

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE (UNICENTRO)
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA – PPGQA

DAIANE LOPES DA SILVA

**SÍNTESE DE PORTLANDITA A PARTIR DE FERTILIZANTE E AMIDO
APLICADA NA REMOÇÃO DE VERMELHO CONGO E REUSO COMO
PIGMENTO HÍBRIDO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GUARAPUAVA/PR

2023

DAIANE LOPES DA SILVA

**SÍNTESE DE PORTLANDITA A PARTIR DE FERTILIZANTE E AMIDO
APLICADA NA REMOÇÃO DE VERMELHO CONGO E REUSO COMO
PIGMENTO HÍBRIDO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química Aplicada, Setor de Ciências Exatas e de tecnologia, Universidade Estadual do Centro-Oeste, para à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi.

GUARAPUAVA/PR

2023

Catálogo na Publicação
Rede de Bibliotecas da Unicentro

S586s Silva, Daiane Lopes da
Síntese de portlandita a partir de fertilizante e amido aplicada na remoção de vermelho congo e reuso como pigmento híbrido / Daiane Lopes da Silva. -- Guarapuava, 2023.
xiv, 69 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada. Área de Concentração: Química, 2023.

Orientador: Fauze Jacó Anaissi
Banca examinadora: Gregorie Jean François Dementes, Francisco Trivinho Strixino

Bibliografia

1. Fertilizante. 2. Sólido cálcico. 3. Vermelho Congo. 4. Água residuária. 5. Pigmento híbrido. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada.

| CDD 546

DAIANE LOPES DA SILVA

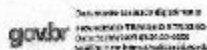
**SÍNTESE DE PORTLANDITA A PARTIR DE FERTILIZANTE E AMIDO APLICADA NA
REMOÇÃO DE VERMELHO CONGO E REUSO COMO PIGMENTO HÍBRIDO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química Aplicada, Setor de Ciências Exatas e de tecnologia, Universidade Estadual do Centro-Oeste, para a obtenção de título de Mestre.

Aprovado em 29 de março de 2023.

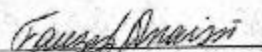


Prof. Dr. Gregorie Jean Francois Dements - USP



gov.br
PROFESSOR(A) FRANCISCO TRIVINHO STRIXINO
CPF: 03.199.149-49
Assinado eletronicamente pelo(a) Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino

Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino



Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi
Orientador

Guarapuava/PR
2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela dádiva da vida, e por me transmitir muita força, paciência e persistência para alcançar meus objetivos.

A minha família por sempre estar presente me dando apoio e acreditando no meu potencial. Especialmente a meus pais Dair e Jusara, pela educação e por todos os esforços realizados para que eu concluísse meus estudos, a minha irmã Elisa e meu irmão Rodrigo.

A amiga que fiz no laboratório: Nayara que me deu suporte técnico para desenvolvimento dessa pesquisa, sempre me ajudando.

As duas grandes amigas que fiz na graduação Karoline e Paloma, pela ajuda, apoio e por todos esses anos de amizade. A todos os colegas do LabMat – Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos da UNICENTRO pela troca de experiências.

A Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO) por proporcionar um ensino de qualidade.

Ao meu orientador Professor Dr. Fauze Jacó Anaissi pelo acompanhamento em todos esses anos, desde o princípio da iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino e a Dr^a. Silvia Jaeger pela participação na banca de qualificação e pelas importantes contribuições para a pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pela concessão da bolsa de estudos.

A todos que contribuíram de alguma forma para minha formação profissional e pessoal.

RESUMO

Este estudo foi desenvolvido a partir da síntese de óxido-hidróxido de cálcio [CaO(OH)] utilizando o amido extraído da mandioca como fonte de combustível alternativa para reduzir temperatura de queima, e manter a propriedade caustica e porosa do [CaO(OH)]. Os precursores da fonte de cálcio utilizados foram nitrato de cálcio comercial (Fe-Com) e fertilizante agrícola cálcico (Ca-Fer). A escolha dos precursores fonte de cálcio impõem diferença de custo, o nitrato comercial é cerca de 6 vezes o valor do quilo do fertilizante agrícola. Na caracterização das amostras foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios-X (DRX), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), potencial zeta (ξ) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Os ensaios de remoção do corante VC foram realizados utilizando soluções aquosas contendo 550-1050 mg.L⁻¹ nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, os dados experimentais em equilíbrio foram ajustados de acordo com as isothermas de Freundlich, Langmuir e Temkin. Os difratogramas dos compostos identificaram as mesmas fases nas duas amostras, sendo a Portlandita (Ca(OH)₂) e Lime (CaO) e que são comumente encontradas em compostos de cálcio. Os dados do potencial zeta resultou na informação que as amostras apresentam carga superficial positiva; sendo compatíveis como espécies aniônicas, e desta forma, foram utilizadas na remoção do corante vermelho do Congo (VC). De acordo com o modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção ($q_{m\acute{a}x}$) em função da temperatura foi de 265,2 (25 °C), 236,4 (35 °C) e 234,1 mg g⁻¹ (45 °C); o aumento da temperatura diminuiu a capacidade de remoção para amostra Ca-Fer. Após a etapa de remoção do corante, os sólidos coloridos artificialmente foram reutilizados como pigmentos híbridos, aplicados em tinta comercial branca e avaliados comparativamente por medidas de colorimetria no sistema CIEL*a*b*. Foram testados a estabilidade das cores em ambientes ácido e alcalino. As amostras se mostraram eficientes na descoloração do VC e seu reuso como pigmento híbrido.

Palavras-chave: fertilizante, sólido cálcico, vermelho Congo, água residuária, pigmento híbrido.

ABSTRACT

In this study was developed from the synthesis of calcium oxide-hydroxide [CaO(OH)] using starch extracted from cassava as an alternative fuel source to reduce burning temperature and maintain the caustic and porous property of [CaO(OH)]. The calcium source precursors used were commercial calcium nitrate (Fe-Com) and calcium agricultural fertilizer (Ca-Fer). The choice of calcium source precursors impose a cost difference, commercial nitrate is about 6 times the value of a kilogram of agricultural fertilizer. Both compounds were characterized by X-ray diffraction (DRX), Fourier transform infrared (FTIR), zeta potential (ξ) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The VC dye removal tests were carried out in aqueous solutions containing 550-1050 mg.L⁻¹ at temperatures of 25, 35 and 45 °C, the experimental data at equilibrium were adjusted according to the isotherms of Freundlich, Langmuir and Temkin. The diffractograms of the compounds identified the same phases in both samples, Portlandite (Ca(OH)₂) and Lime (CaO), which are commonly found in calcium compounds. The zeta potential data resulted in the information that the samples have positive surface charge, being compatible as anionic species, and thus, were used in the removal of Congo red dye (VC). According to the Langmuir model, the maximum adsorption capacity (q_{max}) as a function of temperature was 265.2 (25 °C), 236.4 (35 °C) and 234.1 mg.g⁻¹ (45 °C); increasing the temperature experienced the removal capacity for Ca-Fer sample. After the dye removal step, the artificially colored solids were reused as hybrid pigments, applied in commercial white paint and comparatively evaluated by colorimetry measurements in the CIEL*a*b* system. Color stability has been tested in acidic and alkaline environments. The samples proved to be efficient in discoloring VC and its reuse as a hybrid pigment.

Keywords: fertilizer, calcium solid, Congo red, wastewater, hybrid pigment.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	16
2.OBJETIVOS	18
2.1.OBJETIVO GERAL.....	18
2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1.Água.....	19
3.2.Águas Residuárias	19
3.3.Vermelho Congo	20
3.4.Mandioca	21
3.4.1.Amido	23
3.5.Síntese de óxidos com precursores naturais	24
3.6.Compostos de Cálcio	25
3.6.1.Portlandita (Hidróxido de Cálcio)	25
3.6.2.Carbonato de Cálcio	27
3.6.3.Óxido de Cálcio	28
3.6.4.Fertilizante como fonte de cálcio.....	29
3.7.Adsorção.....	30
3.7.1.Isotermas de adsorção	30
3.7.2.Isoterma de Langmuir	31
3.7.3.Isoterma de Freundlich	31
3.7.4.Isoterma de Temkin	32
3.7.5.Parâmetros termodinâmicos.....	32
3.8.Pigmentos	33
3.9.Pigmentos híbridos	33
4.MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1.Reagentes.....	36

4.2. Análise química do corretivo agrícola (Fertilizante).....	36
4.2.1. Análise do Nitrogênio total.....	36
4.2.2. Cálcio – Método espectrométrico por absorção atômica.....	36
4.3. Extração do amido	37
4.4. Preparação do oxi-hidróxido de cálcio	37
4.5. Aplicação em adsorção	38
4.5.1. Curva analítica	38
4.5.2. Experimentos de Adsorção	39
4.6. Aplicação do pigmento híbrido em tinta branca.....	39
4.7. Teste de estabilidade química.....	40
4.8. Técnicas de caracterização	40
4.8.1. Difractometria de Raios X (DRX).....	40
4.8.2. Infravermelho por transformada de Fourier – modo ATR (FTIR).....	40
4.8.3. Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	40
4.8.4. Potencial Zeta (ζ).....	41
4.8.5. Colorimetria.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1. Caracterização do fertilizante	44
5.2. Difractometria de Raios X (DRX)	44
5.3. Infravermelho por transformada de Fourier – modo ATR (FTIR).....	46
5.4. Espectroscopia por Energia dispersiva (EDS).....	46
5.5. Potencial Zeta (ζ).....	47
5.6. Aplicação em Adsorção.....	48
5.6.1. Isotermas.....	48
5.6.2. Estudo termodinâmico	50
5.7.1. Difractometria de Raios X (DRX).....	52
5.7.2. Infravermelho por transformada de Fourier – modo ATR (FTIR).....	53

5.8.Colorimetria.....	54
5.9.Teste de estabilidade química.....	55
6.CONCLUSÃO.....	59
7.PERSPECTIVAS FUTURAS.....	59
8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
ANEXO I – Laudo da Análise Química do Fertilizante	70
ANEXO II – Laudo de Análise Microbiológica da Água.....	71

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Estrutura química do corante vermelho congo	21
FIGURA 2: Esquemática da planta mandioca (Manihot esculenta)	22
FIGURA 3: Representação do grânulo e das moléculas de amilose e amilopectina que constituem o amido.....	23
FIGURA 4: Estrutura cristalina da Portlandita.....	26
FIGURA 5: Estrutura cristalina das fases a) calcita e b) aragonita	27
FIGURA 6: Estrutura cristalina do óxido de cálcio	29
FIGURA 7: Curva analítica do corante Vermelho congo	38
FIGURA 8: a) Dispersão do pigmento em tinta e b) corpo de prova pintado.....	39
FIGURA 9: Difrátogramas das amostras Ca-Com (a) e Ca-Fer (b)	45
FIGURA 10: Espectros de infravermelho (FTIR) em modo ATR a) Ca-Com e b) Ca-Fer	46
FIGURA 11: Espectros dos elementos presentes nas amostras a) fertilizante; b) Ca-Com e c) Ca-Fer	47
FIGURA 12: Isotermas de adsorção do vermelho congo em três temperaturas	48
FIGURA 13: Isotermas linearizadas segundo a equação de Langmuir (a) Freundlich (b) e Temkin (c) nas três temperaturas.....	49
FIGURA 14: Gráfico de Van't Hoff para Ca-Fer.....	51
FIGURA 15: Difrátograma do adsorvente após adsorção.....	52
FIGURA 16: Espectro infravermelho do Ca-Fer pré e após adsorvido	54
FIGURA 17: Ilustração das ligações de hidrogênio entre moléculas de VC e adsorvente	54
FIGURA 18: Estabilidade de cor ΔE vs. tempo de exposição da amostra nos diferentes ambientes estudados	57

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Avaliação visual da diferença de cor usando sistema CIEL*a*b*	42
TABELA 2: Composição elementar de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ teórico e experimental	44
TABELA 3: Dados de cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras Ca-Fer e Ca-Com, segundo a constante de proporcionalidade $k=0,9$ e $k=1,3$	45
TABELA 4: Dados de equilíbrio de adsorção do vermelho congo em três temperaturas.....	50
TABELA 5: Capacidade máxima de adsorção do vermelho congo em diferentes adsorventes	50
TABELA 6: Parâmetros termodinâmicos de adsorção do vermelho congo no Ca-Fer	51
TABELA 7: Parâmetros colorimétricos para o pigmento em pó, disperso em tinta e aplicado em bloco de gesso.....	55
TABELA 8: Parâmetros colorimétricos de pigmentos após 72 h em meio ácido e alcalino ...	57

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	- Fórmula química do vermelho Congo
$CaCO_3$	- Carbonato de Cálcio
Ca-Com	- Oxi/Hidróxido produzido a partir do nitrato de cálcio comercial
Ca-Fer	- Oxi/Hidróxido produzido a partir do fertilizante
$Ca(OH)_2$	- Hidróxido de Cálcio
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	- Nitrato de Cálcio
CaO	- Óxido de Cálcio
CCMN	- Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia
C_e	- Concentração no equilíbrio
CIE	- <i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
cm	- Centímetro
COD	- <i>Crystallography Open Database</i>
CO_2	- Dióxido de Carbono
CO_3^{2-}	- Íon Carbonato
DBO	- Demanda Biológica de Oxigênio
DRX	- Difractometria de Raios X
EDS	- Espectroscopia por Energia Dispersiva
Eq.	- Equação
FTIR	- Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GPa	- GigaPascal
HCl	- Ácido Clorídrico
H_2SO_4	- Ácido Sulfúrico
ICSD	- <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IUPAC	- <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K_F	- Constante de Freundlich
K_L	- Constante de Langmuir
K_{ps}	- Constante do produto de solubilidade
K_T	- Constante de Temkin
MAPA	- Ministério da Agricultura e Pecuária
mL	- Mililitros
mm	- Milímetro

mmol	- Milimol
NaOH	- Hidróxido de Cálcio
nm	- Nanômetro
pH	- Potencial Hidrogeniônico
q _e	- Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio
q _{max}	- Quantidade máxima adsorvida
R	- Constante universal dos gases
r _F	- Coeficiente de correlação de Freundlich
r _L	- Coeficiente de correlação de Langmuir
r _T	- Coeficiente de correlação de Temkin
rpm	- Rotação por minuto
UV-Vis	- Região do ultravioleta até o visível
VC	- Vermelho Congo
α	- Alfa
ΔG°	- Energia livre de Gibbs padrão
ΔH°	- Entalpia padrão
ΔS°	- Entropia padrão
ζ	- Potencial Zeta
λ _{máx}	- Comprimento de onda máximo
μm	- Micrometro
°C	- Grau Celcius
®	- Marca registrada

CAPÍTULO 1

Introdução

Revisão Bibliográfica

Objetivos

1. INTRODUÇÃO

A superfície terrestre é recoberta por mais de 71% de água, contudo, menos de 1% desse montante é adequada para o consumo devido a contaminações dos rios, lagos, lagoas, represas e córregos promovidas pelas ações do homem (BILAL et al., 2022). Atualmente, é estimado que mais de 2,2 bilhões de pessoas no mundo não tenham acesso a água potável e na maioria das vezes vivem perto de rios ou nascentes poluídas. Porém, os números quase dobram quando se trata de pessoas que não tem acesso ao saneamento básico, cerca de 4,2 bilhões (UNICEF; OMS, 2021).

O acesso a água potável e de qualidade é um direito básico humano e se faz presente nos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU (Organização das Nações Unidas) (BRASIL, 2023; FUKUDA; NODA; OKI, 2019). Com isso, o aumento exacerbado da população na última década tornou a poluição da água uma preocupação global (SRIVASTAV; PATEL; CHAUDHARY, 2020). Porém, a sua obtenção de forma potável é um desafio devido aos fatores de contaminação química e biológica (BHARDWAJ et al., 2017).

A cada ano uma grande quantidade de água é poluída e a principal causa compreende na descarga de efluentes industriais e não industriais que não são tratados e resíduos urbanos que contém vários contaminantes tóxicos e nocivos, como corantes, metais pesados, agrotóxicos, poluentes orgânicos e inorgânicos (BILAL et al., 2022). A expansão das indústrias de cosméticos, papel, alimentos, couro, borracha e têxtil nas últimas décadas fez com que a quantidade de água poluída com corantes aumentasse. Esses corantes geralmente são estáveis à luz, calor e agentes oxidantes não são biodegradáveis e deixam colorido os corpos d'água receptores, degradando seus valores estéticos (BILAL et al., 2022; NGULUBE et al., 2017).

Os corantes sintéticos são os mais utilizados em processos de tingimento têxtil. As principais classes de corantes sintéticos são do tipo azo, que incluem corantes reativos, dispersos e ácidos que correspondem a 65% da produção total de corantes no mundo (CARNEIRO et al., 2010). O corante vermelho do Congo (VC), ácido 1-naftaleno sulfônico, é um corante azo-aromático, muito utilizado no mundo e um dos mais nocivos, pois sua biotransformação pode gerar amina, benzidina e outros grupos potencialmente cancerígenos. Foi relatado também que o corante VC pode causar choque anafilático (VIGNESH; SHANMUGAM, 2023). Devido à toxicidade dos metabólitos do VC, mesmo em baixas concentrações, seu uso já foi banido pelas indústrias de muitos países, porém os países em desenvolvimento ainda o utilizam, onde comumente são tratados de forma inadequada, levando

a alterações químicas e biológicas nos rios, prejudicando a saúde humana e o meio ambiente (BORTH et al., 2021). Desta forma, esses efluentes precisam ser tratados antes de serem descartados em águas residuárias (AKSU, 2005; RODRIGUES et al., 2020).

Nesse contexto, devido as preocupações ambientais encontrar um método eficiente, econômico e ecológico para a purificação de água, tanto contra a contaminação biológica quanto química, torna-se uma questão urgente. Além disso, processos simples de remoção e recuperação de VC são sempre importantes pelo aspecto econômico. Muitos compostos a base de cálcio são utilizados como adsorventes para efluentes, apresentam propriedades antifúngicas, antimicrobiana, além de serem amplamente utilizados em diversos processos industriais (GUERRERO, 2017; SIQUEIRA; LOPES, 1999).

Existem diversas formas de produção do óxido e hidróxido de cálcio relatados na literatura, mas nenhuma rota de síntese utiliza o amido de mandioca como aditivo. A busca por aditivos naturais para a síntese de materiais ganhou grande importância recentemente devido ao seu baixo impacto ambiental, maior reatividade química, alto poder de combustão, temperatura de calcinação reduzida e ação como agente gelificante complexante (PRIMO et al., 2020). As rotas de síntese usando aditivos naturais e outros reagentes alternativos são consideradas ecologicamente corretas. Por exemplo, polissacarídeos de plantas podem ser usados como combustível, substituindo assim outros tipos de reagentes sintéticos, como agentes complexantes (ácido oxálico, tartárico e acético) e surfactantes (incluindo brometo de cetiltrimetilamônio, etanol, etileno glicol e glicerina) (BALABA et al., 2023).

Nessas circunstâncias, este trabalho teve como objetivo a síntese de oxi-hidróxido de cálcio sem envolver solvente tóxico, que gere resíduos poluentes atmosféricos ou líquidos, portanto, é considerado ambientalmente amigável. Outro fator, não foram encontrados na literatura trabalhos que relatem a aplicação de compostos de cálcio na remoção do corante vermelho Congo. Portanto, este estudo envolve a síntese de oxi-hidróxido de cálcio [CaO(OH)] com precursores alternativos, fertilizante agrícola e amido extraído da mandioca como aditivo de síntese, investigação da sua capacidade de adsorção e posterior aplicação do resíduo como pigmento híbrido, agregando valor e funcionalidade ao produto que seria descarte.

2. OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GERAL

Sintetizar oxi-hidróxido de cálcio utilizando fontes alternativas no meio reacional, fertilizante agrícola como fonte de íons cálcio e amido de mandioca como gelificante complexante de síntese e utilizar na descontaminação química de água.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair o amido de mandioca *in natura* para utilização em síntese como complexante e gelificante de reação;
- Analisar o fertilizante agrícola por método espectrométrico de Absorção atômica para quantificação de cálcio e análise de nitrogênio total;
- Sintetizar oxi-hidróxido de cálcio utilizando fertilizante agrícola e nitrato de cálcio (P.A.);
- Caracterizar as amostras sintetizadas pelas técnicas de DRX, FTIR, EDS e Potencial Zeta;
- Realizar os testes de adsorção do corante vermelho Congo, em diferentes temperaturas;
- Caracterizar após adsorção as amostras coloridas artificialmente;
- Reutilizar amostra colorida como pigmento híbrido de tinta imobiliária.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Água

A cada ano que passa, a consciência global continua aumentando em torno da situação alarmante de disponibilidade e acesso à água, bem como outras questões urgentes que o mundo enfrenta, tais como: mudanças climáticas, desigualdades que afetam as comunidades que estão à margem da sociedade, saúde global e etc. Com isso, a sociedade como um todo está mudando e a água é o centro dessa mudança, pois além do consumo humano e animal, ela está presente em atividades humanas essenciais, tais como: uso industrial, irrigação, geração de energia, transporte, aquicultura, preservação da fauna e flora, paisagismo e é considerada um símbolo sagrado na maioria das religiões e culturas (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

A superfície terrestre é recoberta por três quartos de água, porém, apenas uma pequena porcentagem de 0,29% está disponível ao consumo humano, o restante 31,01%, em locais subterrâneos e 68,7% em geleiras e coberturas permanentes de neve e da pequena porcentagem de água destinada ao consumo 13% está localizada no Brasil (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

3.2. Águas Residuárias

Segundo o Art. 2º da Resolução 274/2000 do CONAMA diz que águas residuárias são:

Águas que tenham valor obtido na última amostragem superior a 2500 coliformes fecais ou 2000 *Escherichia coli* ou 400 enterococos por 100 mililitros; incidência elevada ou anormal, na Região, de enfermidades transmissíveis por via hídrica, indicada pelas autoridades sanitárias; presença de resíduos sólidos ou líquidos, inclusive esgotos sanitários, óleos, graxas e substâncias industriais, capazes de oferecer riscos à saúde e se tornar desagradável a recreação primária ou consumo; pH < 6,0 ou pH > 9,0 (águas doces), à exceção das condições naturais e outros fatores que contra-indiquem, temporária ou permanentemente, o exercício da recreação de contato primário.

A contaminação da água é causada por vários poluentes, como mineração de recursos, derramamentos de óleo, práticas agrícolas, vazamentos de resíduos nucleares e resíduos de indústrias. As águas residuárias podem ser classificadas entre doméstica e industrial. A água residual doméstica se enquadra os esgotos residenciais que geram os líquidos residenciais, comerciais, águas de infiltração na rede coletora, que podem conter parcela de efluentes industriais e efluentes não domésticos (CONAMA, 2000, 2005). Contudo, águas residuárias industriais, são resultado do acúmulo de águas de processos de produção e suas características depende do processo empregado na indústria e inclui-se também nesta classe as águas residuais

pecuárias resultantes das indústrias de suinicultura, bovinocultura e aviários (CONAMA, 2000, 2005).

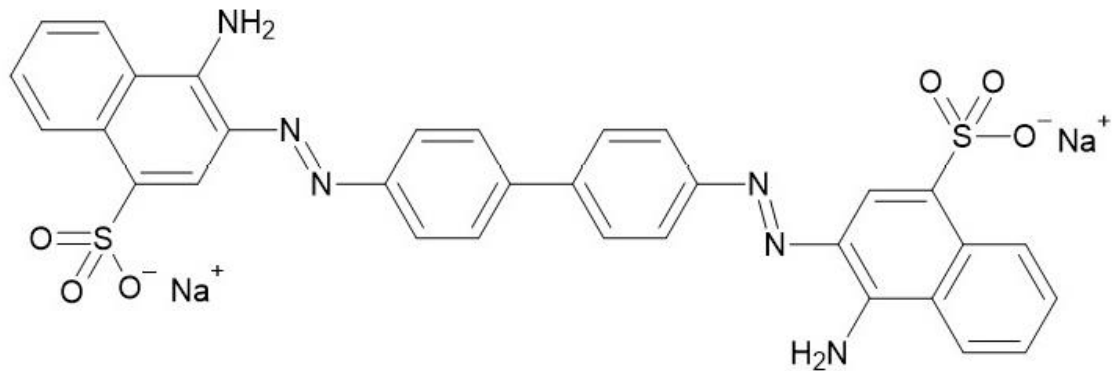
As indústrias de maior responsabilidade pela contaminação do ambiente são as indústrias têxteis, que utilizam grande quantidade de água para seus processos principalmente em processamento úmido de materiais e também lança toneladas de efluentes no meio ambiente, muitas vezes sendo corantes tóxicos, cancerígenos, mutagênico que representam uma grande ameaça para os seres humanos (IWUOZOR et al., 2021). Com cores fortes e persistentes e alta demanda biológica de oxigênio (DBO), os efluentes acabam sendo esteticamente e ambientalmente inaceitáveis (PEREIRA; ALVES, 2012). Nesta indústria, são produzidas águas residuais de composição diferente, da qual a água colorida liberada durante o tingimento dos tecidos pode ser a mais problemática, já que até mesmo um traço de corante pode permanecer altamente visível. Outras indústrias que também apresentam alto nível contaminação, tais como fábricas de papel e celulose, tinturarias, destilarias e curtumes também estão produzindo águas residuárias altamente coloridas (PEREIRA; ALVES, 2012).

O tratamento desses efluentes industriais é uma grande preocupação, pois cada processo de desinfecção depende da composição dos efluentes, sendo relativamente fácil e barato ou custeando mais recursos do que outros. O sistema convencional de tratamento de água, tem como objetivo adequar as características físicas, químicas e biológicas da água a determinados padrões higiênicos, estéticos e econômicos. O processo de desinfecção deve promover o contato entre o agente de desinfecção e a água a ser desinfetada (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

3.3. Vermelho Congo

O Vermelho Congo é um dos corantes utilizados no tingimento de roupas na indústria têxtil e coloração de tecidos para exame microscópio na histologia. Foi sintetizado pela primeira vez em 1883 pelo químico alemão Paul Bottiger e alcançou grande sucesso comercial, por não necessitar da utilização de mordentes ou produtos necessários para fixação da cor nos tecidos (DOVI et al., 2021; HOWIE; BREWER, 2009). É pertencente a classe dos corantes azo, de alta toxicidade e difícil degradação no ambiente, sua fórmula química é $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$, com massa molar $696,66 \text{ g.mol}^{-1}$, nomenclatura IUPAC 3,3'-(4,4'-bifenildiil-bisazo)bis-(4-amino-1-naftalinsulfonato) de sódio e estrutura representada na Figura 1 (ALDRICH, 2023; CHATTOPADHYAY, 2011; OLADOYE et al., 2022).

FIGURA 1: Estrutura química do corante vermelho congo



FONTE: A autora (2023)

Por ter uma estrutura aromática estável, ou seja, não biodegradável, o vermelho Congo é prejudicial à saúde humana e animais aquáticos. Altos níveis desse corante na água causam irritação nos olhos, pele e órgãos gastrointestinais, induzindo também a sonolência e problemas respiratórios, além de ser mutagênico e carcinogênico (DOVI et al., 2021; OLADOYE et al., 2022).

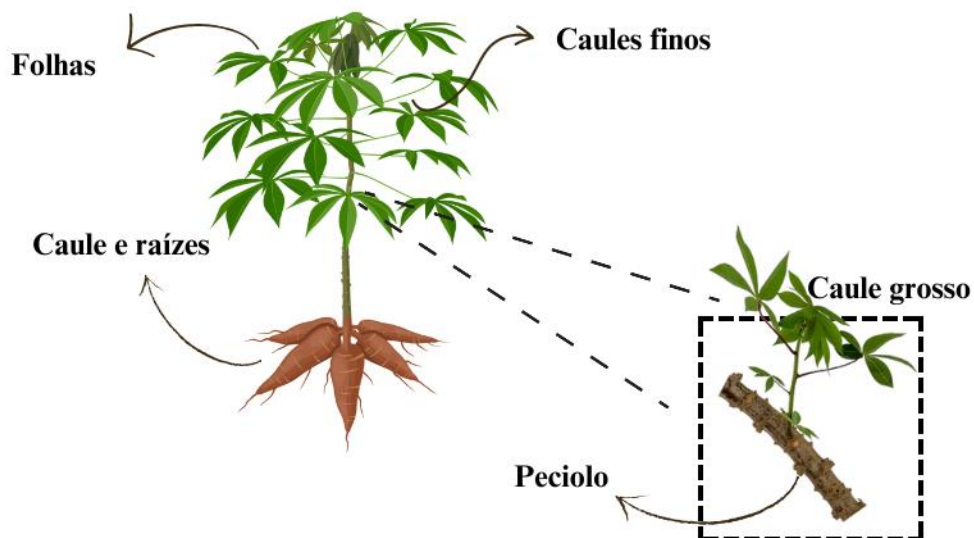
A cor do corante VC é devido aos grupos cromóforos díazo, com dois grupos amina e dois grupos sulfonatos ligados ao anel benzeno. A cor vermelha é aparente em soluções alcalinas ou fracamente ácidas, quando em forma de sal dissódico. Em condições fortemente ácidas, na forma protonada a cor refletida é o azul, dessa forma, pode ser usado como indicador de pH, no intervalo de 3-5 (CHATTOPADHYAY, 2011; HOWIE; BREWER, 2009). O comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) do Vermelho do Congo é 497 nm na faixa de pH 5-9 (DEVI; KUMAR; REDDY, 2009).

3.4. Mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta*) é conhecida no Brasil como aipim, macaxeira e mandioca mansa, usadas principalmente no consumo humano e alimentação animal ou também mandiocas bravas e amargas usadas geralmente na indústria, além de serem fonte de biocombustível e produção de energia renovável (MATOS et al., 2019; SÁNCHEZ et al., 2017; SILVA et al., 2014). É uma cultura perene, nativa da América do Sul, cultivada sob diversas condições edafoclimáticas e possui grande importância nutricional nos trópicos, pois sua raiz é uma das principais fontes de carboidratos (SÁNCHEZ et al., 2017; SILVA et al., 2014).

Essas plantas apresentam alto rendimento de biomassa em boas condições ambientais com grande capacidade de adaptação a ambientes com estresses bióticos e abióticos, em solos com baixa fertilidade e quantidade de água. As plantas de mandioca se dividem em parte aérea constituída por caules grossos e finos, pecíolos e folhas e a parte subterrânea é formada por raízes e caule (Figura 2) (VEIGA et al., 2016).

FIGURA 2: Esquemática da planta mandioca (*Manihot esculenta*)



FONTE: Adaptado de (VEIGA et al., 2016)

As raízes de mandioca são ricas em amido e apresentam inúmeras vantagens em comparação a outras culturas como, maior capacidade de acumulação de amido, disponibilidade durante o ano todo, preço econômico, resistência a seca, solos pobres, pragas e doenças e método de extração simples (CHISENGA et al., 2019; WANG et al., 2022).

A extração do amido pode ser por moagem úmida ou seca, entretanto, é preferível a moagem úmida, por ser um método mais simples e econômico, resultando em um amido de melhor qualidade e mais consistente, pois os efeitos de resfriamento e lubrificação da água causam menos danos. Pelo fato das raízes frescas possuírem rápida deterioração fisiológica pós colheita é importante ser armazenada de forma congelada (á -2°C) ou na forma cozida (CHISENGA et al., 2019; WANG et al., 2022).

A extração por moagem úmida consiste nas etapas de lavagem e descascamento das raízes, corte e processamento com adição de água para a extração do amido, filtração, sedimentação, decantação para a retirada de água, secagem, moagem e armazenamento. O rendimento e a qualidade do amido de mandioca variam, sendo afetados por vários fatores,

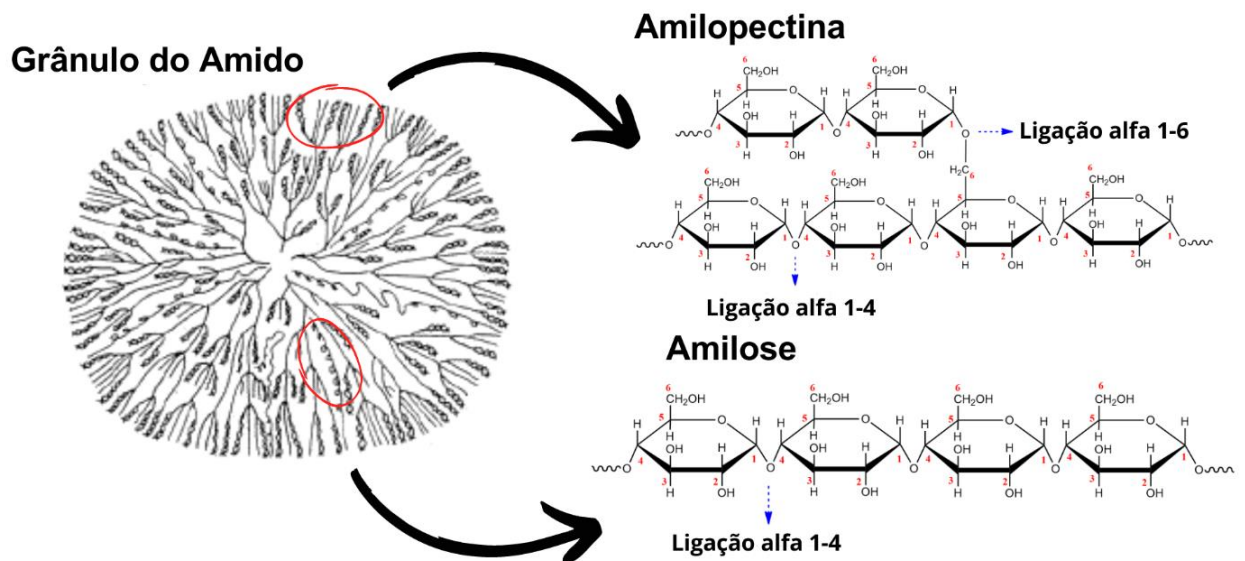
incluindo método de extração, variedade e crescimento da mandioca e condições ambientais (CHISENGA et al., 2019; WANG et al., 2022).

3.4.1. Amido

O amido é um polissacarídeo também chamado de biopolímero muito abundante produzido nas plantas como reserva energética, está presente nas sementes, raízes e tubérculos. De todos os polissacarídeos, o amido é o único capaz de produzir pequenos agregados chamados de grânulos que dependendo da origem podem variar em forma, tamanho estrutura e propriedades químicas. É o principal componente da raiz da mandioca podendo representar até 80% do peso seco da raiz (CHISENGA et al., 2019; ZHU, 2015; ZIA-UD-DIN; XIONG; FEI, 2017).

Como outros amidos, a fração amilácea das raízes de mandioca é formada por amilose e amilopectina, com um teor de 20 a 35% de amilose é classificado como normal/regular, o mais comum de ser encontrado na maioria dos amidos de mandioca (CHINMA; ARIAHU; ABU, 2013). A amilose e amilopectina são depositadas dentro dos grânulos do amido que possuem forma oval, truncada e arredondada com diâmetro de 2 a 32 μm (Figura 3) (ZHU, 2015).

FIGURA 3: Representação do grânulo e das moléculas de amilose e amilopectina que constituem o amido



FONTE: A autora (2023)

As moléculas de amilose tendem a formar estruturas helicoidais constituídas por unidades de glicose unidas por ligação glicosídicas α -(1,4), formando uma cadeia linear, sendo capaz de apresentar pequenas ramificações e, no meio aquoso com aquecimento contribui na viscosidade da dispersão amido-água. Em contrapartida, a amilopectina é formada por unidades de glicose unidas por ligação glicosídicas α -(1, 4) com pontos de ramificação em α -(1,6), tendo uma estrutura ramificada (CHISENGA et al., 2019; ZHU, 2015).

Na síntese de óxidos de metais, o amido atua como fonte combustível, possuindo boa reatividade química em relação a outros carboidratos em razão dos grupos hidroxila das suas unidades α -glicose, com alto poder de combustão, diminuindo a temperatura de calcinação e atuando também como gelificante complexante (PRIMO et al., 2020). Esses grupos hidroxila podem reagir de forma semelhante aos grupos hidroxila de álcoois primários e secundários, além de que o amido auxilia no controle do crescimento das partículas, devido a sua longa cadeia de glicose que encerra a mobilidade dos cátions (KHORSAND ZAK et al., 2013).

3.5. Síntese de óxidos com precursores naturais

A busca por aditivos naturais para a síntese de materiais passou a ter grande importância atualmente devido ao seu baixo impacto ambiental, alto poder de combustão, maior reatividade química, temperatura de calcinação reduzida e ação como gelificante complexante (PRIMO et al., 2020). Nesse caso, os polissacarídeos de plantas por serem atóxicos e mais econômicos podem ser usados como modificador alternativo, substituindo outros tipos de reagentes sintéticos como agentes complexantes (ácido oxálico, tartárico e acético) e surfactantes (brometo de cetilmetilamônio, etanol, etilenoglicol e glicerina) amplamente utilizados como agentes modificadores para obtenção de partículas de óxido (GUO et al., 2022).

Em síntese de óxido de magnésio BALABA et al., 2023 utilizou três polissacarídeos diferentes: amido de mandioca (*Manihot esculenta*), planta abundante no Brasil, pectina cítrica proveniente de cascas de frutas cítricas e *Aloe vera* (*Aloe Barbadensis Miller*), uma suculenta planta perene. O resultado desse trabalho gerou óxidos de magnésio com características morfológicas e superficiais distintas, cuja aplicação foi em adsorção de Cu^{2+} , resultados em resultados distintos.

PRIMO et al., 2020 sintetizaram nanopartículas de óxido de zinco por rotas simples utilizando amido de mandioca (*Manihot esculenta*) e *Aloe vera* (*Aloe Barbadensis Miller*). Esses materiais foram testados como adsorvente de íons Cu^{2+} em águas residuárias e o material sintetizado usando *Aloe vera* teve maior eficiência de remoção sob concentrações mais altas comparados ao material sintetizado com amido.

3.6. Compostos de Cálcio

O cálcio está entre os elementos mais abundantes na crosta terrestre, em massa, é o quinto elemento, ocorrendo em uma grande variedade de minerais (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014). O carbonato de cálcio (CaCO_3) é a forma mais comum de cálcio, que naturalmente ocorre como o giz e o calcário. Quando aquecido, se decompõe em óxido de cálcio (CaO), ou cal viva liberando CO_2 (ATKINS; JONES, 2012).

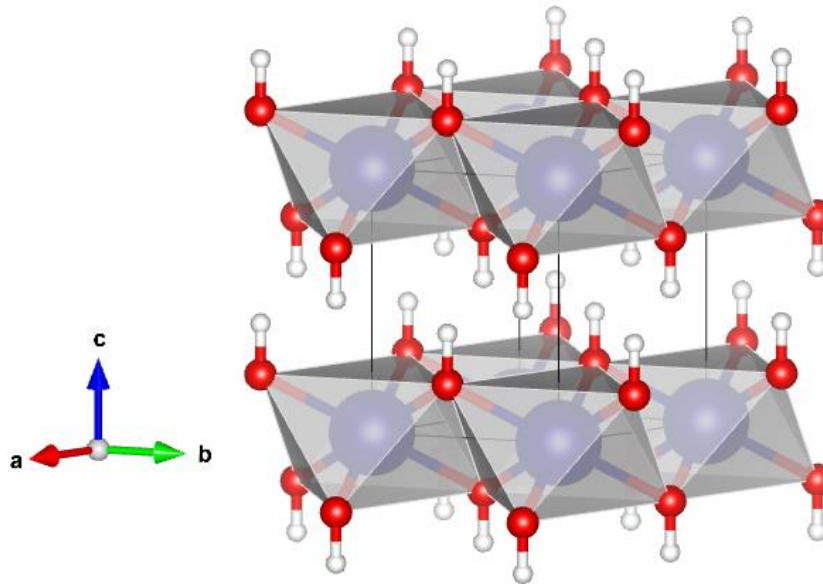
Outra forma de cálcio a ser encontrada é o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), este, é um composto inorgânico do grupo dos hidróxidos e tem a estrutura do tipo brucita. Seu empacotamento é formado por folhas de octaedros de cálcio (Ca) ligados entre si por ligações de hidrogênio no plano (001) (KHACHANI et al., 2014).

3.6.1. Portlandita (Hidróxido de Cálcio)

O hidróxido de cálcio apresenta fórmula molecular Ca(OH)_2 , é um cristal incolor ou pó branco obtido da mistura de óxido de cálcio e água ou também pela precipitação de cloreto de cálcio e hidróxido de sódio. Possui massa molar de 74,0931 g/mol; densidade 2,211 g/cm³; solubilidade 0,185 g/100 mL a 0 °C e 0,077 g/ml a 100 °C; e $K_{ps} = 4,68 \times 10^{-6}$ a 25 °C (ROPP, 2013).

Portlandita é o nome mineral do hidróxido de cálcio cristalino (Ca(OH)_2), e é isoestrutural à brucita (Mg(OH)_2). Possui morfologia hexagonal e o arranjo de empilhamento das folhas de óxido formam camadas octaédricas de compartilhamento de bordas distorcidas empilhadas ao longo do eixo cristalográfico c (Figura 4). Assim, cada grupo hidroxila é compartilhado com três átomos de cálcio em uma camada octaédrica de CaO_6 e cercado por três outros grupos de hidroxila da camada adjacente. Dentro das camadas de CaO_6 a ligação dominante é a de hidrogênio que, também faz a coordenação na vizinhança, conectando as camadas octaédricas opostas. Conseqüentemente, a portlandita possui clivagem perfeita ao longo de (001). A estrutura cristalina é trigonal no grupo espacial $P\bar{3}m1$ e os parâmetros cristalográficos da célula unitária são $a = b = 3,5925 \text{ \AA}$, $c = 4,905 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ (BREUER et al., 2020; HAJILAR; SHAFEI, 2016; NAGAI et al., 2000).

FIGURA 4: Estrutura cristalina da Portlandita



FONTE: Imagem desenhada com VESTA (COD[®] - 1000045)

LEGENDA: Átomos em:
Azul – cálcio
Vermelho – oxigênio
Branco – hidrogênio

Nos últimos anos, o hidróxido de cálcio se tornou um material surpreendente no âmbito da nanotecnologia em razão de suas propriedades químicas e físicas únicas. Apresenta uma vasta gama de aplicações na indústria por não ser tóxico, preparo simples e ser favorável ao meio ambiente (HARISH et al., 2022). Diversas áreas de pesquisa exploram as propriedades do hidróxido de cálcio como adsorvente de corante no tratamento de águas residuárias (PAI et al., 2023), desinfetante para prevenção de doenças infecciosas na pecuária (MATSUZAKI et al., 2021), consolidação de cartagem arqueológica (AFIFI; HASSAN; MENOFY, 2021), adsorvente de CO₂ (LEE et al., 2020), atividade antibacteriana (AYDIN; KALEMTAS, 2021), e endodontia (GLUSKIN et al., 2020).

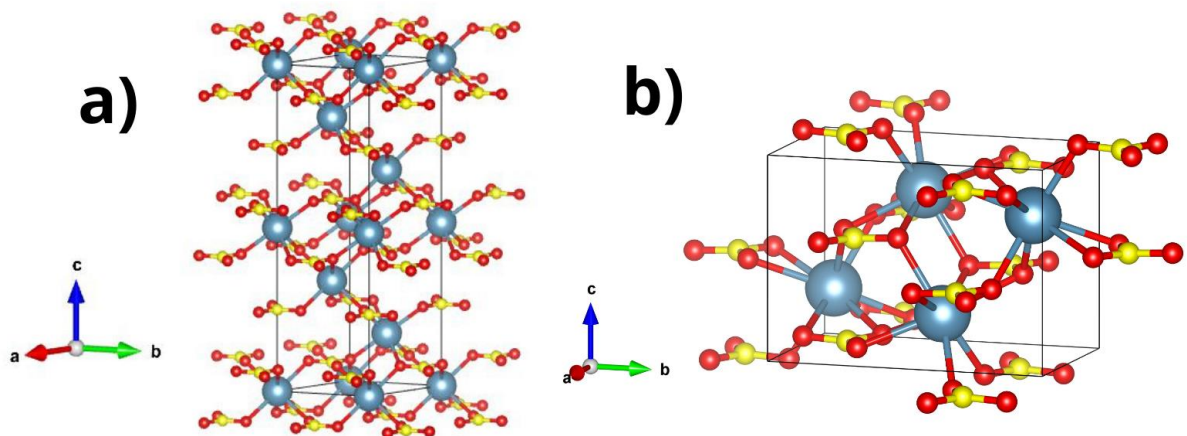
O método de síntese desempenha papel imprescindível na determinação e alteração das propriedades de nanopartículas de hidróxido de cálcio (HARISH et al., 2022). Na literatura, existem amplos relatos sobre a síntese utilizando várias abordagens metodológicas, como sol-gel (DARROUDI et al., 2016), reação sonoquímica (MOMENIAN et al., 2013), precipitação química (HARISH et al., 2020), reação metal-plasma de hidrogênio (LIU et al., 2010), etc.

3.6.2. Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é um composto polimorfo encontrado em rochas sedimentares (giz, calcário, dolomita) e metamórficas (mármore). Algumas de suas propriedades típicas são: densidade 2,7-2,9 g/cm^3 ; pH da suspensão aquosa 9; tamanho de partícula 0,2-30 μm ; absorção de óleo 13-21 g/100g ; área de superfície específica 5-24 m^2/g . É encontrado em três fases: calcita, aragonita e vaterita, e dependendo da sua origem, histórico de formação e impurezas possui propriedades diferentes (DANTE, 2016; MIGUEL MARTÍN-MARTÍNEZ, 2002).

A calcita é o polimorfo mais estável termodinamicamente, portanto, a mais comum de ser encontrada. Tem estrutura hexagonal e seus cristais assumem formas romboédricas e escalenoédricas (Figura 5 a)). A aragonita é menos estável e mais densa que a calcita, transforma-se irreversivelmente em calcita a 400 $^\circ\text{C}$, dessa forma, é termodinamicamente estável a baixa temperatura e alta pressão. Geralmente se cristaliza no sistema ortorrômbico (Figura 5 b)) com partículas aciculares. Ambas as fases, geralmente, são partículas monocristalinas (BESSLER; RODRIGUES, 2008; CZAPLICKA et al., 2022; DANTE, 2016).

FIGURA 5: Estrutura cristalina das fases a) calcita e b) aragonita



FONTE: Imagem desenhada com VESTA (COD[®] - 1547350 calcita e 2100187 aragonita)

LEGENDA: Átomos em:
Azul – cálcio
Vermelho – oxigênio
Amarelo – carbono

A vaterita é termodinamicamente instável e cristaliza-se na forma de partículas esféricas policristalinas, na qual, em uma solução aquosa de forma lenta, dissolve e recristaliza nos outros dois polimorfos. Em temperaturas abaixo de 40 $^\circ\text{C}$ ocorre a conversão para calcita e

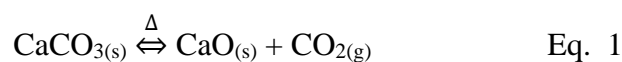
temperaturas mais elevadas a vaterita é convertida em aragonita (CZAPLICKA et al., 2022). A vaterita ao contrário da calcita e aragonita, apresenta núcleo oco, estrutura nanoporosa, alta área de superfície, morfologia e tamanhos ajustáveis. Por serem polimorfos menos estáveis, a vaterita e aragonita são mais difíceis de serem encontradas como minerais em comparação com a calcita (CZAPLICKA et al., 2022; LEGOUT et al., 2022).

Os processos de preparação de carbonato de cálcio que vem sendo relatados na literatura são evaporação térmica (JIANG et al., 2012), microemulsão (LIU et al., 2007), mistura de solução (YANG et al., 2021), via difusão de vapor de CO₂ em solução de Ca(OH)₂ (PAGE; CO, 2006), meio supercrítico de CO₂ (CHEM et al., 2011), etc.

Pelas suas propriedades o carbonato de cálcio é muito utilizado na indústria, principalmente na construção civil como ingrediente de cimento, ou também como enchimento em borracha, papel, plástico e outros materiais (BECK; ANDREASSEN, 2010).

3.6.3. Óxido de Cálcio

O óxido de cálcio (CaO) é conhecido como cal virgem e pertence aos compostos alcalino terrosos. É um sólido branco e cristalino, cáustico e alcalino à temperatura ambiente (KUMAR et al., 2022; ROPP, 2013). É formado pela decomposição do CaCO₃ a altas temperaturas (Eq. 1), cerca de 825 °C, no processo de calcinação para liberar moléculas de dióxido de carbono (CO₂) resultando na “cal virgem”. Esse processo é reversível, uma vez que, o CaO absorve CO₂ do ar sendo convertido novamente em carbonato de cálcio (ROPP, 2013).

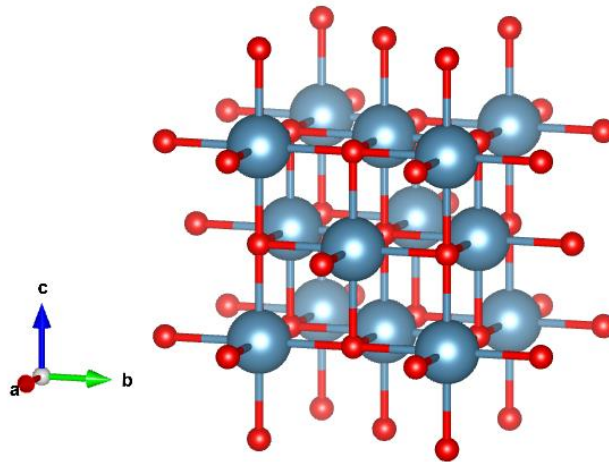


Algumas de suas propriedades químicas são: massa molar 56,0768 g/mol, densidade 3,35 g/cm³, ponto de fusão 2572 °C e ponto de ebulição 2853 °C. É solúvel em ácidos e glicerol, quando dissolvido em água (Ca(OH)₂) apresenta pH de 12,5. O CaO possui estrutura cúbica “halita” (Figura 6), que transforma-se na estrutura do tipo cloreto de sódio para a estrutura do tipo cloreto de cério a uma pressão de 60 a 70 GPa (0,6 a 0,7 megabar) reduzindo em 11% o seu volume (ROPP, 2013).

A produção de óxido de cálcio a partir do calcário é uma das formas de produção mais antiga feita pelo homem (ROPP, 2013). Em escala laboratorial descrições da literatura relatam síntese de nanopartículas de óxido de cálcio a partir do método sol-gel usando a técnica de secagem supercrítica (MAHINPEY; KARAMI, 2022), usando materiais naturalmente

disponíveis como casca de ovo de galinha (JALU; CHAMADA; KASIRAJAN, 2021) e preparação de nanopartículas a partir do rejeito lama de cal (NAYAR et al., 2020).

FIGURA 6: Estrutura cristalina do óxido de cálcio



FONTE: Imagem desenhada com VESTA (COD[®] - 1000044)

LEGENDA: Átomos em:
Azul – cálcio
Vermelho – oxigênio

O CaO tem grande importância na metalurgia, devido a sua capacidade de formar compostos com silicatos. Sua utilização também é significativa na indústria de ferro e aço (SHAKHASHIR, 2014 apud MISKUFOVA et al., 2015). Além disso, é utilizado em cimento, vidro, blocos de pedra, papel e celulose, produção de produtos químicos e plásticos, processamento de águas e gases de combustão, aplicações ambientais (SHAKHASHIR, 2014 apud MISKUFOVA et al., 2015), como adsorventes (GRANADOS-PICHARDO et al., 2020; SILVA, 2018), para catálise (SAFAEI-GHOMI; GHASEMZADEH; MEHRABI, 2013) entre outros.

3.6.4. Fertilizante como fonte de cálcio

Um fertilizante é qualquer material orgânico ou inorgânico (mineral), de origem natural ou sintética, que é adicionado ao solo visando suprir certos elementos essenciais ao crescimento vegetal (MORAES NETO, 2010). Neste caso, o fertilizante nitrato de cálcio é um material mineral de origem sintética e nas suas especificações possui teor total de 14% de nitrogênio e 16% de cálcio (BRASIL, 2016).

Na agricultura, o nitrato de cálcio ao ser aplicado no solo diminui a acidez por possuir o cátion Ca^{2+} básico, deixando-o livre na solução do solo. É utilizado também em cobertura para suprir a necessidade de nitrogênio e cálcio em plantas (LOPES, 1998; PEREIRA, 2015).

Ao comparar o fertilizante agrícola com o nitrato de cálcio comercial, a diferença de custo é bastante significativa, em que, o nitrato comercial é cerca de 6 vezes o valor do quilo do fertilizante agrícola.

3.7. Adsorção

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa, ou seja, é um processo em que as moléculas presentes em uma fase fluida, líquida ou gasosa podem acumular-se espontaneamente em uma fase sólida. A espécie que se acumula na interface do material, isto é, a substância que sofre o processo é denominada adsorvato e a superfície sólida em que o adsorvato se acumula, de adsorvente, de modo que a interação adsorvente-adsorvato depende das interações existente entre eles (NASCIMENTO et al., 2014). Essas interações dividem a adsorção em química e física.

A adsorção química é conhecida também como quimissorção e implica em interações fortes, ou seja, na troca efetiva ou na partilha de elétrons entre o adsorvente e adsorvato, ocasionando em uma nova ligação química. Essa ligação, acarretará na formação de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente e será geralmente um processo irreversível (NASCIMENTO et al., 2014; PEREIRA; ALVES, 2012; SANTOS, 2010).

A adsorção física ou fisissorção é um fenômeno quase sempre reversível, em que as forças de interação entre adsorvente e adsorvato são relativamente fracas, baseada em forças de Van der Waals. Para esse tipo de adsorção, o equilíbrio é atingido rapidamente devido as energias serem relativamente baixas, podendo acontecer em multicamadas (NASCIMENTO et al., 2014; PEREIRA; ALVES, 2012; SANTOS, 2010).

O processo de adsorção pode ser considerado complexo, pois depende principalmente de algumas condições experimentais, tais como, pH, concentração do corante, quantidade e tamanho da estrutura do adsorvente, temperatura e o tipo e estrutura do corante (DUARTE-NETO et al., 2014).

3.7.1. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem o equilíbrio entre a quantidade adsorvida e a concentração da solução do adsorvato, em condições de temperatura e pressão constantes. A

literatura propõe diversos modelos de equações para descrever o processo de adsorção, mas nesse caso, os modelos mais utilizados são o de Langmuir, Freundlich e Temkin (DUARTE-NETO et al., 2014; RASOULPOOR; POURSAATTAR MARJANI; NOZAD, 2020).

3.7.2. Isoterma de Langmuir

Esse modelo assume a formação de uma monocamada na superfície do sólido, em que os sítios de adsorção são homogêneos, ou seja, são energeticamente idênticos e podem comportar apenas uma molécula adsorvida, que não interage com outras moléculas (DUARTE-NETO et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2014).

A equação de Langmuir linearizada é representada pela Eq. 2:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}K_L} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Eq. 2}$$

Sendo q_e a quantidade do adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e é a concentração da solução do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}); $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}); K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1}).

3.7.3. Isoterma de Freundlich

Esse modelo considera que o processo de adsorção ocorre em multicamadas em superfícies heterogêneas. Além disso, cada sítio de adsorção possui energia diferente, considerando uma distribuição exponencial para caracteriza-los. Essa isoterma é uma equação empírica e exibe falhas em concentrações elevadas (NASCIMENTO et al., 2014; SANTOS, 2010).

A equação de Freundlich linearizada é expressa pela Eq. 3:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Eq. 3}$$

Sendo, q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1}); K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg.L^{-1}); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície e C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}).

3.7.4. Isoterma de Temkin

O modelo de isoterma de Temkin considera as interações adsorvato-adsorvente e a distribuição uniforme de energias de ligação. Neste caso, desconsidera concentrações extremamente altas ou baixas e assume que com o aumento da cobertura do adsorvente o calor de adsorção das moléculas tende a diminuir de forma linear (BALABA et al., 2023; NASCIMENTO et al., 2014).

A equação 4 é descrita como:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln C_e + \frac{RT}{b} \ln K_T \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo, b a constante de Temkin ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); T é a temperatura absoluta (K); R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e K_T é outra constante isotérmica de Temkin ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$).

3.7.5. Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos são determinantes para a interpretação dos efeitos ocasionados com a variação da temperatura e estão ligados com a capacidade de adsorção de determinado adsorvente. A melhor maneira de calcular a variação da entropia e entalpia padrão da reação de adsorção é a partir da equação de Van't Hoff (BORTH et al., 2021; CHAARI et al., 2019; DIM et al., 2021) (Eq. 5):

$$\ln K_D = \frac{\Delta H^\circ_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{ads}}{R} \quad \text{Eq. 5}$$

Em que, K_D é a relação de:

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Eq. 6}$$

Sendo K_D a constante de equilíbrio, R a constante universal dos gases perfeitos e os coeficientes linear e angular fornecem ΔS°_{ads} (variação da entropia padrão de adsorção) e ΔH°_{ads} (variação da entalpia padrão de adsorção), respectivamente, quando plotado um gráfico de $\ln K_D$ versus $1/T$ (temperatura), q_e é a quantidade de soluto adsorvido ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e C_e é a concentração de equilíbrio em solução ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

A energia livre padrão de Gibbs (ΔG°_{ads}) também é um parâmetro importante para compreender o estado final do sistema e pode ser obtida por meio dos valores de entalpia e entropia, seguindo a Eq. 7:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad \text{Eq. 7}$$

Tais parâmetros permitem prever se a reação é endotérmica ou exotérmica, espontânea ou não espontânea, o grau de liberdade das espécies envolvidas e se a interação é do tipo química ou física (BORTH et al., 2021). Valores negativos de ΔH°_{ads} indicam uma reação é exotérmica e os valores positivos de ΔS°_{ads} indicam aumento no grau de liberdade das espécies adsorvidas, proporcionando maior desordem do sistema e valores negativos de ΔG°_{ads} indicam uma reação espontânea e valores positivos implicam em uma reação não espontânea (RASOULPOOR; POURSAATTAR MARJANI; NOZAD, 2020).

3.8. Pigmentos

Um pigmento pode ser definido como um particulado sólido orgânico ou inorgânico, preto, branco, colorido ou fluorescente, que seja insolúvel no substrato em que venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com o meio (CASQUEIRA; SANTOS, 2008). Diferentemente dos corantes, que distingue dos pigmentos por sua solubilidade, sendo que os corantes são solúveis no meio perdendo as suas propriedades estruturais e cristalinas, após a dispersão mecânica no meio a ser colorido (CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

Os pigmentos por sua vez, são responsáveis por conferir cor, opacidade, rigidez mecânica e reforço à fase contínua em que estão dispersos. São sólidos de fina granulometria responsável pela aparência da película final formada. pode afetar a viscosidade, durabilidade, a resistência e as propriedades reológicas da tinta. Porém as propriedades finais da tinta ou revestimento, não dependem exclusivamente do pigmento, mas também do ligante e dos aditivos (AMARRILLA; SILVA FILHO; CARBONO, 2001).

3.9. Pigmentos híbridos

Pigmentos híbridos são materiais orgânicos-inorgânicos em que um corante orgânico (aniônico ou catiônico) é estabilizado sobre uma matriz inorgânica (LAGUNA et al., 2007). Esses materiais híbridos orgânico-inorgânicos são formados pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem (JOSÉ; PRADO, 2005).

Dessa forma, a indústria de pigmentos busca novos materiais híbridos que possam substituir alguns pigmentos atuais, que contêm em suas composições metais de transição tóxicos como o chumbo e mercúrio. Além do mais, a incorporação de corantes em estruturas inorgânicas gera novos pigmentos orgânico-inorgânico (LAGUNA et al., 2007).

CAPÍTULO 2

Materiais e Métodos

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Os reagentes utilizados foram: nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99% Dinâmica[®]) e fertilizante a base de nitrato de cálcio sem tratamento prévio, adquirido em uma casa agropecuária da cidade. O corante usado foi o Vermelho Congo ($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$, Neon[®]).

O amido utilizado foi extraído da mandioca (*Manihot esculenta*), usado *in natura* sem tratamento químico.

4.2. Análise química do corretivo agrícola (Fertilizante)

4.2.1. Análise do Nitrogênio total

Essa análise foi conduzida no *Laboratório de Análises Agroquímicas Solum Brasilis*, situado no município de Guarapuava-PR. O teor de nitrogênio foi determinado por um método alternativo descrito por (BRAZ et al., 2016), no qual, fundamenta-se na amonificação do nitrogênio presente na amostra, seguido de destilação alcalina da amônia, sobre excesso de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com ácido padronizado.

Para a digestão foram pesados 100 mg do fertilizante e transferido para tubo digestor de 125 mL com 1 g de catalisador (mistura de sulfato de cobre + sulfato potássio). Posteriormente, em capela de exaustão, foram adicionados ao tubo digestor 3 mL de H_2SO_4 concentrado ($d = 1,84 \text{ g.mL}^{-1}$ e 98%) e 1 mL H_2O_2 ($d = 1,13 \text{ g.mL}^{-1}$ e 130 volumes). O tubo foi aquecido em bloco digestor com a temperatura aumentando gradativamente em até 200 °C por 30 minutos.

Após a digestão, a amostra foi resfriada em capela de exaustão e destilada em aparelho destilador TECNAL – TE 0364, em condições alcalinas com adição de solução de hidróxido de sódio 5,0 mol.L⁻¹, por quatro minutos. O destilado foi recolhido em erlenmeyer contendo 25 mL de solução de ácido bórico com indicador misto (vermelho de metila e verde de bromocresol) que possui coloração vermelha, que ao ser destilado muda para a cor verde. Em seguida, a amostra destilada foi titulada com solução de H_2SO_4 0,01 mol.L⁻¹, mudando da cor verde para vermelha.

4.2.2. Cálcio – Método espectrométrico por absorção atômica

O teor de cálcio foi determinado seguindo a metodologia oficial descrita pelo MAPA (Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento) (BRASIL, 2014). Esse método consiste

na extração do cálcio contido na amostra e a determinação da concentração por espectrometria de absorção atômica.

Para a extração foi pesado 1 g da amostra de fertilizante, transferido para um béquer de 100 mL com aproximadamente 30 mL de água destilada e levado à ebulição por 30 minutos. Após resfriar transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL, completando seu volume e homogeneizando.

Colocou-se o aparelho nas condições exigidas para determinação do cálcio (lâmpada de Ca, comprimento de onda de 422,7 nm e chama adequada, conforme manual do equipamento). Calibrou-se o equipamento com o branco e as soluções padrão e procedeu-se à leitura da amostra. A concentração em mg.L^{-1} foi determinada através da informação direta do equipamento, sendo calculado a porcentagem por meio da expressão:

$$Ca(\% m/m) = \frac{2,5C}{y}$$

Onde:

C = concentração de Ca na solução final de leitura, em mg L^{-1} .

y = massa da amostra, contida na alíquota A do extrato, em mg.

As informações da análise estão descritas no Anexo 1.

4.3. Extração do amido

Inicialmente, para a extração do amido foi realizada a lavagem da mandioca em água corrente para remoção de sujeiras e retirada da casca externa (marrom). Em seguida, a mesma foi picada para facilitar a trituração e deixada imersa em solução de peróxido de hidrogênio em baixa concentração por aproximadamente 20 minutos. Posteriormente, a mandioca passou por processamento em liquidificador industrial de alta rotação, em proporção de 1:2 de massa de mandioca e água (m/m). Após, foi separada a fibra do caldo por peneiração e lavado com água deionizada para melhor extração do amido, assim, a solução coloidal ficou em repouso por 24 horas para precipitação do amido. Logo após, o amido e a fibra foram secos em estufa a 60 °C por 30 minutos, utilizando uma cápsula de evaporação. Então, o amido e a fibra secos foram peneirados e conservados em refrigerador (-7 °C).

4.4. Preparação do oxi-hidróxido de cálcio

A metodologia de preparo da base de amido foi adaptada de (PRIMO et al., 2019 p.18). Na preparação da base de amido foi utilizado 96 g de amido e 384 g de água deionizada alcançando a proporção de 1:5 de amido seco e água (m/m). Sob agitação constante para não

sedimentar o amido em solução, foi adicionado 141,41 g de fertilizante, referente à proporção 5% de íon cálcio em relação a massa total da base amido/água inicial. Após 20 minutos sob agitação mecânica constante (700 rpm) e temperatura ambiente, a suspensão foi calcinada em forno mufla, em temperatura de 900 °C por 120 minutos e rampa de aquecimento 10 °C.min. O sólido obtido foi pulverizado em almofariz e pistilo, peneirado em peneira de 250 μ m (60 mesh).

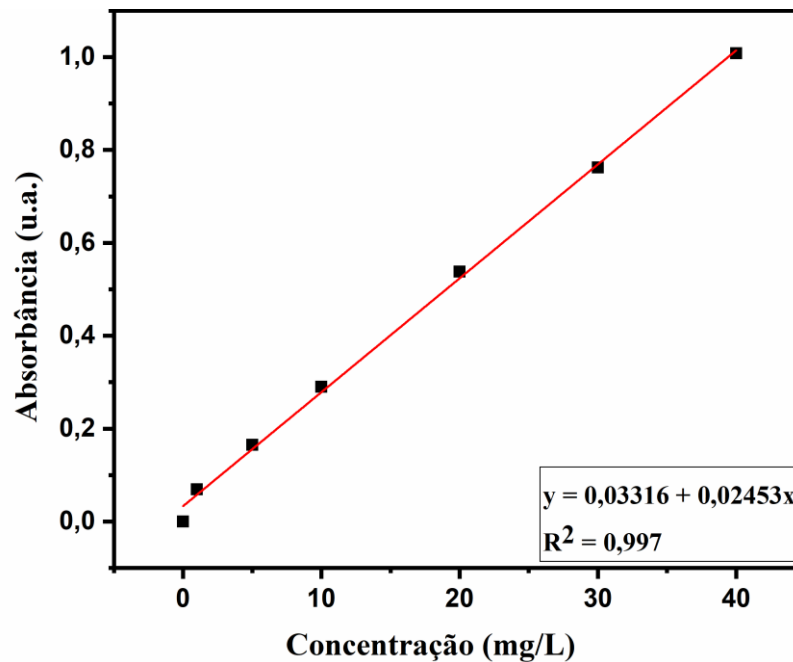
O mesmo procedimento, foi utilizado para a síntese com o precursor nitrato de cálcio. Os sólidos obtidos foram denominados Ca-Fer decorrente da síntese com o fertilizante e Ca-Com para a síntese com o nitrato de cálcio comercial.

4.5. Aplicação em adsorção

4.5.1. Curva analítica

A curva de calibração (Figura 7) foi feita a partir de soluções de vermelho Congo nas concentrações de 1, 5, 10, 20, 30 e 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O comprimento de onda monitorado foi em 497 nm que corresponde a absorbância máxima do corante.

FIGURA 7: Curva analítica do corante Vermelho congo



FONTE: A Autora (2023)

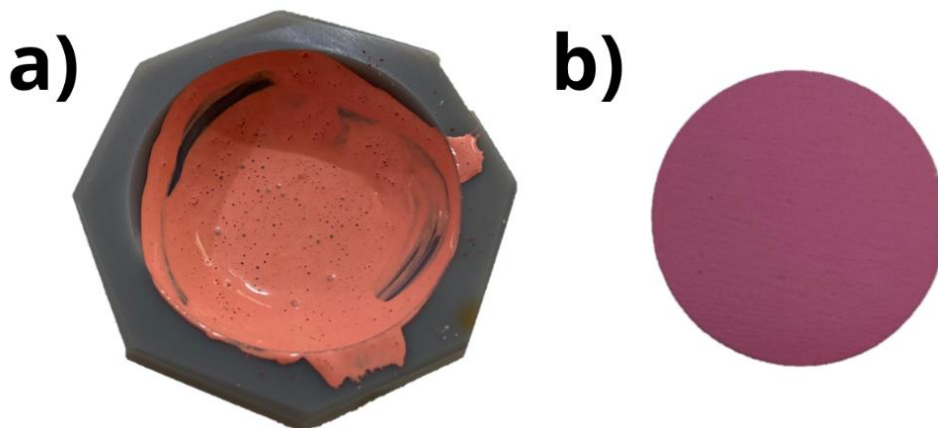
4.5.2. Experimentos de Adsorção

Os ensaios de remoção de vermelho do Congo foram realizados com soluções aquosas contendo 550-1050 mg.L⁻¹ em pH 7. Frascos contendo 50 mL de corante foram colocados sob agitação magnética em banho térmico a 25, 35 e 45°C por 30 minutos. Em seguida, 200 mg de Ca-Fer foi adicionado e, o sistema foi mantido em agitação magnética constante e temperatura controlada por 1 hora. Alíquotas do sobrenadante foram centrifugadas e analisadas em espectrofotômetro na faixa de comprimento de onda de 300-900 nm, antes e após a adsorção, para avaliar o desempenho do adsorvente. As amostras de Ca-Fer coletadas após os ensaios de adsorção foram reutilizadas como pigmentos. Após adsorção a amostra recebeu a denominação de Ca- Fer/VC.

4.6. Aplicação do pigmento híbrido em tinta branca

As amostras resultantes do processo de adsorção foram aplicadas como pigmentos para tinta imobiliária comercial do tipo branca. Primeiramente, corpos de prova foram preparados com gesso com o intuito de simular uma parede. Para a formação da tinta branca foi utilizada uma proporção de 1:5 (tinta/água). Na incorporação do pigmento à tinta, foi utilizado a proporção de 10% em relação ao valor de massa de tinta utilizada para aplicação de duas demãos de tinta em cada bloco de gesso, neste caso, para 0,45 g de tinta utilizou-se 0,05 g de pigmento para incorporação. A cada demão foi esperado o tempo necessário para secagem total. Na Figura 8 é mostrada a dispersão do pigmento em tinta e do bloco de gesso pintado.

FIGURA 8: a) Dispersão do pigmento em tinta e b) corpo de prova pintado



FONTE: A Autora (2023)

4.7. Teste de estabilidade química

O teste de estabilidade de cor foi realizado em ambientes ácido e básico utilizando dessecadores como ambiente experimental controlado. Placas de Petri com ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos nas concentrações de 2 mol.L⁻¹, foram colocadas em diferentes dessecadores para reproduzir ambientes agressivos (HORSTH et al., 2023). Os substratos que revestiam os blocos de gesso foram adicionados aos dessecadores, que foram selados. Medições colorimétricas foram realizadas antes do teste e após 72 horas, a fim de verificar a estabilidade colorimétrica dos pigmentos híbridos.

4.8. Técnicas de caracterização

4.8.1. Difratomia de Raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) obtidos em um difratômetro de raios X da Bruker, modelo D2Phaser, cátodo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potencial de 30 kV, corrente de 10 mA, faixa entre 10° e 70° (2 θ) e incremento de 0.2°/s. Para indexação das cartas foi utilizado o software MATCH![®] com acesso ao banco de dados ICSD. Para os cálculos de cristalinidade e tamanho de cristalito foi utilizado o software EVA[®] (versão 1.1 da Bruker). As análises foram realizadas no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN) - UNICENTRO, campus CEDETEG.

4.8.2. Infravermelho por transformada de Fourier – modo ATR (FTIR)

Os espectros foram adquiridos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de sensor de refletância total atenuada (ATR-FTIR). Foi utilizado o equipamento da Perkin Elmer modelo Frontier com resolução espectral de 4 cm⁻¹ e faixa de 4 varreduras com número de ondas de 4000 a 650 cm⁻¹. As análises foram realizadas no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN/UNICENTRO), campus CEDETEG.

4.8.3. Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Para a análise qualitativa do fertilizante utilizado na síntese e os materiais obtidos, foi realizada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As medidas foram realizadas com um tempo de aquisição de 20 segundos e uma tensão de aceleração de 15,0 kV, obtida da Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido), modelo EDS XSTREAM2. As análises foram realizadas

no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN), UNICENTRO, campus CEDETEG.

4.8.4. Potencial Zeta (ζ)

Para as análises de potencial zeta as amostras foram anteriormente preparadas em suspensão com 1 mg de amostra para 1 mL de solução de KCl 10 mmol (pH 7) e submetidas ao ultrassom por 16 minutos. As medições foram realizadas no equipamento ZETASIZER Malvern, modelo NANO ZS90 (Worcestershire, Reino Unido). As análises foram realizadas no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN), UNICENTRO, campus CEDETEG.

4.8.5. Colorimetria

Medidas de cor dos pigmentos em pó e disperso em tinta foram avaliados de acordo com a Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) através das coordenadas L^* a^* b^* C^* . Neste sistema, L^* é o grau de luminosidade da cor, que varia do branco ($L^*=100$) ao preto ($L^*=0$). Valores positivos de a^* corresponde a cor vermelha, enquanto que os valores negativos correspondem ao verde. Por fim, valores positivos de b^* correspondem a cor amarela, e os valores negativos correspondem ao azul. Os valores de C^* estão associados ao Cromo que indica a saturação do material (QUINDICI, 2013). As medidas colorimétricas do pó e disperso em tinta foram analisadas em um colorímetro portátil (NR60CP - 3nh), com fonte de iluminação de luz de LED combinada, ângulo de 8° e abertura de medição de 4 mm. As análises foram realizadas no laboratório de materiais LABMAT -UNICENTRO, campus CEDETEG.

O desvio total da cor é expresso pelo valor de ΔE , criado pelo CIE para denominar uma distância métrica que pode ser calculado pela Eq. 7 (QUINDICI, 2013).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde, ΔL é a variação da luz, Δa é a variação do parâmetro (vermelho-verde) e Δb é a variação do parâmetro b (azul-amarelo). A tabela 1 apresenta uma ideia da avaliação feita em função da diferença de cor (ΔE) (QUINDICI, 2013).

TABELA 1: Avaliação visual da diferença de cor usando sistema CIEL*a*b*

ΔE	Intensidade da diferença de cor
Até 0,2	Não perceptível
0,2 – 0,5	Muito fraco
0,5 – 1,5	Fraco
1,5 – 3,0	Claro
3,0 – 6,0	Muito claro
6,0 – 12,0	Forte
Acima de 12,0	Muito forte

FONTE: Adaptado de Quindinci (2013).

CAPÍTULO 3

Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do fertilizante

No Anexo 1 encontra-se o laudo da análise química do fertilizante, indicando a presença de 21,15% de cálcio e 5,6% de nitrogênio. Na tabela 2, é indicado a composição elementar do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e verifica-se que a porcentagem de massa experimental de cálcio encontrada no fertilizante é muito próxima a porcentagem de massa teórica do elemento.

TABELA 2: Composição elementar de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ teórico e experimental

Elemento	Símbolo	Massa atômica	Átomos	Porcentagem da massa teórica	Porcentagem da massa exp.
Cálcio	Ca	40,078	1	24,425	21,15
Nitrogênio	N	14,0067	2	17,072	5,60
Oxigênio	O	15,9994	6	58,503	-

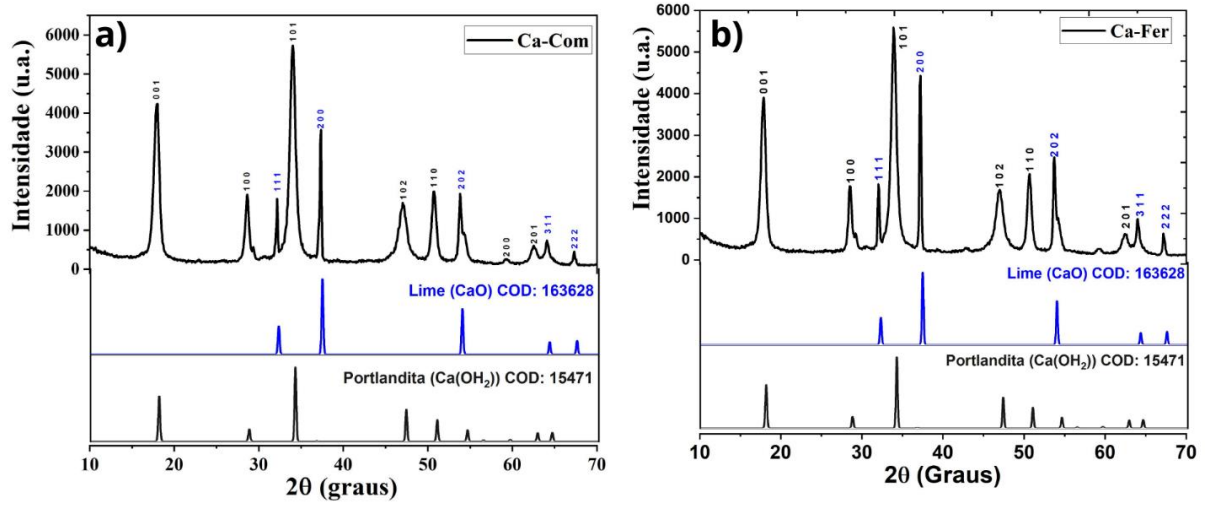
FONTE: A Autora (2023).

5.2. Difractometria de Raios X (DRX)

A Figura 9 apresenta os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas a partir do fertilizante e por nitrato de cálcio comercial, as fases encontradas foram identificadas a partir do software Match 3!. Para o material obtido a partir do fertilizante, Ca-Fer (Fig. 9 b)), apresentou padrões de picos bem definidos e mistura de fases, tendo como fase cristalina principal identificada como Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [96-100-1769], fase comum em compostos de cálcio (DESGRANGES et al., 1993) em $d = 4,96 \text{ \AA}$ ($2\theta = 17,84^\circ$), $d = 3,13 \text{ \AA}$ ($2\theta = 28,55^\circ$), $d = 2,64 \text{ \AA}$ ($2\theta = 33,94^\circ$), $d = 1,93 \text{ \AA}$ ($2\theta = 46,99^\circ$), $d = 1,80 \text{ \AA}$ ($2\theta = 50,65^\circ$), os resultados se assemelham aos valores encontrados por (LÓPEZ-ARCE et al., 2010; SALVADORI; DEI, 2001). Também são identificados picos referentes ao óxido de cálcio (CaO) chamado de fase Lime [96-900-8606] que, em contato com a umidade pode se converter em hidróxido de cálcio (SOUZA et al., 2012).

Na amostra sintetizada a partir do reagente comercial (Ca-Com), não é observado mudanças no produto formado. Pelo refinamento dos dados no software Match 3!, as fases encontradas continuam sendo as mesmas, em prevalência a Portlandita [96-100-1769] com 78,9% e óxido de cálcio com 21,1% [96-900-8606].

FIGURA 9: Difratomogramas das amostras Ca-Com (a) e Ca-Fer (b)



FONTE: A autora (2023)

A partir dos dados de DRX foi possível determinar o grau de cristalinidade da amostra (Tabela 3) utilizando o pico mais intenso (101). A mudança da fonte precursora de cálcio não provoca alteração no grau de cristalinidade, e o tamanho médio do cristalito, calculados pela Equação de Scherrer, que utiliza a largura à meia altura do pico de maior intensidade, empregando os valores da constante de proporcionalidade k . Assim, foi utilizado o valor mínimo de $k=0,9$ para partículas esféricas e o valor máximo de $k=1,3$ para outros tipos de partículas (CULLITY, B.D.; STOCK, 1956).

Foi observado, com bases nos dados de cristalinidade e tamanho de cristalito, que não houve mudanças significativas entre as duas amostras, tanto a amostra sintetizada com nitrato de cálcio quanto a amostra sintetizada com o precursor fertilizante. Portanto, o fertilizante pode ser utilizado como precursor reacional na obtenção de materiais a base de cálcio.

TABELA 3: Dados de cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras Ca-Fer e Ca-Com, segundo a constante de proporcionalidade $k=0,9$ e $k=1,3$.

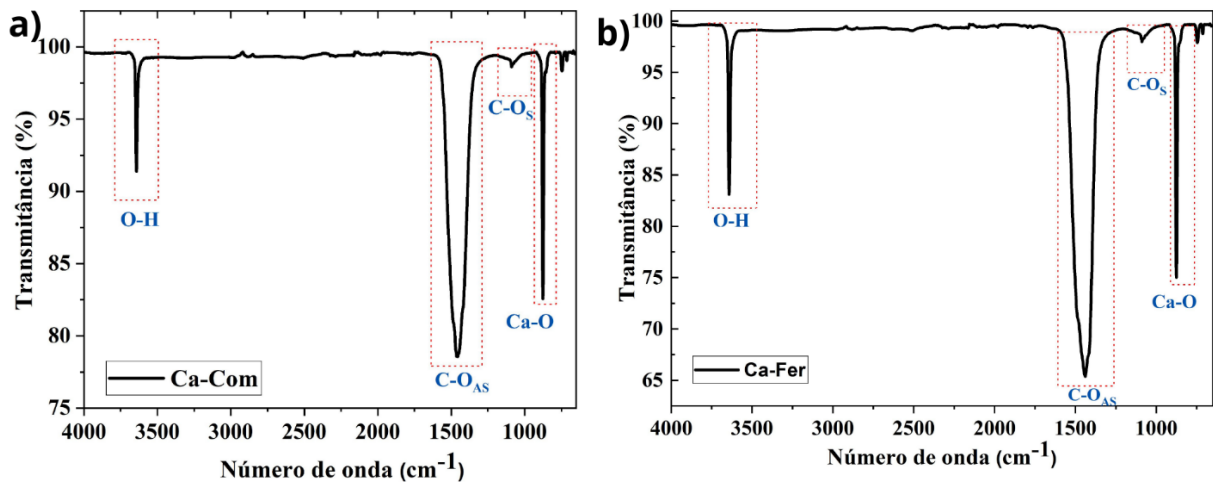
Amostra	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)	
		$k = 0,9$	$k = 1,3$
Ca - Fer	83,6	11,5	16,6
CaO - Com	83,5	11,1	16,1

FONTE: A Autora (2023).

5.3. Infravermelho por transformada de Fourier – modo ATR (FTIR)

A partir dos espectros de FTIR foi possível identificar três bandas características (Figura 10) para as duas amostras. A primeira banda vibracional localizada em 3644 cm^{-1} representa o modo de estiramento das hidroxilas (O-H) das moléculas de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (HLAING et al., 2014; SALVADORI; DEI, 2001). A banda larga em 1444 cm^{-1} está relacionada aos estiramentos antissimétricos, e em 1094 cm^{-1} aos estiramentos simétricos de C-O, ambos correspondentes às moléculas de carbonato de cálcio (CaCO_3) (BESSLER; RODRIGUES, 2008; HLAING et al., 2014; KHACHANI et al., 2014; SILVA et al., 2010). No entanto, picos de carbonato de cálcio (CaCO_3) não foram observados nos difratogramas de raios X, porém devido ao manuseio da amostra e exposição ao ar, pode resultar na carbonatação (SALVADORI; DEI, 2001). Outra explicação para este fato se dá pelas fases cristalinas da portlandita e óxido de cálcio se sobressaírem sob a fase do carbonato de cálcio que é amorfo, em decorrência disso não aparecendo no DRX. Segundo os estudos de (TANPURE et al., 2022), as bandas em torno de 1440 e 1000 cm^{-1} podem ser relacionados a carbonização das moléculas que $\text{Ca}(\text{OH})_2$. E por fim, a banda intensa e estreita em 875 cm^{-1} corresponde as ligações entre Ca-O do hidróxido de cálcio (HLAING et al., 2014).

FIGURA 10: Espectros de infravermelho (FTIR) em modo ATR a) Ca-Com e b) Ca-Fer



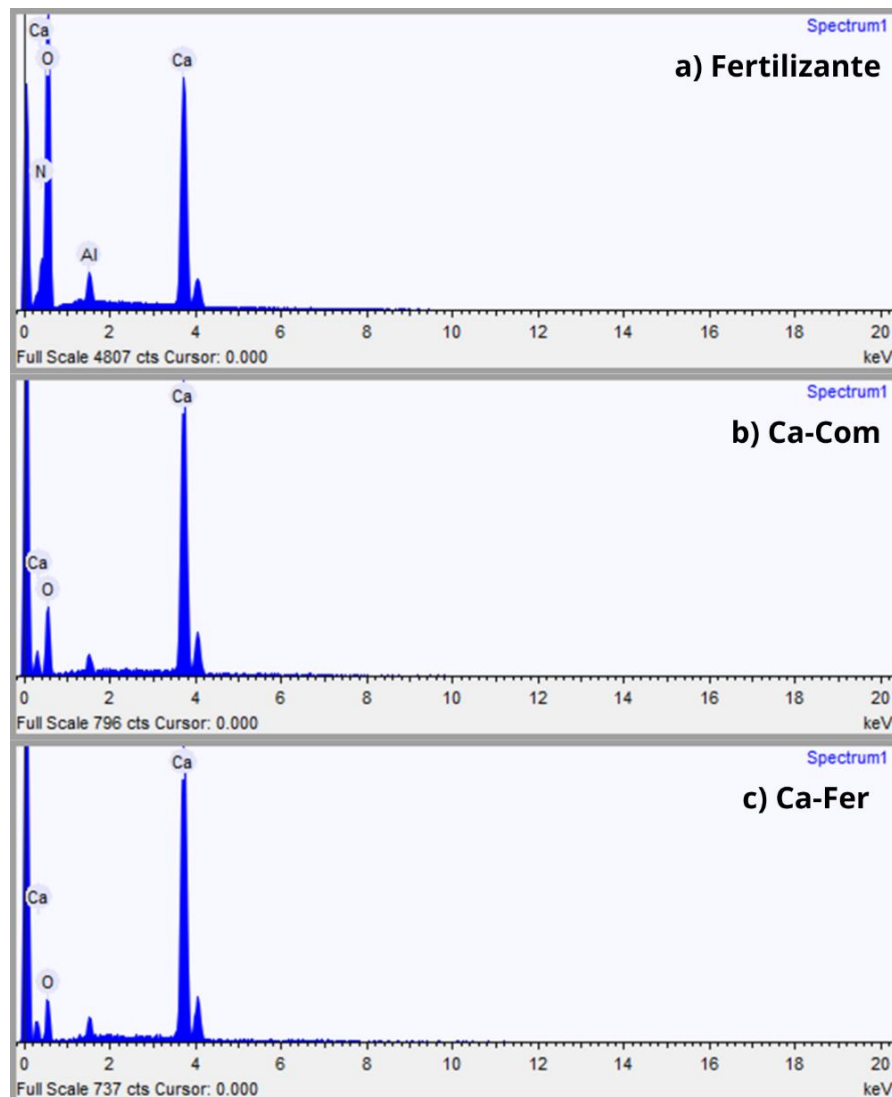
FONTE: A autora (2023)

5.4. Espectroscopia por Energia dispersiva (EDS)

O espectro EDS do fertilizante (Figura 11 a)) identifica a composição elementar, com cálcio, nitrogênio e oxigênio, corroborando com os dados obtidos pelo método da análise do fertilizante. Para as amostras Ca-Com e Ca-Fer (Figura 10 a) e b)) apresentam picos devido a

presença de cálcio e oxigênio. Resultado semelhante foi descrito por (HARISH et al., 2022) para nanopartículas de hidróxido de cálcio. A presença de alumínio se deve ao porta amostra utilizado na medida.

FIGURA 11: Espectros dos elementos presentes nas amostras a) fertilizante; b) Ca-Com e c) Ca-Fer



FONTE: A autora (2023)

5.5. Potencial Zeta (ζ)

A medida do potencial zeta permite a avaliação da estabilidade química das partículas em estado coloidal (BALABA et al., 2023). Os dados obtidos sugerem que a suspensão de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ resultou no valor médio de potencial zeta de +12,5 mV para o Ca-Fer e +3,97 mV para o Ca-Com indicando que o hidróxido de cálcio apresenta sítios ativos de superfície do

adsorvente com cargas positivas, assim, aumentando a absorção do corante aniônico devido a força eletrostática (UZUNOĞLU; ÖZER, 2016).

Resultados semelhantes foram encontrados na literatura para $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com valores de 12,35 e 12,9 (NARAYAN et al., 2018; PAI et al., 2023).

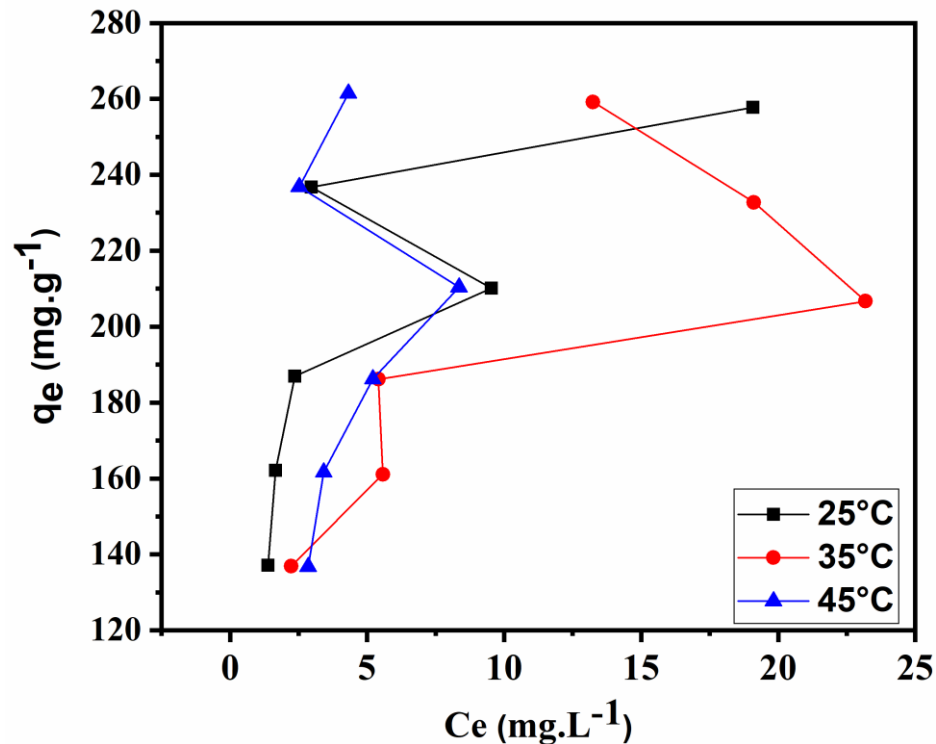
5.6. Aplicação em Adsorção

Como a síntese utilizando precursores diferentes gerou o mesmo produto, na adsorção foi utilizado apenas o Ca-Fer levando em consideração que a sua síntese possui menor custo, ou seja, é o material mais viável a ser aplicado.

5.6.1. Isotermas

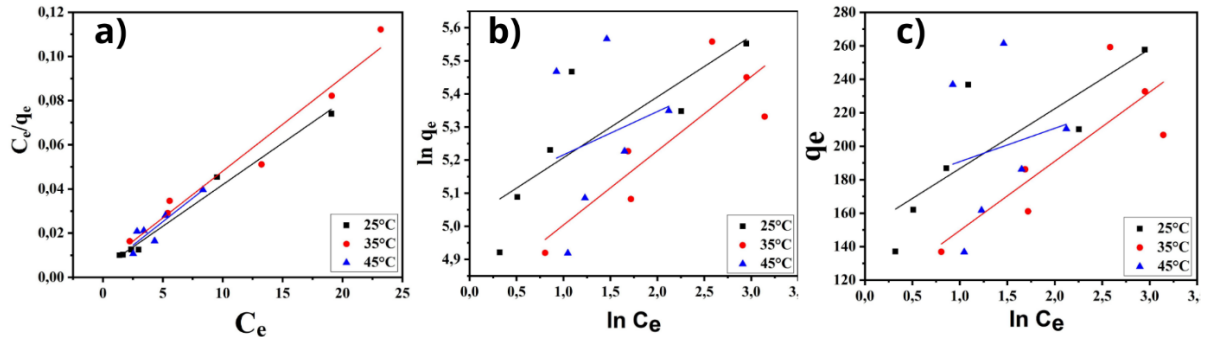
Para explicar o mecanismo de adsorção e como as moléculas de corante interagem com o óxi-hidróxido, as isotermas de adsorção não linearizadas (Figura 12) foram analisadas por três modelos matemáticos principais: Langmuir (Eq. 2), Freundlich (Eq. 3) e Temkin (Eq. 4). Os valores dos coeficientes de correlação (R_L^2 , R_F^2 e R_T^2) foram determinados a partir das isotermas linearizadas (Figura 13).

FIGURA 12: Isotermas de adsorção do vermelho congo em três temperaturas



FONTE: A Autora (2023)

FIGURA 13: Isotermas linearizadas segundo a equação de Langmuir (a) Freundlich (b) e Temkin (c) nas três temperaturas



FONTE: A Autora (2023)

Os dados de equilíbrio são apresentados na Tabela 4, com base no coeficiente de correlação (R^2) o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Langmuir, independente da temperatura de reação. Esse modelo propõe um comportamento de adsorção em monocamada em uma superfície homogênea, em que as moléculas não interagem entre si e cada sítio de interação comporta apenas uma molécula (BORTH, 2020; DUARTE-NETO et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2014).

A isoterma de Freundlich considera uma relação empírica de interação entre superfícies heterogêneas e moléculas de adsorvato, cujos valores de $1/n$ indicam a heterogeneidade da superfície. Valores de 0 a 1 indicam adsorção favorável e quanto menor o valor de $1/n$ mais heterogênea é a superfície (BINGÜL, 2022; DEBNATH; DAS, 2023). Observando os dados da Tabela 4 os valores de $1/n$ foram calculados como 5,445, 4,462, 7,645 a 25, 35 e 45 °C, respectivamente. Ou seja, esses valores são superiores a 1 indicando que o adsorvente é homogêneo.

Para a isoterma de Temkin conforme os dados observados na Tabela 4 o R^2 é menor que 0,99. Esse modelo ignora concentrações extremamente baixas ou altas e assume diminuição linear em vez de logarítmica do calor de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

TABELA 4: Dados de equilíbrio de adsorção do vermelho congo em três temperaturas

Temp. (°C)	Langmuir		Freundlich				Temkin		
	K_L (L.mg ⁻¹)	$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	R_L^2	K_F^2 (L.g ⁻¹) ¹	1/n	R_F^2	K_T^2 (L.g ⁻¹)	b (J.mol ⁻¹)	R_T^2
25	0,885	265,252	0,988	151,935	5,445	0,654	75,002	69,338	0,672
35	0,738	236,407	0,965	119,060	4,462	0,726	14,514	59,893	0,671
45	1,121	234,192	0,836	161,578	7,645	0,057	6421,34	124,364	0,035

FONTE: A Autora (2023).

Os parâmetros da isoterma de Langmuir exibiram uma capacidade máxima de adsorção de 265,25, 236,40 e 234,19 mg.g⁻¹ nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, respectivamente. Na literatura não são reportados estudos envolvendo o processo de adsorção do vermelho Congo em materiais de cálcio, portanto, na Tabela 5 esses valores foram comparados a estudos publicados envolvendo diversos tipos de materiais.

TABELA 5: Capacidade máxima de adsorção do vermelho congo em diferentes adsorventes

Adsorventes	$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	Referências
Óxido de grafeno	120,20	(KUMAR SAHOO et al., 2020)
Carvão ativado de resíduos de café	90,90	(LAFI; MONTASSER; HAFIANE, 2019)
Nanoplaquetas de celulose-grafeno	139,6	(GONZÁLEZ-LÓPEZ et al., 2021)
Composto de bentonita/quitosana	303,0	(ABUKHADRA; ADLII; BAKRY, 2019)
α -Fe ₂ O ₃ modificado por quercetina	427,35	(SATHEESH et al., 2016)
Nanocristais de celulose modificados por surfactante	448,43	(RANJBAR et al., 2020)
Oxi-hidróxido de cálcio (Ca-Fer)	265,25	Este trabalho

FONTE: A Autora (2023).

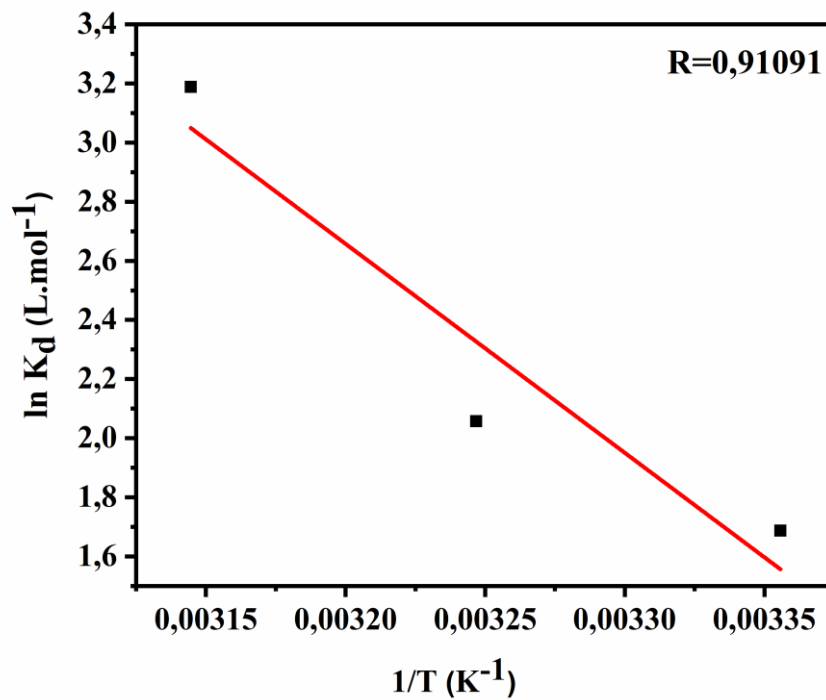
Diversos adsorventes possuem capacidades de adsorção consideravelmente mais altas que em oxi-hidróxido, como mostrado na Tabela 5. No entanto, grande parte desses adsorventes foi sintetizada por etapas de síntese mais complicadas, reagentes mais caros e alto consumo de energia. Apesar desses adsorventes possuírem altas capacidades de adsorção, após esse processo não são reaproveitados, assim, gerando mais resíduo para descarte na natureza.

5.6.2. Estudo termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos, incluindo (ΔG° , ΔH° e ΔS°) para o processo de adsorção foram calculados por meio dos gráficos de Van't Hoff (Figura 14) e as Eq. 5, 6 e 7. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 6. Os valores negativos das energias livres de

Gibbs (ΔG°) indicam reação espontânea, o que está de acordo com a literatura para a adsorção do vermelho Congo em Composto de bentonita/quitosana (ABUKHADRA; ADLII; BAKRY, 2019). O valor positivo de entropia (ΔS°) indica aumento da desordem na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção (BORTH, 2020). A entalpia negativa (ΔH°) valida a natureza exotérmica do processo (ABUKHADRA; ADLII; BAKRY, 2019).

FIGURA 14: Gráfico de Van't Hoff para Ca-Fer



FONTE: A Autora (2023)

TABELA 6: Parâmetros termodinâmicos de adsorção do vermelho congo no Ca-Fer

Temp. (°C)	K _d (L.mol ⁻¹)	Parâmetros termodinâmicos		
		ΔH_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_{ads} (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG_{ads} (kJ mol ⁻¹)
25	5,4054			-121,38
35	7,8289	-58,76	210,13	-123,48
45	3,1878			-125,58

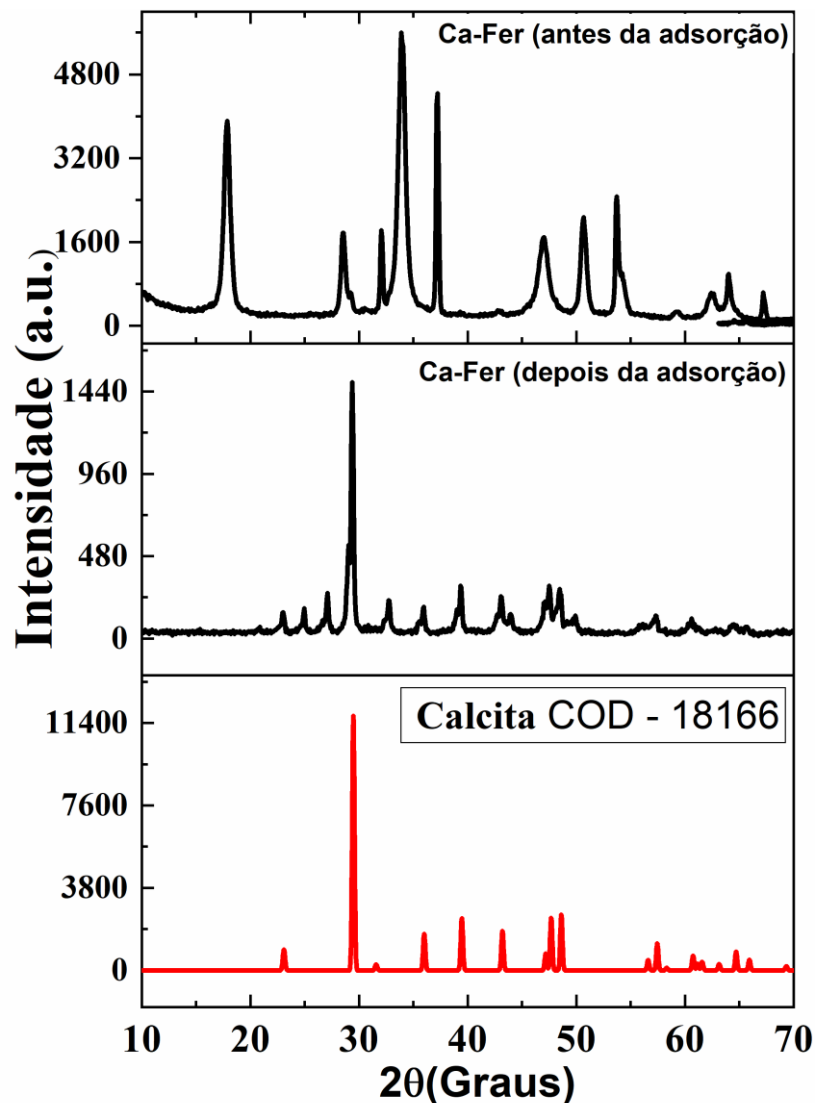
FONTE: A Autora (2023).

5.7. Caracterização do adsorvente após adsorção

5.7.1. Difratometria de Raios X (DRX)

Após a adsorção do corante vermelho congo, a amostra Ca-Fer/VC foi caracterizada novamente por difratometria de raios X para identificar as mudanças cristalográficas na estrutura do material. A Figura 15 representa os difratogramas da amostra.

FIGURA 15: Difratoograma do adsorvente após adsorção



FONTE: A Autora (2023)

A Figura 15 apresenta o difratograma da amostra Ca-Fer/VC. O padrão de picos identificados, são referentes as duas fases: a Calcita PDF: [96-900-9669] e Vaterita [96-900-7476], as fases são referentes a fase do carbonato de cálcio (CaCO_3). O carbonato de cálcio é

formado quando um ambiente aquoso está saturado com ânions carbonato (CO_3^{2-}) (YASUSHI, 1962), que no caso, foi oriundo da solução contendo o corante vermelho Congo.

Segundo (CHOTOLI et al., 2017), dependendo da ordenação das partículas, da concentração e composição da solução, da morfologia do cristal da fase e da termodinâmica, os minerais de carbonato de cálcio podem ocorrer na forma de três polimorfos cristalinos: calcita, aragonita e vaterita.

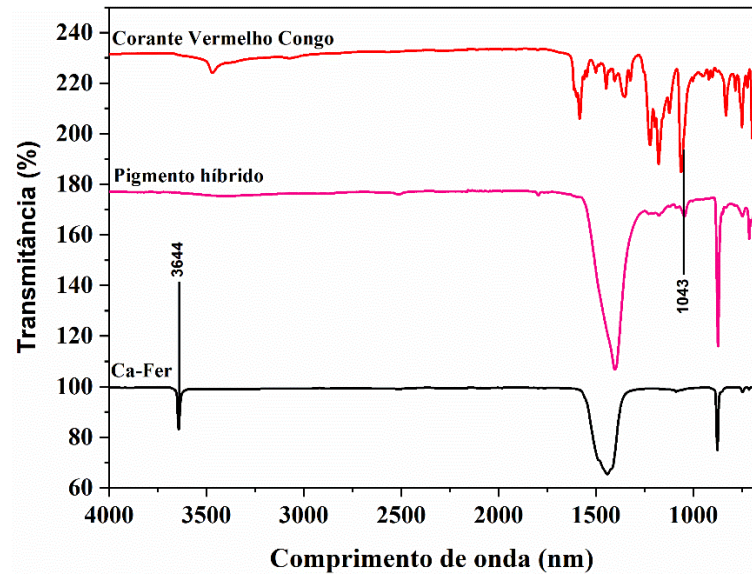
Conforme os estudos de (YASUSHI, 1962), quando sintetizou o carbonato de cálcio a partir da solução de bicarbonato de cálcio sem borbulhar gás carbônico durante o processo, apenas a calcita foi formada a uma temperatura inferior a 25°C ; a fase aragonita foi formada acima de 25°C , e a vaterita foi formada em próximo de 40°C . Com o aumento da temperatura da “solução-mãe”, a proporção de calcita diminuiu e aumentou a fase da vaterita.

5.7.2. Infravermelho por transformada de Fourier – modo ATR (FTIR)

Os espectros FTIR do Ca-Fer/VC após adsorção mostram bandas provenientes da amostra inicial e do corante VC (Figura 16). São destacadas as bandas mais importantes para compreender o mecanismo de adsorção e reações envolvidas no sistema. Quando comparada a banda de 3644 cm^{-1} dos estiramentos das hidroxilas (O-H) das moléculas de Portlandita antes e após adsorção, nota-se um desaparecimento da banda, logo, é sugerido que os grupos $-\text{NH}_2$ formam ligações de hidrogênio com grupos $-\text{OH}$ abundantes na superfície do adsorvente, assim, tornando essas hidroxilas menos disponíveis ao meio (ZHENG et al., 2021). Esse processo de interação é ilustrado na Figura 17.

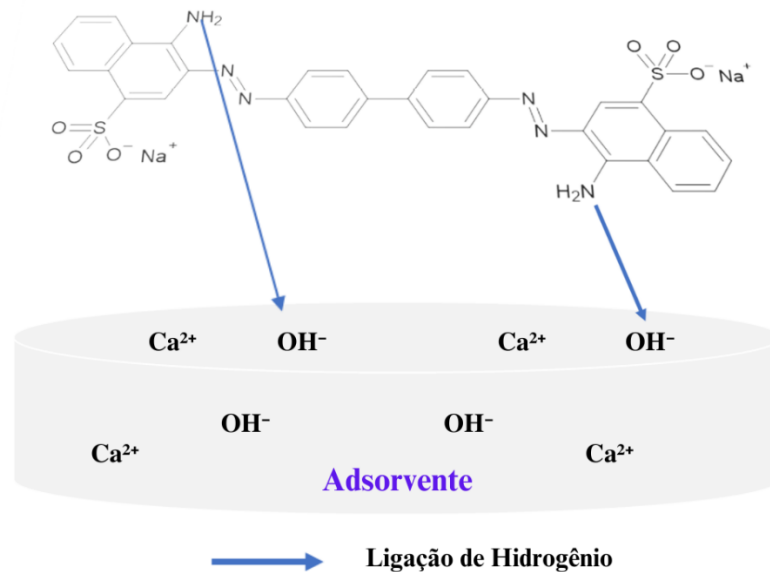
A banda 1043 cm^{-1} se relaciona com a interação entre o oxi-hidróxido e o grupo sulfonato do corante, onde ocorre alongamento de ligação do grupo sulfonato para a interação entre R-SO_3^- e oxi-hidróxido⁺ (BORTH, 2020).

FIGURA 16: Espectro infravermelho do Ca-Fer pré e após adsorvido



FONTE: A Autora (2023)

FIGURA 17: Ilustração das ligações de hidrogênio entre moléculas de VC e adsorvente



FONTE: Adaptado de (ZHENG et al., 2021)

5.8. Colorimetria


As cores resultantes após o processo de adsorção foram avaliadas por medidas de colorimetria para os pigmentos em pó e dispersos na tinta branca para fins de comparação. Os parâmetros colorimétricos são mostrados na Tabela 7. O parâmetro L* é o brilho da cor e valores mais próximos de 100 indicam que o pigmento é leve, ou seja, mais claro. Nesse caso, para o pigmento em pó o valor encontrado é de 93,87, possuindo uma alta luminosidade

indicando que o pigmento esta supersaturado não condizendo com valor real, pois quando disperso em tinta esse valor diminuiu para 50,42 e de acordo com (PRIMO et al., 2022) a luminosidade de pigmentos dispersos na tinta branca tende a aumentar. Essa tendencia também é apresentada por (HORSTH et al., 2021) em que seus valores de luminosidade aumentaram após a dispersão. O valor de C* representa a saturação de cor e quanto mais alto mais saturado é a cor da amostra (HORSTH et al., 2021).

Em relação ao parâmetro a*, obteve-se valor positivo para ambas as amostras revelando uma tendência de cor para o vermelho e o parâmetro b* apresentou valores positivos, indicando uma tendência a tonalidade amarela.

Através da Eq. 7 é possível determinar a variação de cor ΔE entre o pigmento em pó e disperso em tinta (HORSTH et al., 2021). A diferença da tonalidade obtida se mostrou com uma percepção muito forte, segundo a Tabela 1 descrita por (QUINDICI, 2013).

TABELA 7: Parâmetros colorimétricos para o pigmento em pó, disperso em tinta e aplicado em bloco de gesso

Amostra	Parâmetros colorimétricos					Imagem
	L*	a*	b*	C*	ΔE	
CaO- Fer/VC (pó)	93,87	62,73	24,00	67,17	54,20	
CaO- Fer/VC (disperso na tinta)	50,42	34,31	8,42	35,33		

FONTE: A Autora (2023).

5.9. Teste de estabilidade química

A estabilidade de cor foi verificada por meio da realização de medidas colorimétricas antes e após 72 horas de exposição direta aos ambientes agressivos (Tabela 8). A variação total de cor foi calculada por meio da Eq. 7 (HORSTH et al., 2021).

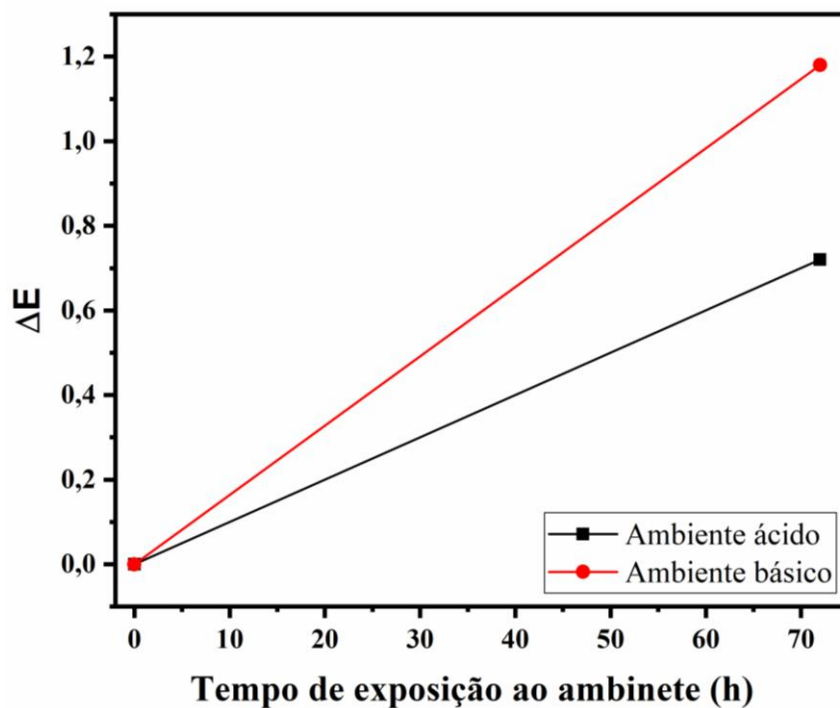
De acordo com a Tabela 8, em ambiente alcalino a amostra apresentou maior variação de cor após 72 h de exposição (1,18), sendo considerado uma diferença fraca de acordo com a Tabela 1 (QUINDICI, 2013). Esse comportamento é observado devido ao corante utilizado ser ácido (VIGNESH; SHANMUGAM, 2023). Em ambiente ácido essa variação de cor é menor

(Figura 18) e também é considerada uma diferença muito clara. No geral, a cor dos pigmentos não teve mudança significativa, demonstrando boa estabilidade de cor.

TABELA 8: Parâmetros colorimétricos de pigmentos após 72 h em meio ácido e alcalino

Ambiente	Amostra	Parâmetros colorimétricos					ΔE	
		L*	a*	b*	C*			
Ácido	Ca-Fer/VC – 0 h	50,42	34,31	8,42	35,33	0,72		
	Ca-Fer/VC – 72 h	50,80	33,70	8,41	34,73			
Alcalino	Ca-Fer/VC – 0 h	50,49	34,19	8,84	35,19	1,18		
	Ca-Fer/VC – 72 h	50,97	33,87	7,81	34,76			

FONTE: A Autora (2023).

FIGURA 18: Estabilidade de cor ΔE vs. tempo de exposição da amostra nos diferentes ambientes estudados

FONTE: A Autora (2023)

CAPÍTULO 4

Conclusão

Perspectivas Futuras

6. CONCLUSÃO

O método utilizado na síntese com os precursores ambientalmente amigáveis se mostrou simples, eficiente, de baixo custo e boa reprodução para obtenção de oxi/hidróxido de cálcio.

O resultado de difratometria de raios X (DRX) identificou a formação de materiais com fases de hidróxido e óxido de cálcio para ambas as amostras, a partir de fertilizante e nitrato de cálcio P.A., a cristalinidade e tamanho de cristalito não possuem mudanças significativas, assim, demonstrado sucesso na síntese com os precursores de baixo custo.

A utilização de ambas as amostras para a remoção do corante vermelho Congo teve excelentes resultados, ocorrendo a transformação da fase Portlandita e Lime em calcita.

O estudo isotérmico realizado a 25 °C, revelou que o modelo de Langmuir apresentou os ajustes com fator de R^2 mais próximos a 1, portanto, o modelo que melhor descreveu a interação oxi/hidróxido/corante, com $q_{\text{máx}}$ de 265,2 mg.g⁻¹.

Obteve-se pigmento híbrido após a adsorção do corante no material. As propriedades cromáticas dos pigmentos obtidos em forma de pó e aplicados em tinta incolor foram analisadas por colorimetria e estimados como pigmentos vermelhos (maior valor de a^* positivo). Após aplicado em tinta e em blocos de gesso, as amostras passaram por teste de estabilidade química, possuindo boa estabilidade da cor após exposição por 72 horas.

Sendo assim, concluiu-se que a preparação do oxi/hidróxido de cálcio com fertilizante obteve sucesso, não envolvendo nenhum solvente tóxico, caro ou orgânico, portanto, é ambientalmente amigável. Além de aplica-lo como pigmento híbrido após adsorção agregando valor e funcionalidade ao produto que seria descarte.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir de testes prévios de tratamento microbiológico da água (Anexo 2), esse material apresentou eficiência na eliminação da bactéria gram negativa *Escherichia Coli*. Portanto, futuramente, poderá ser usado no tratamento microbiológico e físico-químico da água.

Há também a possibilidade de testes em concentrações traços com a utilização do oxi/hidróxido de cálcio para remoção de íons de metais e em estudo físico-químico de adsorção.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUKHADRA, M. R.; ADLII, A.; BAKRY, B. M. Green fabrication of bentonite/chitosan@cobalt oxide composite (BE/CH@Co) of enhanced adsorption and advanced oxidation removal of Congo red dye and Cr (VI) from water. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 402–413, abr. 2019.

AFIFI, H. A. M.; HASSAN, R. R. A.; MENOBY, S. M. An experimental study for consolidation of archaeological cartonnage using klucel g and chitosan, with nanocalcium hydroxide. **Scientific Culture**, v. 7, n. 2, p. 49–68, 2021.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3–4, p. 997–1026, 2005.

ALDRICH, S. **FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO - FISPQ CORANTE VERMELHO DO CONGO**. [s.l.: s.n.].

AMARRILLA, V. L. M.; SILVA FILHO, J. L.; CARBONO, G. R. **Substituição de resinas base solvente por resina base água**. São Paulo: [s.n.].

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**. 5ª edição ed. Porto Alegre - RS: Bookman, 2012.

AYDIN, G.; KALEMTAS, A. Antibacterial Properties of Scallop Shell Derived Calcium Hydroxide Powders. **Material Science Research India**, v. 18, n. 1, p. 56–65, 2021.

BALABA, N. et al. Eco-Friendly Polysaccharide-Based Synthesis of Nanostructured MgO: Application in the Removal of Cu²⁺ in Wastewater. **Materials**, v. 16, n. 2, p. 1–15, 2023.

BECK, R.; ANDREASSEN, J. The onset of spherulitic growth in crystallization of calcium carbonate. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 15, p. 2226–2238, 2010.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Os polimorfos de carbonato de cálcio - Uma síntese fácil de aragonita. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 178–180, 2008.

BHARDWAJ, A. K. et al. Power and time dependent microwave assisted fabrication of silver nanoparticles decorated cotton (SNDC) fibers for bacterial decontamination. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, n. MAR, p. 1–15, 2017.

BILAL, M. et al. Recent advances in the removal of dyes from wastewater using low-cost adsorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 321, n. February, p. 115981, nov. 2022.

BINGÜL, Z. Determination of affecting parameters on removal of methylene blue dyestuff from aqueous solutions using natural clay: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Structure**, v. 1250, p. 131729, fev. 2022.

BORTH, K. W. **Óxidos de ferro obtidos a partir de descartes de aço aplicados na adsorção do corante vermelho congo**. [s.l.] Universidade Estadual do Centro-Oeste, 2020.

BORTH, K. W. et al. Iron oxide nanoparticles obtained from steel waste recycling as a green alternative for Congo red dye fast adsorption. **Applied Surface Science**, v. 546, p. 149126, abr. 2021.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Instrução normativa Mapa nº 46, de 22 de novembro de 2016, sobre definições, exigências, especificações, garantias, registro de produto, autorizações, embalagem, rotulagem, documentos fiscais, pr**, 2016.

BRASIL, M. DA A. P. E A. **Manual De Métodos Analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília/DF: [s.n.].

BRASIL, N. U. **Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil**.

BRAZ, B. M. et al. **Otimização da análise de nitrogênio em fertilizantes de liberação lenta. Comunicado Técnico 74**. Rio de Janeiro: [s.n.].

BREUER, S. et al. Thermoelastic properties of synthetic single crystal portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Temperature-dependent thermal diffusivity with derived thermal conductivity and elastic constants at ambient conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 137, n. May, p. 106199, 2020.

CARNEIRO, P. A. et al. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 694–699, fev. 2010.

CASQUEIRA, R. G.; SANTOS, S. F. **Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

CHAARI, I. et al. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. **Journal of Molecular Structure**, v. 1179, p. 672–677, mar. 2019.

CHATTOPADHYAY, D. P. Chemistry of dyeing. In: **Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes**. 1ed. ed. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2011. v. 1p. 150–183.

CHEM, J. M. et al. Synthesis of hollow vaterite CaCO_3 microspheres in supercritical

carbon dioxide medium. p. 9757–9761, 2011.

CHINMA, C. E.; ARIAHU, C. C.; ABU, J. O. Chemical composition, functional and pasting properties of cassava starch and soy protein concentrate blends. **Journal of Food Science and Technology**, v. 50, n. 6, p. 1179–1185, 2013.

CHISENGA, S. M. et al. Progress in research and applications of cassava flour and starch: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 56, n. 6, p. 2799–2813, 2019.

CHOTOLI, F. F. et al. **QUANTIFICAÇÃO DE POLIMORFOS DO CARBONATO DE CÁLCIO CRISTALIZADO EM LABORATÓRIO**. ENAHPE 2017 – Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração de Poços de Petróleo Pedra Azul. **Anais...Domingos Martins/ ES: 2017**

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 274, 29 de novembro de 2000 “Revisa os critérios de Balneabilidade em Água Brasileiras”**. BrasilMinistério do Meio Ambiente, , 2000.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n°430, 13 de maio de 2011. "Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n°357 de 17 de março de 2005**. BrasilMinistério do Meio Ambiente, , 2005.

CULLITY, B.D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. Massachusetts: Addison- Wesley Publishing Company, Inc, 1956.

CZAPLICKA, N. et al. Precipitation of calcium carbonate in the presence of rhamnolipids in alginate hydrogels as a model of biomineralization. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 218, n. July, 2022.

DANTE, R. C. Abrasives, ceramic, and inorganic materials. In: **Handbook of Friction Materials and their Applications**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 105–121.

DARROUDI, M. et al. Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles. **Ceramics International**, v. 42, n. 3, p. 3816–3819, 2016.

DEBNATH, S.; DAS, R. Strong adsorption of CV dye by Ni ferrite nanoparticles for waste water purification: Fits well the pseudo second order kinetic and Freundlich isotherm model. **Ceramics International**, v. 49, n. 10, p. 16199–16215, maio 2023.

DESGRANGES, L. et al. Hydrogen thermal motion in calcium hydroxide: Ca(OH)₂. **Acta Crystallographica B**, v. 49, p. 812–817, 1993.

DEVI, L. G.; KUMAR, S. G.; REDDY, K. M. Photo fenton like process Fe³⁺/(NH₄)₂S₂O₈/UV for the degradation of Di azo dye congo red using low iron concentration. **Central European Journal of Chemistry**, v. 7, n. 3, p. 468–477, 2009.

DIM, P. E. et al. Adsorption of chromium (VI) and iron (III) ions onto acid-modified kaolinite: Isotherm, kinetics and thermodynamics studies. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 103064, 2021.

DOVI, E. et al. Decontamination of bisphenol A and Congo red dye from solution by using CTAB functionalised walnut shell. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 22, p. 28732–28749, 2021.

DUARTE-NETO, J. F. et al. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 9, p. 51–59, 2014.

FUKUDA, S.; NODA, K.; OKI, T. How global targets on drinking water were developed and achieved. **Nature Sustainability**, v. 2, n. 5, p. 429–434, 2019.

GLUSKIN, A. H. et al. The double-edged sword of calcium hydroxide in endodontics: Precautions and preventive strategies for extrusion injuries into neurovascular anatomy. **Journal of the American Dental Association**, v. 151, n. 5, p. 317–326, 2020.

GONZÁLEZ-LÓPEZ, M. E. et al. Congo red adsorption with cellulose-graphene nanoplatelets beads by differential column batch reactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105029, abr. 2021.

GRANADOS-PICHARDO, A. et al. New CaO-based adsorbents prepared by solution combustion and high-energy ball-milling processes for CO₂ adsorption: Textural and structural influences. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 171–183, 2020.

GUERRERO, L. C. ET AL. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CALCIUM HIDROXIDE OBTAINED FROM AGAVE BAGASSE AND INVESTIGATION OF ITS ANTIBACTERIAL ACTIVITY. **Rev. Int. Contam. Ambie**, v. 33, p. 347–353, 2017.

GUO, L. et al. Insight into the role and mechanism of polysaccharide in polymorphous magnesium oxide nanoparticle synthesis for arsenate removal. **Chemosphere**, v. 296, p. 133878, jun. 2022.

HAJILAR, S.; SHAFEI, B. Assessment of structural, thermal, and mechanical properties of portlandite through molecular dynamics simulations. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 244, n. July, p. 164–174, 2016.

HARISH et al. Effect of reaction rate on the properties of chemically synthesized calcium hydroxide nanoparticles. **Materials Today: Proceedings**, v. 28, p. 2305–2310, 2020.

HARISH et al. Influence of chemical synthesis process on the properties of calcium hydroxide nanoparticles. **Materials Today: Proceedings**, v. 60, p. 153–159, 2022.

HLAING, N. N. et al. The Influence of Hydrothermal Temperature on CaO-based

Adsorbents Synthesized by Sol-Gel-Hydrothermal Method. **Procedia Environmental Sciences**, v. 20, n. December, p. 71–78, 2014.

HORSTH, D. F. L. et al. Colored aluminates pigments obtained from metallic aluminum waste, an opportunity in the circular economy. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 5, p. 100313, 2021.

HORSTH, D. F. L. et al. Color stability of blue aluminates obtained from recycling and applied as pigments. **RSC Sustainability**, 2023.

HOWIE, A. J.; BREWER, D. B. Optical properties of amyloid stained by Congo red: History and mechanisms. **Micron**, v. 40, n. 3, p. 285–301, 2009.

IWUOZOR, K. O. et al. Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, n. July, p. 100179, 2021.

JALU, R. G.; CHAMADA, T. A.; KASIRAJAN, D. R. Calcium oxide nanoparticles synthesis from hen eggshells for removal of lead (Pb(II)) from aqueous solution. **Environmental Challenges**, v. 4, n. February, p. 100193, 2021.

JIANG, J. et al. Polymorph and morphology control of CaCO₃ via temperature and PEG during the decomposition of Ca (HCO₃)₂. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 12, p. 3735–3738, 2012.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. D. A. Hybrid organic-inorganic materials: Preparation and some applications. **Quimica Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.

KHACHANI, M. et al. Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide Ca(OH)₂. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 5, n. 2, p. 615–624, 2014.

KHORSAND ZAK, A. et al. Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 3, p. 618–624, 2013.

KUMAR, J. A. et al. Effect of Ca²⁺ ions on naphthalene adsorption/desorption onto calcium oxide nanoparticle: Adsorption isotherm, kinetics and regeneration studies. **Environmental Research**, v. 204, n. PB, p. 112070, 2022.

KUMAR SAHOO, S. et al. Preparation of graphene oxide from Bio-soot wastes: As an efficient adsorbent for highly noxious Congo red dye. **FlatChem**, v. 24, n. August, p. 100198, nov. 2020.

LAFI, R.; MONTASSER, I.; HAFIANE, A. Adsorption of congo red dye from aqueous

solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration. **Adsorption Science and Technology**, v. 37, n. 1–2, p. 160–181, 2019.

LAGUNA, H. et al. Azoic dyes hosted on hydrotalcite-like compounds: Non-toxic hybrid pigments. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 234–241, 2007.

LEE, H. G. et al. Improved physical and mechanical properties of food packaging films containing calcium hydroxide as a CO₂ adsorbent by stearic acid addition. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, n. July, p. 100558, 2020.

LEGOUT, P. et al. Reactive precipitation of vaterite calcium carbonate microspheres in supercritical carbon dioxide-water dispersion by microfluidics. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 188, n. April, 2022.

LIU, L. et al. Multi-phase equilibrium microemulsions and synthesis of hierarchically structured calcium carbonate through microemulsion-based routes. v. 306, p. 154–160, 2007.

LIU, T. et al. Synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction method. **Materials Letters**, v. 64, n. 23, p. 2575–2577, 2010.

LOPES, A. S. **Manual Internacional de Fertilidade do Solo**. 2 edição ed. Piracicaba/SP: Potafos, 1998.

LÓPEZ-ARCE, P. et al. Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Effectiveness assessment with non-destructive techniques. **Materials Characterization**, v. 61, n. 2, p. 168–184, 2010.

MAHINPEY, N.; KARAMI, D. The preparation of zirconia-stabilized calcium oxide nanoparticles using supercritical drying technique for calcium looping process. **Catalysis Today**, v. 404, n. March, p. 237–243, 2022.

MATOS, A. P. DE et al. **Guia prático para o cultivo da mandioca**. Tocantins: [s.n.].

MATSUZAKI, S. et al. Farm use of calcium hydroxide as an effective barrier against pathogens. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–9, 2021.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reúso**. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.

MESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química inorgânica básica**. 5ª edição ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014.

MIGUEL MARTÍN-MARTÍNEZ, J. Rubber base adhesives. In: **Adhesion Science and Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2002. p. 573–675.

MOMENIAN, H. R. et al. Sonochemical Synthesis and Photocatalytic Properties of Metal Hydroxide and Carbonate (M:Mg, Ca, Sr or Ba) Nanoparticles. **Journal of Cluster Science**, v. 24, n. 4, p. 1031–1042, 2013.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 1 dez. 2011.

MORAES NETO, S. P. DE. **Fertilizantes NPK e suas origens**. [s.l.: s.n.].

NAGAI, T. et al. Compression mechanism and amorphization of portlandite, Ca(OH)₂: Structural refinement under pressure. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 27, n. 7, p. 462–466, 2000.

NARAYAN, R. B. et al. A novel nano-sized calcium hydroxide catalyst prepared from clam shells for the photodegradation of methyl red dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3640–3647, jun. 2018.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NAYAR, P. et al. Preparation of calcium oxide nanoparticles from industry rejects: Recovery and value addition of mineral values. **Materials Today: Proceedings**, v. 39, p. 1722–1726, 2020.

NGULUBE, T. et al. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 35–57, abr. 2017.

OLADOYE, P. O. et al. Toxicity and decontamination strategies of Congo red dye. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 19, n. June, p. 24, 2022.

PAGE, M. G.; CO, H. Improved Control of CaCO₃ Precipitation by Direct Carbon Dioxide Diffusion : Application in Mesocrystal Assembly 2006. 2006.

PAI, S. et al. Mesoporous calcium hydroxide nanoparticle synthesis from waste bivalve clamshells and evaluation of its adsorptive potential for the removal of Acid Blue 113 dye. **Chemosphere**, v. 313, n. July 2022, p. 137476, 2023.

PEREIRA, A. K. DOS S. **Épocas de aplicação e doses de nitrato de cálcio em alface americana**. [s.l.] Universidade Estadual de Goiás, 2015.

PEREIRA, L.; ALVES, M. Dyes—Environmental Impact and Remediation. In: MALIK, A.; GROHMANN, E. (Eds.). . **Environmental Protection Strategies for Sustainable Development**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. p. 111–162.

PRIMO, J. DE O. et al. Synthesis of green cool pigments (CoxZn1-xO) for application in NIR radiation reflectance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 780, p. 17–24, 2019.

PRIMO, J. DE O. et al. Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by Ecofriendly Routes: Adsorbent for Copper Removal From Wastewater. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, 27 nov. 2020.

PRIMO, J. O. et al. Porous zincite prepared by the calcination of colloidal starch applied in the removal of dyes and its use as a hybrid pigment. **Particulate Science and Technology**, v. 40, n. 2, p. 131–140, 2022.

QUINDICI, M. **O Segredo das Cores**. São Paulo: All Print Editora, 2013.

RANJBAR, D. et al. Adsorptive removal of Congo red by surfactant modified cellulose nanocrystals: a kinetic, equilibrium, and mechanistic investigation. **Cellulose**, v. 27, n. 6, p. 3211–3232, 3 abr. 2020.

RASOULPOOR, K.; POURSAATTAR MARJANI, A.; NOZAD, E. Competitive chemisorption and physisorption processes of a walnut shell based semi-IPN bio-composite adsorbent for lead ion removal from water: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic studies. **Environmental Technology and Innovation**, v. 20, p. 101133, 2020.

RODRIGUES, I. A. et al. Smectitic clays enriched with ferric ions for the rapid removal of anionic dyes in aqueous media. **Clay Minerals**, v. 55, n. 1, p. 12–23, 2020.

ROPP, R. C. Group 16 (O, S, Se, Te) Alkaline Earth Compounds. In: **Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds**. [s.l.] Elsevier, 2013. v. 16p. 105–197.

SAFAEI-GHOMI, J.; GHASEMZADEH, M. A.; MEHRABI, M. Calcium oxide nanoparticles catalyzed one-step multicomponent synthesis of highly substituted pyridines in aqueous ethanol media. **Scientia Iranica**, v. 20, n. 3, p. 549–554, 2013.

SALVADORI, B.; DEI, L. Synthesis of Ca(OH)₂ nanoparticles from diols. **Langmuir**, v. 17, n. 8, p. 2371–2374, 2001.

SÁNCHEZ, A. S. et al. Waste bio-refineries for the cassava starch industry: New trends and review of alternatives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, n. February, p. 1265–1275, 2017.

SANTOS, A. **Argilas Montmorilonitas Naturais E Modificadas Com Surfactante Aplicadas Na Adsorção Do Azul De Metileno E P-Nitrofenol Em Solução Aquosa**. [s.l.] Universidade Estadual do Centro-Oeste (Unicentro), 2010.

SATHEESH, R. et al. Removal of congo red from water using quercetin modified α -Fe₂O₃ nanoparticles as effective nano-adsorbent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 180, p. 53–65, set. 2016.

SILVA, D. et al. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1053–1058, 2010.

SILVA, J. A. DA. **CAPTURA DE CO₂ DE GASES DE COMBUSTÃO UTILIZANDO ÓXIDO DE CÁLCIO**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2018.

SILVA, H. R. F. et al. Acúmulo de matéria seca e micronutrientes em mandioca consorciada com bananeira. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 44, n. 1, p. 15–23, 2014.

SIQUEIRA, J. F.; LOPES, H. P. Mechanisms of antimicrobial activity of calcium hydroxide: A critical review. **International Endodontic Journal**, v. 32, n. 5, p. 361–369, 1999.

SOUZA, S. P. M. C. et al. Determinação do teor de cálcio em comprimido à base de lactato de cálcio utilizado no tratamento da osteoporose. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1355–1359, 2012.

SRIVASTAV, A. L.; PATEL, N.; CHAUDHARY, V. K. Disinfection by-products in drinking water: Occurrence, toxicity and abatement. **Environmental Pollution**, v. 267, p. 115474, 2020.

TANPURE, S. et al. The Eggshell Waste Transformed Green and Efficient Synthesis of K-Ca(OH) 2 Catalyst for Room Temperature Synthesis of Chalcones. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 42, n. 4, p. 1322–1340, 21 abr. 2022.

UNICEF; OMS. **The Measurement and Monitoring of Water Supply, Sanitation and Hygiene (WASH) Affordability**. New York: UNICEF and WHO Programme Division/WASH 3 United Nations Plaza, 2021.

UZUNOĞLU, D.; ÖZER, A. Adsorption of Acid Blue 121 dye on fish (*Dicentrarchus labrax*) scales, the extracted from fish scales and commercial hydroxyapatite: equilibrium, kinetic, thermodynamic, and characterization studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 30, p. 14109–14131, 26 jun. 2016.

VEIGA, J. P. S. et al. Characterization and productivity of cassava waste and its use as an energy source. **Renewable Energy**, v. 93, p. 691–699, 2016.

VIGNESH, V.; SHANMUGAM, G. Removal and recovery of hazardous congo red from aqueous environment by selective natural amino acids in simple processes. **Process Biochemistry**, v. 127, n. November 2022, p. 99–111, abr. 2023.

WANG, Z. et al. Cassava starch: Chemical modification and its impact on functional properties and digestibility, a review. **Food Hydrocolloids**, v. 129, n. January, p. 107542, 2022.

YANG, A. et al. Preparation of nano-sized calcium carbonate in solution mixing

process. **Journal of Crystal Growth**, v. 571, n. 29, p. 126247, 2021.

YASUSHI, K. A Study of the Polymorphic Formation of Calcium Carbonate in Thermal Springs with an Emphasis on the Effect of Temperature. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 35, n. 12, p. 1980–1985, dez. 1962.

ZHENG, Y. et al. Review on nickel-based adsorption materials for Congo red. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, n. September 2019, p. 123559, fev. 2021.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456–480, 2015.

ZIA-UD-DIN; XIONG, H.; FEI, P. Physical and chemical modification of starches: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 12, p. 2691–2705, 2017.

ANEXO I – Laudo da Análise Química do Fertilizante



Avenida Prefeito Moacir Júlio Silvestre, 3000-Guarapuava-PR
 CEP 85025-010 FONE: (42) 3304-3963/9116-1711
 solumbrasilis@gmail.com - www.solumbrasilis.com.br

Nome do Produtor/Solicitante: Daiane Lopes da Silva
 Propriedade:
 Município:

Data: 16/08/2022
 Id. Amostral:

Laudo da Análise Química de Fertilizante

Amostra/Aspecto: Aspecto é um pó branco

Umidade:

Característica Química

Nitrogênio (N): 5,6%
Fósforo P ₂ O ₅ % total: NR%
Potássio K ₂ O % Sol. em Água: NR%

Granulometria		
Passante		
ABNT 4	ABNT 10	ABNT 18
*NR	*NR	*NR

Composição Química Suplementar

Ca %	Mg %	S %	B %	Cu %	Zn %	Fe %	Mn %
21,15	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR



* NR= Não Realizado

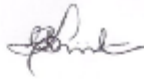
*ND= Não detectado

Responsável Técnico:


 Cesar Augusto Silva
 CRQ - 9º 09203028

ANEXO II – Laudo de Análise Microbiológica da Água

	<p align="center">UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE - UNICENTRO Campus CEDETEG Diretoria da Agência de Inovação Tecnológica – DIRAGI/NOVATEC Divisão Central de Análises – DICAN</p>	
---	--	---

LAUDO DE ANÁLISE MICROBIOLÓGICA E FÍSICO- QUÍMICA		Cód. 11599-1	
Fauze Jacó Anaissi CNPJ: 73446769900 Endereço: Departamento de Química Guarapuava – PR Fone: (42) 984038316			
Amostra: CA (1)			
Parâmetro	Limite	Resultado	Unidade
Métodos válidos conforme: Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater - 23th Edition – SMEWW			
Coliformes Totais (SMEWW 9223)	Ausência	Presença	-
<i>Escherichia coli</i> (SMEWW 9223)	Ausência	Ausência	-
Data da Emissão: 26/05/2022 <i>Esta análise tem seus resultados restritos a amostra encaminhada no dia 17/05/2022 ao Laboratório de Águas – Central de Análises/UNICENTRO e encontra-se FORA dos padrões para Coliformes totais da Portaria GM/MS Nº 5 de 28 de setembro de 2017 e da Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde referentes a qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade.</i>		Original assinado por:  Cynthia B. Fürstenberger CRB nº 17289 – 07D	



Control lab

PARANÁ