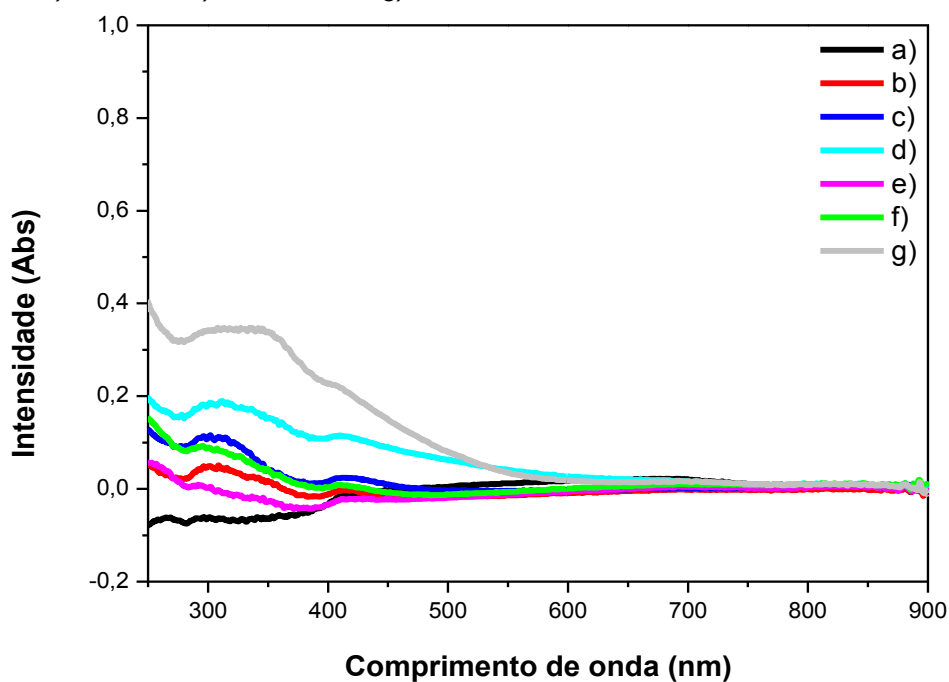
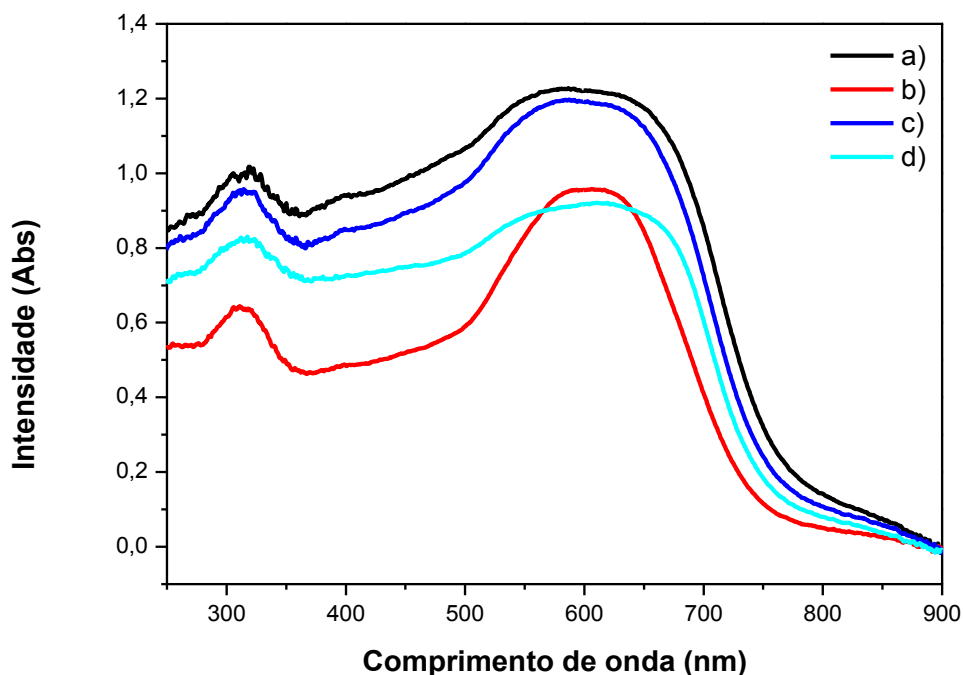


Figura 4.20 – Espectros de UV-vis de sólidos para as amostras adsorvidas com corante a) HAP.N b) HAP.N.Cl-en c) HAP.NN d) HAP.NN.Cl-en

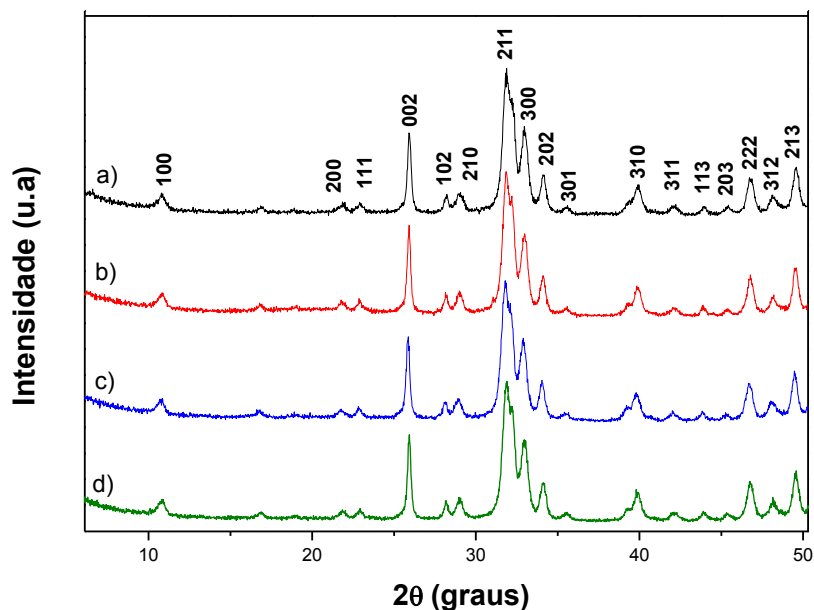


A partir dos dados, pode-se observar que os sólidos aplicados no processo de adsorção apresentam uma banda de absorção na mesma região do corante, podendo-se inferir que houve a incorporação do mesmo nessas matrizes.

Os sólidos contendo corante adsorvido foram analisados por difratometria de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho, a fim de averiguar possíveis alterações a longo e curto alcance após interação das matrizes com o corante.

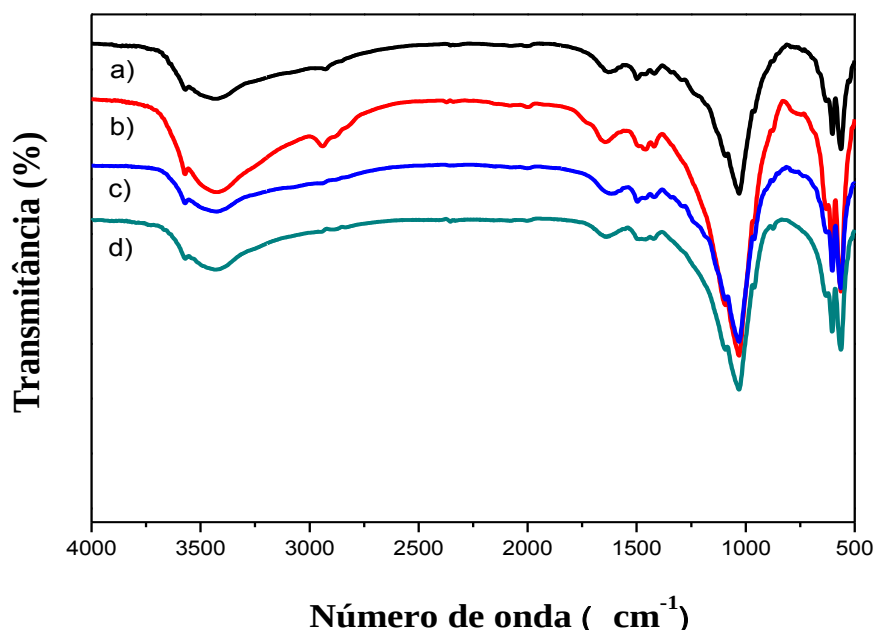
Os espectros de difratometria de raios-X (Figura 4.21) apresentaram o mesmo conjunto de picos característicos da hidroxiapatita indicando assim que a adsorção deste corante não alterou a matriz inorgânica em termos da ordem à longo alcance.

Figura 4.21 – Difratogramas de raios-X para as amostras a) HAP.N, b) HAP.N.Cl-en, c) HAP.NN e d) HAP.NN.Cl-en.



Os espectros na região do IV (Figura 4.22) mostraram que o mesmo conjunto de bandas características das hidroxiapatitas organofuncionalizadas está presentes nos materiais adsorvidos sem alteração na posição e na intensidade das mesmas. Outro ponto que ser notado nos espectros foi a ausência de bandas referentes á estrutura do corante adsorvido possivelmente à baixa quantidade adsorvida.

Figura 4.22 – Espectros na região do infravermelho dos sólidos adsorvidos a) HAP.N/AZ, b) HAP.N.Cl-en/AZ, c) HAP.NN/AZ e d) HAP.NN.Cl-en/AZ.



De posse das informações estruturais obtidas pelas diversas técnicas, quatro possíveis estruturas (Figuras 4.23 e 4.24) foram sugeridas para o processo de interação do corante em estudo com os materiais organofuncionalizados.

Figura 4.23 – Estruturas propostas para interação entre o corante e a superfície dos sólidos a) HAP.N e b) HAP.N.Cl-en

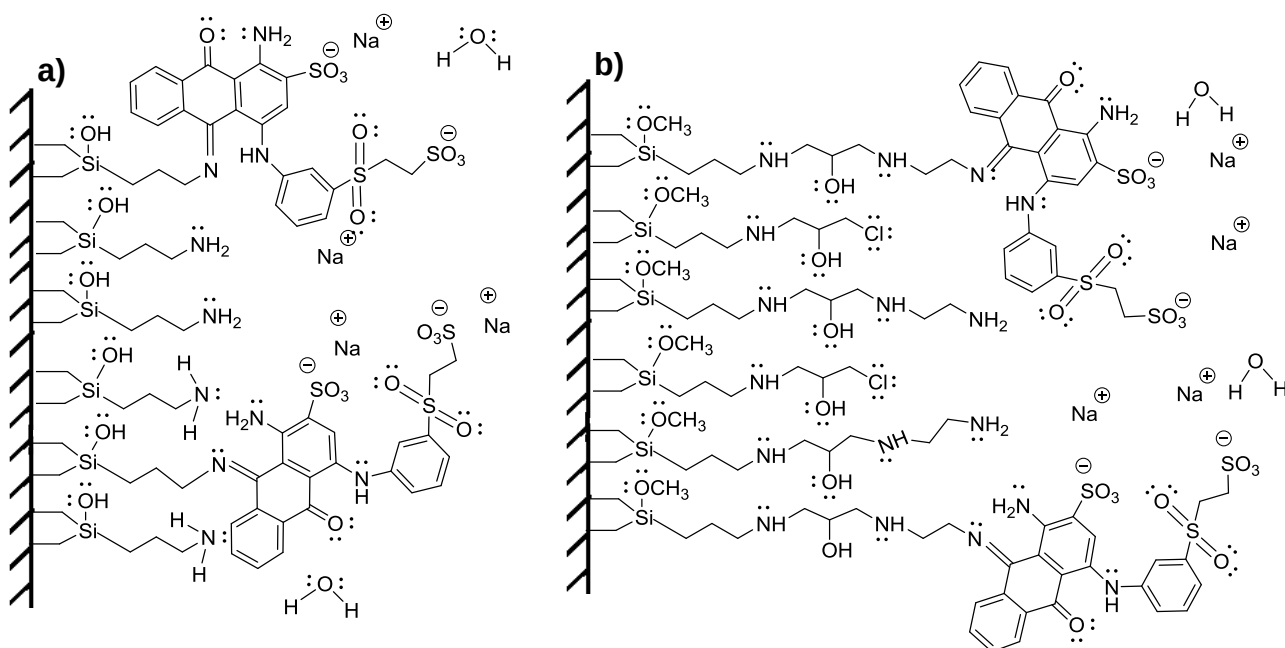
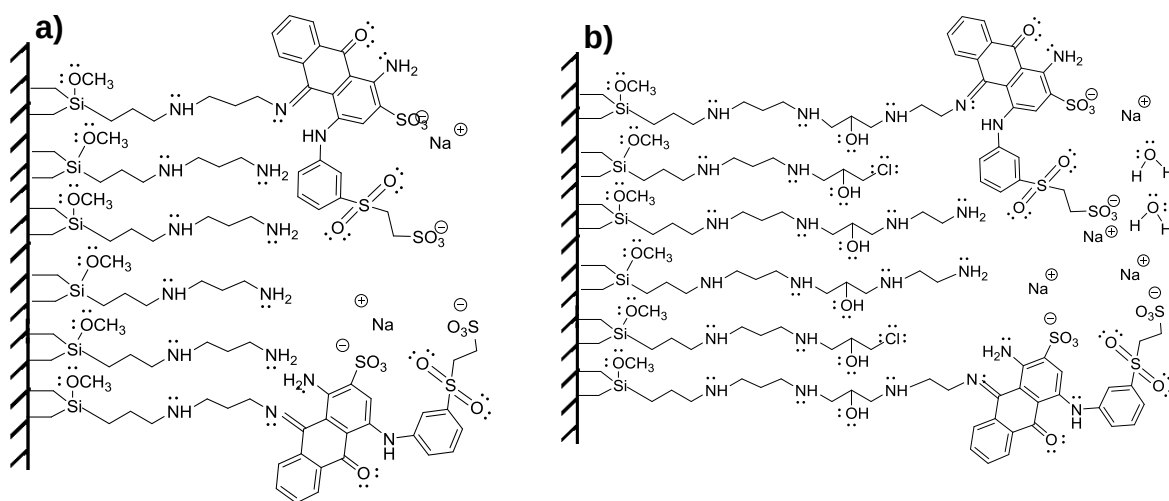


Figura 4.24 – Estruturas propostas para interação entre o corante e a superfície dos sólidos a) HAP.NN e b) HAP.NN.Cl-en



5 CONCLUSÕES

A hidroxiapatita sintetizada pelo método de co-precipitação foi organofuncionalizada com os agentes sililantes nitrogenados 3-aminopropil-trimetoxissilano e N-3-trimetoxissilano-propil-etilenodiamina. A partir das análises realizadas pode-se concluir que houve a imobilização covalente na superfície do sólido sem mudanças significativas na cristalinidade do material.

As reações posteriores dos sólidos silanizados com epicloridrina e etilenodiamina foram comprovadas a partir da análise elementar no entanto em relação à etilenodiamina houve desestabilização parcial a matriz do fosfato com formação de fósforo elementar e tetrafosfato de amônio diidratado.

Os sólidos provenientes de modificações orgânicas, foram aplicados como adsorventes para o corante azul reativo de remazol apresentando máximos de remoção próximos à 245 mg g^{-1} em tempos reacionais de 40 minutos nas amostras silanizadas enquanto que as reações subsequentes não favoreceram melhoria na capacidade adsorvita cujos valores foram de $86,70 \text{ mg g}^{-1}$ e $134,36 \text{ mg g}^{-1}$ em tempo de 90 min para os sólidos HAP.N.Cl-en e HAP.NN.Cl-en, respectivamente.

Estes dados indicam que os materiais derivados da modificação orgânica da hidroxiapatita foram eficientes para adsorção do corante aniônico azul de remazol em solução aquosa e que mesmo utilizando extração em etanol à quente, o corante adsorvido se manteve na superfície do sólido.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Replicar as reações subsequentes para a hidroxiapatita silanizada com o agente sililante N-3-propil-etilenodiamina trimetoxissilano, a fim de confirmar a existência de uma fase secundária.

Organofuncionalizar a hidroxiapatita pura fazendo uso apenas da etilenodiamina.

Realizar testes toxicológicos as matrizes silanizadas e modificadas pelas reações subsequentes que foram aplicadas ao estudo de adsorção, e averiguar seu potencial para a aplicação como base para pigmentos, voltados para a área de cosméticos.

Realizar estudos que possibilitem a elucidação e respectiva ilustração da interação dos sólidos modificados com o corante em estudo.

7 REFERÊNCIAS

AHMED, M.A.; MANSOUR, S.F.; EL-DEK, S.I.; ABD-ELWAHAB, S.M.; AHMED, M.K. Characterization and annealing performance of calcium phosphate nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Ceramics International*, vol. 40, pp. 12807-12820, 2014.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Química Nova*, vol. 27, pp. 84-88, 2004.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Química Nova*, vol. 23, p. 496 – 503, 2000.

AIROLDI, C., A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção cationica, *Química Nova*, vol. 31, pp. 144, 2008.

ALBEE, F. H.; MORRISON, H. F. Studies in bone growth: triple calcium phosphate as a stimulus to osteogenesis. *Annals of Surgery*, vol. 71, pp. 32-39, 1920.

ALBINANTE, S. R; PACHECO, É. B. A. V; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefina. *Química Nova*, vol. 36, pp. 114-122, 2013.

ALFAYA A. A. S.; KUBOTA, L. T., A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*, vol. 25, pp. 835-841, 2002.

ALVES, A. P. M., SILVA, A. L. P.; SILVA, O. G.; FONSECA, M. G.; ARAKAKI, L. N. H. ; ESPÍNOLA, J. G. P., Synthesis and characterization of hybrids derived from vermiculite chloropropyl and aliphatic diamines, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 87, pp. 771, 2007.

AMER, W.; ABDELOUAHDI, K.; RAMANANARIVO, H. R.; ZAHOUILY, M.; COPPEL, A. F. Y.; VARMA, R. S.; SOLHY, A. Synthesis of mesoporous nanohydroxyapatite using surfactant zwitterions. *Materials Letters*, vol. 107, pp. 189-193, 2013.

AMINZARE, M.; ESKANDARI, A.; BAROONIAN, M.H.; BERENOV, A.; HESABI, Z. R.; TAHERIUM, M.; SADRNEZHAAD, S.K. Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties. *Ceramics International*, vol. 39, pp. 2197-2206, 2013.

ANTUNES, M. L. P; CAMARGO, S. R. G; JESUS C. P; RUSSO A. C. Estudo da utilização de serragem de madeira como adsorvente para tratamento de efluentes têxteis. Revista de estudos ambientais (Online) vol.12, pp. 06-14, 2010.

ARAUJO, T. S. Produção de hidroxiapatita pura e dopada para aplicação em biosensores. Dissertação de Mestrado (Física) Universidade Federal de Sergipe – UFS. 2006.

ARCOS, D; VALLET-REGÍ, M.. Bioceramics for drug delivery. Acta materialia, Vol. 61, pp. 890 -911, 2013.

AUGUSTO, V. L. S. F. WANDERLEY A. F. SOUSA K. S., ESPÍNOLA J. G. P., FONSECA M. G. ARAKAKI, L. N. H. ARAKAKI, T., Thermodynamic properties of divalent cations complexed by ethylenesulfide immobilized on silica gel, Colloids and Surfaces A, vol. 279, pp. 64-68, 2006.

BABU, B. V. E GUPTA, S. Adsorption of Cr (VI) using activated neen leaves: kinetics studies. Adsorption. Vol.14, pp. 85-92, 2008.

BARACHO, R. V.; CARVALHO, L. B.; ANDRADE, J. M.; VENCESLAU, A. F. A.; ROCHA, D. A.; PINTO, L. M. A. Obtenção e caracterização de material híbrido entre sílica e ciclodextrinas. Quim. Nova, Vol. 38, pp.1063-1067, 2015.

BELAID, K. D.; KACHA, S.; KAMECHE, M.; DERRICHE, Z. Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. Journal of Environmental Chemical Engineering. vol.1, pp. 496-503, 2013.

BELISÁRIO, M.; BORGES, P. S.; GALAZZI, R. M.; PIERO, P. B. DEL; ZORZAL, P. B.; RIBEIRO, A. V. F. N.; RIBEIRO, J. N., O emprego de resíduos naturais no tratamento de efluentes contaminados com fármacos poluentes. Inter Science Place. vol. 1, pp. 1-13, 2009.

BERGAYA, F.: THENG, B.K.G. e LAGALY, G., Handbook of Clay Science, Edited by Developments in Clay Science, Vol. 1 r 2006 Elsevier Ltd. Best SM, Porter AE, Thian ES, Huang J. Bioceramics: Past, present and for the future. Journal of the European Ceramic Society. Vol. 28, pp.1319-1327, 2008.

BEST, S. M., PORTER A.E., THIAN E.S., HUANG J., Bioceramics: Past, present and for the future. Journal of the European Ceramic Society, vol. 28, p. 1319-1327, 2008.

BIZLEY T. Self-Organized Inorganic-Organic Phyllosilicate Hybrids: Investigating Bridging Ligands and Imprinting Methods for Heavy Metal Ion Adsorption. Thesis

(Chemical Sciences) - Faculty of Graduate Studies, Laurentian University, Ontario, Canada, 2014.

BOANINIA, E.; GAZZANO, M.; BIGI, A. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature. *Acta Biomaterials*, vol. 6, pp. 1882–1894, 2010.

BÖHMLER, J.; PLOUX, L.; BALL, V.; ANSELME, K.; PONCHE, A. Necessity of a thorough characterization of functionalized silicon wafers before biointerface studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.115, pp.11102–11111, 2011.

BOUKHA, Z.; GONZÁLEZ-PRIOR, J.; RIVAS, B.; GONZÁLEZ-VELASCO, J. R.; LÓPEZ-FONSECA, R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I. SYNTHESIS, characterisation and behaviour of Co/hydroxyapatite catalysts in the oxidation of 1,2-dichloroethane. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol.190, pp. 125–136, 2016.

BRAGA, F. G. A sonoquímica. *Química. Boletim da sociedade portuguesa de química*. pp.42-47. 1997. Disponível em <<http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/589/pdf>> acesso em 03.08.2016.

BRIAND, E.; HUMBLLOT, V.; LANDOULSI, J.; PETRONIS, S.; PRADIER, C. M.; KASEMO, B.; SVEDHEM, S. Chemical modifications of Au/SiO₂ template substrates for patterned biofunctional surfaces. *Langmuir*, Vol. 27, pp. 678–685, 2011.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G.W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.

BYRAPPA K, ADSCHIRI T. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. Vol.53, pp.117- 166. 2007.

CALLISTER JR., W.D., *Ciência e Engenharia dos Materiais, uma Introdução*, 7ª Edição, Ed. Guanabara, 2008.

CHEN, J.; WEN, Z.; ZHONG, S.; WANG, Z.; WU, J.; ZHANG, Q. Synthesis of hydroxyapatite nanorods from abalone shells via hydrothermal solid-state conversion. *Materials and Design*. Vol. 87, pp. 445–449, 2015.

CHO, J. S.; LEE, J. C.; RHEE, S. H. Effect of precursor concentration and spray pyrolysis temperature upon hydroxyapatite particle size and density. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. Vol. 104, pp. 422-430, 2016.

CHO, J. S.; RHEE, S. Formation mechanism of nano-sized hydroxyapatite powders through spray pyrolysis of a calcium phosphate solution containing polyethylene glycol. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, p. 233-241, 2013.

CHOW, L. C., Next generation calcium phosphate-based biomaterials. *Dental Material Journal*, vol. 28, pp.1-10, 2009.

CISNEROS-PINEDA, O. G.; KAO, W. H.; LORÍA-BASTARRACHEA, M. I.; VERANES-PANTOJA, Y.; CAUICH-RODRÍGUEZ, J. V.; CERVANTES-UC, J. M. Towards optimization of the silanization process of hydroxyapatite for its use in bone cement formulations. *Materials Science and Engineering C*. Vol. 40, pp. 157–163, 2014.

COCHRANE NJ, CAI F, HUQ NL, BURROW MF, REYNOLDS EC. New Approaches to Enhanced Remineralization of Tooth Enamel. *Journal of Dental Research*. Vol. 89. pp 1187-1197, 2010.

CUI, C., BI, J. & GAO, D. Room-temperature synthesis of crystallized luminescent CaMoO₄ film by a simple chemical method, Vol.255, pp.3463–3465, 2008.

DALMORO, A.; BARBA, A. A.; D'AMORE, M. Analysis of size correlations for microdroplets produced by ultrasonic atomization. *The Scientific World Journal*. Vol.1, pp 1-7, 2013.

DESTAINVILLE, A.; CHAMPION, E.; BERNACHE-ASSOLLANT, D.; LABORDE, E. Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate. *Materials. Materials Chemistry and Physics*. Vol. 80, pp. 269-277, 2003.

DING, X.; LIU, H.; YANG, Q.; LI, N.; DONG, X.; WANG, S.; ZHAO, X.; WANG, Y. A novel route to synthesis of glycerol dimethyl ether from epichlorohydrin with high selectivity. *Biomass and Bioenergy*. Vol.70, pp.400–406, 2014.

DING, Z.; YU, R.; HU, X.; CHEN, Y.; ZHANG, Y. Graft copolymerization of epichlorohydrin and ethylenediamine onto cellulose derived from agricultural by-products for adsorption of Pb(II) in aqueous solution. *Cellulose*. Vol.21, pp.1459–1469, 2014.

DOMINGUINI, L.; MENEGARO, D. A.; MIGUEL, T. F.; DAL BO, M. Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno. *Cerâmica*. vol.60, pp. 218-222, 2014.

DONGDONG, L.; ZHU, Y.; LIANG, Z.; Alendronate hydroxyapatite functionalized mesoporous nanoparticles for drug deliver. *Bulletin of Materials Research*, vol. 48, pp. 2201-2204. 2013.

DOOSTMOHAMMADI, A.; MONSHI, A.; FATHI, M.; BRAISSANT, O. A comparative physicochemical study of bioactive glass and bone-derived hydroxyapatite. *Ceramics International*. Vol. 37, pp. 1601–1607, 2011.

DOROZHKIN, S. V. Calcium orthophosphates - Occurrence, properties, biomineralization, pathological calcification and biomimetic applications. *Biomater.* Vol.1. pp 121-164, 2011.

EARL, J. S., WOOD D.J., MILNE S. J. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite. *Journal of Physics: Conference Series*, vol.26, p. 268–271, 2006.

EBELMEN M. Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers. *Ann Chim Phys*. pp.16-166. 1846

EL HADDAD, M.; SLIMANI, R.; MAMOUNI, R.; ELANTRI, S.; LAZAR, S. Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones. *Journal of the Association of Arab niversities for Basic and Applied Sciences*. vol. 14(1), pp.51-59, 2013.

ELIZONDO-VILLARREAL, N.; MARTÍNEZ-DE-LA-CRUZ, A.; GUERRA, R. O.; GÓMEZ-ORTEGA, J. L.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M.; CASTAÑO, V. M. Biomaterials from Agricultural Waste: Eggshell-based Hydroxyapatite. *Water, Air, & Soil Pollution*. Vol. 223, pp.3643–3646, 2012

ELLIOTT, J.C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Amsterdam: Elsevier, 1994.

EPPLER M, GANESAN K, HEUMANN R, KLESING J, KOVTUN A, NEUMANN S, ET AL. Application of calcium phosphate nanoparticles in biomedicine. *Journal of Materials Chemistry*. vol. 20, pp.18-23, 2010.

EPPLER M, GANESAN K, HEUMANN R, KLESING J, KOVTUN A, NEUMANN S. Application of calcium phosphate nanoparticles in biomedicine. *Journal of Materials Chemistry*. Vol. 20, pp 18-23, 2010.

ESLAMIAN, M.; SHEKARRIZ, M. Recent advances in nanoparticle preparation by spray and microemulsion methods. *Recent Patents on Nanotechnology*, Vol.3, pp.99-115, 2009.

ESLAMIAN, M.; SHEKARRIZ, M. Recent Patents on Nanotechnology, vol.3, pp. 99-115, 2009.

FERREIRA, J. R. M., ROCHA, D. N.; LOURO, L. H. L.; SILVA, M. H. P.; "Phosphating of Calcium Carbonate for Obtaining Hydroxyapatite from the Ostrich Egg Shell", Key Engineering Materials, Vol. 587, pp. 69-73, 2014

FERRERO, F. Adsorption of Methylene Blue on magnesium silicate: Kinetics, equilibria and comparison with other adsorbents. Journal of Environmental Sciences, vol. 22(3), 2010, pp. 467 – 473.

FONSECA, M.G.; AIROLDI, C., Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos, Química Nova, vol.26, pp.699, 2003.

FONSECA, M. G., e AIROLDI, C., New amino-inorganic hybrids from talc silylation and copper adsorption properties, Materials Research Bulletin, vol. 36, pp.277, 2001.

FREÜNDLICH, H. M. F. Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig), vol. A 57, p. 85, 1907.

GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. Ultrasonics Sonochemistry, vol. 11, pp. 47-55, 2004.

POINERN G. E. , BRUNDAVANAM R. K., MONDINOS N., ZHONG-TAO JIANG. Synthesis and characterisation of nanohydroxyapatite using an ultrasound assisted method. Ultrasonics Sonochemistry. vol.16, pp.469–474, 2009.

GHOSH, S. K.; ROY, S. K.; KUNDU. B.; DATTA, S.; BASU, D. Synthesis of nano-sized hydroxyapatite powders through solution combustion route under different reaction conditions. Materials Science and Engineering B. vol.176, pp.14–21, 2011.

GINEBRA, M.P.; CANAL, C. MONTSERRAT ESPANOL. ET AL. Calcium phosphate cements as drug delivery materials. Advanced Drug Delivery Reviews. vol. 64, pp. 1090-1110, 2012.

GOMES, L. C.; DI LELLO, B. C.; CAMPOS, J. B.; Sampaio, M. Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. Cerâmica. Vol.58, pp. 448-452, 2012.

GOONASEKERA, C. S.; JACK, K. S.; COOPER-WHITE, J. J.; GRØNDAHL, L. Attachment of poly(acrylic acid) to 3-aminopropyltriethoxysilane surface-modified hydroxyapatite. Journal of Materials Chemistry B. Vol.1, pp.5842-5852, 2013.

GRAHAM, T., J. On the application of the optical properties of bodies to the detection and discrimination of organic substances. *Journal of the Chemical Society*. vol. 17, pp. 318-327, 1864.

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. *Química Nova*, v. 33, pp.1352-1358, 2010.

GUERRA, D. L.; SANTOS, M. R. M. C.; AIROLDI, C.. Mercury adsorption on natural and organofunctionalized smectites - thermodynamics of cation removal. *J. Braz. Chem. Soc.*, vol.20, pp. 594-603, 2009

GUO Z, LIU J, LIU F. Selective adsorption of p-CNB and o-CNB in silica-coating HZSM-5 zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. vol. 213, pp. 8-13, 2015.

GUO, Y.; LONG, T.; W. CHEN.; NING C.; ZHU, Z. GUO, Y. Bactericidal property and biocompatibility of gentamicin-loaded mesoporous carbonated hydroxyapatite microspheres. *Materials Science and Engineering*. vol. 33 pp. 3583–3591, 2013.

HAMZAH, S; SALLEH, M. F. M. Hydroxyapatite/ Chitosan Biocomposite for Remazol Blue Dyes Removal. *Applied Mechanics and Materials*. vol. 695, pp 106-109, 2015.

HARRIS, D. C. *Análise química quantitativa*. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HEIMANN R. B. Structure, properties, and biomedical performance of osteoconductivebioceramic coatings. *Surface and Coatings Technology*, vol. 233, pp. 27– 38, 2013.

HONDA, M.; KAWANOBE, Y.; ISHII, K.; KONISHI, T.; MIZUMOTO, M.; KANZAWA, N.; MATSUMOTO, M.; AIZAWA, M. In vitro and in vivo antimicrobial properties of silver-containing hydroxyapatite prepared via ultrasonic spray pyrolysis route. *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, pp. 5008-5018, 2013.

HOWARTER, J. A.; YOUNGBLOOD, J. P. Optimization of silica silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane. *Langmuir*, vol.22, pp.11142–11147, 2006.

HUANG, X.; BIN, J.; BU, H.; JIANG, G.; ZENG, M. Removal of anionic dye eosin Y from aqueous solution using ethylenediamine modified chitosan. *Carbohydrate Polymers*. vol. 84, pp. 1350-1356, 2011.

HUIXIA, L.; YONG, L.; LANLAN, L.; YANNI, T.; QING, Z.; LI KUN .Development of ammonia sensors by using conductive polymer/hydroxyapatite composite materials. *Materials Science and Engineering: C*. vol 59, pp.438–444, 2016.

IVANKOVID, H.; TKALCEC, E.; ORLIC, S.; FERRER, G, G.; SCHAUPERL Z. Hydroxyapatite formation from cuttlefish bones: kinetics. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. Vol.21, pp. 2711–2722, 2010.

KIM, J.; CHO, J.; SEIDLER, P. M.; KURLAND, N. E.; YADAVALLI, V. K. Investigations of chemical modifications of amino-terminated organic films on silicon substrates and controlled protein immobilization. *Langmuir*, Vol.26, pp.2599–2608, 2010.

LEE, J. H.; HYUN, H.; CROSS, C. J.; HENARY, M.; NASR, K. A Rapid and facile microwave-assisted surface chemistry for functionalized microarray slides, *Adv. Funct. Mater.* Vol. 22, pp. 872–878, 2012.

JAKSA, G.; STEFANE, B.; KOVAC, J. Influence of different solvents on the morphology of APTMS-modified silicon surfaces. *Applied Surface Science*. vol.315, pp.516-522, 2014.

JAKSA, G.; STEFANE, B.; KOVAC, J.; XPS and AFM characterization of aminosilanes with different numbers of bonding sites on a silicon wafer. *Surf. Interface Anal.* Vol.45, pp.1709–1713, 2013.

JAL, P.K.; PATEL, S.; MISHRA, B.K., Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta*, vol. 62, pp.1005, 2004.

JANELIUNAS, D.; DASKEVICIENE, M.; MALINAUSKAS, T.; GETAUTIS, V. Study of the interaction of salicyl aldehydes with epichlorohydrin: a simple, convenient, and efficient method for the synthesis of 3,6-epoxy[1,5]dioxocines. *Tetrahedron*. Vol.65, pp.8407–8411, 2009

JEVTIC, M.; MITRIC, M.; SKAPIN, S.; JANCAR, B.; IGNJATOVIC, N.; USKOKOVIC, D. Crystal Structure of Hydroxyapatite Nanorods Synthesized by Sonochemical Homogeneous Precipitation. *CRYSTAL GROWTH & DESIGN*. Vol.8, pp.2217–2222, 2008.

KALITA, S.J., BHARDWAJ, A., BHATT, H.A., Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. *Materials Science and Engineering C*. vol.27, p. 441-449, 2007

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*. Vol.4, pp. 22-26, 2012.

KAUSHIK, C. P; TUTEJA, R; KAUSHIK, N; SHARMA, J. K. Minimization of organic chemical load in direct dyes effluent using low cost adsorbents. Chemical Engineering Journal, vol. 155, pp. 234 – 240, 2009.

KAVITHA, M.; SUBRAMANIAN, R.; VINOTH, K. S.; NARAYANAN, R.; VENKATESH, G.; ESAKKIRAJA, N. Optimization of process parameters for solution combustion synthesis of Strontium substituted Hydroxyapatite nanocrystals using Design of Experiments approach. Powder Technology, Vol. 271, pp. 167–181, 2015.

KAYGILI, O.; KESER, S.; ORAINYC, R.H.A.; ATES, T.; YAKUPHANOGLU, F. In vitro characterization of polyvinyl alcohol assisted hydroxyapatite derived by sol-gel method, Materials Science and Engineering: C, vol. 35, p. 239–244, 2014.

KAYRANLI, B. Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study. Chemical Engineering Journal. Vol. 173, pp. 782–791, 2011.

KIM, J.; HOLINGA, G. J.; SOMORJAI, G. A. Curing induced structural reorganization and enhanced reactivity of amino-terminated organic thinfilms on solid substrates: observations of two types of chemically and structurally unique amino groups on the surface, Langmuir. Vol.27, pp. 5171–5175, 2011.

KIM, T. Y.; PARK, S. S.; CHO, S. Y. Adsorption characteristics of Reactive Black 5 onto chitosan beads cross-linked with epichlorohydrin. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol.18, pp.1458–1464, 2012.

KLEINER, L.W.; WRIGHT, J.C.; WANG, Y. Evolution of implantable and insertable drug delivery systems. Journal of Controlled Release, vol. 181, p.1-10, 2014.

KNOPP, D.; TANG, D.; NIESSNER, R. Bioanalytical applications of biomolecule-functionalized nanometer-sized doped silica particles. Analytica Chimica Acta, vol. 647, pp.14–30, 2009.

KONGSRI, S.; JANPRADIT, K.; BUAPA, K.; TECHAWONGSTIEN, S.; CHANTHAI S. Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: Preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution. Chemical Engineering Journal. Vol. 215, pp.522–532, 2013.

KOZLOVA D, CHERNOUSOVA S, KNUSCHKE T, BUER J, WESTENDORF AM, EPPLE M. Cell targeting by antibody-functionalized calcium phosphate nanoparticles. Journal of Materials Chemistry. vol. 22, pp.396-404, 2012.

LALA, S.; SATPATI, B.; KAR, T.; PRADHAN, S.K. Structural and microstructural characterizations of nanocrystalline hydroxyapatite synthesized by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering C*, v. 33, pp. 2891–2898, 2013.

LAMHAMDI, A; AZZAOU, K; MEJDOUBI, E; HAMMOUTI, B; BERRABAH, M; ZEGMOUT, M; RAZZOUKI B. Contribution of adsorption of metals using calcium phosphates in the presence of support polyethylene glycol. *Journal of Materials and Environmental Science*. Vol.5, pp. 2584-2589, 2014

LANGMUIR, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, pp. 1361-1403, 1918.

LEAL, P V. B; GREGÓRIO A. M; OTONI E; SILVA P. R; KRAUSER M. O; HOLZBACH J. C. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. *Journal of Biotechnology and Biodiversity*. Vol. 3, pp. 166-171, 2012.

LEGEROS, R. Z. Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. *Monographs in Oral Science Home*. Vol.15. pp. 1-201, 1991.

LEGEROS, R. Z. Calcium phosphate-based osteoinductive materials. *Chemical Reviews*, Vol.108, pp.4742-4753, 2008.

LI .G.; ZHANG, L.; WANG, C.; ZHAO, X.; ZHU, C.; ZHENG, Y.; WANG, Y.; ZHAO, Y.; YANG, Y. Effect of silanization on chitosan porous scaffolds for peripheral nerve regeneration. *Carbohydrate Polymers*, Vol.101, pp.718-726, 2014.

LI, D.; HUANG, X.; WU, Y.; LI, J.; CHENG, W.; HE, J.; TIAN, H.; HUANG, Y. Preparation of pH-responsive mesoporous hydroxyapatite nanoparticles for intracellular controlled release of an anticancer drug. *Biomaterials Science*, Vol. 4, pp. 272-280, 2016.

LIJING, D; ZHILIANG, Z; YANLING, Q; JIANFU, Z. Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/manganese dioxide composite. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. V.10, pp. 28-36, 2016.

LIMA, C. O. HIDROXIAPATITAS MODIFICADAS COM PRATA APLICADAS COMO AGENTES ANTIMICROBIANOS. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da paraíba, Paraíba, 2015.

LIN, K.; LIU X.; CHANG J.; ZHU Y. Facile synthesis of hydroxyapatite nanoparticles, nanowires and hollow nano-structured microspheres using similar structured hard-precursors. *Nanoscale*, p. 3052–3055, 2011.

LIU, H.; CHEN, F.; XI, P.; CHEN, B.; HUANG, L.; CHENG, J.; SHAO, C.; WANG, J.; BAI, D.; ZENG, Z. Biocompatible Fluorescent Hydroxyapatite: Synthesis and Live Cell Imaging Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*. Vol.115, pp.18538–18544, 2011.

LIU, Y.; LI, Y.; LI, XUE-MEI.; HE, T. Kinetics of (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) Silanization of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Langmuir*, Vol.29, pp.15275–15282, 2013.

LO MONACO, P. A. V; Matos, A. T; Júnior, V. E; Ribeiro, I. C. A; Teixeira, D. L. Utilização do farelo de conchas de vôngole na adsorção de fósforo e como corretivo da acidez do solo. *Revista Engenharia Agrícola*. vol.32, pp. 866-874, 2012.

LOHER, S. STEFAN LOHER , STARK W. J. , MACIEJEWSKI M., BAIKER A., PRATSINIS S. E., REICHARDT D., MASPERO F., KRUMEICH F., GÜNTHER D., Fluoro-apatite and calcium phosphate nanoparticles by flame synthesis. *Chemical Materials*, vol.17, p.36-42, 2005.

LOMBARDI, M.; PALMERO, P.; HABERKO, K.; PYDA, W.; MONTANARO, L. Processing of a natural hydroxyapatite powder: from powder optimization to porous bodies development. *Advances in Applied Ceramics*. Vol.31, pp. 2513–2518, 2011.

LOURENCO, R. R; EXPOSITO, C. C. D; ANGELICA, R. S., RODRIGUES, J. A. Ação sonoquímica e influência das condições de tratamento térmico na preparação de cimentos do sistema binário CaO-Al₂O₃. *Cerâmica*, vol.56, pp. 28-38, 2010.

LUNG, C. Y. K.; SARFRAZ, Z.; HABIB, A.; KHAN, A. S.; MATINLINNA, J. P. Effect of silanization of hydroxyapatite fillers on physical and mechanical properties of a bis-GMA based resin composite. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Vol.54, pp.283–294, 2016.

MARTINES, M. A. U; DAVOLOS, M. R; JAFELICCI, JUNIOR, M. J. O efeito do ultrassom em reações químicas. *Química Nova*, vol. 23, p. 251-256, 2000.

MASICA, D. L., ASH, J. T., NDAO, M., DROBNY, G. P., GRAY, J. J., Toward a Structure Determination Method for Biomineral-Associated Protein Using Combined Solid-State NMR and Computational Structure Prediction, *Structure*, vol. 18, pp. 1678–1687, 2010.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. SÍNTESE, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. *Revista Virtual de Química*. vol.6, pp.1185-1204, 2014.

MEHDI, S. S.; MOHAMMAD-TAGHI, K.; EHSAN, D. K.; AHMAD, J. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*, vol 9, pp. 7591-7621, 2013.

MICHELOT, A.; SARDA, S.; AUDIN, C.; DEYDIER, E.; MANOURY, E.; POLI, R.; REY, C. Spectroscopic characterisation of hydroxyapatite and nanocrystalline apatite with grafted aminopropyltriethoxysilane: nature of silane–surface interaction. *vol.50*, pp.5746-5757, 2015.

MOBASHERPOUR, I; SALAH, E; PAZOUKI, M. Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite. *Desalination*, , Vol.266, pp.142-148, 2011.

MONDAL, S.; MAHATA, S.; KUNDU, S.; MONDAL, B. Processing of natural resourced hydroxyapatite ceramics from fish scale. *Advances in Applied Ceramics*. vol.109, pp. 234–239, 2010.

MONTAGNER, C. et al. Library of UV–Vis–NIR reflectance spectra of modern organic dyes from historic pattern-card coloured papers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 79(5), pp.1669-1680, 2011.

NAIK, A.; BEST, S. M.; CAMERON, R. E. The influence of silanisation on the mechanical and degradation behaviour of PLGA/HA composites. *Materials Science and Engineering C*. vol.48, pp.642–650, 2015.

NCIBI, M. C; HAMISSA, A. M; FATHALLAH, A; KORTAS, M. H, BAKLOUTI, T; MAHJOUB, B; SEFFEN M. Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga *Enteromorpha* spp. *Journal of Hazardous Materials*, vol.170, pp. 1050 – 1055, 2009.

NERY, E. B.; LYNCH, K. L.; HIRTHE, W. M.; MUELLER, K. H. Preliminary clinical studies of bioceramics in periodontal osseous defects. *Journal of Periodontology*, Vol. 49, pp. 523-527, 1978.

NISSAN, B. B; CHOI, A. H; GREEN, D. W; LATELLA, B. A; CHOU, J; BENDAVID, A. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanocoatings by Sol-Gel Method for Clinical Applications. *Biological and Biomedical Coatings Handbook: Processing and Characterization*. Taylor e Francis Group. vol. 1, pp 37 – 79. 2011.

ODJEGBA, V.J.; BAMGBOSE, N.M. Toxicity assessment of treated effluents from a textile industry in Lagos, Nigeria. *African Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 6, p. 438– 445, 2012.

OWENS, G. J.; SINGH, R. K.; FOROUTAN, F.; ALQAYSI, M.; HAN, CHEOL-MIN.; MAHAPATRA, C.; KIM, HAE-WON.; KNOWLES, J. C. Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, Vol.77, pp. 1–79, 2016.

PAIVA, L. G. J.; BATISTA, A. C.; CARVALHO, L. C.; GARCIA, R. R. Histological evaluation of biphasic hydroxyapatite associated to beta tricalcium phosphate (β -TCP) used in maxillary sinus lift. *Rev. odontol. UNESP*. vol.43 pp. 119-123, 2014.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*. Vol.54, pp. 213-226, 2008.

PALANIVELU, R.; SARAL, A. M.; KUMAR, A. R. Nanocrystalline hydroxyapatite prepared under various pH conditions, *Spectrochimica Acta Part A*. Vol.131, pp.37–41, 2014.

PASQUARDINI, L.; LUNELLI, L.; POTRICH, C.; MAROCCHI, L.; FIORILLI, S.; VOZZI, D.; VANZETTI, L.; GASPARINI, P.; ANDERLE, M.; PEDERZOLLI, C. Organo-silane coated substrates for DNA purification, *Appl. Surf. Sci.* Vol.257, pp.10821–10827, 2011.

PASTERNAK, R. M.; AMY, S. R.; CHABAL, Y. J. Attachment of 3-(aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: dependence on solution temperature, *Langmuir* Vol.24, pp.12963–12971, 2008.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à espectroscopia. 4a Edição (tradução), São Paulo: Cengage Learning, 2010

PEREIRA, A. R. B., BUENO, S. C. S., LIMA, C. A. A., DIAS, A. L. T. Biodegradação de corantes e efluentes têxteis por fungos. *HOLOS Environment*. Vol 10, pp 165-179, 2010.

PEREIRA, M., B., B., “Hidroxiapatita como sistema para liberação de Ibuprofeno” Dissertação de Mestrado - UFPB, AGO. 2014.

PICCIRILLO, C.; SILVA, M.F.; PULLAR, R. C.; CRUZ, I. B.; JORGE, R.; PINTADO M. M. E.; CASTRO, P. M. L. Extraction and characterisation of apatite- and tricalcium phosphate-based materials from cod fish bones. *Materials Science and Engineering: C*. vol.33, pp. 103–110, 2013.

PINTO, G.; CAIRA, S.; MAMONE, G.; FERRANTI, P.; ADDEO, F.; PICARIELLO, G. Fractionation of complex lipid mixtures by hydroxyapatite chromatography for lipidomic purposes. *Journal of Chromatography A*, vol.1360, pp.82-92, 2014.

POINERN, G.E.; BRUNDAVANAM, R.K.; MONDINOS, N.; JIANG, Z.T. Synthesis and characterisation of nanohydroxyapatite using an ultrasound assisted method, *Ultrason. Ultrasonics Sonochemistry*. vol.16, pp.469 – 474, 2009.

PRAMANIK, N.; IMAE, T. Fabrication and Characterization of Dendrimer-Functionalized Mesoporous Hydroxyapatite. *Langmuir*, vol.28, pp.14018–14027, 2012.

QIAO, B.; WANG, TING-JIE.; GAO, H.; JIN, Y. High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Applied Surface Science*, Vol.351, pp.646–654, 2015.

PASTERNAK, R. M.; AMY, S. R.; CHABAL Y. J.; Attachment of 3-(aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: dependence on solution temperature, *Langmuir*, vol. 24 pp. 12963–12971, 2008.

RADI, S.; TIGHADOUINI, S.; BACQUET, M.; DEGOUTIN, S.; CAZIER, F.; ZAGHRIQUI M.; MABKHOT, Y. N. Organically modified silica with pyrazole-3-carbaldehyde as a new sorbent for solid-liquid extraction of heavy metals. *Molecules*, vol. 19, pp. 247-262, 2014.

RAMAKRISHNAN, R.; WILSON, P.; SIVAKUMAR, T.; JEMINA I. A comparative study of hydroxyapatites synthesized using various fuels through aqueous and alcohol mediated combustion routes. *Ceramics International*, Vol.39, pp.3519–3532, 2013.

RATHOR, N.; PANDA, S. Aminosilane densities on nanotextured silicon, *Materials Science and Engineering: C*. Vol.29, pp. 2340–2345, 2009.

REHMAN, S.; KHAN, K.; MUJAHID, M.; NOSHEEN, S. Synthesis of nano-hydroxyapatite and its rapid mediated surface functionalization by silane coupling agent. *Materials Science & Engineering C*. vol.58, pp.675-681, 2016.

RIBEIRO, S. P.; SANTIAGO, D. G.; JUNIOR, A. S. V. Poli (Metil Azoteto de Glicidila) – GAP. II. Mecanismo de Reação. *Polímeros*, vol. 22, p.414-421, 2012.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova*, vol. 35, pp. 1369-1374, 2012.

ROSENHOLM, J. M.; SAHLGREN, C.; LINDEN, M. Towards multifunctional, targeted drug delivery systems using mesoporous silica nanoparticles – opportunities & challenges. *Nanoscale*, vol.2 pp.1870–1883, 2010.

ROUHANI, P.; TAGHAVINIA, N.; ROUHANI, S. Rapid growth of hydroxyapatite nanoparticles using ultrasonic irradiation, *Ultrason. Ultrasonics Sonochemistry*. Vol.17, pp. 853 – 856, 2010.

RUSSO, L.; TARABALLI, F.; LUPO, C.; POVEDA, A.; JIMÉNEZ-BARBERO, J.; SANDRI, M.; TAMPIERI, A.; NICOTRA, F.; CIPOLLA, L. Carbonate hydroxyapatite functionalization: a comparative study towards (bio)molecules fixation. *Interface focus*, vol.4, pp.20130040, 2014

SADAT-SHOJAI, M.; KHORASANI, M.; KHOSHDARGI, E. D.; AHMAD, J. “Khoshdargi Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures.” *Acta Biomaterials*, v. 9, pp. 7591-7621, 2013.

SAENGDEE, P.; CHAISIRIRATANAKUL, W.; BUNJONGPRU, W.; SRIPUMKHAI, W.; SRISUWAN, A.; JEAMSAKSIRI, W.; HRUANUN, C.; POYAI, A.; PROMPTMAS, C. Surface modification of silicon dioxide, silicon nitride and titanium oxynitride for lactate dehydrogenase immobilization. *Biosensors and Bioelectronics*, vol.67, pp. 134–138, 2015.

SALES, J.A.A. et al, Some features associated with organosilane groups grafted by the sol–gel process onto synthetic talc-like phyllosilicate, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.297:pp. 95, 2006.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J. ; BELTRÁN-HEREDIA, J. ; GRAGERA-CARVAJAL, J. CAESALPINIA S.; CASTANEA S. T., A new source of biopolymers with adsorbent capacity. Preliminary assessment on cationic dye removal, *Industrial Crops and Products*, vol. 34, pp. 1238- 1240. 2011.

SCHMALL, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SETZ, L. F. G; MELLO-CASTANHO, S. R. H; MORELLI, M. R. Cromito de lantânio: material para interconectores de células a combustível de óxido sólido - uma revisão. *Cerâmica* vol. 61, pp. 60-70, 2015.

SILVA, O. G.; FILHO, E. C. S.; FONSECA, M. G.; ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. Hydroxyapatite organofunctionalized with silylating agents to heavy cation removal. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol.302, pp.485–491, 2006.

SIQUEIRA, R. L.; ZANOTTO, E. D. BIOSILICATO®: histórico de uma vitrocerâmica brasileira de elevada bioatividade. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 7, pp.1231-1241, 2011.

Smičiklas, I; Onjia, A; Raičević, S; Janačković, Đ; Mitrić, M. Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials*, Vol.152, pp.876-884. 2008.

SHEN, Y.; GUO, W.; QI, L.; QIAO, J.; WANG, F.; MAO, L. Immobilization of trypsin via reactive polymer grafting from magnetic nanoparticles for microwave-assisted digestion, *Journal of Materials Chemistry B*, Vol.1, pp.2260-2267, 2013.

SMIČIKLAS, I; ONJIA, A; RAIČEVIĆ, S; JANAČKOVIĆ, Đ; MITRIĆ, M. Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials*, Vol.152, pp.876-884. 2008.

SMITH, W. F.; HASHEMI, JAVAD. *Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais*. 5. ed São Paulo: Mc Graw-Hill, 2012.

SMITH, E. A; CHE, W. How to prevent the loss of surfac derived from aminosilanes. *Langmuir*, Vol.24, pp.12405–12409, 2008.

SOUZA, L. M. Estudo da sorção de mercúrio em hidroxiapatita. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2015.

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

SUCHANEK, W. L.; BYRAPPA, K.; SHUK, P.; RIMAN, R. E.; JANAS, V. F.; TENHUISEN, K. S. Preparation of Magnesium-Substituted Hydroxyapatite Powders by the Mechanochemical-Hydrothermal Method. *Biomaterials*, Vol. 25, pp. 4647-4657, 2004.

TAS, A.C. Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, p. 2389-2394, 2000.

THAKURTA, S. G.; SUBRAMANIAN, A. Fabrication of dense, uniform aminosilanemonolayers: a platform for protein or ligand immobilization, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect*, vol.414, pp.384–392, 2012.

TIRTOM, V. N.; DINÇER, A.; BECERIK, S.; AYDEMIR, T.; ÇELIK, ALI. Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay

composite beads in aqueous solution. Chemical Engineering Journal. Vol. 197, pp.379–386, 2012.

TONHI, E.; COLLINS, K. E.; JARDIM, I. C. S. F.; COLLINS, C. H. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE–FR) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. Quim. Nova, Vol. 25, 616-623, 2002.

TRINKUNAITE-FELSEN, Z.; STANKEVICIUTE, J.C.; YANG.; THOMAS C.K.; YANG, A.; BEGANSKIENE, A. KAREIVA . Calcium hydroxyapatite/whitlockite obtained from dairy products: Simple, environmentally benign and green preparation technology. Ceramics International, vol. 40 p. 12717-12722, 2014.

BOONYANG,U.; CHAOPANICH, P.; WONGCHAI SUWAT, A.; SENTHONGKAEW, P.; SIRIPAISARNPIPAT, S. Effect of Phosphate Precursor on the Production of Hydroxyapatite from Crocodile Eggshells, Journal of Biomimetics, Biomaterials and Tissue Engineering, Vol. 5, pp. 31-37, 2010.

UTARA, S.; KLINKAEWNARONG J. Effect of sonication time on the characteristics of nanophase hydroxyapatite crystals synthesised by the sol–gel technique, Micro Nano Lett. Vol.10, pp. 1–4, 2014.

UTARA, S.; KLINKAEWNARONG, J. Sonochemical synthesis of nano-hydroxyapatite using natural rubber latex as a templating agente. Ceramics International, Vol.41, pp.14860–14867, 2015.

VAKILI, M.; RAFATULLAH M.; SALAMATINIA, B.; IBRAHIM, M. H.; ABDULLAH, A. Z. Elimination of reactive blue 4 from aqueous solutions using 3-aminopropyl triethoxysilane modified chitosan beads. Carbohydrate Polymers, vol.132, pp.89-96, 2015.

VIEIRA, A. P; SANTANA, S. A; BEZERRA, C. W; SILVA, H. A; CHAVES, J. A; MELO, J. C; SILVA, F. E. C; AIROLDI. C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. Journal of Hazardous Materials, vol. 166, pp.1272–1278, 2009.

VISTAS, C. R.; ÁGUAS, A. C.P.; FERREIRA, G. N.M. Silanization of glass chips—A factorial approach for optimization. Applied Surface Science, Vol.286, pp.314– 318, 2013.

VOLIKOVA, A. B; PONOMARENKO, S. A; KONSTANTINOV, A. I; HATFIELD, K; PERMINOVA, I. V. Nature-like solution for removal of direct brown 1 azo dye from

aqueous phase using humics-modified silica gel. *Chemosphere* Vol .145, pp 83–88, 2016.

VUCUROVIC, V. M.; RAZMOVSKY, R. N.; MILJIC, U. D.; PUSCAS, V. S. Removal of cationic and anionic azo dyes from aqueous solutions by adsorption on maize stem tissue. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Vol. 45, pp. 1700–1708, 2014.

WANG, B.; FENG, X.; ZHANG, L.; YANG, S.; JIANG, X.; ZHOU, J.; GAO, G. One-pot reaction of CO₂, epichlorohydrin and amine to synthesize 4-(phenylamino)methyl-ethylene carbonate catalyzed by ionic liquids. *Journal of CO₂ Utilization*. Vol.1, pp.88–91, 2013.

WANG, L.; Li, J. Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. *Industrial Crops and Products*. Vol. 42, pp. 153-158, 2013.

WASEM, A; BÔER, S. C; SABEDOT, S; DA CUNHA, A. C. B. Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais, a partir da síntese da zeólita Na-P1 de cinzas pesadas de carvão. *Revista Materia*, Vol.20, pp.193-202, 2015.

WOOD, R. W; LOOMIS, A. L. The physical and biological effects of high-frequency sound waves of great intensity. *Philos. Mag. (VII)*, vol. 4 pp. 417-436, 1927.

WU, X; HUI, K; HUI, K; LEE, S; ZHOU, W; CHEN, R; HWANG, D; CHO, Y; SON, Y.WU. Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, vol.180, pp. 91- 98, 2012.

WYPYCH, F., SATYANARAYANA, G. K., Functionalization of single layers and nanofibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.285, pp. 532, 2005.

XIE, Y.; HILL, A. S. C.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites. *A Composites*. vol. 41, pp.806–819, 2010.

YANLING, Q; JIANFU, Z. Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/manganese dioxide composite. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. vol.10, pp 28-36, 2016.

YANG, P.; GAI, S.; LIN, J. Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery. *Chem Soc Rev*, Vol.41, pp.3679–3698, 2012.

YANG, S. Q.; YUAN, P. HE, H.P.; QIN, Z. H.; ZHOU, Q.; ZHU, J. X.; LIU, D. Effect of reaction temperature on grafting of γ -aminopropyl triethoxysilane (APTES) onto kaolinite. *Applied Clay Science*, Vol.62, pp.8-14, 2012.

YOSHIMURA M, BYRAPPA K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*. Vol.43, pp.2085-2103, 2008.

ZHANG, F.; SRINIVASAN, M. P. Self-assembled molecular films of aminosilanes and their immobilization capacities. *Langmuir*, Vol.20, pp.2309–2314, 2004.

ZHANG, W; LI, H; KAN, X; DONG, L; YAN, H; JIANG, Z; YANG, H; LI, A; CHENG, R. Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw. *Bioresource Technology*, vol.117, 40–47. 2012.

ZHAO, J.; CHEN, J.; WANG, X.; HAN,Z. Rietveld refinement of hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by solution combustion method. *Ceramics International*. v. 40, p. 3379-3388, 2014.

ZHAO, XIN-YU.; ZHU, YING-JIE.; ZHAO, J.; LU, BING-QIANG.; CHEN, F.; QI, C.; WU, J .Hydroxyapatite nanosheet-assembled microspheres: Hemoglobin-templated synthesis and adsorption for heavy metal ions, *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 416, pp.11-18, 2014.

ZHI-CHAO, X.; ZHU, Y-J.; CHEN, F-F.; SUN, T-W., SHEN, Y-Q. One-Step synthesis of silver nanoparticle-decorated hydroxyapatite nanowires for the construction of highly flexible free-standing paper with high antibacterial activity, *Chemistry Europe Journal* vol.22, pp. 11224–11231, 2016.

ZHU, M.; LERUM, M. Z.; CHEN, W. How to prepare reproducible, homogeneous, and hydrolytically stable aminosilane-derived layers on silica. *Langmuir*, Vol.28, pp. 416–423, 2011.