UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

ÉRICLES VALE NASCIMENTO

ADSORÇÃO DE CORANTES EM ÓXIDOS MISTOS: ESTUDOS CINÉTICOS, DE EQUILÍBRIO E DE REÚSO DO ADSORVENTE

São Cristóvão (SE)
(2021)

ÉRICLES VALE NASCIMENTO

ADSORÇÃO DE CORANTES EM ÓXIDOS MISTOS: ESTUDOS CINÉTICOS, DE EQUILÍBRIO E DE REÚSO DO ADSORVENTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza

Coorientadora: Profa. Dra. Anne Michelle Garrido Pedrosa

São Cristóvão (SE)

(2021)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Nascimento, Éricles Vale
N244a Adsorção de corantes em óxidos mistos: estudos cinéticos, de equilíbrio e de reúso do adsorvente / Éricles Vale Nascimento ; orientador Marcelo José Barros de Souza. - São Cristóvão, 2021.
234 f. :il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2021.

1. Engenharia química. 2. Adsorção. 3. Corantes. 4. Peroviskita. I. Souza, Marcelo José Barros de, orient. II. Título.

CDU 66.07

ÉRICLES VALE NASCIMENTO

ADSORÇÃO DE CORANTES EM ÓXIDOS MISTOS: ESTUDOS CINÉTICOS, DE EQUILÍBRIO E DE REÚSO DO ADSORVENTE

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe em 25 de fevereiro de 2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza

(Orientador - DEQ/UFS)

Profa. Dra. Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza

(Coorientadora – DQI/ UFS)

Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela

(Membro Interno – DEQ/UFS)

Profa. Dra. Helenice Leite Garcia

(Membro Externo – DEQ/UFS)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho àqueles que tanto amo e a todos que não desistem de seus objetivos, afinal, no meio do caminho sempre haverá uma pedra...

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus por ter me ajudado nesta etapa tão importante da minha formação, não somente como engenheiro mas também como ser humano. Esta não é a primeira nem vai ser a última vez que Ele vai me ajudar.

Aos meus pais Eduardo e Geraldina. Se tive força de vontade e determinação para chegar até aqui foi por causa de vocês.

Aos meus avós Elpídio (*in memoriam*), Conceição, Geraldo (*in memoriam*) e Maria Telina (*in memoriam*). Suas histórias de vida por si só já são inspiradoras. Tenho certeza de que vocês dirigem meus passos do lugar onde estão.

Aos professores e demais funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFS. Na medida do possível tenho certeza de que vocês me ajudaram e torceram por mim.

Aos colegas de mestrado: Alisson, Any, Bruna, Cláudio, Cosme, Fabíola, Gerson, Gislaine, Hamilton, Ingrid, Izis, July, Larissa, Mayesk, Milena Camandaroba, Mylena, Rodrigo, Suellen. Por compartilhar momentos de estudo, de comprometimento e de alegria.

Ao professor Coordenador do PEQ-UFS, Manoel Marcelo do Prado, à secretária do PEQ-UFS, Kathyanne, à Larissa (vice-representante dos discentes) e à Iziz (representante discente das bolsas). A ajuda de vocês durante esses 12 últimos meses em que fui representante dos discentes foi fundamental.

Aos membros da Comissão Organizadora do XII SEPEQ: Prof. Rodolpho Rodrigues, Prof. Paulo Leite, Prof. Antônio Silva, Cláudio, Cosme, Gislaine, Ingrid, Larissa, Mayesk, Milena Camandaroba e Rodrigo. Sem a coordenação dos professores e o empenho dos alunos, a realização deste evento não teria sido possível.

Aos meus orientadores de iniciação científica e de mestrado, Professor Marcelo José Barros de Souza e Professora Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza. Os ensinamentos e orientações realizadas durante todos esses anos foram muito importantes para mim. Tenho certeza que os levarei adiante.

Por fim, a todos aqueles que lutam por um amanhã melhor.

EPÍGRAFE

A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê. (Arthur Schopenhauer)

RESUMO

A presença de corantes em efluentes industriais é um problema sério e que deve ser resolvido rapidamente como forma de proteção ambiental. Dentre todas as soluções existentes, a operação unitária de adsorção é uma das mais interessantes, pois emprega pequenas quantidades de um material sólido que tem a capacidade de remover grandes quantidades do poluente. Pensando nisso, este trabalho realizou a síntese e caracterização dos óxidos mistos com estrutura perovskita do tipo $La_xCa_{1-x}MnO_3$ (x = 0; 0,5 e 1,0) através do método proteico modificado, empregando o colágeno como agente complexante da estrutura e calcinação a 700°C/2h, sob taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}, visando sua aplicação na remoção do corante comercial *Bezaktiv Blue S-MAX* presente em meio aquoso, com posterior regeneração e reutilização dos adsorventes por mais cinco vezes. O DRX indicou a obtenção da fase perovskita para os materiais com x = 0,5 e 1,0, com alta cristalinidade e baixo/nenhum teor de fases secundárias. Para o $CaMnO_3$, obteve-se uma mistura amorfa de óxidos precursores, de cálcio e de manganês, com a formação da fase perovskita apenas iniciada. Os três materiais sintetizados possuem superfície rugosa e partículas com tamanhos variados. Além disso, eles apresentam meso e macroporos em formato de fenda ou cavidade, com diâmetro médio entre 30 e 40 nm e área superficial específica em torno de 10 m^2/g. Os óxidos obtidos com sucesso apresentaram PCZ em torno da neutralidade. Os espectros de FTIR mostrou que o processo de adsorção não é destrutivo aos adsorventes. O corante apresentou absortividade mássica igual a 24,9 L.g^{-1}.cm^{-1}. Os testes de adsorção foram realizados em batelada, triplicata, em único estágio, com pH da solução corrigido para 3,0, nos quais foram empregados 20 mg de adsorvente em contato com 20 mL de solução do corante nas concentrações iniciais de 10, 30 e 50 ppm, em tempos de contato de 0 a 90 minutos, intercalados em 10 minutos. Os dados experimentais melhor se adequaram ao modelo cinético de pseudosegunda ordem para todos os adsorventes e em praticamente todas as concentrações iniciais de corante. Para o $LaMnO_3$, o modelo de Langmuir melhor representou o equilíbrio de adsorção enquanto que para os outros dois adsorventes foi o modelo de Freundlich. A regeneração dos materiais foi feita aquecendo-os em condição igual a calcinação. O estudo de reutilização mostrou que o $LaMnO_3$ manteve a sua capacidade adsortiva, o $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ passou a atuar como um catalisador e o $CaMnO_3$ teve a formação de sua estrutura consolidada. No geral, o adsorvente que apresentou melhor desempenho foi o $LaMnO_3$, devido aos elevados percentuais de remoção e por ter mantido sua capacidade adsortiva estável ao longo dos ciclos de adsorção-regeneração.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Método Proteico Modificado; Reutilização.

ABSTRACT

The presence of dyes in the effluents is a serious problem and must be solved quickly as a means of environmental protection. Among all existing solutions, the unit operation of adsorption is one of the most interesting, as it uses small amounts of a solid material that has the ability of remove large amounts of the pollutant. With this in mind, this work performed the synthesis and characterization of mixed oxides with perovskite structure of $La_xCa_{1-x}MnO_3$ type (x = 0; 0,5 e 1,0) through the modified protein method, using collagen as a complexing agent for the structure and calcination at 700°C/2h, under 10°C.min^{-1} heating rate, aiming its application in the removal of the Bezaktiv Blue S-MAX commercial dye present in aqueous medium, with subsequent adsorbents regeneration and reuse for five more times. The XRD indicated that the perovskite phase was obtained for materials with x = 0,5 and 1,0, with high crystallinity and low/none secondary phase content. For $CaMnO_3$, an amorphous mix of precursor, calcium and manganese oxides were obtained, with the perovskite phase formation just initiated. The three synthesized materials have a rough surface and particles of varying sizes. In addition, they have meso and macropores in the slit or cavity shape, with average diameter between 30 and 40 nm and specific surface area around 10 m^2/g. The successfully obtained oxides showed PZC around neutrality. The FTIR test showed that adsorption process is not destructive to the adsorbents. The dye showed mass absorptivity of 24,9 L.g^{-1}.cm^{-1}. The adsorption tests were carried out in batch mode, triplicate, in a single stage, with the solution pH corrected to 3,0, in which 20 mg of adsorbent in contact with 20 ml of dye solution were used in 10, 30 and 50 ppm initial concentrations, in contact times from 0 to 90 minutes, interspersed in 10 minutes. The experimental data were better suited to pseudo-second order kinetic model for all adsorbents and in practically all initial dye concentrations. For the $LaMnO_3$, the Langmuir model best represented the adsorption equilibrium while for the other two adsorbents it was the Freundlich model. The materials regeneration was done by heating them in the same condition as calcination. The reuse study showed that $LaMnO_3$ maintained its adsorptive capacity, $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ started to act as a catalyst and $CaMnO_3$ had the formation of its structure consolidated. In general, the adsorbent that showed the best performance was the $LaMnO_3$, due to the high removal percentages and for having kept its adsorptive capacity stable throughout the adsorption-regeneration cycles.

KEY-WORDS: Adsorption; Modified Protein Method; Reuse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição do setor têxtil e de confecções no Brasil. 21
Figura 2 - Córrego d'água contaminado com efluente têxtil. 27
Figura 3 - Interação entre as partículas num sistema condensado. 34
Figura 4 - Colunas de adsorção em escala industrial 38
Figura 5 - Avanço da "frente de concentração" do adsorbato no leito adsorvente e respectiva curva de breakthrough. 39
Figura 6 - Classificação dos modelos cinéticos de adsorção quanto a etapa limitante do processo. 42
Figura 7 - Classificação das isotermas de adsorção de N_2 a 77 K segundo a IUPAC. 52
Figura 8 - Tipo de loops de histerese. 56
Figura 9 - Classificação dos modelos de isotermas de adsorção. 58
Figura 10 - Classificação dos métodos de Regeneração Térmica. 73
Figura 11 - Perfil de dessorção padrão. 75
Figura 12 - Estrutura da célula unitária cúbica (ideal) de um óxido do tipo perovskita com fórmula química ABO_3. 95
Figura 13 - Estrutura cúbica do óxido do tipo perovskita com fórmula química ABO_3 focalizando os octaedros com cátions B no centro. 96
Figura 14 - Imagem da célula unitária da perovskita destacando as distâncias interatômicas A-O e B-O. Os ânions oxigênio estão localizados nos vértices do octaedro. 97
Figura 15 – Fluxograma ilustrando a metodologia de síntese dos óxidos perovskita. 124
Figura 16 - Fluxograma ilustrando a metodologia empregada nos testes de adsorção. 130
Figura 17 - Esquema ilustrativo dos ciclos de adsorção-regeneração empregados. 132
Figura 18 – Difratograma de raios X do LMO. 133
Figura 19 – Difratograma de raios X do LCMO. 134
Figura 20 – Difratograma de raios X do CMO. 137
Figura 21 – Difratograma de raios X do BB. 139
Figura 22 - Isoterma de adsorção-dessorção do N_2 à 77K para o LMO. 141
Figura 23 - Isoterma de adsorção-dessorção do N_2 à 77K para o LCMO. 142
Figura 24 - Isoterma de adsorção-dessorção do N_2 à 77K para o CMO. 142
Figura 25 - Espectros de FTIR do corante e do LMO antes e depois da adsorção. 147
Figura 26 - Espectros de FTIR do corante e do LCMO antes e depois da adsorção. 148

Figura 27 - Espectros de FTIR do corante e do CMO antes e depois da adsorção. 148
Figura 28 - Imagens de MEV do LMO (A), LCMO (B) e CMO (C).....150
Figura 29 - Curva analítica do corante BB. 154
Figura 30 - Estudo de fotodegradação do corante BB.....154
Figura 31 - Curvas cinéticas de adsorção apresentadas pelo LMO.....155
Figura 32 - Curvas cinéticas de adsorção apresentadas pelo LCMO. 156
Figura 33 - Curvas cinéticas de adsorção apresentadas pelo CMO.....156
Figura 34 - Eficiências de remoção apresentadas pelo LMO para os ciclos de adsorção-regeneração com corante na concentração inicial de 10 ppm. 165
Figura 35 - Curvas de absorbância apresentadas pelo LCMO para os ciclos de adsorção-regeneração com corante na concentração inicial de 10 ppm. 166
Figura 36 - Eficiências de remoção apresentadas pelo CMO para os ciclos de adsorção-regeneração com corante na concentração inicial de 10 ppm. 167

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos das três categorias dos métodos de tratamento de efluentes coloridos...31
Tabela 2 - Quadro comparativo ente a adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção). 36
Tabela 3 - Classificação geral dos métodos de regeneração de adsorventes. 72
Tabela 4 - Massas dos reagentes/materiais empregados na síntese dos adsorventes. 124
Tabela 5 - Características dos óxidos do tipo perovskita e condições para obtenção de alguns trabalhos científicos. 135
Tabela 6 – Parâmetros texturais dos adsorventes sintetizados. 140
Tabela 7 - Parâmetros texturais de óxidos perovskita obtidos em alguns trabalhos científicos. 145
Tabela 8 - PCZ dos adsorventes sintetizados. 152
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos estimados na regressão não linear dos dados e valores de eficiência de remoção. 158
Tabela 10 - Comparativo do uso de óxidos perovskita como adsorvente. 161
Tabela 11 - Parâmetros estimados na regressão linear dos dados de equilíbrio de adsorção aos modelos de Langmuir e Freundlich (T = 23°C). 162
Tabela 12 - Comparativo dos estudos de equilíbrio de adsorção para alguns óxidos perovskita empregados como adsorventes. 164
Tabela 13 - Eficiências de remoção obtidas no reuso dos adsorventes nas concentrações iniciais de 30 e 50 ppm. 164

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AC: Autocombustão/Combustão no prato

ACP: Água de Coco Processada

BB: *Bezaktiv Blue S-MAX*

BET: Brunauer, Emmett e Teller

BJH: Barret, Joyner e Halenda

BP: *Bromocresol Purple*

BR: *Bezaktiv Red*

CR: *Congo Red*

CSG: Citrato Sol-Gel

DPC: Decomposição do Precursor Polimérico

DR: Dubinin-Radushkevich

DRX: Difratometria de raios X/Difratograma de raios X

E: *Eosin*

ED: Eficiência de Dessorção

EE: Eficiência de Extração

ER: Eficiência de Regeneração

ESA: *Electrothermal Swing Adsorption*

FH: Flory-Huggins

FTIR: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

H: Hexagonal

LMO: material obtido na síntese do $LaMnO_3$

LCMO: material obtido na síntese do $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$

CMO: material obtido na síntese do $CaMnO_3$

MB: *Methylene Blue*

MC: Método cerâmico/Mecanossíntese/Mistura Mecânica/Reação no estado sólido

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MH: Método Hidrotérmico

MO: *Methyl Orange*

O: Ortorrômbico

PCZ: Ponto de Carga Zero

PM: Proteico Modificado

POA’s: Processos de Oxidação Avançada

POPCS: Primeira Ordem para a Concentração na Solução

PPO: Pseudoprimeira Ordem

PSO: Pseudosegunda Ordem

R: Romboédrico

RB: *Rhodamine B*

RB5: *Reactive Blue 5*

RP: Redlich-Paterson

SAM: Síntese Assistida por Micro-ondas

SG: Sol-Gel

SOPCS: Segunda Ordem para a Concentração na Solução

TB: *Turquoise Blue*

TSA: *Thermal Swing Adsorption*

VSA: *Vacuum Swing Adsorption*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 17
2. REVISÃO DA LITERATURA 20
2.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL E OS CORANTES 20
2.1.1. Cadeia produtiva têxtil 20
2.1.2. Corantes 21
2.1.3. Efluentes têxteis e coloridos 25
2.1.4. Métodos analíticos para quantificação dos corantes 27
2.1.5. Problemas de saúde causados pelos corantes 29
2.1.6. Tratamento de efluentes com corantes 30
2.2. ADSORÇÃO 34
2.2.1. Fundamentos da adsorção 34
2.2.2. Operação unitária de adsorção 36
2.2.2.1. Cinética de adsorção 41
2.2.2.2. Termodinâmica de adsorção 50
2.2.3. Adsorventes 66
2.2.4. Regeneração dos adsorventes 69
2.2.4.1. Regeneração Térmica 73
2.2.4.2. Regeneração Química 83
2.2.4.3. Regeneração Microbiológica 92
2.2.4.4. Regeneração à Vácuo 93
2.3. ÓXIDOS MISTOS DO TIPO PEROVSKITA 94
2.3.1. Síntese de óxidos perovskita 102
2.3.2. Adsorção de corantes sobre óxidos mistos 105
2.3.3. Fotodegradação de corantes usando óxidos mistos 112
2.3.4. Regeneração de óxidos mistos 117

2.3.5. Outras aplicações dos óxidos perovskita 120
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL 123
3.1. Síntese dos óxidos perovskita 123
3.2. Caracterização dos óxidos perovskita e do corante 125
3.2.1. Difratometria de raios X (DRX) 125
3.2.2. Adsorção de N_2 à 77 K 126
3.2.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 127
3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 127
3.2.5. Determinação do ponto de carga zero (PCZ) 127
3.3. Testes de adsorção 128
3.3.1. Testes preliminares 128
3.3.2. Testes finais 129
3.4. Regeneração e reutilização dos adsorventes 131
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 133
4.1. Caracterização dos óxidos perovskita e do corante 133
4.1.1. Difratometria de raios X (DRX) 133
4.1.2. Adsorção de N_2 à 77 K 139
4.1.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 146
4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 149
4.1.5. Determinação do ponto de carga zero (PCZ) 151
4.2. Testes de adsorção 153
4.2.1. Testes preliminares 153
4.2.2. Testes finais 155
4.2.2.1. Estudo da cinética de adsorção 155
4.2.2.2. Estudo do equilíbrio de adsorção 162
4.3. Regeneração e reutilização dos adsorventes 164
5. CONCLUSÕES 168

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....171

REFERÊNCIAS 173

APÊNDICE A – Processamento têxtil. 185

APÊNDICE B – Tabelas de dados e curvas de regressão realizadas para obtenção da área superficial específica dos adsorventes. 186

APÊNDICE C – Tabelas de dados experimentais e retas de regressão para determinação do PCZ. 190

APÊNDICE D – Tabelas de dados experimentais cinéticos de adsorção. 192

APÊNDICE E – Tabelas de dados experimentais e gráficos de regressão aos modelos de equilíbrio de adsorção. 201

ANEXO A – Informações adicionais sobre os corantes. 206

ANEXO B – Informações adicionais sobre adsorção. 221

ANEXO C – Isotermas de adsorção de N_2 à 77 K de óxidos do tipo perovskita sintetizados em outros trabalhos. 229

ANEXO D – Dados obtidos de Couto *et al.* (2020) que permitiram o cálculo da capacidade máxima de adsorção. 232

ANEXO E – Dados coletados da maioria dos trabalhos que empregaram óxidos do tipo perovskita como adsorventes. 233

1. INTRODUÇÃO

A descarga dos efluentes industriais contendo corantes, além de esteticamente desagradável, causa sérios problemas ambientais devido a alta toxicidade destes compostos e a possibilidade de acumulação dos mesmos no meio ambiente. Os corantes aromáticos sintéticos, por exemplo, são biologicamente não degradáveis e seu efetivo tratamento por procedimento convencional é impossível. A presença deles mesmo em baixas concentrações reduz a penetração da luz através da superfície da água, impedindo a fotossíntese da flora aquosa, diminuindo a concentração de oxigênio dissolvido e a qualidade da água. Muitos destes corantes são carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos e também tóxicos aos seres humanos, microrganismos e espécies de peixes. Portanto, sua remoção dos efluentes aquáticos é necessária (KONICKI *et al.*, 2013; CARDOSO *et al.*, 2016; ALJEBOREE *et al.*, 2017).

Assim sendo, um ponto de discussão recorrente tanto no meio acadêmico quanto no industrial, principalmente no campo de tratamento de efluentes, é a busca e/ou desenvolvimento de materiais que sejam bons adsorventes, de baixo custo, que suportem bem as condições às quais são submetidos em tanques e leitos de tratamento, que sejam facilmente regenerados e que não percam sua capacidade adsortiva após os ciclos de adsorção-regeneração.

De modo geral, as pesquisas científicas sobre novos adsorventes podem ser divididas em duas linhas: na primeira, busca-se dar serventia a rejeitos agroindustriais ou matérias-primas abundantes disponíveis na natureza, diminuindo-se o custo do processo apenas em curto prazo, afinal, estes adsorventes, embora exibam relativa capacidade adsortiva, são empregados somente em um único ciclo de adsorção. Na segunda, procura-se sintetizar novos adsorventes ou desenvolver os já existentes no intuito de se obter materiais que, embora sejam mais caros, possam ser regenerados e reutilizados várias vezes, sem prejuízos a suas capacidades adsortivas, barateando o processo em longo prazo.

Na primeira linha de pesquisa, os adsorventes obtidos apresentam baixo custo e não requerem um processamento físico-químico elaborado antes de serem empregados. Alguns exemplos de trabalhos científicos pertencentes a essa área são os de De Gisi *et al.* (2016), Mittal *et al.* (2016), Aljeboree *et al.* (2017), Daoud *et al.* (2017), Hameed *et al.* (2017), Mor *et al.* (2018), Mouni *et al.* (2018), Crini *et al.* (2019), Ahmad *et al.* (2021). Porém, as capacidades adsortivas apresentadas nem sempre são elevadas, demandando grandes massas de adsorvente para o tratamento do efluente. Além disso, estes adsorventes não podem ser

recuperados devido a sua própria condição estrutural, ficando então carregados com o adsorbato e gerando, assim, outro resíduo, cujo descarte não pode ser feito aleatoriamente. Outro ponto negativo é o fato destes materiais apresentarem composição variada, demandando um pré-tratamento de homogeneização antes de serem utilizados.

Por outro lado, a segunda linha de pesquisa envolve a síntese de adsorventes que possuem composição bem definida, são homogêneos, apresentam capacidade adsortiva considerável e, sobretudo, podem ser regenerados sem sofrer danos estruturais, mantendo, assim, sua capacidade adsortiva ao longo de vários ciclos de adsorção, podendo ser reutilizados várias vezes. Por serem cuidadosamente sintetizados, estes materiais podem até apresentar outras propriedades de interesse industrial, como a seletividade frente a um efluente composto por várias substâncias. Alguns exemplos de trabalhos científicos pertencentes a essa linha de pesquisa são os de Hashemian e Foroghimoqhadam (2014), Farhadi *et al.* (2017), Rakass *et al.* (2018), Farhadi e Mahmoudi (2019), Mahmoudi *et al.* (2019), Couto *et al.* (2020) e Nascimento *et al.* (2020).

Uma classe de materiais com propriedades diversas e multifuncionalidade considerável é a dos óxidos mistos do tipo perovskita. Os compostos mais numerosos e interessantes deste tipo de mineral são os óxidos de fórmula geral ABO_3 nos quais geralmente o sítio A é ocupado por um elemento terra rara e/ou alcalino terroso e o sítio B, hexacoordenado, é um metal de transição externa (PEÑA e FIERRO, 2001; TANAKA e MISONO, 2001; DAS e KANDIMALLA, 2017). Estes materiais vêm despertando interesse devido a boa atuação como catalisadores em diversas reações como, por exemplo: produção de gás de síntese (MORAES-JÚNIOR *et al.*, 2018), ativação dos oxidantes peroximonosulfatos (POMs) (LIN *et al.*, 2017), combustão do metano (DING *et al.*, 2017), oxidação catalítica de NOx (DONG *et al.*, 2014) e síntese de compostos orgânicos (SANAEISHOAR *et al.*, 2014). Além disso, suas propriedades eletrônicas interessantes vêm despertando o interesse pelo uso destes materiais em eletrólise e eletrocatálise (KUSMANOVSKI *et al.*, 2007; DU *et al.*, 2014; MO *et al.*, 2018).

Este tipo de óxido constitui uma classe de compostos muito versátil, pois suas propriedades podem ser facilmente manipuladas/modificadas ou pela mudança da composição química, através da introdução de elementos dopantes (substituição parcial dos cátions), ou por modificações nos métodos de síntese (DAS e KANDIMALLA, 2017; TUMMINO *et al.*, 2017). Por exemplo, quando os íons La^{3+} são substituídos por íons alcalinos terrosos, como o Ca^{2+}, formando o $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$, uma carga positiva pode ser gerada. Se os cátions M apresentam diferentes estados de oxidação, a neutralidade da carga pode ser mantida através

da formação de vacâncias de oxigênio e mudanças nos estados de valência dos outros cátions. Por causa disso, estes óxidos mistos podem apresentar condutividade elétrica, atividade catalítica, propriedades mecânicas e magnetoresistência colossal (TAVAKKOLI *et al.*, 2014). Além disso, espera-se que a dopagem do sítio A com cálcio mantenha/melhore as propriedades adsortivas da manganita de lantânio e diminua seu custo de obtenção, uma vez que o reagente de cálcio é mais barato que o reagente de lantânio.

Porém, um campo pouco explorado do uso destes materiais é como adsorventes. Por serem estruturas cristalinas, elas suportam o processo de regeneração sem sofrer mudanças significativas na sua estrutura e na sua capacidade adsortiva, possibilitando seu reuso em vários ciclos, fator este que o tornaria viável numa aplicação industrial. Além disso, outra vantagem é que estes novos adsorventes mostram-se seletivos frente a efluentes contendo misturas de corantes (FARHADI *et al.*, 2017; FARHADI e MAHMOUDI, 2019; MAHMOUDI *et al.*, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo principal realizar a síntese e a caracterização de óxidos mistos com estrutura perovskita do tipo $La_xCa_{1-x}MnO_3$ (x=0, 0,5 e 1,0) visando a remoção de corante em meio aquoso. Em seguida, pretende-se promover a regeneração destes óxidos e sua posterior reutilização em cinco ciclos de adsorção-regeneração. Para atingir o objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram identificados:

- Obter adsorventes do tipo óxido misto através do método proteico modificado (PM);
- Caracterizar os materiais sintetizados e o corante através das técnicas de Difratometria de Raios X (DRX), adsorção de nitrogênio à 77K, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ);
- Estabelecer as condições experimentais (concentração inicial, tempo de contato, massa de adsorvente, pH, etc.) para a adsorção do corante *Bezaktiv Blue S-MAX* (BB), um corante têxtil comercial utilizado em uma indústria local;
- Investigar a adsorção em fase líquida do corante e estabelecer curvas cinéticas e de equilíbrio de adsorção com os diferentes adsorventes, comparando-os e correlacionando os dados de adsorção obtidos por modelos da literatura;
- Reutilizar os adsorventes em novas bateladas de remoção do corante para validar a relação custo-benefício do processo em análise;

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL E OS CORANTES

2.1.1. Cadeia produtiva têxtil

A indústria têxtil tem um significado importante nas dimensões social, cultural, econômica e política a ponto de influenciar costumes e tendências com consequências no modo de vida em diferentes épocas (FUJITA e JORENTE, 2015). A importância deste tipo de indústria é tão grande que dentre os anseios substanciais da vida humana, os produtos têxteis ocupam o segundo lugar, atrás apenas da alimentação (MADHAV *et al.*, 2018).

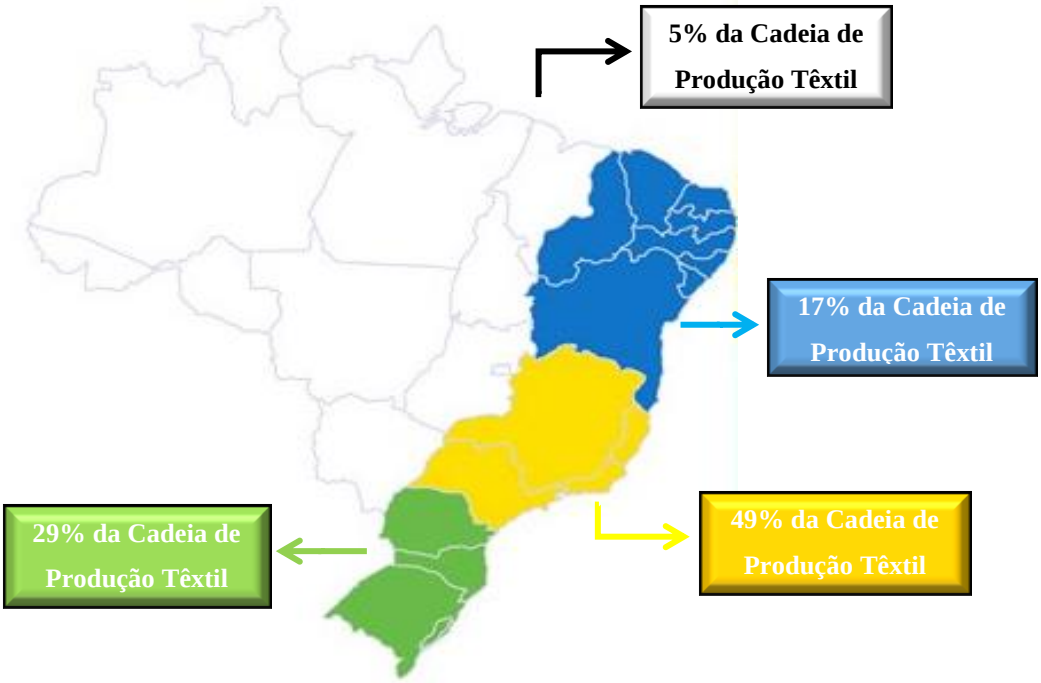
O processo produtivo têxtil constitui-se basicamente por cinco etapas, na sequência: fiação, tecelagem ou malharia, beneficiamento, confecção e comercialização. Na fiação ocorre a obtenção do fio a partir de fibras naturais e/ou sintéticas. Em seguida, o fio é enviado ou para a tecelagem, se o objetivo for a obtenção de tecidos planos, ou para a etapa de malharia, se o objetivo for a obtenção de tecidos de malha. Logo após vem a etapa de beneficiamento, onde ocorre o tingimento, a estamparia, a engomagem, a retorção, os tratamentos especiais e o acabamento dos tecidos, malhas ou artigos confeccionados. Estes, então, seguem para a etapa de confecção, onde se aplicam diversas tecnologias estéticas, além de se fazer a incorporação dos acessórios nas peças. Por fim, os artigos produzidos chegam até o consumidor final por meio dos diversos veículos de comercialização têxtil (Adaptado de BASTIAN e ROCCO, 2009; PIMENTEL, 2013). A Figura A.1 do Apêndice A traz um fluxograma ilustrativo da cadeia produtiva têxtil.

O Brasil é um país de destaque no setor têxtil e de confecção a nível regional e mundial, sendo o quarto maior produtor mundial de malhas e o quarto maior produtor e consumidor mundial de denim (jeans). O setor é o segundo maior empregador da indústria de transformação no Brasil, representando 16,7% dos empregos do segmento, com 1,5 milhão de empregos diretos e 8 milhões de empregos indiretos, perdendo apenas para o setor de alimentos e bebidas. Além disso, é também o segundo colocado no quesito “geração do primeiro emprego” (ABIT, 2021).

Ao todo, existem no Brasil 25,5 mil empresas formais que juntas faturaram R$ 185,7 bilhões em 2019. A expectativa do setor é que, com a descoberta e exploração do Pré-sal, o país deixe de ser importador e se torne exportador para a Cadeia Sintética Têxtil. Outro destaque é que a nação detém a maior Cadeia Têxtil Completa do Ocidente, abrangendo desde o plantio das fibras até os desfiles de moda, passando pelas etapas de fiação, tecelagem,

beneficiamento, confecção e varejo. Por fim, o Brasil também se destaca mundialmente no design de moda para a praia, *jeanswear* e *homewear*, havendo crescimento nos segmentos *fitness* e de *lingerie*, fruto da existência de mais de 100 escolas e faculdades de moda no país (ABIT, 2021). A Figura 1 traz a distribuição por região do setor têxtil e de confecções no Brasil.

Figura 1 - Distribuição do setor têxtil e de confecções no Brasil.



Fonte: Adaptado de DESCARTEXT, 2021.

2.1.2. Corantes

Os corantes sintéticos são compostos usados em diversas áreas, dentre as quais podemos destacar a indústria têxtil, farmacêutica, de cosméticos, de plásticos, de couros, fotográfica, automobilística, de papel e alimentícia. Eles são utilizados como substitutos dos corantes naturais desde 1856, após a síntese do primeiro corante artificial por William Henry Perkin, na Inglaterra, devido ao seu menor custo de produção e por apresentarem maior grau de pureza, melhor fixação e serem mais fidedignos na coloração. Estima-se que sejam produzidas milhões de toneladas de corantes no mundo todo, o que movimenta cerca de US$ 7,7 bilhões/ano, sem considerar a produção de pigmentos (KONICKI *et al.*, 2013; ZANONI e YAMANAKA, 2016; JORFI *et al.*, 2017). A Tabela A.1 do Anexo A traz a cronologia dos principais fatos relacionados ao surgimento e ao uso dos corantes.

Os corantes são substâncias orgânicas complexas que apresentam alta absortividade e contém centros cromóforos baseados em grupos funcionais diversos. Além disso, eles também apresentam propriedades físico-químicas diversificadas essenciais para a fixação nos diferentes tipos de fibras naturais (algodão, seda, couro e cabelo) e sintéticas (poliamida, poliéster, acetato de celulose) (ZANONI e YAMANAKA, 2016).

Todos os corantes e pigmentos são representados por meio do seu *Colour Index* (C.I.), que é um sistema de classificação único e definitivo para corantes e pigmentos usados globalmente. Esta classificação é publicada pela *Society of Dyers and Colourists* (SDC) e pela *American Association of Textile Chemists and Colourists* (AATCC). Atualmente, esta base de dados possui em torno de 13.000 estruturas químicas e 37.000 nomes comerciais indexados (COLOUR INDEX, 2020). Nas pesquisas atualmente realizadas acerca da síntese de novos compostos, o foco não é o aumento da gama de cores, mas a otimização dos processos de fabricação, a economia nos métodos de aplicação, os aspectos ecológicos envolvidos e a aplicação para outros tipos de substratos, como diversas fibras sintéticas (CARNEIRO e ZANONI, 2016).

Este sistema de classificação é dual. Há o *Colour Index Generic Name* (CIGN), mais comumente usado, relacionado ao processo de aplicação, e o *Colour Index Constitution Number* (CICN), que está relacionado à estrutura química. O CIGN descreve um produto comercial por sua reconhecida classe de uso, sua tonalidade e um número de série (que simplesmente reflete a ordem cronológica na qual os tipos de corantes relacionados foram registrados nos *Colour Index*, por exemplo: *C. I. Acid Blue 52*, *C. I. Direct Red 122*, *C. I. Pigment Yellow 176*, *C. I. Solvent Black 34*. Esta definição permite a um produto comercial em particular ser classificado junto com outros produtos cujo corante essencial seja da mesma constituição química e resulte de uma única reação química, ou de uma série de reações (COLOUR INDEX, 2020).

Embora sejam semelhantes, os termos corante, pigmento e corante essencial possuem significados diferentes. A ETAD (*The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigment Manufacturers*) define os corantes como substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes, que transmitem cor a um substrato pela absorção seletiva da luz. Eles são solúveis e/ou passam por um processo de aplicação pelo qual, pelo menos temporariamente, destrói qualquer estrutura cristalina por absorção, solvatação, por retenção mecânica ou por ligações químicas iônicas ou covalentes (COLOUR INDEX, 2020).

O CPMA (*Color Pigment Manufacturers Association*) define os pigmentos como particulados sólidos orgânicos ou inorgânicos, coloridos, pretos, brancos ou fluorescentes, que

geralmente são insolúveis no veículo ou substrato ao qual eles foram incorporados, sendo essencialmente não afetados quimicamente ou fisicamente. Eles alteram a aparência por absorção seletiva e/ou por espalhamento da luz. Os pigmentos são usualmente dispersos em veículos ou substratos para aplicação como, por exemplo, na produção de tintas, plásticos ou outros materiais poliméricos. Os pigmentos retêm a estrutura cristalina ou particulada durante todo o processo de coloração (COLOUR INDEX, 2020).

A diferença básica entre os corantes e os pigmentos é o modo de aplicação no substrato. Para serem incorporados, os pigmentos necessitam de um composto adicional, chamado de veículo. Por exemplo, alguns polímeros são empregados em tintas com a função de veículo. Por outro lado, os corantes podem ser diretamente aplicados em tecidos, couro, papel, cabelo, etc. a partir de um meio líquido, desde que sejam ao menos parcialmente solúveis. Os aditivos podem ser adicionados ao meio para contribuir com essa solubilidade. Ao contrário dos pigmentos, os corantes devem possuir afinidade com o substrato no qual serão empregados. Durante sua aplicação, o corante ou se dissolve, ou tem sua estrutura cristalina destruída, enquanto que o pigmento é insolúvel, além de não ser afetado pelo substrato ao qual será aplicado (CARNEIRO e ZANONI, 2016).

O corante essencial é um corante ou pigmento responsável pela cor do produto na ausência de aditivos. Muitos produtos comerciais não são constituídos em sua totalidade pelo corante essencial, vindo a terem adicionadas outras substâncias, geralmente chamadas de aditivos, que melhoram as propriedades de aplicação dos produtos (dispersibilidade, resistência à floculação, etc.) (COLOUR INDEX, 2020).

A estrutura responsável pela coloração apresentada pelo corante é chamada de cromóforo, que absorve na região ultravioleta e visível do espectro eletromagnético, especialmente por causa das transições eletrônicas de um sistema conjugado de duplas ligações. Entretanto, os corantes não são constituídos apenas por cromóforos, mas também agregam em suas estruturas grupos auxocromos e antiauxocromos, que contribuem na diversificação da cor atribuída ao corante (CARNEIRO e ZANONI, 2016).

Os grupos auxocromos são doadores de elétrons e eles podem ou causar deslocamento batocrômico das bandas de absorção do corante, ou transformar uma estrutura com potencial para ser um cromóforo em uma molécula colorida com absorção seletiva na região visível do espectro. Por outro lado, os grupos antiauxocromos são receptores de elétrons e também contribuem no deslocamento da absorção do espectro visível do corante. O conjunto destas três entidades (cromóforo, auxocromo e antiauxocromos) é denominado de cromogênio (CARNEIRO e ZANONI, 2016).

Os corantes podem ser classificados ao menos de duas maneiras: de acordo com sua estrutura química (grupo cromóforo) ou pelo modo com que o mesmo é fixado/aplicado à fibra têxtil. A maneira mais apropriada é a primeira, ou seja, pelo seu grupo cromóforo. Porém, a forma mais usual é de acordo com a fixação/aplicação à fibra (CARNEIRO e ZANONI, 2016).

Quanto ao grupo cromóforo, de 20 a 30 grupos de corantes podem ser deferenciados, sendo as classes mais relevantes: azo, antraquinona, metalizado, indigoide, ftalocianinas, metinas e polimetinas (polienos e análogos), di- e triarilmetano, nitro e nitrosos e sulfurosos. Destes, os grupos azo, antraquinona, ftalocianina e triarilmetano são os mais importantes, sendo as duas primeiras as maiores classes de corantes, correspondendo a aproximadamente 70% e 15%, respectivamente, do total de corantes. (YAZDANBAKHSH *et al*., 2011; CARNEIRO E ZANONI, 2016). A Tabela A.2 do Anexo A traz as principais características dos corantes classificados quanto ao seu grupo cromóforo.

Já quanto ao método de fixação/aplicação à fibra, que é o sistema de classificação adotado pelo *Colour Index*, os corantes são classificados como: reativos, diretos, azoicos, ácidos, à cuba (ou vat), de enxofre, catiônicos, dispersos, pré-metalizados (mordentes), solventes e branqueadores. A Tabela A.3 do Anexo A traz os principais substratos e os métodos de aplicação desses corantes enquanto que a Tabela A.4 do mesmo Anexo relaciona-os aos cromóforos associados e aos aspectos relevantes do tingimento. Essa fixação pode envolver quatro tipos de interações: iônicas, de Van der Waals, de hidrogênio e covalentes (GUARATINI e ZANONI, 2000). A maior quantidade de corantes produzida é da classe dos reativos, sendo que entre 30 e 50 por cento destes são descartados como rejeito da indústria têxtil. A segunda maior classe produzida e consumida é a dos corantes ácidos, seguida pelos dispersos, diretos, catiônicos, etc (CARNEIRO e ZANONI, 2016).

O corante empregado neste trabalho é o *Bezaktive Blue S-MAX* (BB). Há pouca informação na literatura acerca deste corante. Sua ficha de segurança (BESTCHEM, 2021) indica apenas que é um corante reativo, bifuncional, quimicamente estável, livre de metais e altamente solúvel em água. Além disso, é importante ressaltar que sua estrutura química e massa molecular ainda não estão disponíveis na literatura. Provavelmente, o único trabalho que estudou este corante foi o de Rodrigues (2016).

2.1.3. Efluentes têxteis e coloridos

Devido a sua produção em larga escala e a ampla aplicação industrial, as perdas dos corantes nos efluentes são consideráveis. Por exemplo, cerca de 1% a 2% dos corantes são perdidos durante o processo de produção, que envolve sínteses complexas com até 500 etapas. Entre 20% a 50% dos corantes empregados na indústria em geral se perde devido à má fixação durante a etapa de tintura e aproximadamente 70% dos corantes usados na tintura de cabelo são descartados na água de lavagem. Portanto, estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes seja perdida para o meio ambiente durante sua síntese ou aplicação. Como consequência, cerca de meia tonelada desses compostos é lançada diariamente no ambiente. Os corantes azo compõem aproximadamente 70% do total de corantes utilizados ao redor do mundo, fazendo deles o grupo de corantes sintéticos mais utilizados e, portanto, os mais alastrados no meio ambiente (CARDOSO *et al*, 2016; ZANONI e YAMANAKA, 2016).

A descarga dos efluentes industriais contendo corantes, além de esteticamente desagradável, causa sérios problemas ambientais devido a alta toxicidade destes compostos e a possibilidade de acumulação dos mesmos no meio ambiente. Os corantes sintéticos são um dos grupos de poluentes da água mais perigosos. Os aromáticos sintéticos, por exemplo, são biologicamente não degradáveis e seu efetivo tratamento por procedimento convencional é impossível. A presença deles mesmo em baixas concentrações reduz a penetração da luz através da superfície da água, impedindo a fotossíntese da flora aquosa, diminuindo a concentração de oxigênio dissolvido e a qualidade da água. Muitos destes corantes são carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos e também tóxicos aos seres humanos, microrganismos e espécies de peixes. Portanto, sua remoção dos efluentes aquáticos é necessária (KONICKI *et al.*, 2013; CARDOSO *et al.*, 2016; ALJEBOREE *et al.*, 2017).

Além do segmento têxtil, existem muitas atividades industriais que descarregam efluentes coloridos, a exemplo das indústrias farmacêutica, de corantes, gráfica, de couro, de papel e celulose, de borracha, de plástico, refinarias, de galvanoplastia, de tapetes, de cosméticos e de processamento de comida. Na maioria das vezes estes rejeitos são descartados e a água não é reutilizável, pois, devido à estrutura complexa dos corantes e a diversificação da matriz durante o processo de tintura, muitos desses resíduos não são devidamente tratados pelos processos convencionais, o que pode provocar séria contaminação ambiental com graves riscos à flora e à fauna. Somado à legislação ineficiente, esse problema

tem sido um sério desafio para os cientistas ambientais e tem despertado grande preocupação pública (KONICKI *et al.*, 2013; CARDOSO *et al*, 2016; ZANONI e YAMANAKA, 2016; JORFI *et al.*, 2017).

O processamento têxtil é quimicamente intensivo e envolve o uso de numerosos compostos químicos ambientalmente não amigáveis e não biodegradáveis. Além disso, como já mencionado anteriormente, uma grande quantidade destes produtos químicos não é utilizada e é levada até o estágio final do processamento junto com a água do processo. Numerosas operações são necessárias para dar ao tecido a cor e a funcionalidade desejada, mudando sucessivamente o rejeito final. Estes variam sazonalmente em função da variação das novas cores e tecidos usados em diferentes estações do ano. Seus rejeitos podem ainda serem parcialmente degradados, gerando novos produtos. Dado o grau de variedade de fibras, corantes, auxiliares e produtos de acabamento em uso, esses processos geram efluentes de grande complexidade e diversidade química. Os produtos químicos utilizados nas várias etapas de processamento são difíceis de serem eliminados dos efluentes, requerendo tratamento terciário e tratamentos adicionais (CARDOSO *et al.*, 2016; MADHAV *et al.*, 2018).

O processo de tingimento têxtil pode usar mais de 10 mil compostos diferentes que, junto com os diferentes aditivos, pode chegar a 1 kg destas substâncias químicas para 1 kg de tecido tingido. Além disso, para cada tonelada de tecido processado, consome-se cerca de 100 m^3 de água, que na maioria das vezes não é reutilizada. A alta salinidade dos resíduos dos efluentes têxteis também é preocupante. Por exemplo, a tintura de 1 kg de algodão requer cerca de 0,6 kg de NaCl. A toxicidade destes eletrólitos é latente em relação à vida aquática e ao crescimento de bactérias e plantas, que por sua vez pode interferir na pressão osmótica das células dos organismos vivos (ZANONI e YAMANAKA, 2016).

Portanto, os resíduos da indústria têxtil podem conter grandes quantidades de sais provenientes da correção do banho de tintura, produtos auxiliares de processos tais como acidulantes, antiespumantes, agentes sequestrantes de metais e surfactantes em níveis acima dos permitidos pelas leis de proteção ambientais, bem como aditivos da etapa do acabamento que contém grandes quantidades de corantes não fixados (CARDOSO *et al.*, 2016). Logo, esses efluentes são caracterizados por terem elevados níveis de sólidos suspensos, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), pH e coloração (BADANI *et al.*, 2005). A Figura 2 traz uma imagem de um córrego d'água contaminado com um efluente têxtil.

Figura 2 - Córrego d’água contaminado com efluente têxtil.

Fonte: VIVAGREEN, 2021.

O processamento têxtil é um dos maiores produtores de efluentes líquidos poluentes devido à enorme quantidade de água requerida para diversas aplicações: meio de trabalho, agente de lavagem, solvente para dissolução dos produtos químicos e produção de vapor de aquecimento. A quantidade precisa de água a ser utilizada depende da natureza dos materiais a serem processados, dos tipos de corantes e agentes de acabamento e do tipo de tecnologia empregada. A tintura de 1 kg de algodão, por exemplo, consome 200 L de água que na maioria das vezes não é reutilizada (CARDOSO *et al*, 2016; MADHAV *et al.*, 2018).

São perdidos no processo de tingimento têxtil aproximadamente 50% dos corantes e cerca de 10 a 15% deles são descartados nos efluentes. O lançamento de efluentes têxteis no corpo receptor provoca a modificação da coloração natural e a formação de espumas na sua superfície, dentre outros, gerando graves problemas ambientais (FOGUEL e SOTOMAYOR, 2016). Por englobar diversos compostos com grupos funcionais diferenciados, os corantes apresentam grande variedade de reatividade, solubilidade, volatilidade e estabilidade, as quais não podem ser generalizadas. Deste modo, se os efluentes têxteis não forem tratados de maneira adequada antes de serem lançados em águas naturais, eles podem atingir reservatórios e estações de tratamento de água, tornando-se um sério risco ambiental e à saúde humana (ZANONI e YAMANAKA, 2016).

2.1.4. Métodos analíticos para quantificação dos corantes

Muitos dos diversos efeitos causados pela exposição aos corantes podem se manifestar mesmo em baixas concentrações. Portanto, a detecção, quantificação, avaliação da toxicidade

e tratamento dos rejeitos contendo corantes são de suma importância para o controle de poluentes, bem como para determinar limites de produção que respeitem o meio ambiente e a saúde humana, além de auxiliar no estabelecimento da legislação ambiental. Entretanto, essa tarefa é complexa, pois a maioria desses compostos envolve muitos grupos funcionais diferentes e podem carregar em sua composição muitos precursores usados durante o processo de síntese. Além do mais, eles podem estar sujeitos a modificações estruturais após reações endógenas do ambiente aquático (ZANONI e YAMANAKA, 2016).

Existem várias técnicas empregadas para a quantificação de corantes. Dentre elas, os métodos espectrofotométricos estão entre os métodos pouco ou nada destrutivos em relação à amostra. As técnicas de espectroscopia de UV-Vis, Infravermelho, Raman e Plasma mostram-se como boas opções para a detecção de corantes, sendo a primeira considerada a mais simples, rápida e de baixo custo (BRITO *et al.*, 2016).

A técnica de espectroscopia de UV-Vis baseia-se no princípio de que quando uma radiação contínua passa por uma amostra, uma parte da radiação pode ser absorvida e a radiação residual (não absorvida) gera o chamado espectro de absorção. Esta é a técnica mais utilizada no monitoramento da concentração de corantes em estudos de remediação. Contudo, uma das desvantagens desta técnica é a falta de sensibilidade a baixas concentrações, com estudos afirmando não ser possível realizar a detecção em concentrações menores que 10μmol/L. Outra desvantagem é a impossibilidade de se afirmar a estrutura do corante apenas observando o espectro obtido (BRITO *et al.*, 2016).

A técnica de espectroscopia no Infravermelho consegue identificar a presença do corante na substância e diferenciá-lo de outros compostos possivelmente presentes. Além disso, é possível, por meio do espectro de Infravermelho, identificar as mudanças nas bandas do espectro do corante em processos nos quais ocorre a degradação/decomposição do mesmo. Alguns trabalhos unem a espectroscopia de infravermelho e a espectroscopia Raman para a determinação das complexas moléculas dos corantes (BRITO *et al.*, 2016). Embora possua muita utilidade, a espectroscopia de Infravermelho é restrita apenas a determinação qualitativa do corante, não sendo possível fazer a determinação quantitativa.

A cromatografia pode ser utilizada para a identificação de compostos (por comparação com padrões previamente existentes), para a purificação (separando-se as substâncias indesejáveis) e para a separação dos componentes de uma mistura (SILVA *et al.*, 2016). Portanto, esta técnica é também uma alternativa para a identificação, purificação e quantificação dos corantes.

Os métodos cromatográficos permitem a avaliação em diferentes níveis de concentração e aplicação das mais diversas matrizes. Para análises qualitativas de amostras contendo mistura de corantes, os métodos de Cromatografia de Camada Delgada (CCD) e de Cromatografia de Camada Delgada de Alta Eficiência (CCDAE) permitem a obtenção rápida de resultados satisfatórios e a baixo custo. Por outro lado, para determinações quantitativas e análises de amostras complexas, as técnicas de separação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) são muito mais importantes, uma vez que permitem resultados mais eficientes e de maior confiabilidade. A cromatografia de troca iônica é uma alternativa para análises de soluções com forte hidrofobicidade. Já para as análises de corantes artificiais, a utilização de colunas de fase reversa C18 com gradiente de eluição ou eluentes tamponados é uma boa opção, pois apresenta uma melhora significativa na seletividade, retenção e simetria dos picos (SILVA *et al.*, 2016).

Equipamentos mais sofisticados, a exemplo do CLAE-EM (CLAE acoplado com Espectrômetro de Massas), estão entre os empregados para as análises de identificação e quantificação dos corantes nos mais diferenciados tipos de amostras. No entanto, ainda demandam de alto valor econômico (SILVA *et al.*, 2016), restringindo seu uso.

2.1.5. Problemas de saúde causados pelos corantes

Os corantes podem causar efeitos adversos somente se absorvidos pelos organismos. Corantes muito solúveis em água tendem a ser menos tóxicos, pois usualmente não são absorvidos pelas membranas celulares. Já os corantes menos solúveis tendem a ser mais absorvidos pelos organismos, causando maior toxicidade. De acordo com o Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS), até 2013, 50% dos corantes testados eram classificados como muito tóxicos ou tóxicos (VACCHI *et al.*, 2016).

As principais vias de exposição humana aos corantes são a oral, quando se ingere alimentos, medicamentos ou água contaminada, e a dérmica, através do contato de tecidos e cosméticos com a pele. Esta ocorre pela difusão passiva entre o meio externo e as três camadas da pele, podendo ser influenciada pela composição individual do suor humano. Duas rotas devem ser consideradas nessa difusão: a transepidermal e a rota por anexos cutâneos, sendo que, de maneira geral, ambas atuam em conjunto. Uma vez difundidos, os corantes

podem se distribuir por todo o organismo através dos vasos sanguíneos ou do sistema linfático (ROCHA *et al.*, 2016).

A literatura ainda é escassa quanto à toxicidade dos corantes aos seres humanos devido à dificuldade da associação a alterações fisiológicas específicas. Porém, sabe-se que as dermatites por contato com corantes têxteis ocorrem mais frequentemente em tecidos tingidos com corantes sintéticos dispersivos, geralmente com estruturas azo ou antraquinona, e interferem na capacidade protetora da pele. Embora a causa já seja comprovada, os diagnósticos são raros por não incluírem estes corantes nos testes de contato de triagem, impossibilitando a determinação do risco e a seleção de medidas regulatórias apropriadas (ROCHA *et al.*, 2016).

2.1.6. Tratamento de efluentes com corantes

A escolha do processo de tratamento de efluentes coloridos depende de uma série de fatores, tais como: características iniciais do efluente, qualidade do efluente após o tratamento, custo, disponibilidade de área e tecnologia empregada, sendo o primeiro o mais importante. Entretanto, em virtude da diversidade de seus componentes e da oferta de novos corantes sintetizados a cada estação, a análise da composição das águas de rejeitos se torna enormemente difícil (CARDOSO *et al.*, 2016).

As tecnologias convencionais utilizadas nas estações de tratamento de efluentes/esgoto não removem eficientemente os corantes (VACCHI *et al.*, 2016) devido à maioria destes ser de origem sintética, apresentar em sua estrutura anéis aromáticos e grupamentos azo, ser pouco susceptível ao catabolismo oxidativo e não ser biodegradável. (CHATTERJEE *et al.*, 2007; ALJEBOREE *et al.*, 2017). Uma alternativa é a combinação de diferentes processos de tratamento, o que vem mostrando bons resultados (ÓRFÃO *et al.*, 2006).

Muitos processos são empregados para remover moléculas de corantes dos efluentes coloridos. Em geral, os métodos de tratamento podem ser divididos em três categorias: métodos químicos, métodos biológicos e os métodos físicos (YAZDANBAKHSH *et al.*, 2011; CARDOSO *et al.*, 2016; MADHAV *et al.*, 2018). A Tabela 1 traz exemplos dessas três categorias dos métodos de tratamento.

Tabela 1 - Exemplos das três categorias dos métodos de tratamento de efluentes coloridos.

Método de tratamento	**Exemplos**	**Referências**
Químicos	- Coagulação e Floculação; - Processos de Oxidação Avançada (POA's) a exemplo da oxidação química com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hipoclorito de sódio (NaClO), ozônio (O_3), Reagente de Fenton e oxidação catalítica com ar úmido; - Degradação eletroquímica; - Degradação fotoquímica; - Degradação fotocatalítica;	Yazdanbakhsh *et al.* (2011); Ghaedi *et al.* (2012); Zou *et al.* (2014); Cardoso *et al.* (2016); Perini e Nogueira (2016); Sen *et al.* (2016); Tummino *et al.* (2017); Chen e Li (2018); Madhav *et al.* (2018).
Biológicos	- Degradação biológica por meio de bactérias e fungos; - Biossorção;	Yazdanbakhsh *et al.* (2011); Ghaedi *et al.* (2012); Cardoso *et al.* (2016); Madhav *et al.* (2018).
Físicos	- Troca iônica; - Separação por membrana (osmose reversa, microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração); - Adsorção; - Irradiação UV; - Coagulação eletrocinética;	Yazdanbakhsh *et al.* (2011); Ghaedi *et al.* (2012); Cardoso *et al.* (2016); Madhav *et al.* (2018); Couto *et al.* (2020); Fernandes *et al.* (2020); Lemos *et al.* (2020); Ribeiro *et al.* (2020); Nascimento *et al.* (2020).

Fonte: Produção própria, 2021.

O tratamento primário em uma planta convencional de tratamento consiste de coagulação e flotação, os quais removem partículas coloidais de cor, turbidez e bactérias. São adicionados coagulantes, geralmente contendo Fe (III) ($Fe_2(SO_4)_3.7H_2O$ ou $FeCl_3.7H_2O$), Al(III) ($Al_2(SO_4)_3.18H_2O$) e Ca(II) ($Ca(OH)_2$) em concentração suficientemente alta para formação de precipitados de hidróxidos desses metais. A escolha do coagulante adequado depende do tipo dos corantes a serem descoloridos. Assim, combinações de vários coagulantes podem ser utilizadas para alcançar maior eficiência. Esta técnica, no entanto, é incapaz de tratar todos os tipos de corante, em especial os corantes catiônicos que não coagulam. A maior desvantagem da coagulação/floculação é a geração de uma grande

quantidade de lodo tóxico, cujo manuseio e tratamento é problemático. Outras desvantagens são o reaparecimento da cor em etapas seguintes devido à oxidação e o fato desta técnica aumentar os níveis de sólidos totais dissolvidos (CARDOSO *et al.*, 2016; MADHAV *et al.*, 2018).

Os métodos biológicos são ambientalmente amigáveis, produzem menos lodo do que alguns métodos físicos e químicos e são relativamente baratos, já que o custo de operação é baixo. A descoloração microbiana pode ocorrer via biossorção (atenção, trata-se de um método físico) ou por degradação enzimática, ou pela combinação das duas. A efetividade da descoloração depende das características dos corantes, bem como das características físico-químicas do efluente como pH, temperatura, quantidade de sal e presença de outros contaminantes orgânicos (CARDOSO *et al.*, 2016).

O processo de separação por membranas é um método apropriado quando o efluente contém baixas concentrações de corantes. Porém, não consegue reduzir o teor de sólidos dissolvidos, o que torna o reúso da água difícil. A troca iônica não tem sido amplamente utilizada para o tratamento de efluentes contendo corantes principalmente devido à impossibilidade dos trocadores de remover uma grande variedade de corantes. Este método consegue remover corantes solúveis, porém não consegue remover corantes dispersos e sua maior desvantagem está no alto custo (CARDOSO *et al.*, 2016).

A coagulação eletrocinética é um método economicamente viável para remoção de corantes. Este processo envolve a adição de sulfato ferroso e cloreto férrico, que permitem uma excelente remoção de corantes diretos dos efluentes. Além disso, não remove eficientemente corantes ácidos e gera grandes quantidades de lodo de difícil remoção, além de apresentar alto custo com reagentes e com a disposição do lodo (CARDOSO *et al.*, 2016).

A biossorção ocorre por meio da biomassa de algas, leveduras, fungos filamentosos e bactérias. A capacidade de biossorção de um microrganismo é atribuída aos heteropolissacarídeos e lipídeos componentes da parede celular que contêm diferentes grupos funcionais, incluindo grupos amino, carboxila, hidroxila, fosfato e outros grupos carregados, surgindo fortes forças de atração entre o corante e a parede celular (CARDOSO *et al.*, 2016).

A oxidação com ar úmido foi considerada como sendo um método eficiente e econômico para descolorir corantes da solução aquosa, mas o processo comumente requer altas temperatura e pressão. Para amenizar as condições de oxidação e tornar o processo mais viável, desenvolveu-se a oxidação catalítica com ar úmido, que se trata do mesmo processo, porém catalisado (ZOU *et al.*, 2014).

Uma alternativa aos métodos convencionais que é bem consolidada na literatura são os POA's, baseados na geração de radicais hidroxila (OH^-) altamente oxidantes e não seletivos, capazes de degradar a maioria dos compostos orgânicos, convertendo-os em água, CO_2 e íons inorgânicos (mineralização), subprodutos menos tóxicos que os originais. Por conta disso, os processos de tratamento de efluentes têxteis baseados no uso de POA's vêm ganhando destaque, embora sua aplicação em larga escala ainda não seja muito difundida. Os POA's mais comuns são: uso do H_2O_2 sob radiação UV, ozonização simples e catalítica, fotocatálise heterogênea (uso de um semicondutor, geralmente TiO_2, para gerar radicais hidroxila) , fotoeletrocatálise, degradação eletroquímica, uso do reagente de Fenton (Fe^{2+} e H_2O_2) e processo foto-Fenton (CARDOSO *et al.*, 2016).

Os POA's podem ser empregados isoladamente ou em combinação com tratamentos físico-químicos ou biológicos, podendo ser realizado como pré ou pós-tratamento, conforme o objetivo a ser alcançado. Caso sejam aplicados de forma isolada, é necessário realizar uma oxidação completa das substâncias, de forma a torná-las inofensivas ao meio ambiente. Quando combinados com outros processos, pretende-se, em geral, apenas transformar os compostos tóxicos em substâncias biodegradáveis ou que sejam facilmente eliminâveis pelos outros processos (CARDOSO *et al*., 2016).

O processo Fenton tradicional, um dos POA's, é amplamente utilizado como método de tratamento para efluentes altamente concentrados. Os reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2) são relativamente baratos e ambientalmente benignos. Contudo, o peróxido de hidrogênio deve ser prontamente decomposto em água e oxigênio (SEN *et al.*, 2016). Tanto o processo Fenton tradicional quanto o foto-Fenton (processo Fenton sob radiação UV-Vis) apresentam uma alta capacidade oxidativa, aumentando a biodegradabilidade e podendo atingir expressivos níveis de remoção de contaminantes orgânicos (incluindo corantes) ou de elevada toxicidade, de um modo simples e de baixo custo. A avaliação dos principais parâmetros envolvidos no processo, a identificação dos produtos formados, a determinação da toxicidade da amostra e da sua biodegradabilidade após o tratamento são fundamentais para a implementação eficiente e segura destes métodos de tratamento (PERINI e NOGUEIRA, 2016). A Tabela A.5 do Anexo A traz as principais vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de corantes de efluentes industriais atualmente em uso.

Algumas destas técnicas têm se mostrado efetivas, porém elas possuem algumas limitações como o uso em excesso de produtos químicos, a acumulação de lama (que gera sérios problemas de descarte) e a falta de efetiva redução da coloração (GHAEDI *et al.*, 2012). Por outro lado, ao contrário de muitos outros métodos de degradação, a adsorção não

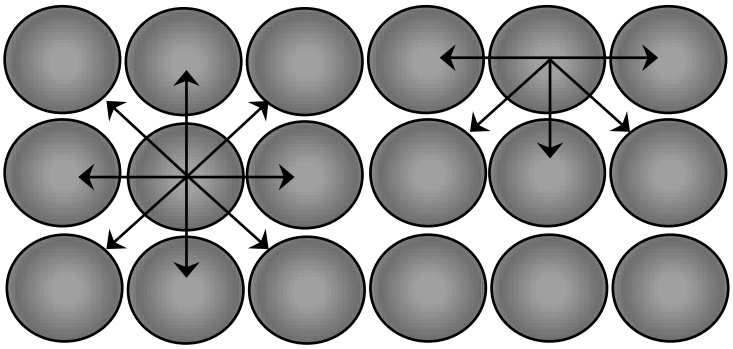
deixa para trás qualquer intermediário tóxico ou co-produto de um poluente orgânico particularmente complexo, fazendo com que atenda os padrões ambientais cada vez mais restritos (MITTAL *et al.*, 2016). Além disso, o método de adsorção é superior aos métodos convencionais de remoção de corantes devido ao seu baixo custo inicial, simplicidade no projeto dos equipamentos, facilidade de operação, não toxicidade e seletividade dos adsorventes utilizados (GHAEDI *et al.*, 2012; DAS e KANDIMALLA, 2017).

2.2. ADSORÇÃO

2.2.1. Fundamentos da adsorção

Os sistemas líquidos ou sólidos são considerados como estados condensados da matéria devido a terem volumes definidos e serem pouco sensíveis a variações de pressão. Nesses sistemas, as partículas localizadas no interior estão sujeitas à forças em todas as direções, assim, a força resultante sobre essas partículas é nula. Entretanto, as partículas que se encontram na interface ou superfície possuem forças oriundas apenas das partículas que estão no interior (Figura 3). Portanto, vão apresentar um excesso de energia, chamado de energia superficial, e que é responsável pela adsorção sobre um sólido (SCHMAL, 2010). Subentende-se, então, que todos os sólidos possuem capacidade adsortiva, porém, apenas os que possuem energia superficial suficiente é que vão exercer o fenômeno de adsorção de modo macroscopicamente visível.

Figura 3 - Interação entre as partículas num sistema condensado.



Fonte: Schmal, 2010.

Termodinamicamente, explica-se o fenômeno de adsorção através da energia livre de Gibbs (G). Trata-se de um processo espontâneo e, portanto, com $\Delta G_{ads} < 0$. Além disso, a entropia (S) final do sistema também diminui, já que sua desordem é menor quando a

molécula está adsorvida, ou seja, $\Delta S_{ads} < 0$. Da relação termodinâmica expressa na Equação 1, deduz-se que a adsorção é um fenômeno exotérmico (SCHMAL, 2010).

$$\Delta H_{ads} = \Delta G_{ads} + T\Delta S_{ads} \quad (1)$$

A depender da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em dois tipo: a fisissorção e a quimissorção. A fisissorção, ou adsorção física, é caracterizada por um baixo grau de interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do sólido, além de não apresentar energia de ativação. As forças intermoleculares envolvidas são do mesmo tipo daquelas responsáveis pela imperfeição dos gases reais e pela condensação de vapores, da mesma ordem de grandeza das forças de Van der Waals. Assim, a entalpia de adsorção está na faixa observada para as entalpias de evaporação ou condensação dos gases. Neste tipo de adsorção, podem ser formadas camadas moleculares sobrepostas (multicamadas), sendo que a força de adsorção diminui com o aumento do número de camadas. É um processo reversível, que atinge o equilíbrio rapidamente e ocorre em baixas temperaturas. Entretanto, se o adsorvente apresentar poros muito pequenos, o processo pode se tornar lento. A determinação das propriedades texturais dos materiais, como área superficial e distribuição de tamanho dos poros, ocorre por meio da fisissorção de gases sobre sólidos (SCHMAL, 2010; YAGUB *et al.*, 2014; THOMMES *et al.*, 2015).

Já quimissorção, ou adsorção química, é caracterizada pela forte interação entre a superfície do sólido e o adsorbato. A entalpia de adsorção é da mesma ordem de grandeza que das ligações químicas. Este é um processo irreversível, que ocorre em temperaturas superiores às de condensação dos gases e, por ser uma interação específica entre o gás e o sólido, admite apenas a formação de uma camada de moléculas adsorvidas (monocamada). Neste processo, são necessários longos períodos para atingir o equilíbrio, principalmente a baixas temperaturas. Existem dois tipos de quimissorção: a ativada, na qual a taxa de adsorção varia em função da temperatura, com uma energia de ativação própria e seguindo a equação de Arrhenius, e a não ativada, que ocorre rapidamente, indicando uma energia de ativação praticamente nula. A adsorção física é uma das etapas mais importantes da adsorção química. Deve ser destacado que a quimissorção de gases sobre sólidos é muito usada na determinação da área metálica e da dispersão em catalisadores suportados (SCHMAL, 2010; YAGUB *et al.*, 2014). A Tabela 2 traz um comparativo entre os dois tipos de adsorção.

Tabela 2 - Quadro comparativo ente a adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção).

Característica	Fisissorção	Quimissorção
Tipo de sólido	Ocorre em todos os sólidos	Depende do gás
Tipo de gás	Ocorre com todos os gases	Depende do sólido
Magnitude das forças envolvidas	Da mesma ordem das forças de Van der Waals	Da mesma ordem que ligações químicas
Temperatura	Próximo à temperatura de ebulição do gás	Muito acima da temperatura de ebulição do gás
Cobertura	Geralmente multicamadas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Geralmente irreversível
Energia de ativação	Nula	Maior do que zero
Calor de adsorção	Baixo (-0,5 a 5 kcal/mol)	Alto (-10 a -100 kcal/mol)

Fonte: Schmal, 2010.

Fazendo uma definição mais formal, a adsorção é o fenômeno de enriquecimento/acúmulo de um ou mais componentes em uma camada interfacial. Caso esses componentes penetrem a camada interfacial e atinjam o *bulk* da estrutura sólida, o fenômeno passa a se chamar absorção. Às vezes é difícil, ou até impossível, diferenciar se ocorreu uma absorção ou adsorção. Nestes casos, o fenômeno é simplesmente denominado de sorção (THOMMES *et al.*, 2015). No campo da Engenharia Química, entretanto, diferencia-se a adsorção da absorção avaliando-se as fases envolvidas na transferência da substância. Se essa transferência ocorrer de uma fase fluida (líquida ou gasosa) para uma fase sólida, o processo é classificado como adsorção. Caso essa transferência ocorra entre fases fluidas diferentes, do líquido para o gás ou do gás para o líquido, o processo é classificado como absorção (GEANKOPLIS, 2003).

2.2.2. Operação unitária de adsorção

O processo de adsorção inclui a remoção de um ou mais de um adsorbato através de ligações químicas ou físicas sobre um adsorvente (LARGITTE e PASQUIER, 2016). O processo contrário a adsorção, no qual ocorre a liberação do adsorbato retido no adsorvente, é chamado de dessorção (THOMMES *et al.*, 2015). Adsorbato/adsorvato é o termo dado ao composto presente na fase fluida que se tem interesse em remover para a fase sólida. Esta fase sólida é constituída por um material poroso, denominado de adsorvente.

Independente da natureza dos adsorventes utilizados e dos poluentes a serem tratados, o processo é sempre controlado por dois aspectos importantes: a cinética e a termodinâmica. Contudo, vários fatores influenciam o fenômeno de adsorção: área superficial, distribuição do tamanho, densidade e porosidade das partículas do adsorvente (propriedades texturais), carga superficial, tipo de síntese empregada na obtenção do adsorvente, interação entre o adsorvente e o adsorbato, força iônica, temperatura e ph de operação, tempo de contato e razão adsorvente/adsorbato (YAZDANBAKHSH *et al*., 2011; YAGUB *et al.*, 2014; SANTOS, 2017; MOUSSOUT *et al.*, 2018). Além destes, outros fatores também influenciam na adsorção, como a configuração do leito adsorvente (fixo ou fluidizado, tamanho, formato e disposição dos *pellets* adsorventes) e as condições fluidodinâmicas da fase fluida (velocidade superficial, grau de agitação).

Nos processos comerciais, o adsorvente geralmente encontra-se na forma de pequenas partículas em um leito fixo. O fluido passa através do leito e as partículas sólidas adsorvem componentes do fluido. Quando o leito está quase saturado, o fluxo é interrompido e o leito é regenerado termicamente ou por outros métodos pelos quais a dessorção ocorre. O material adsorvido é, então, recuperado e o adsorvente sólido está pronto para um outro ciclo de adsorção. As aplicações em larga escala mais comuns são: separação de produtos fermentados do efluente do fermentador, adsorção de parafinas dispersas em aromáticos, remoção da água presente em hidrocarbonetos gasosos e a retirada de compostos sulfurados do gás natural (GEANKOPLIS, 2003). A Figura 4 traz uma imagem de colunas/torres de adsorção de leito fixo em escala industrial.

Figura 4 - Colunas de adsorção em escala industrial.

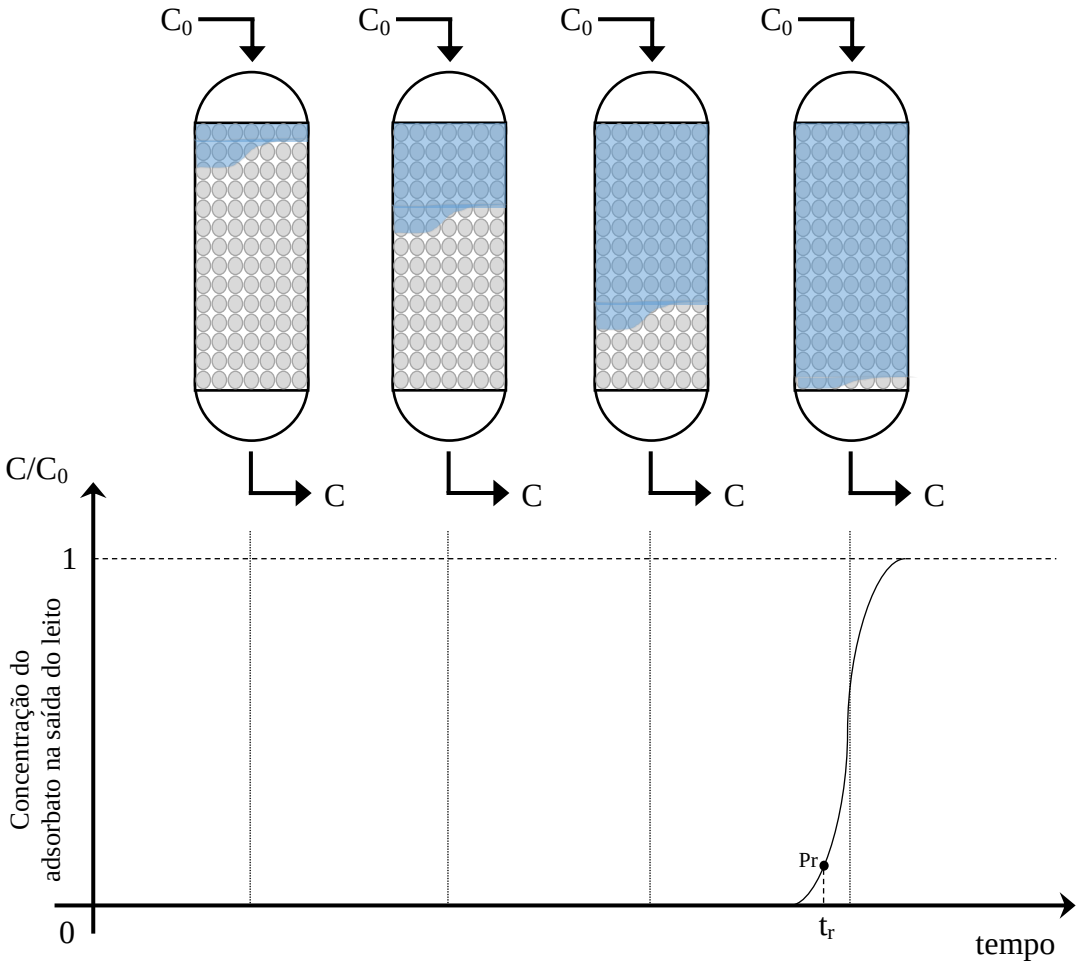
Fonte: BETAEQ, 2021.

Os processos de adsorção em larga escala podem ser divididos em duas classes. A primeira, e mais importante, é o sistema cíclico em batelada, no qual o leito fixo de adsorção é saturado e regenerado alternadamente, de maneira cíclica. A segunda é um sistema que envolve um fluxo contínuo de adsorvente em contracorrente com o fluxo de alimentação (GEANKOPLIS, 2003). As colunas mostradas na Figura 4 pertencem a primeira classe dos processos, operando em sistema cíclico em batelada.

A metodologia atualmente empregada no projeto de colunas adsorventes de leito fixo faz uso de simuladores computacionais de elevado desempenho. Porém, várias características da dinâmica de adsorção tornam a modelagem matemática particularmente difícil. Estas características compreendem não linearidades nas isotermas de equilíbrio de adsorção, efeitos de interferência devido à competição do soluto por sítios adsorventes, resistência à transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida e fenômenos de dispersão fluidodinâmica (KACZMARSKI *et al.*, 1997). A interação destes efeitos produz “frentes de concentração” com algum grau de inclinação e que se movem ao longo da coluna durante o processo de adsorção (PERUZZO, 2003). O avanço destas “frentes de concentração” ao longo do leito adsorvente é avaliado por meio das curvas de *breakthrough*, que são gráficos que representam o perfil temporal de concentração do adsorbato na saída do leito adsorvente. A

Figura 5 ilustra o avanço das “frentes de concentração” do adsorbato ao longo do leito adsorvente e o comportamento da respectiva curva de *breakthrough*.

Figura 5 - Avanço da "frente de concentração” do adsorbato no leito adsorvente e respectiva curva de breakthrough.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Na Figura 5, o perfil de concentração é representado em função de um adimensional, que é a razão entre a concentração na saída do leito e a concentração inicial. No gráfico é também representado o ponto de ruptura (P_r), que ocorre no tempo de ruptura (t_r). Nesse ponto, a saída do leito começa a indicar a presença de adsorbato. Portanto, ele fica localizado logo após o crescimento da curva de *breakthrough* e é determinado no projeto do equipamento.

O ponto de ruptura indica o fim da batelada. A Figura 5 deixa claro que não necessariamente toda a massa de adsorvente presente no leito deve estar carregada com adsorbato. Mais que isso, devido a “frente de concentração” não apresentar um perfil

uniforme ao longo da seção transversal, não há possibilidade de se aproveitar toda a massa de adsorvente empregada. Entretanto, é possível fazer a modelagem da configuração (leito e fase fluida) que permite a operação com a menor quantidade possível de adsorvente inutilizável.

No ponto de ruptura, o leito já se encontra saturado e precisa ser regenerado para eventual reutilização, como ocorre nos sistemas cíclicos de adsorção em batelada. Após o ponto de ruptura, o adimensional de concentração aumenta rapidamente até atingir o valor máximo (um). A depender das configurações do leito, da fase fluida e da interação adsorvente-adsorbato, essa rapidez pode ser tão elevada de modo que esse ponto se torna imperceptível, e a curva passa a ter um formato assintótico. Este e outros problemas devem ser previstos na fase de projeto.

A pesquisa científica sobre o desenvolvimento do processo de adsorção é dividido em sete etapas sequenciais. Primeiro ocorre a síntese dos adsorventes, em escala laboratorial, envolvendo massas suficientes apenas para a segunda etapa, de caracterização dos adsorventes. Na segunda etapa, avalia-se as propriedades texturais do adsorvente, a exemplo da porosidade, do volume dos poros e da área superficial específica. Neste etapa também são determinadas a entalpia de adsorção, a densidade dos adsorventes e são construídas as isotermas de adsorção para apenas um adsorbato. Com os resultados da caracterização, parte-se para a terceira etapa, de seleção do adsorvente. Nesta etapa são avaliados parâmetros como a seletividade e a capacidade de adsorção, entre outros. Estas três etapas constituem a parte química da pesquisa científica sobre o processo de adsorção.

Após a etapa de seleção ocorre a etapa de caracterização do processo de adsorção. Nesta etapa, o adsorvente já selecionado é reproduzido em maior quantidade para a realização de experimentos em escala-piloto, coletando-se dados sobre a dinâmica do processo em coluna e avaliando a transferência de massa do processo. Em seguida, ocorre a etapa de otimização do processo, fazendo-se a modelagem e a simulação do processo em larga escala utilizando-se os parâmetros coletados nos experimentos da etapa anterior. Por fim, antes de dar início a operação da planta de adsorção, faz-se a etapa de avaliação do processo, na qual são analisados parâmetros como pureza da corrente efluente, grau de recuperação, produtividade e custo de operação, dentre outros. Estas últimas três etapas constituem a parte da pesquisa científica referente a engenharia do processo. Devido a complexidade de cada uma destas seis etapas, a maioria das pesquisas científicas sobre adsorção preocupa-se com apenas uma ou algumas dessas etapas, dificilmente com todas elas.

2.2.2.1. Cinética de adsorção

O processo de adsorção ocorre em três etapas. Na primeira, ocorre a transferência de massa externa do adsorbato da solução *bulk* para a superfície externa do adsorvente, seguida pela difusão interna do adsorbato (dentro da estrutura do adsorvente) para os sítios adsortivos e finalmente a adsorção sobre os sítios. Alguns modelos cinéticos são baseados no fato de que a adsorção (sobre os sítios) seja a etapa limitante do processo enquanto que outros supõem que a difusão seja a etapa limitante (LARGITTE e PASQUIER, 2016).

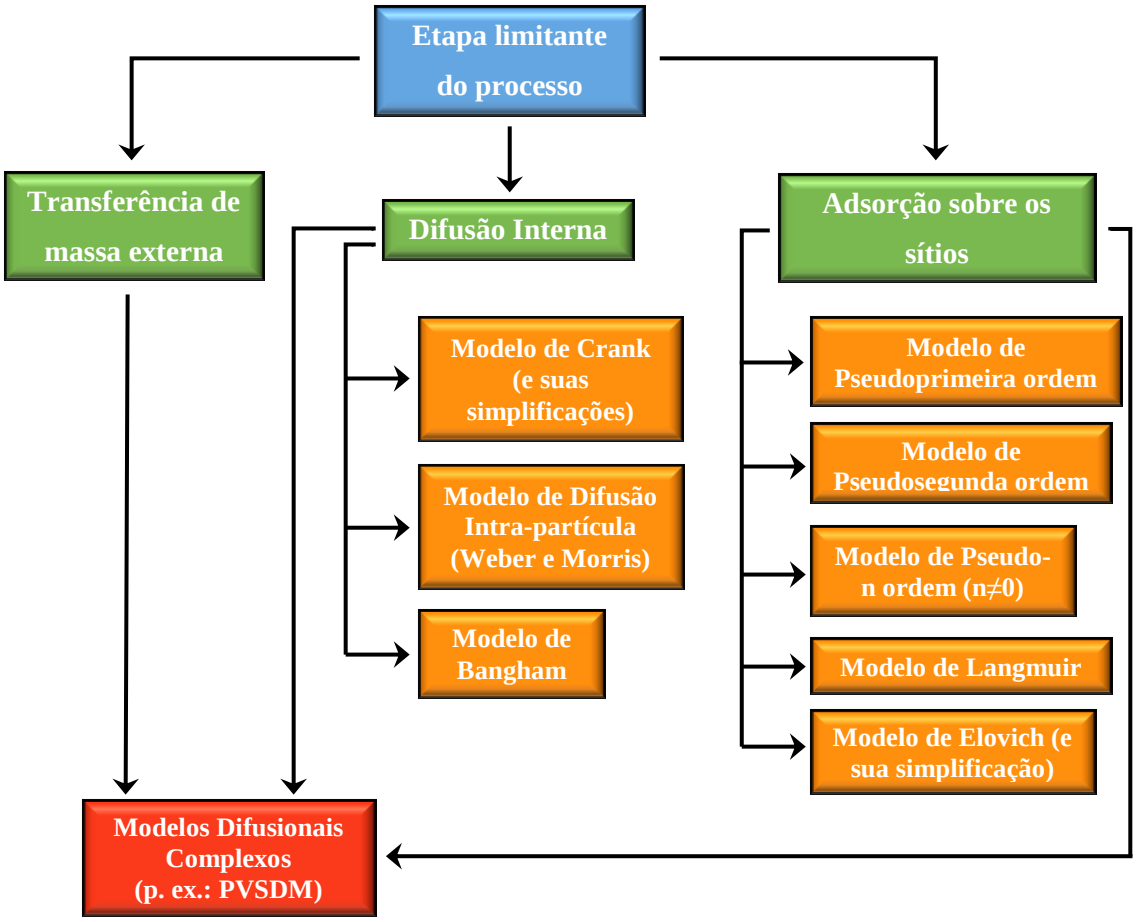
No propósito de investigar o mecanismo de adsorção e as etapas controladoras do processo (difusão ou transferência de massa), modelos cinéticos têm sido desenvolvidos para testar os dados experimentais (FEBRIANTO *et al.*, 2009; YAGUB *et al.*, 2014; LARGITTE e PASQUIER, 2016). No caso dos sistemas de adsorção em batelada, vários modelos que descrevem a difusão dos solutos na superfície e nos poros dos adsorventes foram desenvolvidos: Modelo de difusão no filme, Modelo de difusão intrapartícula, Modelo de difusão extrapartícula, Modelo de difusão no poro, etc... Contudo, os modelos mais empregados para descrever a taxa de adsorção nas interações líquido-sólido são os de pseudoprimeira ordem (PPO) e pseudosegunda ordem (PSO) (FEBRIANTO *et al.*, 2009; MOUSSOUT *et al.*, 2018).

A cinética de adsorção reflete a evolução do processo de adsorção ao longo do tempo. Seu estudo é importante pois assim é possível obter, além do mecanismo de adsorção, a taxa de adsorção, que é um dos critérios para eficiência do adsorvente. Logo, a cinética de adsorção pode ser expressa como uma taxa de remoção do soluto, que controla o tempo de residência do adsorbato na interface sólido-solução e, consequentemente, o tempo residual do processo inteiro e a velocidade de remoção (CHEN, 2011; FEBRIANTO *et al.*, 2009; ALJEBOREE *et al.*, 2017; MOUSSOUT *et al.*, 2018).

Conhecer a cinética de adsorção do corante sobre materiais adsorventes é necessário tanto para o projeto de processos de remoção em larga escala quanto para a otimização das condições operacionais de uma planta pré-existente, afinal, com este conhecimento, determinam-se, além da taxa de adsorção, a capacidade de adsorção. Este parâmetro vai indicar a quantidade de adsorbato que pode ser removida por massa de adsorvente empregado. Ele também é dependente das condições experimentais, a exemplo do volume da solução, da massa de adsorvente empregada e da concentração inicial do adsorbato (FEBRIANTO *et al.*, 2009; YAGUB *et al.*, 2014; RAGHAV e KUMAR, 2018).

Segundo Largitte e Pasquier (2016), os modelos cinéticos de adsorção foram construídos tomando como base que uma das três etapas do processo de adsorção (transferência de massa externa, difusão interna e adsorção sobre os sítios), seja a mais lenta, ou limitante. Assim, eles podem ser classificados segundo a etapa considerada como limitante do processo, conforme ilustra a Figura 6. Para esses autores (e boa parte dos outros pesquisadores da área), não há razão para colocar a etapa de transferência externa de massa como a limitante em um processo de adsorção, afinal, é factível que as outras duas sempre vão ser mais lentas que ela. Além disso, para eliminar essa resistência, basta deixar o sistema agitado/em movimento, algo que acontece em praticamente todos os processos. Mesmo assim, Largitte e Pasquier (2016) a colocam na classificação. O modelo difusional complexo leva em conta as três etapas do processo na modelagem, daí a sua complexidade (LARGITTE e PASQUIER, 2016). As Tabelas B.1 e B.2 do Anexo B trazem as equações de cada modelo nas suas formas não-linear e linear, respectivamente.

Figura 6 - Classificação dos modelos cinéticos de adsorção quanto a etapa limitante do processo.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Embora a classificação apresentada na Figura 6 já forneça modelos cinéticos com equações pré-estabelecidas para as mais variadas situações e para os mais variados tipos de adsorvente (porosos, sem poros, esféricos, lamelares,...), a realização da modelagem matemática partindo-se de um balanço de massa do adsorbato entre as fases fluida e sólida (representada pela partícula do adsorvente) e aplicando-se as devidas condições inicial e de contorno, possibilita chegar à equação, ou conjunto de equações, representativo(s) do sistema em estudo. Para uma representação mais fidedigna, recomenda-se que seja feito também o balanço de energia no sistema, afinal, o processo de adsorção naturalmente envolve transferência de energia e o parâmetro do coeficiente de transferência de massa é dependente da temperatura.

Mesmo que o conjunto de equações acopladas obtido na modelagem realizada à luz dos fenômenos de transporte seja mais difícil de ser resolvido, sendo necessário o uso de simuladores computacionais, os perfis obtidos de temperatura e de concentração no adsorvente ao longo do tempo, da posição espacial, ou de ambos (função de duas variáveis) representam fielmente o sistema em estudo. Cabe ao pesquisador ou engenheiro químico mensurar se esse esforço matemático é necessário ao seu objetivo, ou se a aplicação de alguma das equações referentes aos modelos existentes já é suficiente.

De modo geral, os óxidos do tipo perovskita apresentam poucos poros, o que resulta em baixos valores de área superficial específica. Como consequência, estes óxidos não são eficientes em situações que dependem de elevada área de contato, vindo a apresentar melhores resultados nos processos que envolvem interações superficiais e/ou transferência de elétrons (ZHU *et al.*, 2014). Portanto, não há sentido avaliar modelos cinéticos que levem em consideração a etapa de difusão interna do adsorbato. Por esse motivo, aplicou-se apenas os modelos cinéticos de PPO e PSO. Além disso, os dados cinéticos da maioria dos trabalhos que empregaram perovskitas como adsorventes em fase líquida melhor se ajustaram a um desses dois modelos (YAZDANBAKHSH *et al.*, 2011; FARHADI *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2018; FARHADI e MAHMOUDI, 2019; COUTO *et al.*, 2020; FERNANDES *et al.*, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020; LEMOS *et al.*, 2020).

a) Modelo de pseudoprimeira ordem (PPO):

Uma das primeiras equações de taxa estabelecidas para adsorção sobre superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido foi a de Lagergren, 1898, também conhecida como equação cinética de PPO (Equação 2). Esta é amplamente utilizada em

processo de adsorção do soluto presente em uma solução líquida e é baseada na capacidade de adsorção do sólido (HO e MCKAY, 1999; HO, 2006; FEBRIANTO *et al.*, 2009; LARGITTE e PASQUIER, 2016).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \tag{2}$$

Sendo que k_1 (min^{-1}) é a constante de taxa de adsorção de PPO, q_e e q (mg/g) são as capacidades de adsorção (ou concentração do adsorbato na fase sólida) no equilíbrio e num tempo t, respectivamente. A equação é de variáveis separáveis. Integrando com as condições de contorno de t=0 a t=t e q=0 e q=q obtém-se a Equação 3 que poder ser rearranjada gerando o perfil temporal de concentração no adsorvente (Equação 4) (HO e MCKAY, 1999; HO, 2006; FEBRIANTO *et al.*, 2009; HASHEMIAN e FOROGHIMOQHADAM, 2014).

$$ln(q_e - q) = ln(q_e) - k_1 t \tag{3}$$

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \tag{4}$$

A Equação 4 pode ser linearizada, aplicando-se o logaritmo em ambos os lados da equação, obtendo-se as Equações 5 e 6 e, assim, possibilitando a obtenção dos parâmetros através da regressão linear dos dados (HO e MCKAY, 1999; HO, 2006; LARGITTE e PASQUIER, 2016). É também possível fazer a regressão linear através da Equação 3.

$$ln\left(1 - \frac{q}{q_e}\right) = -k_1 t \tag{5}$$

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2{,}303} \tag{6}$$

Entretanto, mesmo que o valor do coeficiente de correlação obtido seja próximo de um, somente é possível afirmar que a cinética de remoção obedece ao modelo de PPO se os valores de q_e experimental e estimado forem próximos (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Além disso, geralmente é necessário fornecer um valor de interação inicial para o q_e, na correlação dos dados experimentais, sendo mais sensato o valor de equilíbrio obtido experimentalmente.

Em muitos casos, o modelo de PPO não se ajusta em toda a faixa de tempo de contato, sendo geralmente aplicável durante os 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção. Ao fazer uso da equação de Lagergren na sua forma linearizada, há de se considerar também que

em muitas vezes q_e é desconhecido, pois o processo é extremamente lento. Neste caso, é necessário obter a real capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) ou extrapolando os dados experimentais para tempo infinito, ou pelo método de tentativa e erro (AKSU e TEZER, 2000). As Equações 4 e 5 também estão expostas nas Tabelas B.1 e B.2 do Anexo B.

Largitte e Pasquier (2016) trazem a dedução deste modelo cinético. Esta dedução considera que o processo de adsorção ocorre através da equação irreversível entre os sítios adsortivos (S) e as moléculas de adsorbato (M) (Equação 7). MS é a concentração do adsorbato ligado ao adsorvente.

$$S + M \rightarrow MS \tag{7}$$

A equação cinética é deduzida sobre cinco considerações: A sorção ocorre somente sobre sítios localizados e não envolve interações entre os íons adsorvidos; A energia de adsorção não depende da superfície coberta; A adsorção máxima corresponde a monocamada saturada dos adsorbatos sobre a superfície do adsorvente (ou seja, não admite formação de multicamadas); A concentração de M (adsorbato) é considerada constante e; A captura do íon metálico sobre os carvões ativados é governada por uma equação de taxa de primeira ordem (LARGITTE e PASQUIER, 2016). Nesta última consideração, embora tenha sido feita para um sistema específico adsorbato-adsorvente, ela pode ser extendida para outros sistemas de natureza semelhante.

Para sistemas em batelada, é possível obter uma equação do modelo de PPO em termos da concentração do adsorbato na fase líquida. Fazendo um balanço de massa para o adsorbato, sabendo que a massa total deste, presente nas fases fluida e sólida, conserva-se ao longo do tempo, obtém-se a Equação 8.

$$C_0.V + q_0.m = C.V + q.m \tag{8}$$

Na qual *C* é a concentração do adsorbato na fase fluida, *V* é o volume da fase fluida e *m* é a massa de sólido adsorvente. O subíndice zero ser refere a condição inicial, para t=0. Nesta condição, o adsorvente se encontra isento de adsorbato ($q_0 = 0$). Assim, obtém-se uma equação que relaciona as concentrações do adsorbato entre as fases fluida e sólida (Equação 9). Na condição de equilíbrio, as concentrações em ambas as fases atingem o equilíbrio (C_e e q_e), originando a Equação 10.

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \tag{9}$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \tag{10}$$

O volume da fase fluida, a massa de adsorvente e a concentração inicial do adsorbato na fase fluida são constantes. Diferenciando a Equação 9 em relação ao tempo, obtém-se a Equação 11.

$$\frac{dq}{dt} = -\left(\frac{V}{m}\right)\frac{dC}{dt} \tag{11}$$

Substituindo as Equações 2, 9 e 10 na Equação 11 obtém-se a Equação 12, uma equação diferencial ordinária da concentração na fase fluida em função do tempo.

$$\frac{dC}{dt} = k_1(C_e - C) \tag{12}$$

Esta equação é de variáveis separáveis. Integrando com as condições de contorno de t=0 a t=t e C=0 e C=C obtém-se a Equação 13 que poder ser rearranjada gerando o perfil temporal de concentração no adsorvente, representado pela Equação 14.

$$ln(C - C_e) = ln(C_0 - C_e) - k_1 t \tag{13}$$

$$C = C_e - (C_e - C_0)e^{-k_1 t} \tag{14}$$

A Equação 14 representa o perfil temporal de concentração do adsorbato na fase fluida referente ao modelo cinético de PPO. O uso desta equação permite obter a constante da taxa de adsorção do modelo de PPO (k_1) através de cálculos que dispensam a massa de adsorvente e o volume da solução, diminuindo a propagação do erro dessas variáveis. Por outro lado, na Equação 4, essas variáveis são necessárias para o cálculo da concentração do adsorbato no adsorvente. Caso seja feita a substituição das Equações 9 e 10 na Equação 4, também se deduz a Equação 14.

b) Modelo de pseudosegunda ordem (PSO):

O modelo cinético de PSO foi proposto por Ho e McKay (HO e MCKAY, 1999) (Equação 15). Este modelo também se baseia na capacidade de adsorção da fase sólida e representa o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato. Ele foi proposto na premissa de que a etapa limitante do processo seja um mecanismo de adsorção (AKSU e TEZER, 2000), podendo ser uma quimissorção, na qual ocorre a troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (HO e MCKAY, 1999; FOO e HAMED, 2012).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \tag{15}$$

Sendo que k_2 (g/mg.min) é a constante de taxa de adsorção de PSO, q_e e q (mg/g) são as capacidades de adsorção (ou concentração do adsorbato na fase sólida) no equilíbrio e em um tempo t, respectivamente. A equação é de variáveis separáveis. Integrando para as condições de contorno t=0 a t=t e q=0 a q=q obtém-se a Equação 16, que pode ser rearranjada na Equação 17, também em formato linear (HO e MCKAY, 1999; HO, 2006; FEBRIANTO *et al.*, 2009; LARGITTE e PASQUIER, 2016). A vantagem em se fazer a regressão linear dos dados pela Equação 17 é que esta não demanda de uma interação inicial para o valor de q_e.

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \tag{16}$$

$$\frac{t}{q} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \tag{17}$$

Da Equação 17 obtém-se a taxa de adsorção inicial (h), que é o termo (q/t) obtido no limite para o tempo igual a zero (Equação 18) (HO, 2006).

$$h = k_2 q_e^2 \tag{18}$$

Entretanto, as Equações 16 e 17 podem ser rearranjadas de modo a se obter a equação do perfil temporal de concentração no adsorvente, representado pelas Equações 19 e 20 (HO, 2006; LARGITTE e PASQUIER, 2016), ambas equações não lineares.

$$q = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + t/q_e} \tag{19}$$

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \tag{20}$$

Os modelos de PPO e PSO assumem que a diferença entre a concentração de adsorbato na fase sólida em qualquer tempo e a concentração de adsorbato na fase sólida no equilíbrio seja a força motriz da adsorção, e a taxa de adsorção global ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de PPO, ou é proporcional ao quadrado da força motriz, para o modelo de PSO (FEBRIANTO *et al.*, 2009). É importante ressaltar que os modelos de PPO e PSO não conseguem descrever o fenômeno de difusão dentro da partícula (JORFI *et al.*, 2017). As Equações 4 e 20 também estão expostas nas Tabelas B.1 e B.2 do Anexo B.

Largitte e Pasquier (2016) afirmam que considerações semelhantes são feitas para a obtenção da equação de PSO. A diferença é que, neste caso, a captura do íon metálico sobre o carvão ativado é governada por uma equação de taxa de segunda ordem, e a equação que representa este modelo cinético segue descrita na Equação 21.

$$2S + M \rightarrow M(S)_2 \tag{21}$$

Em semelhança ao modelo de PPO, para sistemas em batelada, é possível obter uma equação do modelo de PSO em termos da concentração do adsorbato na fase líquida. Fazendo-se o balanço de massa do adsorbato, através da Equação 8, obtém-se as equações 9 e 10, que fornecem a capacidade de adsorção em um tempo t e no equilíbrio, respectivamente. Diferenciando-se a Equação 9 em relação ao tempo, obtém-se a Equação 11. Agora, substitui-se as Equações 9, 10 e 15 na Equação 11, obtém-se a equação diferencial ordinária da concentração na fase fluida em função do tempo (Equação 22).

$$\frac{dC}{dt} = -\left(\frac{k_2 V}{m}\right)(C - C_e)^2 \tag{22}$$

Esta equação é de variáveis separáveis. Integrando com as condições de contorno de t=0 a t=t e C=0 e C=C obtém-se a Equação 23 que poder ser rearranjada gerando o perfil temporal de concentração no adsorvente, representado pela Equação 24.

$$\frac{1}{C - C_e} = \frac{1}{C_0 - C_e} + \left(\frac{k_2 V}{m}\right) t \tag{23}$$

$$C = C_e + \frac{m(C_0 - C_e)}{m + k_2 V (C_0 - C_e) t} \tag{24}$$

A Equação 24 representa o perfil temporal de concentração do adsorbato na fase fluida referente ao modelo cinético de PSO. Diferente do que foi afirmado para a sua homóloga ao caso de PPO, o uso desta equação requer os valores da massa de adsorvente e do volume da solução, portanto não evitando a propagação do erro dessas variáveis. Caso se faça a substituição das Equações 9 e 10 nas Equações 16, 17, 19 ou 20, também é possível deduzir as Equações 23 e 24. As Equações 13 e 14, para o modelo de PPO, e 23 e 24, para o modelo de PSO, são diferentes das estudadas no trabalho de Yazdanbakhsh *et al.* (2011). Embora tenham denominado de equações de PPO e PSO, na verdade, eles aplicaram as equações de primeira ordem para a concentração na solução (POPCS) e segunda ordem para a concentração na solução (SOPCS).

A aplicação dos modelos cinéticos pelo método não-linear é mais adequado que pelo método linear porque ele permite um melhor ajuste dos diferentes parâmetros, em experimentos cinéticos e de isoterma, tanto em experimentos em batelada como em coluna ou outros sistemas de transferência de fluidos. Além disso, nos métodos não lineares, a distribuição dos erros não se altera como acontece na transformação dos dados nos métodos lineares. Por isso, aqueles devem fornecer resultados mais fidedignos que estes (MOUSSOUT *et al.*, 2018). Esses autores ainda reportaram que as inconsistências das formas linearizadas dos diferentes modelos, e seus impactos negativos sobre os valores dos parâmetros estimados, vêm sendo revistos em trabalhos científicos que envolvem processos de adsorção em fase líquida.

A linearização dos dados cinéticos forneceria valores fidedignos se a variação dos dados seguisse o princípio da homoscedasticidade, ou seja, se todos os dados variassem de modo igual. Porém, sabe-se que o que acontece na realidade é a heteroscedasticidade, no qual os dados variam de modo diferente. Portanto, nem sempre os elevados valores dos coeficientes de correlação obtidos significam um melhor ajuste ao modelo estudado.

Moussout *et al.* (2018) realizaram uma análise matemática em cima das equações de PPO e PSO no intuito de explicar o porquê que, na maioria dos casos, os dados experimentais melhor se ajustam ao modelo de PSO. Eles apontam que a equação que representa o modelo

de PPO (Equação 4), embora seja contínua e diferenciável para todo tempo, a concentração no adsorvente (q(t)) sempre vai ser menor que a concentração de equilíbrio ou saturação (q_e). Este valor é uma assíntota, que representa o comportamento da equação no limite do tempo infinito. Assim, o valor de q_e nunca vai ser alcançado pelo modelo e, portanto, não pode ser estimado precisamente. Segundo estes autores, esse problema não acontece para a equação que representa o modelo de PSO (Equação 20) e, por isso, este modelo se ajusta melhor que o de PPO para a maioria dos casos. Entretanto, o autor da dissertação chegou a mesma conclusão para o modelo de PSO, pois a função sempre vai estar abaixo do valor da assíntota limite, q_e. Portanto, essa não seria uma explicação plausível para o modelo de PSO ser obtido com mais frequência que o de PPO.

Ao fazer a regressão dos dados cinéticos através das equações lineares dos modelos de PPO e PSO, o fato de o modelo de PSO não demandar de uma interação inicial para o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), diferentemente do modelo de PPO, é um forte indicativo de que ele tenha maior probabilidade de se ajustar aos dados.

Ainda nessa temática, um trabalho interessante foi desenvolvido por Azizian (2004). Este autor desenvolveu a solução analítica das equações cinéticas de PPO e PSO com base na modelagem matemática dos processos de adsorção e dessorção sobre os sítios ativos. O autor chegou a conclusão de que a concentração inicial do adsorbato é um parâmetro decisivo à adequada aplicação do modelo cinético, de modo que para baixas concentrações o modelo de PSO é mais adequado enquanto que para altas concentrações o modelo de PPO é o que melhor se aplica. Inclusive, o desenvolvimento das equações é feito sobre esta premissa. Além disso, o autor explica, com base na modelagem realizada e nos fundamentos físicos, o real significado dos coeficientes de taxa observados nos modelos.

2.2.2.2. Termodinâmica de adsorção

As isotermas de adsorção são equações de equilíbrio aplicadas à condição resultante após o contato entre a fase contendo o adsorbato (fase fluida) e a fase adsorvente (fase sólida) por tempo suficiente para alcançar o equilíbrio, a temperatura constante (NEBAGHE *et al.*, 2016). Elas são expressas como a quantidade de soluto (adsorbato) adsorvido por unidade de massa do adsorvente como uma função da concentração de equilíbrio na solução *bulk* a uma temperatura constante (RAGHAV e KUMAR, 2018). Portanto, nos trabalhos que envolvem a remoção de corantes, a isoterma de adsorção vai descrever a distribuição do corante entre a

fase sólida e a solução a certa temperatura quando o equilíbrio for atingido (ALJEBOREE *et al.*, 2017).

Essas curvas de equilíbrio são a fonte primária de informação sobre o processo de adsorção. Elas possuem caráter crítico na otimização do uso do adsorvente, pois possibilita compreender a natureza de sua interação com o adsorbato. Logo, os estudos de equilíbrio de adsorção são importantes para determinar a eficácia do processo adsortivo. Assim, a correlação entre os dados de equilíbrio com equações teóricas ou empíricas é essencial para o projeto/design e operação dos sistemas de adsorção (CHATTERJEE *et al.*, 2007; FEBRIANTO *et al.*, 2009; TAVAKKOLI e YAZDANBAKHSH, 2013; CAN *et al.*, 2016).

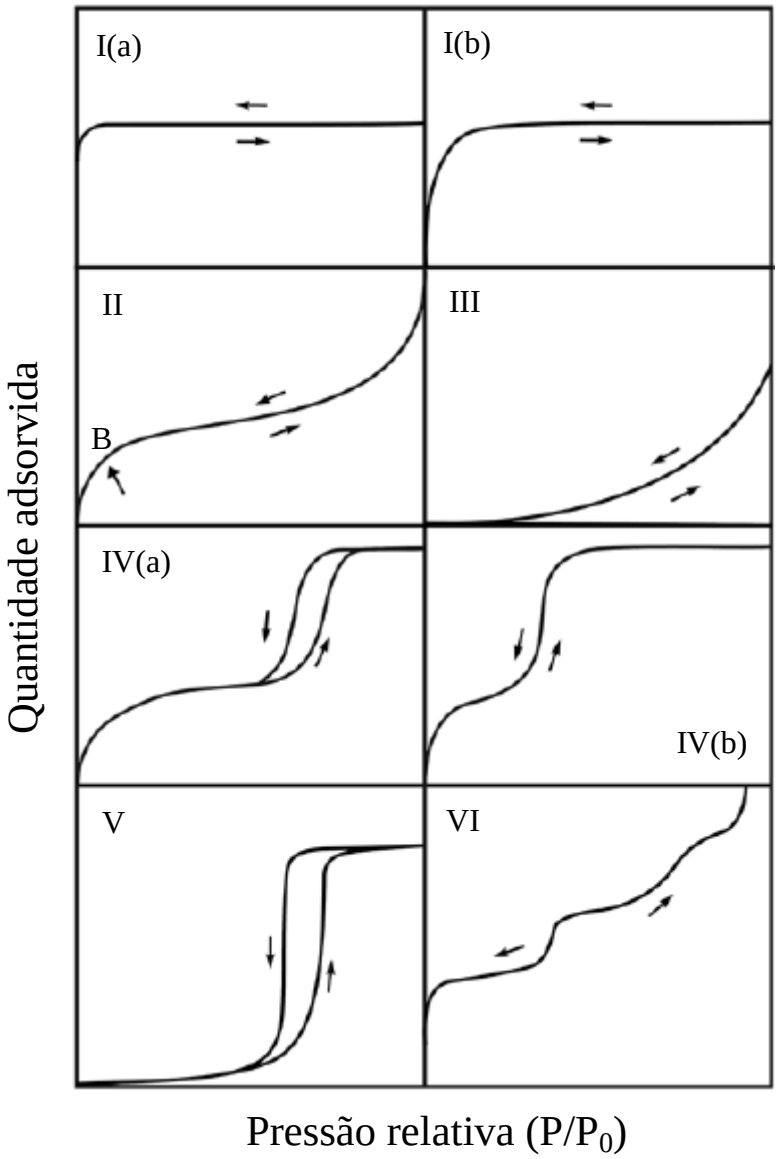
O propósito de estudar os modelos de adsorção é de não somente obter uma expressão matemática conveniente para a relação entre a capacidade de adsorção e as condições de adsorção, mas também de entender o mecanismo microscópico de adsorção (LU *et al.*, 2018). Os diferentes parâmetros das isotermas de equilíbrio geralmente fornecem informações acerca não somente do mecanismo de adsorção, mas também das propriedades superficiais e da afinidade dos adsorventes (NEBAGHE *et al.*, 2016).

Entretanto, deve-se ter em mente que o fato de uma equação de isoterma (também serve para a cinética) se ajustar bem aos pontos experimentais não é plenamente suficiente para fornecer qualquer informação sobre o mecanismo de adsorção, fornecendo apenas parâmetros com potencial valor correlativo e preditivo. O uso de técnicas analíticas (por exemplo, FTIR, DRX, titulação de Boehm, espectroscopia fotoeletrônica de raios X) junto com dados termodinâmicos (variação de entalpia e entropia e energia de ativação) é que pode confirmar se o mecanismo de adsorção é físico ou químico (HU e ZHANG, 2019).

O formato das isotermas de adsorção pode trazer muitas informações qualitativas a respeito do adsorvente. A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) classifica os diferentes formatos de isoterma em oito tipos (Figura 7). As isotermas do tipo I (às vezes chamada de isoterma de Langmuir) são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, a exemplo de alguns carvões ativos, peneiras moleculares zeolíticas e certos óxidos porosos. Essas isotermas também são características de uma quimissorção e são reversíveis. Elas possuem um formato côncavo para baixo e atingem a saturação em baixas pressões relativas, completando uma monocamada. A inclinação íngreme em baixas pressões relativas se deve as interações adsorvente-adsorbato consideráveis que ocorrem nos microporos de dimensões moleculares, resultando no preenchimento destes. Para a adsorção de nitrogênio a 77 K, as isotermas do tipo I(a) são apresentadas por materiais microporosos que possuem, principalmente, microporos estreitos

com tamanho menor que cerca de 1 nm. Já as isotermas do tipo I(b) são encontradas em materiais com uma faixa de distribuição de tamanho dos poros mais ampla, incluindo microporosos mais largos e, possivelmente, mesoporos estreitos, com tamanho menor que cerca de 2,5 nm. Os outros tipos de isoterma geralmente ocorrem em processos de fisissorção (SCHMAL, 2010; LIMA *et al.*, 2014; THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 7 - Classificação das isotermas de adsorção de N_2 a 77 K segundo a IUPAC.



Fonte: Thommes *et al.*, 2015.

A isoterma do tipo II, reversível, caracteriza-se pela fisissorção da maioria dos gases sobre adsorventes não porosos ou macroporosos. Seu formato é resultado da adsorção irrestrita monocamada-multicamada até pressões relativas elevadas. Se o "joelho" é íngrime, o ponto B (Figura 7), que marca o início da parte linear da isoterma, geralmente corresponde ao

término da formação da monocamada. Caso contrário, uma curvatura mais gradual, ou seja, com um ponto B mais difícil de ser identificado, é uma indicação do início da formação de multicamadas. Geralmente, a espessura das multicamadas adsorvidas parece aumentar indefinidamente para pressão relativa igual a um (SCHMAL, 2010; LIMA *et al.*, 2014; THOMMES *et al.*, 2015).

No caso da isoterma do tipo III, não existe ponto B e, portanto, a formação da monocamada não é identificável. As interações adsorvente-adsorbato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são aglomeradas ao redor dos sítios mais favoráveis da superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. Diferentemente da isoterma do tipo II, a quantidade adsorvida permanece finita na pressão de saturação (pressão relativa igual a um) (SCHMAL, 2010; LIMA *et al.*, 2014; THOMMES *et al.*, 2015).

As isotermas do tipo IV são apresentadas por sólidos com poros razoavelmente grandes, geralmente mesoporosos, a exemplo de muitos géis óxidos, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas. O comportamento adsortivo nos mesoporos é determinado pelas interações adsorvente-adsorbato e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. Neste caso, o início da transição da adsorção monocamada-multicamada sobre as paredes mesoporosas, que ocorre do mesmo modo que seu correspondente na isoterma do tipo II, é seguida pela condensação nos poros. A condensação nos poros é um fenômeno no qual um gás condensa em uma fase líquida no poro a uma pressão relativa menor que a pressão de saturação do *bulk* líquido. Uma característica típica das isotermas do tipo IV é a presença de um patamar final de saturação (um valor limite da quantidade adsorvida), que possui extensão variável, às vezes reduzido a um simples ponto de inflexão (SCHMAL, 2010; LIMA *et al.*, 2014; THOMMES *et al.*, 2015).

No caso da isoterma do tipo IV(a), a condensação capilar é acompanhada pela histerese. Isto ocorre quando a largura dos poros excede um valor crítico, que é dependente do sistema de adsorção e da temperatura. Por exemplo, na adsorção de nitrogênio em poros cilíndricos a 77 K, o início da histerese ocorre nos poros com tamanho menor que cerca de 4 nm. Nos adsorventes contendo mesoporos de menores tamanhos, as isotermas completamente reversíveis do tipo IV(b) são observadas. A princípio, as isotermas do tipo IV(b) são apresentadas também por mesoporos cônicos e cilíndricos fechados em uma das extremidades (THOMMES *et al.*, 2015).

A isoterma do tipo V geralmente é apresentada por sólidos macro ou mesoporos. Em baixas pressões relativas, o formato deste tipo de isoterma é muito similar ao da isoterma do tipo III e isto pode ser atribuído as interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas. Em

maiores pressões relativas, a aglomeração molecular é seguida pelo preenchimento dos poros. Semelhante a isoterma do tipo IV, a isoterma do tipo V apresenta um limite para a quantidade adsorvida. As isotermas do tipo V são observadas, por exemplo, na adsorção de água sobre adsorventes microporosos e mesoporosos hidrofóbicos (SCHMAL, 2010; LIMA *et al.*, 2014; THOMMES *et al.*, 2015).

Os degraus da isoterma reversível do tipo VI referem-se a adsorção camada-por-camada em uma superfície não porosa altamente uniforme. A altura do degrau representa a quantidade adsorvida pela respectiva camada enquanto que a nitidez e a percepção de cada degrau dependem do sistema e da temperatura. Os melhores exemplos de isotermas deste tipo são obtidas com argônio ou criptônio em baixa temperatura sobre carbono grafite (SCHMAL, 2010; THOMMES *et al.*, 2015).

Em baixos valores de pressão relativa, a maioria das isotermas apresenta comportamento linear, sendo essa região denominada de região da Lei de Henry. A IUPAC também classifica os sólidos adsorventes quanto a sua porosidade. Todos os materiais com tamanho de poro menor que 100 nm são denominados de nanoporosos, sendo macroporosos aqueles que contém poros maiores que 50 nm, mesoporosos os que contém poros com tamanho entre 2 e 50 nm e microporosos os que tem poros com tamanho menor que 2 nm. Dentro dos microporosos existem os ultramicroporosos, com tamanho de poro menor que 0,7 nm, e os supermicroporosos, com tamanho de poro entre 0,7 nm e 2 nm. (SCHMAL, 2010; LIMA *et al.*, 2014; THOMMES *et al.*, 2015).

Quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem, ocorre o fenômeno de histerese da adsorção. Os *loops* de histerese, permanentes e reproduzíveis, que estão localizados na faixa de adsorção em multicamadas, geralmente estão associados ao efeito de condensação capilar. Este formato de histerese pode ser atribuído a metaestabilidade da adsorção e/ou a efeitos da rede do adsorvente. Em um poro com extremidades abertas (por exemplo, de formato cilíndrico), a condensação retardada é o resultado da metaestabilidade da multicamada adsorvida. Em um conjunto destes poros, o ramo de adsorção do ciclo de histerese não está em equilíbrio termodinâmico. Uma vez que a evaporação não envolve nucleação, a etapa de dessorção é equivalente a uma transição líquido-vapor reversível. Portanto, se os poros são preenchidos com líquido condensado, o equilíbrio termodinâmico é estabelecido somente no ramo de dessorção (LIMA *et al.*, 2014; THOMMES *et al.*, 2015).

Em estruturas porosas mais complexas, a etapa de dessorção é, na maioria das vezes, dependente dos efeitos de rede e do formato dos poros. Esses fenômenos ocorrem se poros largos têm acesso à superfície externa apenas por meio de gargalos/aberturas estreitos, como

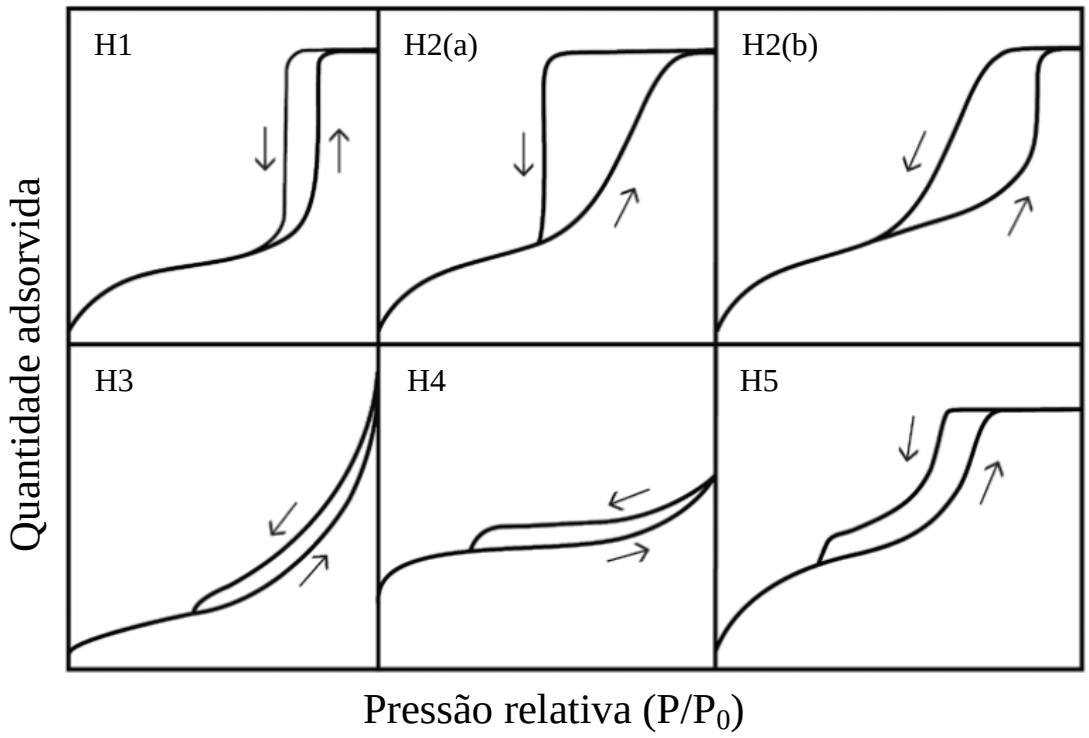
por exemplo nos poros em formato de tinteiro. Os poros largos permanecem preenchidos durante a dessorção até que os gargalos/aberturas estreitos esvaziem-se nas pressões relativas mais baixas. Em uma rede de poros, as pressões de vapor da dessorção dependem do tamanho (diâmetro) e da distribuição espacial dos gargalos/aberturas. Se os diâmetros desses gargalos/aberturas não forem muito pequenos, a rede pode esvaziar a uma pressão relativa correspondente a um limiar de percolação característico. Então, informações úteis sobre o tamanho do pescoço podem ser obtidas no ramo de dessorção da isoterma (THOMMES *et al.*, 2015).

Estudos teóricos e experimentais revelaram que se o diâmetro do pescoço for menor do que um tamanho crítico, estimado em cerca de 5 a 6 nm para o nitrogênio a 77 K, o mecanismo de dessorção dos poros maiores envolve cavitação, ou seja, a nucleação espontânea e o crescimento de bolhas de gás no fluido condensado metaestável. A evaporação controlada pela cavitação foi apresentada, por exemplo, em certas sílicas micro-mesoporosas, zeólitas mesoporosas, argilas e também alguns carvões ativos. Contudo, nenhuma informação quantitativa sobre o tamanho do gargalo/abertura e sua distribuição pode ser obtida no caso de cavitação (THOMMES *et al.*, 2015).

Muitos formatos diferentes de *loops* de histerese têm sido reportados, mas os tipos principais estão exibidos na Figura 8. Os tipos H1, H2(a), H3 e H4 foram identificados na classificação original da IUPAC em 1985, que agora foi ampliada à luz das descobertas mais recentes. Cada um destes seis tipos característicos está relacionado a características particulares da estrutura dos poros e ao mecanismo de adsorção ocorrente (THOMMES *et al.*, 2015).

O *loop* do tipo H1 é encontrado em materiais que exibem uma faixa estreita de mesoporos uniformes, como por exemplo em sílicas com estrutura bem definida, a exemplo do MCM-41, MCM-48 e SBA-15, alguns vidros com poros ordenados e carbonos mesoporosos. Normalmente, os efeitos da rede são mínimos e o *loop* estreito e íngreme é um sinal claro da condensação atrasada no ramo de adsorção. Entretanto, a histerese do tipo H1 também foi apresentada por redes de poros em formato de tinteiro nos quais a faixa da distribuição do tamanho da abertura é semelhante a faixa da distribuição do tamanho dos poros/cavidades (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 8 - Tipo de loops de histerese.



Fonte: THOMMES *et al.*, 2015.

Os *loops* de histerese do tipo H2 são caracterizados por estruturas porosas mais complexas nas quais os efeitos de rede são importantes. O ramo de dessorção muito íngreme, característico dos *loops* do tipo H2(a), pode ser atribuído ou ao bloqueio/percolação de poros em uma faixa estreita de gargalos/aberturas de poros ou a evaporação induzida por cavitação. Os *loops* do tipo H2(a) são apresentados, por exemplo, por muitos géis de sílica, alguns vidros porosos (a exemplo do *vycor*) e alguns materiais mesoporosos ordenados, a exemplo das sílicas SBA-16 e do KIT-5. O *loop* do tipo H2(b) também está associado com o bloqueio de poros, mas a distribuição de tamanho dos diâmetros dos gargalos/pescoços é muito maior neste tipo. Exemplos deste tipos de *loops* de histerese foram observados com espumas de sílica mesocelular e certas sílicas mesoporosas ordenadas após tratamento hidrotérmico (THOMMES *et al.*, 2015).

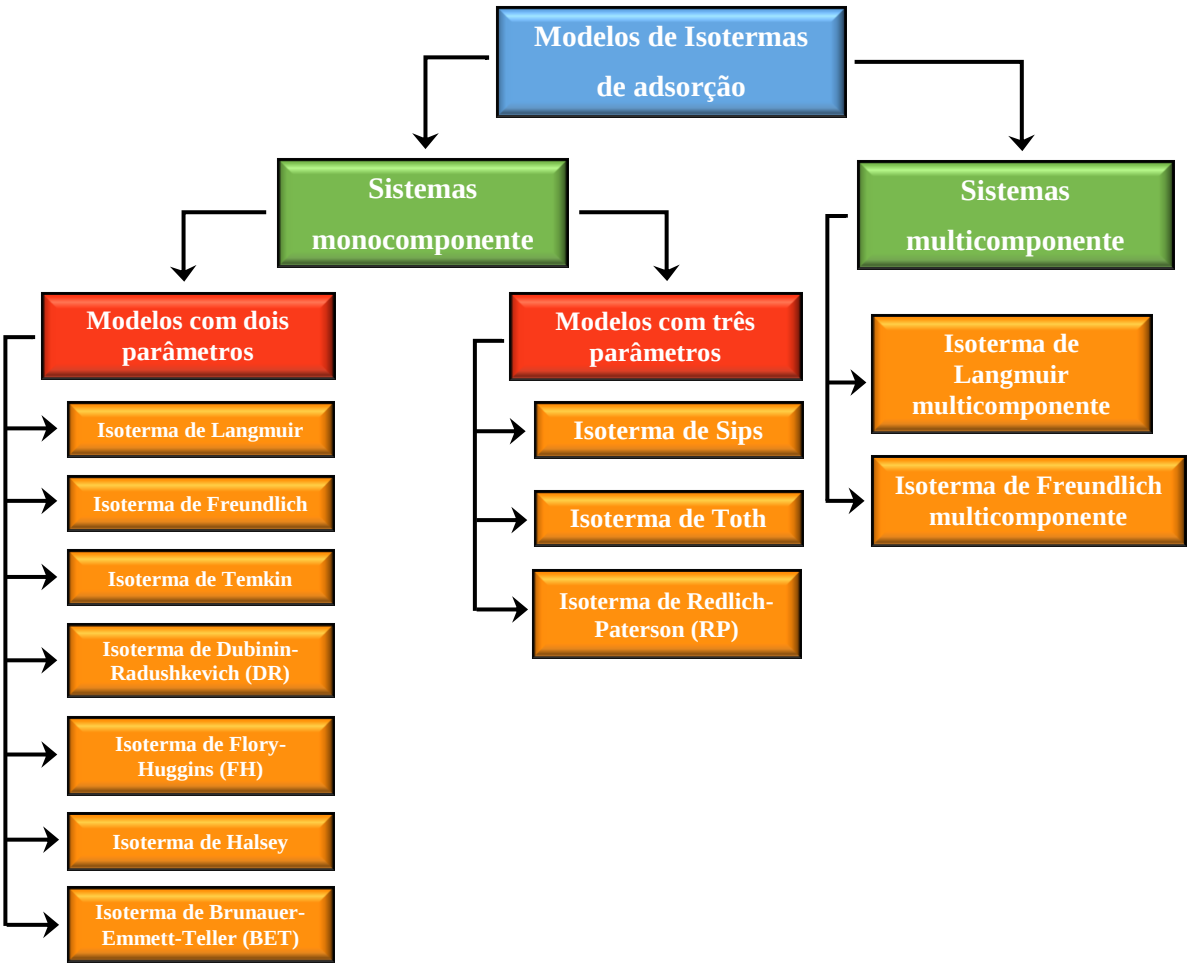
Existem duas características que distinguem o *loop* do tipo H3: o ramo de adsorção assemelha-se a uma isoterma do tipo II e o limite inferior do ramo de dessorção está normalmente localizado em pressão relativa induzida por cavitação. *Loops* deste tipo ocorrem em sistemas contendo agregados não rígidos de partículas formando placas/fendas, como por exemplo em certas argilas, mas também se a rede porosa consiste em macroporos que não são completamente preenchidos na condensação dos poros (THOMMES *et al.*, 2015).

O *loop* do tipo H4 é semelhante ao do tipo H3, mas o ramo de adsorção possui um formato intermediário às isotermas do tipo I e II. A captura do adsorbato é mais pronunciada em baixas pressões relativas e está associada ao preenchimento dos microporos. Os *loops* do tipo H4 são frequentemente encontrados em cristais agregados de zeólitas, alguns zeólitos mesoporosos e carbonos micro-mesoporosos (THOMMES *et al.*, 2015).

Embora o *loop* do tipo H5 seja incomum, ele possui um formato distinto associado a certas estruturas de poros contendo mesoporos abertos e parcialmente bloqueados, a exemplo das sílicas hexagonais estruturadas obstruídas. Como indicado na Figura 8, a característica comum entre os *loops* do tipo H3, H4 e H5 é a redução acentuada do ramo da dessorção. Geralmente, esta redução está localizada em uma faixa estreita de pressão relativa, para adsorventes e temperaturas específicos, por exemplo em pressão relativa entre 0,4 e 0,5 para o nitrogênio a 77 K (THOMMES *et al.*, 2015).

Os sistemas monocomponente, com adsorbato composto por apenas uma espécie, comportam-se de maneira diferente dos sistemas multicomponente, com adsorbatos compostos por mais de uma espécie, principalmente devido as interações das diferentes moléculas dos adsorbatos entre si e a competição pelos sítios adsortivos. Portanto, as equações das isotermas aplicadas para os sistemas monocomponente não são válidas para os sistemas multicomponente. Dentro do grupo de equações válidas para os sistemas monocomponente, existe as com dois parâmetros e as com três parâmetros (FEBRIANTO *et al.*, 2009). A Figura 9 traz a classificação dos modelos de isotermas de adsorção quanto à natureza do sistema adsorbato (mono ou multicomponente) e quanto ao número de parâmetros da equação (dois ou três). As respectivas equações dos modelos classificados estão expostas na Tabela B.3 do Anexo B.

Figura 9 - Classificação dos modelos de isotermas de adsorção.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Um modelo em particular pode não ser válido para uma certa situação e, na maioria dos casos, mais de um modelo pode explicar o mecanismo de adsorção. Vários modelos inicialmente desenvolvidos para a adsorção em fase gasosa podem ser implementados para correlacionar os processos de adsorção em fase líquida. Algumas destas equações contêm dois parâmetros, como as equações de Temkin, Flory-Huggins (FH) e Dubinin-Radushkevich (DR), enquanto que outras podem ter mais de dois parâmetros, como as equações de Redlich-Paterson (RP) e Sips (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Os autores fizeram essa afirmação para a biossorção de metais pesados, mas ela pode ser extendida para outros sistemas de adsorção em fase líquida.

Os modelos de isotermas de adsorção mais aceitos para sistemas com apenas um soluto (monocomponente) são o de Langmuir e o de Freundlich (HASHEMIAN e FOROGHIMOQHADAM, 2014). Estes dois, inclusive, são os majoritariamente reportados que representam o equilíbrio de adsorção em fase líquida para os óxidos perovskita

(YAZDANBAKHSH *et al.*, 2011; TAVAKKOLI *et al.*, 2014; TAVAKKOLI e MOAYEDIPOUR (2014); FARHADI e MAHMOUDI *et al.*, 2019; COUTO *et al.*, 2020). Por esse motivo, somente os modelos de Langmuir e Freundlich foram avaliados nesse trabalho.

a) Isoterma de Freundlich:

O modelo de Freundlich descreve um processo de adsorção reversível e é especialmente ajustável para sistemas altamente heterogêneos ou que contenham afinidades variadas. Este modelo não é restrito à formação de monocamada, sendo aplicável também para processos de adsorção com formação de multicamadas. Além disso, considera-se que os sítios de ligação mais fortes são ocupados primeiro e que a força de ligação diminui com o aumento do grau de ocupação dos sítios. O modelo prevê ainda que a concentração do corante no adsorvente vai aumentar com o aumento da concentração do corante na solução (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006; CHATTERJEE *et al.*, 2007; FEBRIANTO *et al.*, 2009).

A isoterma de Freundlich, representada pela Equação 25, é uma equação empírica e é uma das mais utilizadas para descrever o equilíbrio de adsorção. Por ser uma equação robusta, este modelo de isoterma é capaz de descrever a adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos sobre uma ampla variedade de adsorventes, ajustando-se, portanto, a quase todos os sistemas experimentais de adsorção-dessorção. Entretanto, algumas precauções devem ser tomadas em sua aplicação, pois o modelo não é adequado para prever o equilíbrio de adsorção em concentrações extremas. Além disso, a equação não se reduz à expressão linear de adsorção em concentrações muito baixas, nem tem uma expressão limite para concentrações muito altas, não sendo aplicável, portanto, para qualquer faixa de concentração. A Equação 25 pode ser linearizada aplicando-se o logaritmo em ambos os lados, obtendo-se a Equação 26 ou 27 (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006; FEBRIANTO *et al.*, 2009; HASHEMIAN e FOROGHIMOQHADAM, 2014).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{25}$$

$$\log(q_e) = log(K_F) + \left(1/n\right)\log(C_e) \tag{26}$$

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \left(1/n\right)\ln(C_e) \tag{27}$$

Sendo que q_e (mg/g) e C_e (mg/L) são as concentrações do adsorbato no adsorvente e na solução, respectivamente, na condição de equilíbrio, K_F é a constante de Freundlich

característica do sistema e está relacionada à capacidade de adsorção e *n* é a constante característica relacionada à intensidade da adsorção, ou grau de favorabilidade da adsorção. As constantes K_F e *n* devem ser determinadas experimentalmente, sendo a dimensão da primeira dependente do valor da segunda, que é adimensional. (GEANKOPLIS, 2003; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006; CHATTERJEE *et al.*, 2007; FEBRIANTO *et al.*, 2009; HASHEMIAN e FOROGHIMOQHADAM, 2014).

Geralmente, a condição 1 < n < 10 indica que o processo de adsorção é físico e favorável. Para n=1, o processo de adsorção é linear, com a energia de adsorção igual para todos os sítios. Para n < 1, o processo de adsorção é químico (FEBRIANTO *et al.*, 2009; ALJEBOREE *et al.*, 2017). Além disso, maiores valores de "n" implicam em uma forte interação entre o metal pesado e o biossorvente (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Esta última afirmação, porém, pode ser estendida para qualquer par adsorvente-adsorbato.

b) Isoterma de Langmuir:

A isoterma de Langmuir está fundamentada em três considerações: a adsorção está limitada apenas à formação de monocamada, pois as forças intermoleculares diminuem rapidamente com o aumento da distância; todos os sítios superficiais são iguais (logo possuem a mesma afinidade pelo adsorbato), podendo somente acomodar uma molécula do adsorbato e; a habilidade de uma molécula em ser adsorvida sobre um dado sítio independe dos sítios vizinhos. Aplicando estas considerações e sabendo que, na condição de equilíbrio, as taxas cinéticas de adsorção e dessorção são iguais, a equação de Langmuir pode ser descrita pela Equação 28. Uma vez que todos os sítios adsortivos estão ocupados pelo adsorbato, não mais acontece a adsorção (DAVIS *et al.*, 2003; CHATTERJEE *et al.*, 2007; FEBRIANTO *et al.*, 2009).

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{28}$$

Sendo que q_e (mg/g) e C_e (mg/L) são as concentrações do adsorbato no adsorvente e na solução, respectivamente, na condição de equilíbrio, q_{max} (mg/g) é a capacidade de adsorção da monocamada saturada, ou capacidade de saturação da monocamada, e K_L (L/mg) é a constante de equilíbrio de adsorção. Uma das vantagens dessa isoterma é que ela é válida para uma grande faixa de valores de concentração, além de ter um comportamento linear (tipo

Lei de Henry) em baixas concentrações. Por outro lado, sua maior desvantagem está em ter sido deduzida admitindo a formação da monocamada apenas (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

A isoterma de Langmuir foi originalmente desenvolvida para descrever a adsorção em fase gasosa sobre o carvão ativado. Na sua formulação, a ligação com a superfície se dá primariamente por interações físicas (ou seja, forças eletrostáticas ou de Van der Waals). Seu uso foi estendido empiricamente para descrever as relações de equilíbrio entre a fase *bulk* líquida e a fase sólida (DAVIS *et al.*, 2003).

Uma das representações mais simples do fenômeno de adsorção implica que a ocupação de um sítio superficial, *S*, sobre um sólido adsorvente, por uma molécula/íon do adsorbato, *A*, ocorre através de um equilíbrio, conforme descrito pela Equação 29 (DAVIS *et al.*, 2003).

$$S + A \rightleftarrows SA \tag{29}$$

Considerando que todos os sítios superficiais possuem a mesma afinidade com o soluto *A*, a lei de ação das massas pode ser aplicada, gerando a Equação 30.

$$K_{ads} = \frac{[SA]}{[S][A]} = exp\left(\frac{-\Delta G^0_{ads}}{RT}\right) \tag{30}$$

A concentração máxima ou total dos sítios superficiais, S_T, é dada pela Equação 31.

$$[S_T] = [S] + [SA] \tag{31}$$

Substituindo a Equação 31 na 30, obtém-se a Equação 32.

$$[SA] = [S_T]\left(\frac{K_{ads}[A]}{1 + K_{ads}[A]}\right) \tag{32}$$

Sabendo que os termos Γ e Γ_{max} são definidos pelas Equações 33 e 34, a Equação 32 se transforma na Equação 35.

$$\Gamma = \frac{[SA]}{massa\ do\ adsorvente} \tag{33}$$

$$\Gamma_{max} = \frac{[S_T]}{massa\ do\ adsorvente} \tag{34}$$

$$\Gamma = \Gamma_{max}\left(\frac{K_{ads}[A]}{1 + K_{ads}[A]}\right) \tag{35}$$

Que é a forma geral da isoterma de Langmuir, geralmente representada pela Equação 28. Esta equação pode ser escrita de forma linear através de quatro maneiras diferentes, conforme mostrado nas Equações 36, 37, 38 e 39 (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{max}}\right)C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \tag{36}$$

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_{max}}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_{max}} \tag{37}$$

$$q_e = q_{max} - \left(\frac{1}{K_L}\right)\frac{q_e}{C_e} \tag{38}$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{max} - K_L q_e \tag{39}$$

A capacidade de saturação da monocamada (q_{max}) supostamente coincide com a saturação de um número fixo de sítios superficiais idênticos e, portanto, deve ser independente da temperatura (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Porém, alguns dados experimentais avaliados por estes autores mostram que o aumento da temperatura provoca leves mudanças neste parâmetro, positivas ou negativas. Isto de fato é esperado se o limite de saturação estiver associado com os grupos funcionais superficiais ao invés de um conjunto de sítios superficiais idênticos.

Nos sistemas de biossorção de metais pesados, com o aumento da temperatura, as ligações físicas características da fisissorção enfraquecem enquanto que as ligações características da quimissorção se fortalecem. A exotermicidade ou endotermicidade do processo de biossorção pode ser determinada através da energia de ativação da adsorção (ou calor de adsorção). Esta propriedade termodinâmica é comumente obtida através da equação de Van't Hoff na sua forma integrada, que relaciona a constante de Langmuir, K_L, com a temperatura, conforme descreve a Equação 40 (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Estes autores fizeram essa afirmação para sistemas de biossorção, mas ela pode ser extendida para outros sistemas adsortivos.

$$K_L = K_0 exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (40)$$

Sendo K_0 a constante de equilíbrio de adsorção numa temperatura de referência (geralmente temperatura ambiente), E_a é a energia de ativação do processo de adsorção, ou calor de adsorção, R é a constante dos gases (0,0083 kJ/mol.K) e T(K) a temperatura absoluta. Se o valor de K_L diminui com o aumento da temperatura, o processo de adsorção é exotérmico, caracterizando-o como uma fisissorção. No caso contrário, o aumento do valor de K_L com o aumento da temperatura vai indicar que o processo é endotérmico, ou seja, precisa de energia térmica, levando a uma quimissorção (FEBRIANTO *et al.*, 2009). O parâmetro K_L é útil para indicar a afinidade do adsorbato ao adsorvente. Maiores valores de K_L são refletidos numa maior inclinação inicial da isoterma e indicam alta afinidade do soluto ao adsorvente (DAVIS *et al.*, 2003).

A isoterma de Langmuir pode ainda ser escrita na forma da Equação 41, também na forma linear (CHATTERJEE *et al.*, 2007).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) C_e \quad (41)$$

O parâmetro a_L, semelhante ao K_L, é uma constante de Langmuir. Isotermas com curvatura acentuada próximo do ponto de saturação e com equilíbrio sendo atingido rapidamente são muito características do equilíbrio de Langmuir para adsorventes com elevada capacidade adsortiva. A inclinação da reta ($\frac{a_L}{K_L}$) representa a capacidade de saturação teórica da monocamada do adsorbato sobre o adsorvente e o termo a_L está relacionado com a energia de adsorção. Elevados valores de a_L indicam forte interação adsorbato-adsorvente (semelhante ao K_L) e esta diminui com o aumento da temperatura (CHATTERJEE *et al.*, 2007).

Características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em função do parâmetro adimensional de equilíbrio (R_L), descrito na Equação 42 (CHATTERJEE *et al.*, 2007; JIAO *et al.*, 2016).

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L C_0} \quad (42)$$

Na qual C_0 é a maior concentração inicial do adsorbato na solução. O valor de R_L indica se a isoterma é do tipo desfavorável (R_L>1), linear (R_L=1), favorável (0<R_L<1) ou irreversível (R_L=0). Valores de R_L próximos de zero indicam alto grau de irreversibilidade do processo (CHATTERJEE *et al.*, 2007; JIAO *et al.*, 2016).

A temperatura é um parâmetro operacional que deve ser considerado nos experimentos de adsorção. Aljeboree *et al.* (2017), por exemplo, avaliaram que a capacidade de adsorção dos corantes estudados diminuiu com o aumento da temperatura inicial da solução de 10°C para 40°C. A explicação é que ocorreu o aumento na solubilidade dos corantes, de modo que a força de interação entre o corante e o solvente ficou mais forte do que entre o corante e o adsorvente. Outra explicação dada é que o aumento da temperatura provoca o aumento do movimento browniano das moléculas na solução, o que pode levar a uma quebra das interações existentes entre as moléculas do corante e o adsorvente.

Outro exemplo do efeito da temperatura foi apresentado nos estudos de Mahmoudi *et al.* (2019). O aumento da temperatura provocou a diminuição do tempo para se atingir o equilíbrio e aumentou sutilmente a capacidade máxima de adsorção, além de manter a eficiência de remoção em 100%. Os autores afirmam que ocorreu aumento da taxa de difusão do corante com a elevação da temperatura e que o processo é, portanto, endotérmico. Logo, fazendo uma analogia com o que Febrianto *et al.* (2009) apontaram para o efeito da temperatura sobre a constante de Langmuir (K_L), pode-se inferir que o processo de adsorção do *Methylene Blue* (MB) sobre o $LaCoO_3@SiO_2/PW_{12}$ ocorre sob um mecanismo de quimissorção.

c) <u>Isoterma de BET:</u>

O método de BET, desenvolvido em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller, diferentemente do modelo de Langmuir, admite que as moléculas adsorvidas na monocamada possam agir como "sítio adsortivo" para outras moléculas do adsorbato, admitindo, portanto, a formação de multicamadas. Assim, a isoterma, ao invés de estabilizar em algum valor saturado em altas concentrações (ou pressões), pode ascender indefinidamente. Nesse modelo, a taxa de adsorção sobre qualquer camada é igual a sua taxa de dessorção. As forças de interação envolvidas são da ordem das forças de Van der Walls, ou seja, características da fisissorção. Outras considerações ideais desse modelo afirmam que todos os sítios são energeticamente idênticos e não ocorre interação horizontal entre as moléculas adsorvidas (FEBRIANTO *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2014).

As isotermas de adsorção de N_2 são avaliadas segundo modelos cinéticos de adsorção específicos. Por exemplo, o método de BET é utilizado para determinar a área específica enquanto que o método de BJH é aplicado no braço de dessorção para caracterizar a mesoporosidade do material (TUMMINO *et al.*, 2017). A equação característica da isoterma de BET está representada na Tabela B.3 do Anexo B. Esta equação, porém, está escrita em termos de concentração do adsorbato na fase líquida. A equação do modelo em termos da pressão parcial dos gases segue escrita na Equação 43.

$$\frac{P}{V_A(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C}.\left(\frac{P}{P_0}\right) \tag{43}$$

Na qual P é a pressão do gás, P_0 é a pressão de vapor na saturação para o adsorbato na temperatura de adsorção, V_A é o volume de adsorbato na pressão relativa (P/P_0), V_m é o volume de adsorbato da monocamada por unidade de massa do sólido e C é a constante de BET (CARTER e NORTON, 2013). A Equação 43 pode ser reescrita na forma da Equação 44, ambas com formato linear (LIMA *et al.*, 2014).

$$\frac{(P/P_0)}{V_A[1 - (P/P_0)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C}.\left(\frac{P}{P_0}\right) \tag{44}$$

O volume específico da monocamada (V_m) é determinado na faixa de pressão relativa compreendida entre aproximadamente 0,05 e 0,2, ou até para valores maiores de pressão relativa, pois em seu trabalho original, BET obtiveram uma relação linear para pressão relativa de até 0,35. A área superficial específica (S) é determinada por meio da Equação 45 (CARTER e NORTON, 2013; LIMA *et al.*, 2014). Como são parâmetros dependentes, a faixa de pressão relativa para o cálculo da área superficial específica vai ser a mesma para obtenção do volume específico da monocamada.

$$S = \frac{N_A \sigma V_m}{V'} \tag{45}$$

Na qual N_A é o número de Avogrado (6,02 x 10^{23} moléculas/mol), V' é o volume molar do gás nitrogênio (22,410 cm^3/mol) e σ é a área de secção transversal da molécula do adsorbato (0,162 nm^2 para o N_2) (CARTER e NORTON, 2013).

2.2.3. Adsorventes

Muitos adsorventes têm sido desenvolvidos para uma larga variedade de separações. Tipicamente os adsorventes se encontram na forma de pequenos *pellets* ou grânulos de tamanho variando de aproximadamente 0,1 mm a 12 mm, com as partículas maiores sendo usadas em leitos empacotados. Uma partícula de adsorvente possui uma estrutura muito porosa, com muitos poros finos e que representam mais de 50% do volume total da partícula (GEANKOPLIS, 2003). Essa última afirmação não é uma regra, pois as nanopartículas com estrutura perovskita, por exemplo, não possuem uma rede porosa considerável e mesmo assim apresentam capacidade de adsorção, conforme mostra os estudos de Yazdanbakhsh *et al.* (2011), Tavakkoli *et al.* (2014), Tavakkoli e Moayedipour (2014), Farhadi *et al.* (2017), Santos *et al.* (2018), Farhadi e Mahmoudi (2019), Mahmoudi *et al.* (2019), Couto *et al.* (2020), Fernandes *et al.* (2020), Lemos *et al.* (2020), Nascimento *et al.* (2020) e Ribeiro *et al.* (2020).

A relação custo-benefício, a disponibilidade e as propriedades adsortivas são os principais critérios na seleção de um adsorvente para remoção de compostos orgânicos dos efluentes (GHAEDI *et al.*, 2012). Dentro do último critério, a capacidade de adsorção, um dos principais parâmetros requeridos para o projeto de um sistema de adsorção, é a caraterística mais importante de um adsorvente. Ela é definida pela quantidade de adsorbato removido por unidade de massa do adsorvente e é determinada com base nos experimentos de equilíbrio e alguns modelos de isotermas de adsorção. Este parâmetro é função de uma série de propriedades: distribuição do tamanho dos poros e das partículas, área superficial específica, capacidade de troca catiônica, pH, grupos funcionais superficiais e a temperatura (FEBRIANTO *et al.*, 2009; AFKHAMI e MOOSAVI, 2010; BRDAR *et al.*, 2012).

Portanto, todas as características físicas dos adsorventes, como a área superficial, porosidade, distribuição do tamanho, densidade e carga superficial possuem grande influência no processo de adsorção (TABARI *et al.*, 2012; TAVAKKOLI e YAZDANBAKHSH, 2013). Assim sendo, a eficiência de um adsorvente é estimada com base na sua capacidade de adsorção, taxa de adsorção (ou cinética de adsorção), resistência mecânica, possibilidade de regeneração e reúso (BRDAR *et al.*, 2012). A caracterização do adsorvente e sua adequada aplicação requerem a determinação simultânea da cinética de adsorção e das propriedades de equilíbrio (DOUVEN *et al.*, 2015).

Há grande interesse no desenvolvimento de novos adsorventes, com composições, propriedades e funcionalidades diversas (YAZDANBAKHSH *et al*., 2011; TABARI *et al.*, 2012). Recentemente, os nanomateriais empregados como adsorventes sintéticos vêm atraindo muito interesse dos pesquisadores por causa de suas propriedades distintas como condução eletrônica, grande área superficial específica (resultando numa considerável capacidade adsortiva), presença de sítios altamente ativos, pequena quantidade de massa empregada e a habilidade de modificar suas propriedades superficiais. Além disso, o fato de as nanopartículas apresentarem uma síntese fácil a um baixo custo e uma elevada razão área superficial/volume as tornam ainda mais atrativas e vantajosas quando comparadas com outras classes de adsorventes, como os materiais microporosos. (CHEN, 2011; TAVAKKOLI e YAZDANBAKHSH, 2013; RAKASS *et al.*, 2018).

De modo geral, as pesquisas científicas sobre novos adsorventes podem ser divididas em duas linhas: na primeira, busca-se dar serventia a rejeitos agroindustriais ou matérias-primas abundantes disponíveis na natureza, diminuindo-se o custo do processo apenas em curto prazo, afinal, estes adsorventes, embora exibam relativa capacidade adsortiva, são empregados somente em um único ciclo de adsorção. Na segunda, procura-se sintetizar novos adsorventes ou desenvolver os já existentes no intuito de se obter materiais que, embora sejam mais caros, possam ser regenerados e reutilizados várias vezes, sem prejuízos a suas capacidades adsortivas, barateando o processo em longo prazo.

Na primeira linha de pesquisa, os adsorventes obtidos apresentam baixo custo, pois são baratos por sua própria natureza e não requerem um processamento físico-químico elaborado antes de serem empregados. Alguns exemplos de trabalhos científicos pertencentes a essa área são os de Gisi *et al.* (2016), Mittal *et al.* (2016), Aljeboree *et al.* (2017), Daoud *et al.* (2017), Hameed *et al.* (2017), Díez *et al.* (2018), Mor *et al.* (2018), Mouni *et al.* (2018), Crini *et al.* (2019), Ahmad *et al.* (2021). Porém, as capacidades adsortivas apresentadas nem sempre são elevadas, demandando grandes massas de adsorvente para o tratamento do efluente. Além disso, estes adsorventes não podem ser recuperados devido a sua própria condição estrutural, ficando então carregados com o adsorbato e gerando, conforme apontado por Díez *et al.* (2018), outro resíduo, cujo descarte não pode ser feito aleatoriamente. Outro ponto negativo é o fato destes materiais apresentarem composição variada, demandando um pré-tratamento de homogeneização antes de serem utilizados.

Por outro lado, a segunda linha de pesquisa envolve a síntese de adsorventes que possuem composição bem definida, são homogêneos, apresentam capacidade adsortiva considerável e, sobretudo, podem ser regenerados sem sofrer danos estruturais, mantendo,

assim, sua capacidade adsortiva ao longo de vários ciclos de adsorção, podendo ser reutilizados várias vezes. Por serem cuidadosamente sintetizados, estes materiais podem até apresentar outras propriedades de interesse industrial, como a seletividade frente a um efluente composto por várias substâncias. Alguns exemplos de trabalhos científicos pertencentes a essa linha de pesquisa são os de Hashemian e Foroghimoqhadam (2014), Farhadi *et al.* (2017), Rakass *et al.* (2018), Farhadi e Mahmoudi (2019), Mahmoudi *et al.* (2019), Couto *et al.* (2020) e Nascimento *et al.* (2020). É nesse grupo que estão inclusos os óxidos do tipo perovskita, adsorventes estudados nesse trabalho.

Os principais adsorventes utilizados comercialmente são: carvão ativado, sílica gel, alumina ativada, peneiras moleculares zeolíticas e os polímeros sintéticos ou resinas (GEANKOPLIS, 2003). Porém, no caso específico dos efluentes contendo corantes, os adsorventes mais comumente empregados são o carvão ativado, as zeólitas, os materiais poliméricos e o óxido de grafeno. Entretanto, alguns destes são efetivos somente no tratamento de efluentes contendo corantes em baixas concentrações. Além disso, geralmente eles são pouco seletivos às moléculas orgânicas dos corantes. Consequentemente, encontrar um material adsorvente altamente eficiente e estável é o elemento chave para aplicações práticas da adsorção de corantes (FARHADI *et al.*, 2017).

Atualmente, o material que apresenta a maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado (RODRIGUES, 2016). Mais que isso, ele é o adsorvente mais frequentemente empregado na remoção de corantes. Este conhecido adsorvente é tipicamente preparado a partir de materiais localmente disponíveis e de baixo custo, como carvão, casca de coco, madeira, dentre outros. Vários resíduos sólidos agrícolas vêm sendo usados por terem bom potencial adsorvente e baixo custo. A serragem, que é um adsorvente de qualidade, é um coproduto muito abundante da indústria da madeira e é facilmente acessível em áreas rurais, além de não apresentar custo, ou apresentá-lo a um valor muito baixo (MADHAV *et al.*, 2018).

O carvão ativado é muito efetivo na remoção de corantes catiônicos, mordentes e ácidos e em menor extensão de corantes dispersos, diretos, vat e reativos. A eficiência de remoção depende do tipo de carvão utilizado e das características da água residuária. As taxas de remoção podem ser melhoradas pelo uso de maiores quantidades do adsorvente. Entretanto, o alto custo de produção do carvão ativado torna sua aplicação restrita a certos processos. Além disso, a regeneração e a reutilização resultam em grandes perdas de massa e diminuição da eficiência. A sílica gel é efetiva na remoção de corantes básicos, mas reações

paralelas inviabilizam sua utilização comercial (SALVADOR *et al.*, 2015a; SALVADOR *et al.*, 2015b; CARDOSO *et al*., 2016; MADHAV *et al.*, 2018).

Por isso, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes em substituição ao carvão ativado (RODRIGUES, 2016). Pesquisas recentes têm investigado a capacidade adsortiva de materiais não convencionais de baixo custo, por exemplo: lodo residual do biogás, vermiculita, quitina, quitosana, lodo de esgoto, lama residual de hidróxido metálico, argilas vermelhas, casca de banana, casca de arroz, restos de algodão, bagaço de cana-de-açúcar, fibra de coco, serragem, lodo ativado (NETPRADIT *et al*., 2003; RODRIGUES, 2016; CARDOSO *et* al., 2016; MADHAV *et al.*, 2018). Objeto de estudo deste trabalho, os óxidos perovskita também se apresentam como adsorventes promissores (YAZDANBAKHSH *et al*., 2011; TAVAKKOLI e MOAYEDIPOUR, 2014; TAVAKKOLI *et al.*, 2014; FARHADI *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2018; MAHMOUDI *et al.*, 2019; FARHADI e MAHMOUDI, 2019; COUTO *et al.*, 2020; FERNANDES *et al.*, 2020; LEMOS *et al.*, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020; RIBEIRO *et al.*, 2020).

2.2.4. Regeneração dos adsorventes

A regeneração e o reuso de um adsorvente são pontos críticos para a viabilidade comercial de qualquer operação que envolva a adsorção (FARHADI e MAHMOUDI, 2019). O objetivo principal da regeneração é remover os poluentes adsorvidos e recuperar a capacidade adsortiva original do adsorvente, sem alterar a estrutura porosa ou provocar perda de massa do mesmo. Embora este campo seja fortemente investigado, os procedimentos propostos geralmente não conseguem recuperar a capacidade de adsorção completamente ou, quando conseguem, o fazem ao custo de perda significativa da massa original do adsorvente. Como exemplo, a regeneração térmica com gases quentes, que é o método mais usado em escala industrial, é incapaz de promover uma regeneração completa, além de danificar a estrutura do adsorvente e provocar perda significativa da massa do mesmo (SALVADOR *et al.*, 2015a; SALVADOR *et al.*, 2015b). Estes autores fizeram esta análise para os adsorventes a base de carbono. Porém, isto pode ser expandido para qualquer tipo de adsorvente.

Comercialmente falando, existem quatro métodos de regeneração básicos que são empregados no sistema cíclico de adsorção em batelada usando leitos fixos. A principal diferença entre eles está no modo de regeneração empregado. No geral, opera-se com dois ou

três leitos em paralelo, sendo que um deles opera adsorvendo enquanto que o(s) outro(s) opera(m) em regeneração. Depois que o primeiro deles fica completamente saturado, o fluxo é desviado para um leito regenerado, mantendo a continuidade do processo, e o leito saturado vai passar pelo processo de regeneração. Este processo pode ocorrer pelos seguintes métodos (GEANKOPLIS, 2003):

1) Ciclo de variação da temperatura: Este método é também chamado de ciclo de variação térmica. O leito de adsorção saturado é regenerado aquecendo-o ou pela passagem de vapor aquecido em serpentinas, ou pela passagem de uma corrente quente de gás de purga, removendo o adsorbato. A elevação na temperatura é usada para mudar a curva de equilíbrio de adsorção. Finalmente, o leito deve ser resfriado para que possa ser usado para adsorção no próximo ciclo. Geralmente, o tempo para regeneração é de algumas horas ou mais;
2) Ciclo de variação da pressão: Neste caso, o leito é dessorvido reduzindo-se a pressão a uma temperatura essencialmente constante e então purgado com uma pequena fração da corrente do produto. É essa redução na pressão que muda o equilíbrio de adsorção. Este processo, quando empregado com correntes gasosas, tem um tempo de regeneração muito pequeno se comparado com o ciclo de variação da temperatura;
3) Ciclo de esgotamento com gás de purga inerte: Neste ciclo, o adsorbato é removido pela passagem de um gás inerte ou não adsorvente através do leito. Isto diminui a pressão parcial/concentração ao redor das partículas e a dessorção então ocorre. Geralmente, os tempos de regeneração são de apenas alguns minutos;
4) Ciclo de deslocamento com purga: Neste caso, a pressão e a temperatura são mantidas essencialmente constantes, como no esgotamento com gás de purga. Porém, um gás ou líquido mais fortemente adsorvível que o adsorbato é utilizado, deslocando-o para fora do leito. Em semelhança ao caso anterior, os tempos de regeneração geralmente são de apenas alguns minutos. Promover este deslocamento com vapor é frequentemente usado quando se deseja recuperar o solvente e o adsorvente é o carvão ativado. Isto pode ser considerado como uma combinação entre o ciclo de variação da temperatura e o ciclo de deslocamento com purga;

Estudos vêm sendo feitos na busca de métodos de regeneração mais eficientes, que sejam menos danosos ao adsorvente e ao meio ambiente e que levem tanto ao contínuo desenvolvimento de novos procedimentos quanto a otimização dos métodos tradicionais.

Nesse contexto, muitos processos de regeneração vêm sendo propostos pela literatura, a exemplo do tratamento térmico, da extração química, da bio-regeneração, da regeneração supercrítica e da irradiação com micro-ondas, dentre outros (SALVADOR *et al.*, 2015a; SALVADOR *et al.*, 2015b; RAKASS *et al.*, 2018).

Os métodos de regeneração podem ser agrupados em quatro grandes grupos: Regeneração Térmica, Química, Microbiológica e a Vácuo. Esta classificação é feita com base em dois critérios: o mecanismo de regeneração e o tipo do agente de regeneração (SALVADOR *et al.*, 2015a; SALVADOR *et al.*, 2015b). Mais uma vez, esta análise pode ser estendida para qualquer tipo de adsorvente, não somente a base de carbono.

A regeneração pode ocorrer através de diferentes mecanismos. Alguns deles deslocam o equilíbrio da adsorção para a dessorção através dos seguintes métodos: aquecimento, despressurização, variação de pH ou inserção de um fluido que extraia o adsorbato mais eficientemente. O adsorbato também pode ser removido através da conversão a produtos mais facilmente removíveis, por meio de reações químicas ou processos de degradação. Já os agentes de regeneração incluem: espécies químicas inertes (gases inertes, vapor); reagentes (gases oxidantes, reagentes inorgânicos); solventes (orgânicos, supercríticos); corrente elétrica; ondas físicas e microrganismos. A presença de outros agentes (catalisador ou luz UV) além do agente principal deve ser considerada, pois a regeneração difere dependendo de quais elementos estão presentes em cada caso (SALVADOR *et al.*, 2015a; SALVADOR *et al.*, 2015b).

A Tabela 3 traz a classificação geral dos métodos de regeneração em relação aos mecanismos de regeneração e aos agentes de regeneração. Ela foi formulada apenas para adsorventes carbonáceos, porém, esta classificação pode ser estendida para qualquer adsorvente. A regeneração Térmica remove o adsorbato retido através de diferentes técnicas de aquecimento. A regeneração Química utiliza uma grande variedade de reagentes para remover, sem calor, os poluentes que saturam o adsorvente. Os métodos de regeneração Microbiológica e a Vácuo utilizam características particulares que os diferenciam dos outros: o uso de microrganismos como agente de regeneração e a dessorção à vácuo como mecanismo de regeneração, respectivamente (SALVADOR *et al.*, 2015a; SALVADOR *et al.*, 2015b).

Tabela 3 - Classificação geral dos métodos de regeneração de adsorventes.

		Mecanismo de Regeneração				
		Extração	Mudança de pH	Reação/Degradação	Dessorção térmica	Vácuo
Agente de Regeneração	Gases quentes			Regeneração Térmica		
	Ondas físicas					
	Correntes elétricas	Regeneração Química				
	Reagentes químicos					
	Fluidos supercríticos					
	Microrganismos			Regeneração Microbiológica		
						Regeneração à vácuo

Fonte: Salvador *et al.*, 2015a; Salvador *et al.*, 2015b.

Tratando-se de regeneração, três conceitos importantes devem estar bem postos: Eficiência de Dessorção (ED), Eficiência de Extração (EE) e Eficiência de Regeneração (ER). A ED relaciona a quantidade de adsorbato removida e a quantidade de adsorbato inicialmente retida sobre um adsorvente usado (Equação 46). Este parâmetro é geralmente empregado para analisar a eficácia dos métodos em eliminar o adsorbato sem causar degradação do adsorvente. A EE, representada pela Equação 47, é calculada do mesmo modo que a ED, porém, a retirada do adsorbato ocorre por extração com um solvente. A ER pode ser interpretada de muitas maneiras, porém a mais comum é através da Equação 48, comparando as capacidades de adsorção por unidade de massa do adsorvente original (q_{orig}) e após regenerado (q_{reg}), quando submetidos às mesmas condições de processo (SALVADOR *et al.*, 2015a; SALVADOR *et al.*, 2015b; BOUAZIZ *et al.*, 2017).

$$ED(\%) = \left(\frac{Qtd.\ de\ adsorbato\ dessorvida}{Qtd.de\ adsorbato\ inicialmente\ retida\ no\ adsorvente\ gasto}\right) x100\% \quad (46)$$

$$EE(\%) = \left(\frac{Qtd.\ de\ adsorbato\ extraída}{Qtd.de\ adsorbato\ inicialmente\ retida\ no\ adsorvente\ gasto}\right) x100\% \quad (47)$$

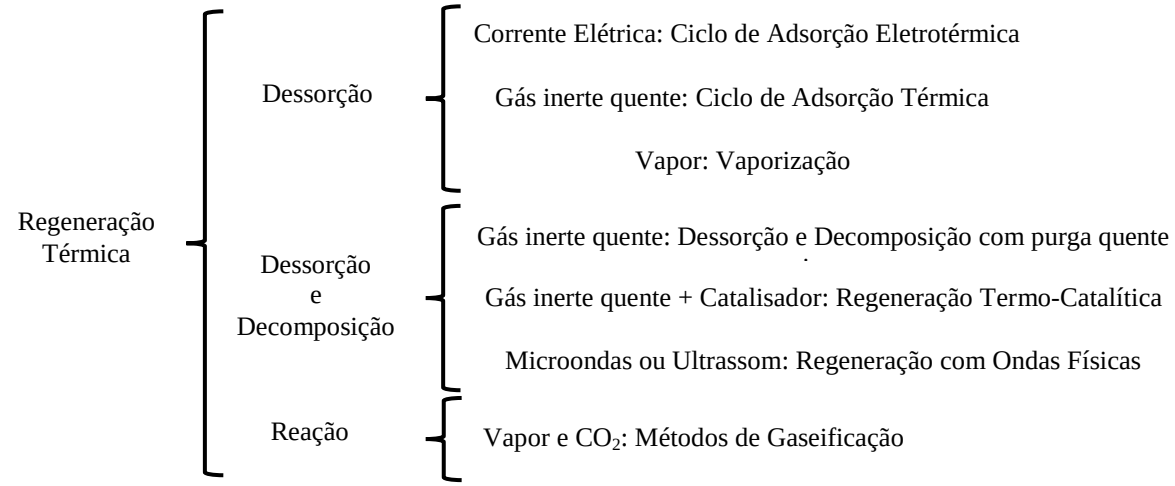
$$ER(\%) = \left(\frac{q_{reg}}{q_{orig}}\right) x\ 100\% \quad (48)$$

A seguir serão expostos os fundamentos dos quatro métodos de regeneração. Boa parte das informações expostas a seguir foi feita para adsorventes a base de carbono. Entretanto, ela deve ser válida para outros tipos de adsorventes, incluindo os óxidos mistos do tipo perovskita

2.2.4.1. Regeneração Térmica

A Regeneração Térmica basicamente consiste no aquecimento do adsorvente saturado, fornecendo a quantidade de energia necessária para remover o adsorbato retido. Vários métodos que utilizam este princípio são indistintamente denominados de regeneração térmica, apesar de apresentarem diferenças muito significativas. A raíz destas diferenças está nos diferentes comportamentos dos sistemas, que dependem do adsorbato retido. A Figura 10 traz a classificação dos métodos de Regeneração Térmica (SALVADOR *et al*., 2015a).

Figura 10 - Classificação dos métodos de Regeneração Térmica.



Fonte: Salvador *et al.*, 2015a.

Segundo esta classificação, existem três métodos de Regeneração Térmica: dessorção, dessorção e decomposição, e reação. Na dessorção, os compostos adsorvidos são completamente removidos do adsorbato exclusivamente por dessorção térmica. Porém, em certos casos, uma parte dos compostos adsorvidos é decomposta durante o aquecimento térmico, deixando resíduos no adsorvente, enquanto que a outra parte é eliminada pela dessorção térmica. Estes casos são classificados como dessorção e decomposição. Contudo, o acúmulo deste resíduo pode causar a desativação do adsorvente. Em situações deste tipo, pode-se promover uma reação química para eliminação deste resíduo, sendo este o método de regeneração por reação (SALVADOR *et al.*, 2015a).

a) Regeneração Térmica através dos métodos de dessorção

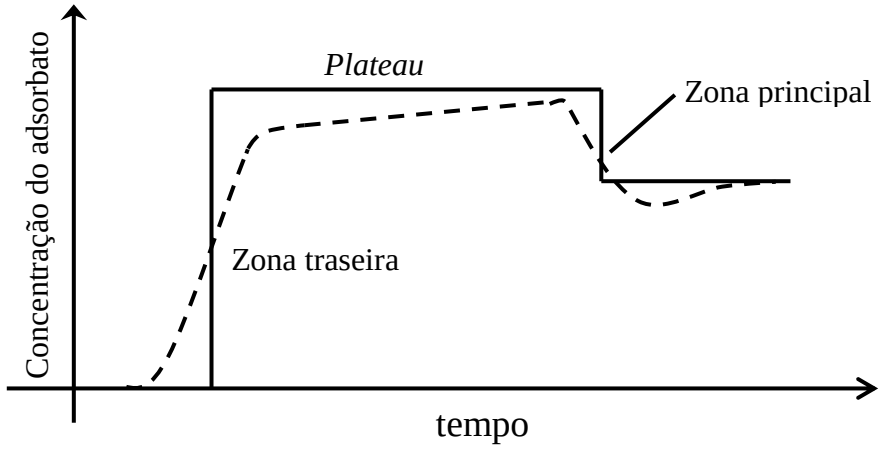
Os métodos de dessorção térmica fornecem uma quantidade suficiente de energia térmica para quebrar as interações adsorbato-adsorvente de todos os sítios de adsorção sem degradar o adsorbato. A utilização destes métodos requer a operação simultânea de dois ou mais leitos adsorventes, um deles purificando a corrente poluída enquanto que o(s) outro(s) é(são) regenerado(s). Esta configuração permite a realização de vários ciclos contínuos de adsorção-dessorção. Dentro destes métodos, três técnicas podem ser diferenciadas dependendo da fonte de calor. A dessorção pode ser obtida por meio de gases inertes, utilizando vapor em baixa temperatura ou por aplicação de corrente elétrica (SALVADOR *et al.*, 2015a).

O ciclo de adsorção térmica (do inglês, *Thermal Swing Adsorption* - TSA) é o sistema cíclico de adsorção-dessorção mais tradicional. Este ciclo é dividido em três etapas sucessivas: adsorção, dessorção e resfriamento. A dessorção é obtida através da purga com um gás inerte quente (N_2, He ou Ar). Este gás não somente aquece o adsorvente para promover a dessorção, mas também purga os poluentes dessorvidos simultaneamente. A temperatura empregada não excede 300°C e isso é o que o diferencia do método de dessorção e decomposição, que emprega temperaturas significativamente maiores (WITKIEWICZ e NASTAJ, 2014; SALVADOR *et al.*, 2015a).

Os parâmetros experimentais são classificados em relação a purga com gás inerte quente ou ao sistema adsorbato-adsorvente. No primeiro grupo estão o fluxo, a temperatura do gás de purga e o tempo de dessorção. No segundo grupo estão a concentração do adsorbato no leito, a intensidade da interação adsorbato-adsorvente e a temperatura do leito ao final da adsorção (ou antes da dessorção) (SALVADOR *et al.*, 2015a).

A importância das variáveis experimentais nesta técnica é interpretada analisando seus efeitos sobre os perfis de dessorção. Um perfil de dessorção é a representação da concentração do poluente purgado na corrente de efluente ao longo do processo de dessorção, ou seja, ao longo do tempo. A análise de um perfil de dessorção padrão mostra que o processo é dividido em três estágios. Na primeira parte, a concentração do adsorbato no efluente aumenta até atingir um valor máximo (*rear zone* ou zona traseira). Na parte final, a concentração diminui até o adsorbato desaparecer (*leading zone* ou zona principal). Ambos os estágios são separados por um *plateau* com características variáveis, conforme ilustra a Figura 11 (SALVADOR *et al.*, 2015a).

Figura 11 - Perfil de dessorção padrão.



Fonte: Salvador *et al.*, 2015a.

A maior desvantagem da TSA é a necessidade de uma etapa de resfriamento entre as etapas de adsorção e dessorção. O fato de o tempo de dessorção para obter um adsorvente adequadamente limpo ser maior que o tempo de adsorção também se configura como desvantagem. Por fim, a alta diluição do poluente na corrente quente da purga também é uma desvantagem, pois dificulta a recuperação do contaminante (SALVADOR *et al.*, 2015a).

Alternativamente, a purga inerte utilizada no TSA pode ser substituída por vapor de água a temperaturas relativamente baixas (menores que 200°C), processo este denominado de vaporização. O vapor exerce um papel diferente do exercido nos métodos de gaseificação. Nos processos a baixa temperatura (vaporização), o vapor atua como uma fonte de energia, levando a dessorção de um adsorbato facilmente removível. Já nos processos a alta temperatura (gaseificação), o vapor age como um agente gaseificante para o resíduo carbonizado que pode ser formado com a decomposição térmica do adsorbato (SALVADOR *et al.*, 2015a).

A razão primária para a escolha do vapor de água sobre o gás inerte se deve a sua maior capacidade calorífica. O processo de vaporização ocorre de maneira que quando a corrente quente entra em contato com o leito frio, o vapor é parcialmente condensado. O calor latente liberado pela condensação aumenta a temperatura do leito e promove a dessorção. Por outro lado, o vapor e a superfície interagem continuamente, levando a adsorção da água. A adsorção competitiva da água induz a dessorção do adsorbato originalmente adsorvido. Além disso, a energia liberada durante a adsorção desta água ajuda a sobreaquecer o adsorvente para promover a dessorção. O efeito sinergético do fenômeno descrito remove o adsorbato retido. Esta análise foi feita para adsorventes à base de carbono, mas pode ser estendida para outros

adsorventes. O maior inconveniente do uso do vapor é que o mesmo pode ficar adsorvido sobre o adsorvente após a dessorção e, assim, demandar de uma etapa de secagem antes de colocá-lo para adsorver novamente (SALVADOR *et al.*, 2015a).

Diferentes fenômenos físicos ocorrem durante o processo de vaporização, tornando a aquisição de conhecimento acerca destes sistemas muito difícil. Analisar a quantidade de adsorbato dessorvido e monitorar a temperatura do leito possibilitam acompanhar o avanço da regeneração, facilitando a compreensão do processo. Os perfis de dessorção da vaporização são similares aos do TSA e do ESA (do inglês, E*lectrothermal Swing Adsorption* - ESA). Além disso, os valores de ED obtidos são sempre menores que 80%, demonstrando a inabilidade do processo de vaporização em dessorver completamente o adsorbato. Os custos das operações de recuperação com vaporização são especialmente baixos quando o composto recuperável é imiscível na água. Assim, a simples condensação da corrente efluente permite a recuperação do adsorbato (SALVADOR *et al.*, 2015a).

O ESA foi desenvolvido para superar as limitações do TSA e da vaporização. O agente de regeneração utilizado no ESA é uma corrente elétrica de baixa voltagem. Esta corrente se converte diretamente em energia térmica por conta da resistividade elétrica dos materiais. Desta maneira, os adsorventes são aquecidos de dentro para fora, ao invés de por uma fonte de energia externa. O calor gerado dessorve o adsorbato retido e este é purgado com um gás inerte para, finalmente, regenerar a superfície do adsorvente. O vácuo também pode ser usado no processo de purga (SALVADOR *et al.*, 2015a).

Devido ao ESA utilizar a energia térmica gerada devido ao Efeito Joule, ele vai depender da resistência dos adsorventes à passagem de corrente elétrica. Portanto, vai ser dependente da forma e da resistividade do adsorvente. Esta técnica não consegue regenerar efetivamente as morfologias tradicionais dos leitos de carvão ativado (granular ou em pó), sendo esta inabilidade o maior inconveniente deste método (SALVADOR *et al.*, 2015a). Esta desvantagem pode ser estendida para qualquer leito que apresente contato mecânico heterogêneo entre suas partículas (não necessariamente carvão ativado), fazendo com que o mesmo apresente uma distribuição de temperatura heterogênea, impedindo que o leito atinja uma temperatura uniforme (YU *et al.*, 2007).

Os perfis de dessorção obtidos pelo ESA são qualitativamente similares aos perfis do TSA. Porém, mudanças nas condições experimentais geram diferenças (SALVADOR *et al.*, 2015a). A corrente elétrica pode também ser empregada para pré-aquecer o sistema antes do fluxo da purga ser iniciado, o que pode facilitar a separação do poluente dessorvido, maximizando a concentração na corrente do efluente (YU *et al.*, 2007).

Os tempos de dessorção do ESA são menores que os do TSA. Além disso, o sucesso do método de ESA se deve às maiores ED's, geralmente maiores que 80%. Contudo, o ESA é o método mais adequado apenas para remoção de adsorbatos não fortemente adsorvidos e altamente voláteis (SALVADOR *et al.*, 2015a).

b) Regeneração Térmica através dos métodos da dessorção e decomposição

Estes métodos regeneram os adsorventes saturados com adsorbatos que se decompõem antes de serem completamente dessorvidos. Avanços vêm sendo feitos em outras fontes de energia, a exemplo das ondas físicas. Além destes métodos, o emprego de gases quentes inertes e espécies catalíticas metálicas também pode promover a regeneração. Assim, a Regeneração Térmica através dos métodos de dessorção e decomposição constituem-se das seguintes técnicas: dessorção e decomposição com purga inerte quente, regeneração termo-catalítica e regeneração com ondas físicas (SALVADOR *et al.*, 2015a).

O método de dessorção e decomposição com purga quente inerte foca na regeneração dos adsorventes saturados com adsorbatos que se decompõem e depositam carbono. Os adsorventes saturados são regenerados através da circulação de uma purga inerte de gás (N_2, He ou Ar) aquecida progressivamente até que altas temperaturas sejam atingidas (700 - 900°C). Entretanto, estas elevadas temperaturas podem modificar a estrutura carbonácea do adsorvente (adsorventes não-carbonáceos também podem ter sua estrutura alterada). Além disso, o processo ocorre com formação de gases durante a gaseificação e tem como consequências a perda de massa e a diminuição da área superficial específica e do volume dos microporos. Apesar destas desvantagens, ele é um dos mais empregados industrialmente devido a sua simplicidade tecnológica (SALVADOR *et al.*, 2015a).

As condições de regeneração podem modificar a razão entre as frações fisissorvida e quimissorvida. Taxas de aquecimento excessivamente altas podem inibir a reversibilidade da adsorção, convertendo uma parte do adsorbato fisissorvido em quimissorvido. A temperatura e o pH do meio durante a etapa de adsorção também afetam a razão entre as quantidades fisissorvida e quimissorvida. Altas temperaturas de adsorção e valores de pH levam a interações eletrostáticas fortes entre o adsorbato e o adsorvente, gerando uma maior quantidade de adsorbato quimissorvido (SALVADOR *et al.*, 2015a).

À medida que a temperatura do gás inerte aumenta, uma sequência de estágios ocorre: secagem (caso tenha umidade no adsorvente), remoção da fração fisissorvida por dessorção e remoção da fração quimissorvida por decomposição, dessorção e formação de carvão. O

adsorbato pode se removido sem degradação a baixas temperaturas ou, mais especificamente, por dessorção sem decomposição prévia. O adsorbato dessorvido a baixas temperaturas é atribuído à fração fisissorvida. Já a remoção do adsorbato quimissorvido é mais complexa. Devido à força da ligação entre a fração quimissorvida e seu adsorvente, a decomposição sobre a superfície do adsorvente é energeticamente menos exigente que a dessorção. Portanto, esta fração é decomposta antes da remoção. Os caminhos tomados neste processo complexo incluem a decomposição dos adsorbatos, a dessorção dos fragmentos gasosos e a formação de carvão (SALVADOR *et al.*, 2015a).

As reações de craqueamento decompõem os poluentes adsorvidos, produzindo alguns fragmentos voláteis, que são subsequentemente dessorvidos, e carbono, que é polimerizado sobre a superfície dos adsorventes, formando um resíduo carbonizado. A fração do adsorbato quimissorvido e a formação do resíduo carbonizado dependem do grau de saturação do adsorvente. Além disso, a quantidade deste último também depende dos tipos de adsorvente e adsorbato (SALVADOR *et al.*, 2015a).

A progressiva deposição dos resíduos carbonizados ao longo dos ciclos de adsorção-regeneração causa a deterioração homogênea e constante da porosidade. A destruição contínua e o bloqueio da porosidade causam a diminuição de parâmetros como a área superficial específica e o volume dos microporos. Portanto, as capacidades de adsorção e os valores de eficiências de remoção diminuem continuamente. Além disso, a intensidade das interações adsorvente-adsorbato e o número de ciclos completados influenciam diretamente os valores de eficiência de remoção (SALVADOR *et al.*, 2015a).

O método de regeneração termo-catalítica objetiva melhorar a eficiência do método de regeneração anterior (dessorção e decomposição com purga de gás inerte). Metais com propriedades catalíticas são impregnados sobre a superfície do adsorvente para facilitar a degradação dos poluentes. A presença destes catalisadores aumenta o número de interações fracas entre o adsorvente e o adsorbato, facilitando tanto a decomposição quanto a dessorção do adsorbato. Contudo, o uso do catalisador não diminui a temperatura de regeneração (SALVADOR *et al.*, 2015a).

A aplicação de ondas com diferentes características para regenerar os adsorventes é um dos novos métodos desenvolvidos recentemente, criando o método de regeneração com ondas físicas. O uso desta tecnologia também facilita a decomposição dos compostos ambientalmente perigosos. Dois métodos usando ondas eletromagnéticas e mecânicas vêm sendo desenvolvidos: regeneração com micro-ondas e regeneração com ultrassom. (SALVADOR *et al.*, 2015a). Para a regeneração com micro-ondas, o processo é denominado

de ciclo de adsorção térmica com micro-ondas (do inglês, *Cyclic Microwave Temperature Swing Adsorption* – MTSA) (WITKIEWICZ e NASTAJ, 2014).

A energia das micro-ondas é especialmente atrativa para os processos intensivamente energéticos. Ela induz o movimento molecular via rotação do dipolo e migração iônica.. A agitação das moléculas provocada pelas micro-ondas faz com que o adsorvente seja aquecido de dentro para fora. Este fenômeno fornece um aquecimento rápido e homogêneo, economizando uma quantidade significativa de energia quando comparado a outros métodos, como o ESA ou outras técnicas que usam gases quentes inertes. As seguintes variáveis influenciam na geração de calor: a energia da radiação, a massa do adsorvente e o teor de umidade (WITKIEWICZ e NASTAJ, 2014; SALVADOR *et al.*, 2015a).

Compostos polares como a água e alguns álcoois absorvem fortemente essa energia enquanto que os compostos apolares, a exemplo do tolueno e do ciclohexanos, são transparentes às micro-ondas, não apresentando resposta à radiação. Dentro desta técnica, os adsorventes podem ser classificados em dois grupos: os adsorventes absorvedores das micro-ondas e os adsorventes transparentes ou não absorvedores das micro-ondas. O carvão ativo, por exemplo, apresenta um elevado fator de perda dielétrica (ε''). Portanto, espera-se que esta classe de adsorventes dissipe uma maior quantidade da energia das micro-ondas em calor, aumentando a temperatura do leito durante a regeneração. Por outro lado, as zeólitas com alto teor de sílica são transparentes à radiação. Assim, espera-se que eles não sejam devidamente regenerados por meio desta técnica (WITKIEWICZ e NASTAJ, 2014).

A energia das micro-ondas é dissipada diretamente e volumetricamente em um leito fixo adsorvente, geralmente presente em uma coluna. O mecanismo de regeneração aceito inclui a dessorção inicial dos adsorbatos da superfície do adsorvente devido à alta temperatura atingida. Em seguida, estes compostos são degradados total ou parcialmente ou arrastados por uma corrente de gás de purga. Porém, há uma teoria alternativa, na qual o adsorbato dessorve depois de interagir com os arcos elétricos formados durante a radiação. Os elétrons no arco devem ionizar estas moléculas, facilitando sua destruição (WITKIEWICZ e NASTAJ, 2014; SALVADOR *et al*., 2015a).

Esta técnica também provoca a diminuição da área superficial específica e do volume dos microporos. Uma parte da rede porosa é destruída pelos gases gerados durante o processo de degradação e pelo bloqueio dos microporos, causado pela deposição dos resíduos carbonizados. A perda de massa é uma consequência da destruição progressiva de estrutura do adsorvente (SALVADOR *et al.*, 2015a). Por fim, afirma-se que a complexidade envolvida na

aplicação deste métodos ainda é um desafio ao desenvolvimento dos equipamentos regeneradores por parte dos pesquisadores (WITKIEWICZ e NASTAJ, 2014).

A regeneração com micro-ondas é muito mais rápida que a regeneração térmica tradicional. Contudo, este método não é útil para os casos nos quais o adsorbato está fortemente adsorvido. A ER é diretamente afetada pelas mudanças induzidas dentro da estrutura porosa. Mudanças na superfície química não afetam a remoção dos adsorbatos, mas afetam a posterior adsorção, influenciando no valor deste parâmetro (ER) (SALVADOR *et al.*, 2015a).

O ultrassom é um tipo de onda mecânica frequentemente estudada e empregada. Ondas mecânicas são perturbações na posição, velocidade e energia dos átomos ou moléculas que se propagam ao longo do material. Durante a propagação do ultrassom, as ondas são atenuadas nas bolhas de cavitação ou por sua absorção no meio de propagação. A energia liberada por estas bolhas quando implodem possui três efeitos: aumentos de temperatura localizados, ou *hot spots*; o surgimento de ondas de choque de alta pressão e o aparecimento de microjatos líquidos de alta velocidade. O tamanho que as bolhas podem atingir antes do colapso depende da frequência e da intensidade das ondas. Baixas frequências de radiação permitem que as bolhas atinjam tamanhos maiores e o emprego de maiores intensidades de radiação causa o colapso precoce, inibindo o crescimento das bolhas (SALVADOR *et al.*, 2015a).

Existem três teorias acerca do mecanismo de regeneração por ultrassom. Uma teoria afirma que o fenômeno da cavitação é o único parâmetro que controla a regeneração. A combinação das altas temperaturas com as ondas de choque e os microjatos gerados a partir do colapso das bolhas pode quebrar as interações adsorvente-adsorbato. Outra teoria sugere que tanto a cavitação quanto a absorção de energia acústica pelo adsorvente controlam a regeneração. Esta ação sinergética gera os *hot spots* nos poros dos adsorventes, permitindo a liberação dos adsorbatos. Por fim, outro grupo de autores acredita que a dessorção pode ser governada exclusivamente pela absorção da energia acústica pelo adsorvente. Apesar da controvérsia sobre o mecanismo de regeneração, o consenso geral indica que a ultrassom melhora os coeficientes de transferência de massa, diminuindo a resistência ao transporte via cavitação, ondas sonoras ou pela combinação de ambas (SALVADOR *et al.*, 2015a).

O ultrassom pode degradar os adsorbatos durante a regeneração. O mecanismo de degradação dos poluentes depende da frequência da radiação. Em baixas frequências (20-100 kHz), os efeitos mecânicos da irradiação predominam e a destruição ocorre através de reações de decomposição térmica. Em altas frequências (300-800 kHz), os efeitos químicos tornam-se

mais importantes. Os adsorbatos são destruídos por íons hidroxila de um meio líquido contendo o adsorvente. Estes íons são gerados através da implosão das bolhas de cavitação. As pequenas bolhas geradas acima de 800-1000 kHz impedem a efetiva destruição dos adsorbatos (SALVADOR *et al.*, 2015a).

Os valores de ED obtidos são muito baixos, longes de 100%. No caso do carvão ativado, a regeneração é mais efetiva quando maiores quantidades dos poluentes estão acumulados sobre a superfície externa. Este comportamento sugere que o ultrassom não atinge a microporosidade interna do material. Portanto, baixos valores de ED são obtidos na maioria das investigações, deixando em cheque a capacidade do ultrassom em regenerar os carvões ativos. Um modo de otimizar a ED é maximizar os efeitos da cavitação, atuando em baixas frequências e alta energia. Porém, deve-se atentar para a possível pulverização parcial do adsorvente, causada pela cavitação (SALVADOR *et al.*, 2015a). Os óxidos do tipo perovskita não possuem estrutura porosa considerável, implicando no acúmulo do adsorbato sobre a superfície externa. Portanto, espera-se que esta técnica seja eficiente na regeneração desta nova classe de adsorventes.

c) Regeneração Térmica através do método de reação

Os métodos de gaseificação removem o resíduo carbonizado formado durante o tratamento térmico dos adsorventes contendo adsorbatos que se decompõem antes da remoção. Gases oxidantes leves, tais como CO_2 e vapor, gaseificam o resíduo a altas temperaturas, regenerando os adsorventes (SALVADOR *et al.*, 2015a).

Este procedimento diverge da regeneração termo-oxidativa com O_2 ou ar. A gaseificação com vapor (Equações 49 e 50) e CO_2 (Equação 51) é um processo eminentemente endotérmico enquanto que o uso de O_2 ou ar é exotérmico (Equação 52). O consumo energético é maior para o CO_2 ou vapor, que requer temperaturas em torno de 800-900°C, muito maiores que as necessárias para o O_2 ou ar (~ 500°C). Contudo, a regeneração termo-oxidativa pode desencadear a destruição excessiva da estrutura do carvão ativado (ou qualquer outro adsorvente cuja estrutura não seja resistente ao processo), tornando-o complexo e difícil de controlar. A técnica de regeneração termo-oxidativa se encaixa mais naturalmente dentro do grupo de Regeneração Química (com o restante dos métodos oxidativos) (SALVADOR *et al.*, 2015a).

$$-(C)- + H_2O \rightarrow H_2 + CO \quad \Delta H = +31{,}4\, kcal/mol \tag{49}$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad \Delta H = -9{,}65\, kcal/mol \tag{50}$$

$$-(C)- + CO_2 \rightarrow 2CO \quad \Delta H = +40{,}8\, kcal/mol \tag{51}$$

$$-(C)- + O_2 \rightarrow CO_2 \quad \Delta H = -94{,}4\, kcal/mol \tag{52}$$

Os métodos de gaseificação são aplicados para remover os resíduos carbonizados formados sobre o carvão ativado quando ele atua como adsorvente ou como catalisador. Quando ele atua como adsorvente, o vapor pode gaseificar os resíduos carbonizados do adsorbato e o carbono que faz parte da estrutura do adsorvente, destruindo-a. Apesar da perda de massa, a gaseificação pode desenvolver a estrutura porosa em certa extensão. A capacidade de adsorção original é somente recuperada satisfatoriamente quando uma parte importante do carvão ativado original é gaseificada. Porém, quando condições excessivamente severas são empregadas durante a gaseificação, a perda de massa total pode se tornar inaceitável para aplicações industriais (SALVADOR *et al.*, 2015a). Para os adsorventes que não são constituídos de carbono, esta técnica vai apenas gaseificar os resíduos carbonizados presentes sobre a estrutura do adsorvente.

Um caso particular ocorre no tratamento de efluentes contendo espécies de cálcio, especialmente o CaO. Estas espécies catalisam a reação de gaseificação, acelerando a destruição dos carvões ativos. Quando estes atuam como catalisadores e desativam por deposição de carbono, o próprio efluente gasoso industrial é utilizado como agente gaseificante, em processos que demandam altas temperaturas (900-950°C) e longos tempos de gaseificação (aproximadamente entre duas e quatro horas). Sob estas condições, os parâmetros texturais são parcialmente ou totalmente recuperados à custa de grandes massas do catalisador (SALVADOR *et al.*, 2015a).

Por fim, dentro dos métodos de Regeneração Térmica, afirma-se que os métodos de aquecimento com gases inertes e de gaseificação com vapor estão entre os mais tradicionais. Apesar de suas desvantagens importantes, estes métodos são os únicos empregados para propósitos industriais. O ESA e a regeneração com micro-ondas apresentam os melhores potenciais para substituir os métodos de Regeneração Térmica mais tradicionais, afinal, o número de pesquisas relacionados a ambos vêm crescendo nos últimos anos, além deles empregarem tecnologias limpas e altamente eficientes. Porém, seu uso ainda está restrito por conta das suas desvantagens (SALVADOR *et al.*, 2015a). A Tabela B.4 do Anexo B traz as principais características dos métodos de Regeneração Térmica.

2.2.4.2. Regeneração Química

A Regeneração Química emprega uma extensa variedade de reagentes para remover adsorbatos. Junto com a Regeneração Térmica, são os tipos de regeneração mais importantes para os adsorventes à base de carbono (SALVADOR *et al.*, 2015b). Essa mesma afirmação é válida para as perovskitas, conforme exemplificado pelos trabalhos de Farhadi *et al.* (2017), Farhadi e Mahmoudi (2019), Mahmoudi *et al.* (2019), Couto *et al.* (2020) e Nascimento *et al.* (2020). Os primeiros usos da Regeneração Química surgiram como alternativa à tradicional Regeneração Térmica, objetivando reduzir os requisitos energéticos e melhorar a eficiência da regeneração. Durante a década de 90, os avanços na tecnologia e o crescente interesse neste campo de pesquisa levaram ao desenvolvimento de novos métodos preocupados não somente com a economia e a eficiência da regeneração, mas também com suas consequências ambientais. A Regeneração Química compreende doze métodos diferentes: Regeneração com água líquida, com NaOH, com solvente, supercrítica, eletroquímica e oxidativa, sendo este último constituído por mais sete sub-métodos (SALVADOR *et al.*, 2015b).

a) <u>Regeneração Química com água líquida</u>

A Regeneração química com água líquida a baixa temperatura e pressão atmosférica é o modo mais simples de regenerar adsorventes. A extração é o principal mecanismo envolvido. A água age como um solvente que extrai o adsorbato retido e regenera o adsorvente. Porém, seu uso como agente regenerante implica que a mesma ficará contaminada com o poluente removido. Entretanto, a concentração do poluente na água vai ser muito maior que na corrente poluída original, o que deve tornar a posterior purificação deste agente regenerante mais fácil. Os valores de EE e ER apresentados são geralmente baixos e diminuem com o decorrer dos ciclos de adsorção-regeneração (SALVADOR *et al.*, 2015b).

Várias alternativas têm sido propostas no intuito de melhorar o desempenho deste método, substituindo a água por soluções salinas ou surfactantes. Os valores de EE e ER aumentaram, porém não se aproximaram de 100%. O aumento da temperatura não somente melhora a dessorção mas também aumenta a solubilidade dos compostos orgânicos na água. Outra opção interessante é a utilização de elevada pressão para aumentar a temperatura da água sem que ela deixe a fase líquida. Esta modificação possibilita a obtenção de ERs próximos ou até mesmo maiores que 100% ($q_{reg} > q_{orig}$), independente do adsorbato. A

principal vantagem desta variante do método está na combinação de dois mecanismos de regeneração. As altas temperatura e pressão aquecem o adsorvente e aumentam a solubilidade das espécies orgânicas na água (SALVADOR *et al*., 2015b).

b) Regeneração Química com NaOH

Dependendo das propriedades do adsorbato, a regeneração ocorre através de uma reação química ou uma mudança do pH no meio contendo o adsorvente. Os adsorbatos que produzem sais solúveis são facilmente removíveis e levam a valores de ER maiores que aqueles que geram compostos estáveis não-degradáveis por reações. Os adsorbatos que não reagem com o NaOH são removidos mediante mudança do pH da superfície do adsorvente. Os carvões ativos ficam carregados negativamente devido ao alto pH do meio e a intensificação das forças repulsivas entre as moléculas aniônicas adsorvidas e a superfície de carbono promove a quebra das ligações adsorvente-adsorbato (SALVADOR *et al.*, 2015b).

O parâmetro de regeneração mais importante é a concentração de NaOH. Além deste, a temperatura e a razão entre o volume da solução regenerante e a massa do adsorvente também devem ser considerados. A remoção não é bem sucedida se a concentração não for suficientemente alta. Porém, altas concentrações de NaOH deixam os grupos OH^- fortemente retidos sobre os sítios ativos e impedem a etapa de adsorção subsequente. Elevadas razões volume da solução regenerante/massa do adsorvente também facilitam a regeneração. O efeito da temperatura, porém, é controverso, pois diferentes resultados mostram melhoria em temperaturas altas ou baixas. Este método é uma alternativa atrativa aos métodos térmicos e aos outros métodos químicos porque ele emprega condições brandas de regeneração e não utiliza reagentes químicos caros. Porém, os longos tempos de regeneração requeridos e as baixas ER's apresentados (geralmente menores que 80%), tornam esta opção de regeneração inviável (SALVADOR *et al.*, 2015b). Como exemplo de trabalho que empregou este método, o artigo de Hashemian e Foroghimoqhadam (2014) regenerou os adsorventes com estrutura ilmenita empregando NaOH, HCl e HNO_3. Os autores afirmam que eles atuaram como reagentes e não como solventes.

c) Regeneração Química com solvente

O método de regeneração química com solvente, juntos com os métodos de TSA, Dessorção, Decomposição e Gaseificação, faz parte dos métodos de regeneração de materiais

a base de carbono mais tradicionais e mais bem pesquisados. Este método reabilita os adsorventes contendo adsorbatos difíceis de serem removidos através do contato com solventes orgânicos (SALVADOR *et al.*, 2015b). Por exemplo, os trabalhos de Farhadi *et al.* (2017), Farhadi e Mahmoudi (2019) e Mahmoudi *et al.* (2019) regeneraram seus adsorventes a base de óxidos perovskita empregando água e o solvente metanol.

Este método melhora a regeneração térmica em alguns aspectos: não há perda de massa, a estrutura porosa não sofre danos e os adsorbatos são facilmente recuperados. Entretanto, este método também apresenta fortes desvantagens, afinal, o emprego de solventes orgânicos aumenta os custos econômicos, além de serem poluentes e altamente tóxicos. Portanto, trata-se de um método ambientalmente não amigável (SALVADOR *et al.*, 2015b).

O mecanismo de regeneração é composto por duas ou três etapas. A primeira etapa é a secagem, porém nem todos os autores a colocam. Os autores que consideram a etapa de secagem argumentam que a água pode formar um complexo com o adsorbato sobre a superfície dos adsorventes, impedindo a regeneração. A segunda etapa, considerada fundamental, é a extração do adsorbato da superfície do adsorvente, fenômeno este baseado na maior solubilidade do adsorbato no solvente regenerante do que no líquido poluído (geralmente água). Por fim, a retenção do solvente sobre o adsorvente durante a extração impede a adsorção dos poluentes durante o ciclo subsequente. Consequentemente, a remoção do solvente retido torna-se crítica para a recuperação da capacidade de adsorção. Esta etapa de enxágue deve não somente ser eficiente, mas também permitir a recuperação do solvente (SALVADOR *et al.*, 2015b).

A etapa de extração depende diretamente das interações entre o solvente e o adsorvente, entre o solvente e o adsorbato e entre o adsorbato e o adsorvente. O solvente deve penetrar dentro da estrutura do adsorvente e atingir os sítios ativos. Portanto, os solventes mais efetivos são os menores ou mais leves. Quanto maior a solubilidade do adsorbato no solvente, mais eficiente a extração. Pequenas moléculas de adsorbato atingem os microporos mais profundos da estrutura, complicando o acesso do fluido extrator. Portanto, é aconselhável selecionar solventes que possuam moléculas menores que as do adsorbato. Outro ponto importante é a afinidade entre o adsorbato e o adsorvente. Moléculas de adsorbato fortemente adsorvidas impedem a regeneração do adsorvente (SALVADOR *et al.*, 2015b).

As propriedades do solvente, a diluição do solvente em água, o fluxo do solvente pelo leito e a temperatura são os principais parâmetros experimentais que influenciam a regeneração com solvente. Apesar dos inconvenientes, este método é eficiente, atingindo

valores de ER maiores que 80-90%. Além disso, este método é rápido, de modo que tempos de regeneração maiores que uma ou duas horas raramente são requeridos. A eficiência de remoção exibe um perfil característico ao longo dos ciclos de adsorção-dessorção. Ocorre uma leve diminuição a partir do primeiro ciclo e que logo estabiliza. Esta diminuição inicial é resultado da inabilidade da etapa final da purga em remover completamente o solvente retido durante a extração (SALVADOR *et al.*, 2015b).

Apesar da boa performance da regeneração com solvente, algumas modificações nos procedimentos e nas configurações tradicionais são propostas: a substituição dos fluidos regenerantes por solventes frescos depois de vários ciclos; a adoção de um processo de extração múltipla com várias tanques em modo contra-corrente e; a utilização de materiais carbonáceos adsorventes cujas interações adsorvente-adsorbato sejam tão fracas quanto possível (SALVADOR *et al.*, 2015b).

d) Regeneração Química supercrítica

No método de regeneração química supercrítica, o fluido regenerante se encontra no estado supercrítico. As propriedades dos fluidos sofrem importantes alterações depois que excedem seus pontos críticos. Eles se transformam em excelentes solventes para compostos orgânicos e, consequentemente, tornam-se potenciais agentes regenerantes (SALVADOR *et al.*, 2015b).

Assim como na regeneração com solventes, a regeneração supercrítica ocorre através de um mecanismo extrativo, mas apresenta as seguintes vantagens, que são consideráveis: os fluidos empregados, CO_2 e H_2O, não são ambientalmente perigosos como os solventes orgânicos e não é necessário uma etapa final para remoção do solvente retido. Por outro lado, as condições severas requeridas constituem uma importante desvantagem (SALVADOR *et al.*, 2015b).

Na regeneração supercrítica, a extração também depende das interações entre o adsorvente, o adsorbato e o solvente. Em geral, fluidos com maior densidade e menor viscosidade supercrítica, ambas variáveis determinadas pela temperatura e pressão, dissolvem mais facilmente espécies orgânicas. Quanto mais comprimido o fluido supercrítico estiver, melhores serão a estabilidade e a extração. Já o efeito da temperatura está associado à pressão. A densidade e a viscosidade não mudam com os diferentes fluxos de corrente, mas esta variável afeta a EE e a velocidade do processo. Maiores fluxos extraem maiores quantidades de adsorbato e requerem menores tempos de dessorção. Em semelhança a regeneração com

solvente, as propriedades dos adsorbatos e dos adsorventes também exercem um papel relevante. A teoria do equilíbrio é a forma mais simples de descrever os dados de dessorção (SALVADOR *et al.*, 2015b).

Este método apresenta valores consideráveis de EE, alguns até maiores que 100%. Porém, pouco se fala dos valores de ER. Os tempos de operação são geralmente menores que duas horas. Todavia, o CO_2 supercrítico não consegue remover os poluentes fortemente adsorvidos. Esta característica e as condições severas necessárias constituem as maiores desvantagens deste método. A água tem uma maior capacidade extratora, porém suas elevadas propriedades críticas tornam seu uso complicado. A adição de co-solventes orgânicos na corrente supercrítica têm se mostrado uma possível solução para este problema, mas os resultados ainda não são satisfatórios (SALVADOR *et al.*, 2015b).

e) Regeneração Química pelo método eletroquímico

A regeneração eletroquímica e a regeneração eletrotérmica compartilham o mesmo agente de regeneração, correntes elétricas, mas possuem diferenças significativas. A regeneração eletrotérmica restaura os adsorventes saturados por meio do calor gerado pelo Efeito Joule, através da passagem de uma corrente elétrica pelo adsorvente, o que dessorve os adsorbatos retidos. Já a regeneração eletroquímica é baseada nos processos que ocorrem quando o adsorvente saturado é exposto a uma corrente elétrica em uma célula eletroquímica (SALVADOR *et al.*, 2015b; BOUAZIZ *et al.*, 2017).

As células eletroquímicas consistem em um tanque contendo uma solução eletrolítica na qual dois eletrodos conectados a uma fonte externa estão imersos. Uma membrana de troca iônica entre os eletrodos é opcional. Leitos de carvão ativado saturados são geralmente mantidos em um dos eletrodos, cátodo ou ânodo, levando a regeneração catódica ou anódica. Contudo, os leitos às vezes cobrem todo o espaço entre os eletrodos. Várias configurações de reator podem ser usadas, mas as em batelada fornecem a melhor performance (SALVADOR *et al.*, 2015b; BOUAZIZ *et al.*, 2017).

A regeneração catódica e a anódica apresentam diferentes mecanismos, sendo que as etapas daquela já estão definidas, diferentemente desta. Na regeneração catódica, primeiro ocorre a dessorção do adsorbato da superfície carbonífera. Os íons OH^- gerados no cátodo levam ao aumento do pH, o que promove a conversão dos grupos superficiais e dos adsorbatos retidos a suas formas aniônicas. Portanto, as interações eletrostáticas entre as cargas negativas criadas na superfície de carbono e os ânions adsorbato favorecem a

dessorção. Às vezes a dessorção é promovida por reações entre o adsorbato e o eletrólito, o que produz espécies não-adsorvíveis, e pela hidrólise das ligações adsorbato-adsorvente, que é provocada por eletrólitos alcalinos. Em seguida, o adsorbato dessorvido migra para o ânodo, no qual é geralmente oxidado ou pelo oxigênio gerado no eletrodo ou por algumas espécies oxidadas precedentes do eletrólito. Já na regeneração anódica, parece que a dessorção não ocorre, e o adsorbato retido é diretamente oxidado sobre a superfície de carbono. Por fim, está claro que a regeneração catódica é mais eficiente que a anódica (SALVADOR *et al.*, 2015b).

As variáveis que afetam o desempenho da regeneração eletroquímica podem estar relacionadas ou à célula eletroquímica ou à corrente elétrica. As variáveis relacionadas à célula eletroquímica são as configurações do reator e do leito, os eletrodos, o eletrólito e as propriedades dos adsorventes. Já as variáveis relacionadas à corrente elétrica são a intensidade da corrente e a voltagem (SALVADOR *et al.*, 2015b).

ER's acima de 80% são frequentemente obtidas mesmo quando os adsorbatos estão fortemente retidos. Alguns trabalhos afirmam que as eficiências de regeneração eletroquímica são maiores que as da regeneração térmica com inerte quente ou com gases oxidantes e são maiores que as regenerações com NaOH ou com ultrassom. Além disso, seu comportamento depois de vários ciclos de adsorção-regeneração é promissor (SALVADOR *et al.*, 2015b).

Existe uma variação deste método de regeneração chamado de processo Eletro-Fenton, que é o método de regeneração química oxidativa sem oxigênio com H_2O_2 (que vai ser abordado adiante) sob ação de um campo elétrico que vai permitir a regeneração do material e a produção contínua do reagente de Fenton devido ao fornecimento de ar, provocando duas reduções no cátodo, conforme ilustra as Equações 53 e 54 (DÍEZ *et al.*, 2018).

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+} \quad (53)$$

$$O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2O_2 \quad (54)$$

O método de regeneração eletroquímica é uma das alternativas mais interessantes aos métodos tradicionais de regeneração com solvente. Ele não requer reagentes perigosos, é altamente eficiente e permite a destruição dos poluentes retidos. Porém, uma de suas maiores desvantagens é a sua inabilidade em tratar grandes quantidades de adsorvente. Outras desvantagens são as ineficiências energéticas associadas com as elevadas intensidades de corrente e os longos tempos de regeneração requeridos (de duas a cinco horas para adsorventes porosos). Todas estas características sugerem que este método dificilmente será implementado em escala comercial (SALVADOR *et al.*, 2015b; BOUAZIZ *et al.*, 2017).

f) Regeneração Química oxidativa

O método de regeneração química oxidativa destaca-se entre os outros devido a não somente reabilitar os adsorventes exaustos mas também destruir os poluentes retidos através de tratamento oxidativo. Portanto, um estágio de reação/degradação exerce papel capital neste método. Geralmente, o mecanismo de regeneração também envolve uma etapa extrativa (SALVADOR *et al.*, 2015b).

Todos os sistemas enquadrados na regeneração oxidativa compartilham deste mecanismo geral, mas diferentes técnicas surgem. O parâmetro fundamental diferenciador é se o oxigênio é o agente de regeneração ou não. Se o oxigênio não participa, outros oxidantes, como o $S_2O_8^{2-}$ (íon persulfalto) ou H_2O_2 (peróxido de hidrogênio), são empregados. A presença de outros agentes, como catalisadores ou luz ultravioleta, modifica o processo e produz novos sub-métodos. Na regeneração oxidativa com oxigênio, insere-se os métodos de regeneração termo-oxidativa, oxidativa termo-catalítica, com ozônio e com ar úmido. Já na regeneração oxidativa sem oxigênio, existem os métodos de regeneração fotocatalítica, com H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) e com $S_2O_8^{2-}$ (íon persulfalto). Portanto, a Regeneração Química oxidativa compreende sete sub-métodos (SALVADOR *et al.*, 2015b).

f.1) Regeneração Química oxidativa com oxigênio

No método de regeneração termo-oxidativa, uma corrente de ar quente é circulada através de leitos exaustos para regenerá-los. Este método pode ser usado para gaseificar resíduos carbonizados depositados sobre os adsorventes. Geralmente, os autores regeneram os adsorventes por exposição direta ao ar. Primeiro, o oxigênio deve ser quimissorvido sobre a superfície. Em seguida, ele oxida os poluentes retidos e as espécies gasosas produzidas são dessorvidas. Deve-se atentar ao fato de que o oxigênio pode oxidar não somente o adsorbato, mas também os sítios ativos carbonáceos (isso se o adsorvente for constituído de carbono). Em geral, este método apresenta valores de ER de ao menos 90%. Esta boa performance é parcialmente causada por sua habilidade em degradar os adsorbatos retidos de um modo eficiente (SALVADOR *et al.*, 2015b).

O método de regeneração oxidativa termo-catalítica é uma modificação do método de regeneração termo-oxidativa e seu principal objetivo é tornar esta alternativa economicamente mais atrativa, suavizando as condições experimentais requeridas. Neste caso, o adsorvente contém certas espécies metálicas (catalisadores) que tornam a degradação dos poluentes mais

fácil. Os adsorbatos retidos são cataliticamente oxidados em temperaturas menores que aquelas requeridas na regeneração termo-oxidativa e então dessorvidos. O fato de, neste método, os adsorbatos serem primeiramente oxidados e depois dessorvidos é o que o diferencia de outros métodos catalíticos. O procedimento comum é revestir a superfície dos adsorventes com catalisador (geralmente óxidos metálicos) antes do primeiro estágio de adsorção (SALVADOR *et al.*, 2015b).

A regeneração com ozônio (O_3) é um método muito similar à regeneração termo-oxidativa. A principal diferença entre eles está no agente de regeneração, que agora é uma corrente de O_2/O_3. A escolha do ar como agente regenerante é mais barata e requer sistemas de regeneração mais simples que aqueles que usam ozônio. Porém, o ozônio permite a remoção dos poluentes retidos em temperatura ambiente, sua principal vantagem. Graças ao caráter altamente oxidante do ozônio, o aquecimento não é necessário e o consumo energético é reduzido. O mecanismo de remoção é igual ao da regeneração termo-oxidativa. Apesar destas diferenças, ambos os métodos requerem tempos de regeneração similares para reabilitar os carvões ativados gastos, tipicamente menores que duas horas. Este método apresenta valores máximos de ER em torno de 80-90% (SALVADOR *et al.*, 2015b).

O método de regeneração com ar úmido consiste em pôr os adsorventes saturados em contato com a água e depois injetar uma corrente de ar ou oxigênio no sistema. Este sistema gás-líquido é caracterizado pela operação a temperaturas de aproximadamente 150-250°C e pressões de dezenas de atmosferas. Neste método, primeiramente os adsorbatos são extraídos por água quente e, depois que atingem o *bulk* da solução, são oxidados pelo oxigênio dissolvido. As variáveis experimentais que influenciam este método são a temperatura e a pressão parcial do oxigênio. Quando carvões ativos saturados são regenerados por este método, suas características químicas e texturais são modificadas (SALVADOR *et al.*, 2015b). Toda a análise destes quatro sub-métodos foi feita para o carvão ativado, mas pode ser aplicada para outros tipos de adsorvente.

f.2) <u>Regeneração Química oxidativa sem oxigênio</u>

A regeneração fotocatalítica é empregada para reabilitar adsorventes a base de carvão ativado revestidos com TiO_2. Depois de saturados, estes materiais são colocados em contato com a água e são irradiados com luz ultravioleta. Este método se baseia no caráter fotocatalítico do TiO_2, que gera radicais hidroxila OH^- (oriundos da água) que vão oxidar os poluentes, gerando água CO_2 e ácidos minerais. Os adsorbatos são dessorvidos de áreas

interiores do carvão ativado e então se difundem para zonas externas, nas quais o catalisador está localizado. Depois de oxidados, os compostos são dessorvidos para a fase líquida. Estas características o tornam uma opção interessante porque ele mineraliza os compostos ambientalmente perigosos sem necessitar de agentes químicos. Porém, este método não é altamente eficiente, pois geralmente apresenta tempos de regeneração de várias horas e ER's menores que 80%. Além disso, estas ER's diminuem progressivamente ao longo de sucessivos ciclos de adsorção-regeneração (SALVADOR *et al.*, 2015b).

No método de regeneração com peróxido, o H_2O_2 é a fonte de radicais $OH^{\cdot}$, poderosos agentes oxidantes. Dentro deste método, existem quatro sub-métodos: regeneração úmida com peróxido, regeneração foto-úmida com peróxido, regeneração Fenton e regeneração foto-Fenton. Na regeneração úmida com peróxido, uma solução quente de H_2O_2 é posta no meio aquoso que circunda o carvão ativo carregado. A inserção de irradiação UV a este sistema promove a formação dos radicais $OH^{\cdot}$, caracterizando a regeneração foto-úmida com peróxido. Apesar das vantagens destes dois métodos, seus tempos de regeneração longos demais impossibilitam seus usos. Os métodos de regeneração Fenton consistem na geração dos radicais $OH^{\cdot}$ pela reação dos íons ferroso com H_2O_2, ilustrada pela Equação 55. Os íons ferrosos (Fe^{2+}) podem ser regenerados dos íons férricos (Fe^{3+}), como mostrado nas Equações 56 e 57, tornando o processo mais atrativo (SALVADOR *et al.*, 2015b; DÍEZ *et al.*, 2018).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\cdot}\mathrm{OH} \quad (55)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\cdot}O_2^- + 2H^+ \quad (56)$$

$$Fe^{3+} + {}^{\cdot}O_2^- \rightarrow Fe^{2+} + O_2 \quad (57)$$

A grande vantagem dos métodos Fenton é que não necessitam de aquecimento. Várias horas de operação são requeridas, porém são obtidos valores de ER maiores que 80-90%. A inserção de radiação UV melhora a performance do processo, gerando o método de regeneração foto-Fenton. Esta melhora é ocasionada não somente por gerar mais radicais $OH^{\cdot}$, mas também por melhorar a regeneração dos íons ferrosos. O maior inconveniente dos métodos Fenton é a necessidade de reagentes caros, como o H_2O_2 e o ferro (SALVADOR *et al.*, 2015b). Entretanto, alguns adsorventes, a exemplo das argilas, contém íons ferrosos em sua estrutura, dispensando a aquisição do reagente de ferro, como mostrado no trabalho de Díez *et al.* (2018).

No método de regeneração com persulfato, os sais de persulfato se dissociam na água formando o ânion persulfato ($S_2O_8^{2-}$), um forte oxidante, porém não muito efetivo como

agente regenerante. Contudo, este ânion pode ser degradado de diferentes modos para gerar o radical sulfato (SO_4^{2-}), um forte oxidante capaz de degradar um grande variedade de contaminantes. Os poluentes retidos são extraídos pela água e difundem até as zonas externas da partícula ou até a solução *bulk*, nas quais são oxidados pelos ânions sulfato. A eficácia deste método é fortemente dependente do procedimento escolhido para gerar os radicais sulfato (SALVADOR *et al.*, 2015b). A Tabela B.5 do Anexo B traz as principais características dos métodos de Regeneração Química.

Dentre todos os métodos da Regeneração Química, três apresentam algumas características especialmente interessantes: a eletroquímica, a supercrítica e a oxidativa. A regeneração eletroquímica não requer o uso de reagentes perigosos e é ambientalmente benéfica pois destrói os adsorbatos. Na regeneração supercrítica, o CO_2 supercrítico pode ser útil quando os adsorbatos são altamente voláteis, possibilitando a reabilitação dos carvões ativados e recuperando as espécies do adsorbato sem dificuldade. Com a água supercrítica, até os adsorbatos fortemente aderidos são removidos. Por fim, embora tenha algumas desvantagens, a regeneração oxidativa permite a mineralização dos poluentes retidos. Apesar destes pontos positivos, nenhum destes métodos ainda é capaz de substituir os tradicionais métodos térmicos de regeneração (SALVADOR *et al.*, 2015b).

2.2.4.3. Regeneração Microbiológica

No método de Regeneração Microbiológica (ou biorregeneração), os carvões ativos carregados com os poluentes são postos em contato com uma cultura microbiana cuja atividade metabólica degrada os poluentes. Existem duas teorias que explicam o mecanismo de regeneração. A primeira delas afirma que a degradação é feita pelas exoenzimas, pois o tamanho dos microrganismos impede a sua entrada nos microporos. A outra teoria, atualmente mais aceita, afirma que até as exoenzimas não conseguem penetrar nos microporos. Então, os poluentes devem ser dessorvidos, se difundirem até a solução *bulk* e então serem biodegradados pelos microrganismos (ou pelas exoenzimas). O perfil de concentração gerado garante a contínua dessorção do adsorbato (SALVADOR *et al.*, 2015b).

Os parâmetros que afetam a biorregeneração são a morfologia do adsorvente, a porosidade e as propriedades químicas adquiridas durante a ativação. As vantagens deste método estão na sua simplicidade, no seu baixo investimento e no seu caráter ambientalmente amigável. Porém, valores de ER geralmente menores que 80% são obtidos. Isto se deve a

vários fatores, dentre eles: os adsorbatos não serem removidos satisfatoriamente da superfície dos adsorventes; a degradação inefetiva dos poluentes, causada pelo crescimento bacteriano incompleto, e o bloqueio da entrada dos poros pela presença de biofilmes, o chamado efeito da bioincrustação. Além disso, esses ER's diminuem ao longo dos ciclos de adsorção-regeneração. Os tempos de operação são geralmente maiores que dois dias, fato este que representa a maior desvantagem do método (SALVADOR *et al.*, 2015b).

Fazendo o estudo de outros trabalhos, Salvador *et al.* (2015b) perceberam que existe outro método de Regeneração Microbiológica, no qual o carvão ativado é inoculado com microrganismos antes da etapa de adsorção. Estes microrganismos desenvolvem um biofilme externo a estrutura do carvão. Assim, durante o contato com a corrente poluente, ocorre a adsorção e a regeneração simultaneamente. Uma parte dos poluentes é biodegradada pelos microrganismos enquanto que a outra parte é adsorvida pelo carvão ativado. O gradiente de concentração reverso faz com que a parcela adsorvida seja dessorvida para as zonas externas, na qual vai ser biodegradada. Embora toda esta análise tenha sido feita para o carvão ativado, ela também é válida para outros tipos de adsorventes.

2.2.4.4. Regeneração à Vácuo

No método de Regeneração à Vácuo, o equilíbrio de adsorção é mecanicamente deslocado para a dessorção quando um adsorvente gasto é exposto ao vácuo. Este processo é feito por meio do ciclo de adsorção a vácuo (do inglês, *Vacuum Swing Adsoprtion* – VSA), ou ciclo de variação da pressão. Nele, as interações adsorbato-adsorvente são quebradas por meio da redução da pressão na qual os leitos de adsorção estão expostos. As etapas fundamentais envolvidas nos ciclos do VSA são: (i) – elevação da pressão sobre o leito virgem para que a adsorção ocorra e (ii) – despressurização e circulação de um gás de purga em contra-corrente com o leito a partir do momento que o "ponto de ruptura" é atingido. Depois que este ciclo está completo, o leito está pronto para realizar a adsorção novamente (SALVADOR *et al.*, 2015b). Este comportamento é semelhante aos métodos de dessorção térmica porque ele também permite a realização de vários ciclos contínuos de adsorção-regeneração (SALVADOR *et al.*, 2015a).

Quando pressões muito baixas devem ser atingidas para dessorver as espécies retidas, a combinação das tecnologias térmica e a vácuo é uma possibilidade atrativa, pois suaviza as condições operacionais. Assim, o ciclo de adsorção térmica a vácuo (do inglês, *Thermal*

Vacuum Swing Adsorption - TVSA) é amplamente utilizado neste campo pois os ciclos são rápidos e produzem correntes de alta pureza. A elevação da temperatura dos adsorventes ocorre ou por aquecimento térmico ou por purga com gases quentes (SALVADOR *et al.*, 2015b).

Quando aplicados a adsorventes a base de carbono, o VSA é capaz de purificar o ar (recuperando o CO_2), recuperar compostos orgânicos voláteis e purificar o hidrogênio. Até a publicação do artigo, Salvador *et al.* (2015b) perceberam que nenhum trabalho empregou o VSA com carvão ativado para tratar correntes líquidas de efluentes, mas sim para remover compostos altamente voláteis em operações cíclicas rápidas. Além disso, os trabalhos não estão interessados na capacidade regenerativa do método, mas sim na otimização da purificação das correntes e/ou recuperação de certos compostos gasosos.

2.3. ÓXIDOS MISTOS DO TIPO PEROVSKITA

No ano de 1839, o cientista alemão Gustav Rose descobriu, em suas pesquisas de campo nos Montes Urais da Rússia, um material cristalino com estrutura e características inéditas dentre os minerais conhecidos até então. Este mineral, de composição $CaTiO_3$, veio a se chamar perovskita em homenagem ao mineralogista e funcionário estatal russo Count Lev Aleksevich von Perovski. Mais tarde, com a descoberta de outros materiais com estrutura e propriedades semelhantes à do titanato de cálcio, o termo perovskita passou a nomear a classe de materiais com estrutura ABO_3 ou A_2BO_4 (estrutura composta por planos alternados de ABO_3 e AO), sendo A geralmente um metal alcalino, alcalino terroso ou terra rara e B um metal do bloco de transição externa (TANAKA e MISONO, 2001; ZHU *et al.*, 2014; ATTFIELD *et al.*, 2015; DAS e KANDIMALLA, 2017; LEMOS *et al.*, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020). Deve-se atentar para não confundir a estrutura da perovskita com a da ilmenita ($FeTiO_3$), que está relacionada com a estrutura da alumina (CARTER e NORTON, 2013).

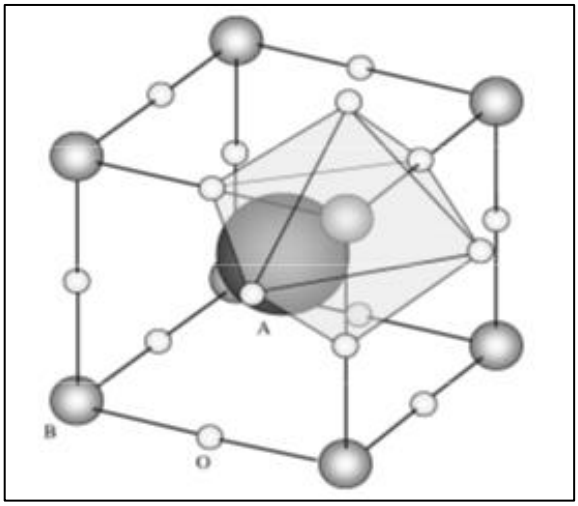
Esta classe de materiais vêm sendo objeto de inúmeros estudos nas últimas décadas devido a sua fácil obtenção e por serem aplicados nos setores industrial, ambiental e tecnológico. Suas propriedades de destaque são a adsortiva, catalítica, redox, elétrica, óptica, magnética, ferroelétrica, supercondutividade, além de geralmente apresentarem boa estabilidade mecânica, térmica e hidrotérmica. Todas elas dependem da composição, da estrutura óxida e do método de síntese (PEÑA e FIERRO, 2001; HARDIN *et al.*, 2014; ZHU

et al., 2014; DAS e KANDIMALLA, 2017; FERNANDES *et al.*, 2020; LEMOS *et al.*, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A ampla diversidade das propriedades que estes compostos exibem é derivada do fato de que aproximadamente 90% dos elementos metálicos naturais da tabela periódica podem se estabilizar numa estrutura óxida do tipo perovskita. Além disso, suas propriedades podem ser facilmente modificadas/manipuladas ou pela mudança da composição química, através da introdução de elementos dopantes (substituição parcial dos cátions), gerando compostos com fórmula $A_{(1-x)}A_xB_{(1-y)}B_yO_3$, ou por modificações nos métodos de síntese. Embora os compostos mais numerosos e mais interessantes com a estrutura perovskita sejam óxidos, alguns carbetos, nitretos, haletos e hidretos também cristalizam com este tipo de estrutura (PEÑA e FIERRO, 2001; DAS e KANDIMALLA, 2017; TUMMINO *et al.*, 2017).

Quando no seu estado ideal, os óxidos do tipo perovskita são cúbicos com célula unitária definida de maneira que os cátions A ocupem o centro da célula, os cátions B fiquem localizados nos vértices e os ânions oxigênio ocupem o meio das arestas, como mostrado na Figura 12. Além disso, o cátion A possui raio iônico maior que o cátion B e está coordenado a doze ânions oxigênio, enquanto que o B está coordenado a apenas seis (PEÑA e FIERRO, 2001; CARTER e NORTON, 2013; ZHU *et al.*, 2014; DAS e KANDIMALLA, 2017).

Figura 12 - Estrutura da célula unitária cúbica (ideal) de um óxido do tipo perovskita com fórmula química ABO_3.

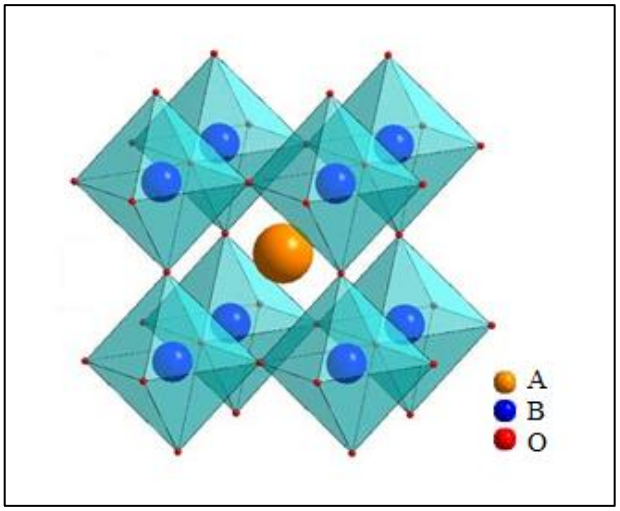


Fonte: Tanaka e Misono, 2001.

Olhando por outra perspectiva, a estrutura da perovskita pode ser vista como sendo composta por poliedros octaédricos formados por ânions de oxigênio localizados nos vértices e cátions B localizados nos centros. Estes poliedros octaédricos estão ligados entre si por seus

vértices (os ânions oxigênio) formando uma estrutura tridimensional de cadeias octaédricas com cátions A de coordenação doze localizados em suas cavidades. Este arranjo de íons numa estrutura ideal gera um sistema cristalino cúbico com grupo espacial *Pm3m* (KUSMANOVSKI *et al.*, 2007; ZHU *et al.*, 2014), conforme mostrado na Figura 13.

Figura 13 - Estrutura cúbica do óxido do tipo perovskita com fórmula química ABO_3 focalizando os octaedros com cátions B no centro.



Fonte: Adaptado de CAVA LAB - SOLID STATE CHEMISTRY RESEARCH GROUP, 2021.

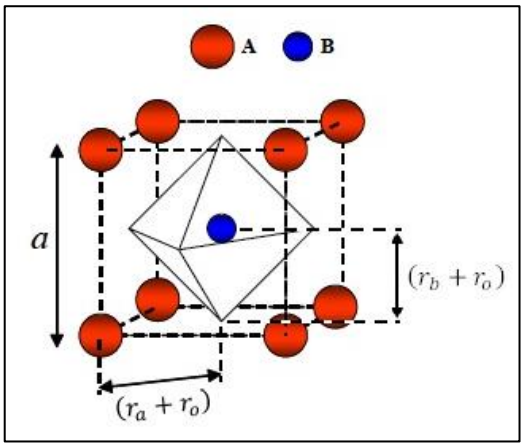
Esta condição (coordenação estrutural) limita os estados de valência dos metais A e B de modo que o primeiro possa assumir apenas os estados +1, +2 e +3 enquanto que o segundo fica restrito aos estados +3, +4 e +5. A soma dos estados de oxidação dos metais A e B deve ser seis para garantir a condição de eletroneutralidade. Com isto os óxidos ternários do tipo perovskita podem ser divididos em $A^{+1}B^{+5}O_3$, $A^{+2}B^{+4}O_3$ e $A^{+3}B^{+3}O_3$. Os primeiros possuem boas propriedades ferroelétricas, sendo exemplo os óxidos $KNbO_3$, $NaNbO_3$ e $KTaO_3$. Os do meio provavelmente formam o maior número de óxidos do tipo perovskita, no qual o cátion A pode ser um alcalino terroso, Cd ou Pb e o cátion B inclui Ce, Fe, Ti, Zr, Mo e outros. Os últimos incluem diversos compostos como $LaCrO_3$, $EuFeO_3$, $LaCoO_3$ (GALASSO (1990) *apud* TONIOLO (2010)).

As representações da célula unitária mostradas nas Figuras 12 e 13 mostram a estrutura ideal da perovskita. Entretanto, desvios estruturais são comuns e revelam, na maioria dos casos, propriedades mais interessantes que as da estrutura ideal. Essas distorções na estrutura, caracterizadas por uma simples distorção e/ou expansão da célula unitária cúbica, podem existir a temperatura ambiente, mas desaparecem em altas temperaturas. Como resultado, são obtidas estruturas do tipo romboédrica, ortorrômbica e tetragonal. As causas

básicas desses desvios são o efeito Jahn-Teller e/ou a inclusão de íons com diferentes raios iônicos no sítio A (substituição parcial) (PEÑA e FIERRO, 2001; VILLEGAS, 2006).

Como uma medida do desvio da idealidade em relação a estrutura cúbica ABO_3, Goldschmidt definiu, em 1926, o fator de tolerância *t*, considerando que na estrutura ideal os átomos se tocam. Esse fator é calculado a partir das distâncias interatômicas A-O e B-O, definidas respectivamente como $(r_a + r_o)$ e $(r_b + r_o)$. A Figura 14 deixa clara as dimensões destas distâncias interatômicas. Caso a estrutura da perovskita seja ideal, a distância interatômica A-O é igual a $a/\sqrt{2}$ e a distância B-O é igual a $a/2$, sendo que a é o parâmetro de célula unitária cúbica. O fator de tolerância é calculado através da Equação 58 (TONIOLO, 2010; DAS e KANDIMALLA, 2017).

Figura 14 - Imagem da célula unitária da perovskita destacando as distâncias interatômicas A-O e B-O. Os ânions oxigênio estão localizados nos vértices do octaedro.



Fonte: Adaptado de VILLEGAS, 2006.

$$t = \frac{(r_a + r_o)}{\sqrt{2}(r_b + r_o)} \tag{58}$$

Analisando a Equação 58, percebe-se que a estrutura ideal da perovskita (cúbica) ocorre para t = 1. Valores de t diferentes de um revelam que a estrutura não é cúbica, podendo ser ortorrômbica, romboédrica ou de outros tipos. Porém, deve-se atentar que caso as distorções sejam muito grandes, a estrutura perovskita pode-se desfazer. Pensando nisso o próprio Galasso definiu o limite do fator de tolerância para a existência da estrutura perovskita: 0.75 < t < 1. Valores de t fora desta faixa ocasionam a formação de estruturas como a ilmenita, a calcita, a aragonita, dentre outras (TONIOLO, 2010). De maneira geral, quando t < 1, o sistema apresenta baixa simetria e os cátions B possuem um tamanho maior.

Caso contrário, com t > 1, o tipo de rede cristalina é mais simétrico e os cátions A são maiores que os cátions B (DAS e KANDIMALLA, 2017). Com isto, ficam estabelecidas as duas condições para a existência da estrutura perovskita: o tamanho do raio iônico e a eletroneutralidade da estrutura (PEÑA e FIERRO, 2001).

Conforme mencionado anteriormente, a substituição parcial dos cátions A e/ou B, formando estruturas do tipo $A_{(1-x)}A'_xB_{(1-y)}B'_yO_3$, tem sido realizada com frequência no intuito de promover o surgimento de novas propriedades à perovskita ou de reforçar as pré-existentes. Este é o caso de um dos óxidos mistos empregados neste estudo. Em geral, o cátion A confere resistência térmica e estrutural ao catalisador enquanto que o cátion B é o responsável pela atividade catalítica, muito por conta de suas propriedades redox. Entretanto, a substituição parcial do cátion A pode afetar fortemente a atividade catalítica do óxido perovskita devido à estabilização de estados de oxidação não usuais desse metal e devido à formação simultânea de defeitos estruturais (PEÑA e FIERRO, 2001; ZHU *et al.*, 2014; DAS e KANDIMALLA, 2017; TUMMINO *et al.*, 2017). A substituição parcial passa a representar, portanto, uma ferramenta fundamental para a obtenção de materiais ativos, seletivos e estáveis para diversas aplicações (TONIOLO, 2010).

As substituições parciais mais frequentes envolvem proporções equiatômicas dos dois átomos do sítio B, cuja fórmula geral da perovskita vai ser $AB_{0,5}B'_{0,5}O_3$. A célula unitária resultante pode ser vista como duplicada ao longo dos três eixos, respeitando a célula primitiva ABO_3. Se a carga de B e B' é diferente, os oxigênios da estrutura são sutilmente deslocados para o cátion mais carregado, embora a simetria octaédrica dos cátions B e B' seja preservada (PEÑA e FIERRO, 2001).

As vacâncias de oxigênio (aniônicas) são mais comuns que as vacâncias catiônicas. Por outro lado, algumas perovskitas mostram aparente excesso de oxigênio. O $LaMnO_{3+\lambda}$ é a perovskita melhor caracterizada a apresentar este fato. Especificamente para este óxido, esta não estequiometria é explicada pela distribuição de vacâncias íon-óxido, sendo que as vacâncias catiônicas ocorrem predominantemente sobre o sítio de lantânio (PEÑA e FIERRO, 2001).

O excesso de oxigênio pode também ser facilmente obtido nas perovskitas que são estruturalmente deficientes em oxigênio por causa da não estequiometria catiônica. As vacâncias no sítio B não são tão comuns em óxidos perovskita, embora alguns exemplos mostrando este tipo de defeito sejam conhecidos. Isto é uma consequência do fato de que as vacâncias do sítio B não são termodinamicamente favorecidas por conta da alta carga e do pequeno tamanho dos cátions que ocupam este sítio. As interações B-B, que podem ser

consideradas como um fator de compensação, são favorecidas pelo empilhamento hexagonal de camadas AO_3. Outras perovskitas exibem vacância catiônica no sítio A. Isto ocorre devido a matriz BO_3 na estrutura perovskita formar uma rede estável, fazendo com que o cátion maior A, de coordenação doze, possa estar parcialmente ausente (PEÑA e FIERRO, 2001).

O controle do estado de oxidação do metal que ocupa o sítio B e do número de vacâncias de oxigênio é de grande importância, pois a atividade catalítica depende intimamente das propriedades redox do cátion B enquanto que as vacâncias de oxigênio promovem os sítios para a adsorção e ativação. Este controle pode ser feito fazendo-se a substituição parcial com um cátion externo, sem destruição da matriz estrutural. Além disso, a relação entre o número de vacâncias de oxigênio geradas e o aumento do estado de oxidação do cátion metálico do sítio B pode ser definida, na teoria, de acordo com o princípio da eletroneutralidade (ZHU *et al.*, 2014).

O aumento do estado de oxidação do cátion do sítio B ou a geração da vacância de oxigênio por substituição sugerem que existe um equilíbrio descrito pela Equação 59.

$$B^{4+}(O^{2-})B^{4+} \leftrightarrow B^{3+}[\ ]B^{3+} + \frac{1}{2}O_2 \ ; \ [\ ]: vacância\ de\ oxigênio \tag{59}$$

Em termos literais, a Equação 59 indica que a vacância de oxigênio pode ser gerada pela perda de um oxigênio de rede ou que o oxigênio molecular (externo a estrutura) pode ser adsorvido e ativado (recebendo elétrons) sobre a vacância de oxigênio, e em seguida transformado em espécies de oxigênio quimicamente reativas (oxigênio reticular). Isto implica que as vacâncias de oxigênio devem ser uma ponte para a transformação do oxigênio molecular em oxigênio reticular, e vice-versa (ZHU *et al.*, 2014), fenômeno esse também conhecido como “mobilidade do oxigênio”.

A dessorção do oxigênio de rede deve levar a um aumento no estado de oxidação do cátion do sitio B, já que o estado de oxidação do cátion do sítio A é invariável, de acordo com o princípio da eletroneutralidade. Isto está estritamente relacionado à habilidade redox do cátion do sítio B (ZHU *et al.*, 2014). Este fato revela uma propriedade importante dos óxidos perovskita: a estabilidade de estados de oxidação mistos ou não usuais dos metais na estrutura cristalina. Por conta disto e devido as suas propriedades químicas e físicas controláveis, estes compostos isomórficos são modelos excelentes não somente pelas reações catalíticas mas também por estabelecerem correlações entre a reatividade e as propriedades superficiais e/ou de bulk (PEÑA e FIERRO, 2001).

A identificação da natureza e da estrutura dos sítios expostos sobre a superfície da perovskita, bem como o possível envolvimento destes sítios nas reações catalíticas, é estudada através da adsorção de moléculas-sonda adequadas, a exemplo do CO e do NO. O estudo da adsorção de oxigênio sobre os óxidos perovskita também é importante devido a relevância destes compostos como catalisadores de oxidação-redução (PEÑA e FIERRO, 2001).

Outra propriedade interessante dos óxidos perovskita é sua capacidade de suportar ciclos de redução-oxidação. Nestes ciclos, sob uma atmosfera redutora adequada, o metal do sítio B pode reduzir até seu estado metálico e ficar disperso sobre a matriz óxida do metal A, formando assim um sistema que pode ser de grande aplicação catalítica. Caso este sistema seja submetido a uma atmosfera oxidativa adequada, o metal B disperso pode oxidar, reagindo com a matriz óxida do metal A e recuperando a estrutura perovskita (PEÑA e FIERRO, 2001).

A condutividade elétrica das perovskitas apresenta variações, sendo que alguns compostos são dielétricos enquanto outros exibem condutividade metálica, embora a maioria sejam semicondutores. Como em qualquer material, o comportamento elétrico nas perovskitas depende dos elétrons mais externos, que podem estar localizados em sítios atômicos específicos ou podem ser coletivos. Desde que os elétrons localizados possam carregar um momento espontâneo, há uma forte correlação entre as propriedades elétricas e magnéticas nas perovskitas (PEÑA e FIERRO, 2001).

As manganitas do tipo $RE_{1-x}AE_xMnO_3$ (RE = terra rara: La, Pr, Sm, etc. e AE = alcalino terroso: Ca, Sr, Ba) que exibem magnetorresistência colossal são sistemas de elétrons fortemente correlacionados com fortes interações entre a carga, rotação, orbital e os graus de liberdade da rede, tais como interações de dupla-troca, interações de super-troca, distorção do tipo Jahn-Teller, acoplamento de Hund, etc., levando a complexos diagramas de fase eletrônicos, magnéticos e estruturais (YU-KUAI *et al.*, 2013).

Nas perovskitas contendo lantânio, por exemplo, a condutividade pode ser melhorada consideravelmente através da substituição parcial do lantanídeo por um íon divalente. Tomando como exemplo o $Sr_xLa_{1-x}MnO_3$. Neste óxido, para x = 0, os íons Mn estão com estado de oxidação +3. Contudo, um aumento no valor de x resulta no surgimento de íons Mn^{4+}, aumentando a condutividade. Para substituições com $0,2 < x < 0,4$, o sistema se torna ferromagnético e apresenta transformação metal-semicondutor (PEÑA e FIERRO, 2001).

Outro exemplo do caso anterior ocorre quando os íons La^{3+} do $LaMO_3$ são substituídos por íons alcalinos terrosos, a exemplo do Ca^{2+}, formando o $La_{1-x}Ca_xMO_{3-\delta}$ e podendo gerar uma carga positiva. Se os cátions M possuem diferentes estados de oxidação, a neutralidade

da carga pode ser mantida através da formação de vacâncias de oxigênio e mudanças nos estados de valência dos outros cátions. Devido a isto, estes óxidos mistos podem apresentar condutividade elétrica, propriedades catalíticas, mecânicas e magnetorresistência colossal (TAVAKKOLI *et al.*, 2014). Além destas propriedades, pode-se incluir a capacidade adsortiva.

O $LaMnO_3$ apresenta propriedades magnéticas muito interessantes. No geral, a valência dos íons manganês é que controla o comportamento elétrico e magnético destes compostos. Estas manganitas contém em sua maioria íons Mn^{3+} ou Mn^{4+} que mostram comportamento antiferromagnético. Contudo, um comportamento ferromagnético é observado na faixa de 25% a 35% de íons Mn^{4+}. Uma fraca interação magnética acontece entre os íons Mn^{3+}, junto com uma interação negativa entre os íons Mn^{4+} e uma forte interação positiva entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+}. Além disso, este óxido apresenta uma mudança abrupta na condutividade e na susceptibilidade magnética em temperaturas próximas de 720 K, em virtude dos transportadores de carga estarem saltando dos buracos entre os níveis localizados (PEÑA e FIERRO, 2001; YU-KUAI *et al.*, 2013; BEN MOUMEN *et al.*, 2019).

O fenômeno da polarização elétrica espontânea na ausência de um campo elétrico aplicado é chamado de ferroeletricidade. A ligação entre o campo elétrico e a deformação mecânica da célula unitária é conhecida como efeito piezoelétrico. Este efeito é responsável pela conversão de sinais elétricos em respostas mecânicas e vice-versa. Eis o motivo de as perovskitas serem estruturas particularmente importantes, pois muitas delas são ferroelétricas, piezoelétricas e apresentam elevada constante dielétrica (CARTER e NORTON, 2013).

A textura porosa dos óxidos perovskita é fortemente dependente do método de preparo (PEÑA e FIERRO, 2001). De modo geral, os óxidos do tipo perovskita apresentam poucos poros, o que resulta em baixos valores de área superficial específica. Como consequência, estes óxidos não são eficientes em situações que dependem de elevada área de contato, vindo a apresentar melhores resultados nos processos que envolvem interações superficiais e/ou transferência de elétrons (ZHU *et al.*, 2014). Esta deve ser a provável explicação para as perovskitas apresentarem bons resultados na adsorção de corantes, afinal, estas substâncias geralmente possuem estrutura molecular complexa, consequentemente apresentando estrutura eletrônica também complexa.

2.3.1. Síntese de óxidos perovskita

O método de síntese empregado para obter os óxidos do tipo perovskita pode influenciar nas propriedades do material obtido, como tamanho de partícula, área superficial específica, estrutura e número de fases. Com base nas características morfológicas, os óxidos perovskita podem ser classificados em óxidos perovskita do tipo *bulk*, suportados, porosos e ocos (FERNANDES *et* al., 2020; RIBEIRO *et al.*, 2020; DAS e KANDIMALLA, 2017).

Do ponto de vista da composição, pode ser visto que os óxidos perovskita são compostos que se constituem de dois ou mais óxidos simples que possuem elevado ponto de fusão. Assim, o preparo de óxidos perovskita puros ou a integração dos óxidos metálicos deve ser conduzida a elevada temperatura e com longo tempo de calcinação, levando a baixas áreas superficiais. No intuito de diminuir a temperatura de calcinação e aumentar a área superficial, muitas estratégias vêm sendo desenvolvidas para melhorar a metodologia de síntese, sendo a mais tradicional a adição de agentes complexantes orgânicos (ZHU *et al.*, 2014).

Os métodos de síntese mais empregados para obtenção de óxidos do tipo perovskita são: Método sol-gel (SG) (YAZDANBAKHSH *et al.*, 2011; TABARI *et al.*, 2012; RAN *et al.*, 2013; TAVAKKOLI e YAZDANBAKHSH, 2013; TAVAKKOLI *et al.*, 2014; TAVAKKOLI e MOAYEDIPOUR, 2014; ZOU *et al.*, 2014; DAS e KANDIMALLA, 2017; SANTOS *et al.* 2018; COUTO *et al.*, 2020; FERNANDES *et al.*, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020; RIBEIRO *et al.* 2020); Método da autocombustão (AC) (DAS e KANDIMALLA, 2017; FARHADI *et al.*, 2017; TUMMINO *et al.*, 2017; FARHADI e MAHMOUDI, 2019; BEN MOUMEN *et al*., 2019; FERNANDES *et al.*, 2020); Método cerâmico/reação no estado sólido/moagem reativa/mecanossíntese (MC) (GONZÁLEZ-CALBET *et al.*, 1999; WENWEI *et al.*, 2013; DAS e KANDIMALLA< 2017; LINH *et al.*, 2017; FERNANDES *et al.*, 2020; LEMOS *et al.*, 2020); Síntese assistida por micro-ondas (SAM) (TABARI *et al.*, 2017); Método Hidrotérmico (MH) (DAS e KANDIMALLA, 2017) e Decomposição do percussor complexo (MAHMOUDI *et al.*, 2019).

No método AC, as perovskitas são obtidas por meio da dissolução dos nitratos dos metais formadores em um meio aquoso contendo um agente oxidante (ou combustível), geralmente ureia ou ácido cítrico. Ocasionalmente adicionam-se reguladores de pH (NH_4NO_3 e NH_4OH, por exemplo). Em seguida, a mistura é aquecida, sendo concentrada para então ocorrer a auto-ignição do sistema, gerando um material isento de matéria orgânica e que é submetido a um tratamento térmico em elevada temperatura para obtenção da fase perovskita.

O MC é caracterizado pela produção de perovskitas a partir de seus óxidos precursores básicos, geralmente óxidos simples dos metais A e B. Estes óxidos são postos em um moinho de bolas para moer em alta rotação e considerável tempo de contato. Eventualmente são adicionados agentes redutores para corrigir o estado de oxidação dos metais. Outra substância que pode ser adicionada junto aos reagentes é o surfactante, ou qualquer outro líquido que tenha como função facilitar o contato das fases sólidas, porém sem dissolvê-las. Após a moagem, o pó obtido é submetido a um tratamento térmico mais severo que nas outras metodologias, com temperaturas normalmente superiores a 800°C e tempos maiores que duas horas. Com isso, consolida-se a reação entre as fases sólidas, porém ocorrem perdas nas características texturais do material sintetizado.

O método SG consiste em se preparar nanopartículas do tipo perovskita partindo-se de uma síntese química (aquosa) que envolve a dissolução dos nitratos dos metais A e B em um meio contendo um agente complexante orgânico, que pode ser sintético ou natural, e outras substâncias que auxiliem na síntese. Os agentes complexantes mais comuns são o colágeno, a proteína da soja, ácido cítrico e etilenoglicol. Em seguida, são realizados tratamentos térmicos em temperaturas altas, normalmente acima dos 650°C para a obtenção da fase perovskita. A depender do agente quelante de estrutura empregado, o método se divide em dois sub-métodos: método citrato sol-gel (CSG), que emprega o ácido cítrico, e o método proteico modificado (PM), que emprega fontes proteicas alternativas, a exemplo do colágeno empregado neste trabalho.

O método empregado neste trabalho é o método PM, uma modificação do método SG criado e patenteado por Macedo e Sasaki, pesquisadores do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, em 2004. Basicamente, o método original consiste na obtenção de pós nanoparticulados a partir da dissolução dos sais inorgânicos ou orgânicos adequados em água de coco processada (ACP). Obtém-se, então, um sol viscoso que é submetido a um processo de secagem a baixa temperatura, promovendo a saída de água e transformando o sol em um gel que é submetido a um processo de calcinação. Por fim, o material obtido é submetido a um processo de moagem para que seja obtido na forma de pó, que pode ser compactado em qualquer dimensão, massa e forma (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE, 2004).

O tempo de secagem e de calcinação pode variar de alguns minutos até dias. A calcinação pode ser realizada sob atmosfera comum ou em presença de gas(es) oxidante(s) ou inerte(s). O resfriamento após a calcinação pode ser natural ou forçado. Tudo isso influencia nas propriedades finais do material obtido. Este método possibilitou a síntese com êxito de

alguns nanomateriais: $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $LiFe_xO_y$, Cr_2O_3, Y_2O_3. Como vantagens, os criadores apontam: baixo custo de fabricação por conta do baixo custo do solvente empregado (ACP) e das baixas temperaturas de sinterização empregadas; rapidez na obtenção do sol; baixa toxicidade dos reagentes; permite a obtenção de partículas de tamanho nanométrico e facilita a obtenção de tintas, materiais óxidos, compósitos e ligas das mais variadas composições e formas (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE, 2004).

A modificação ao método está na substituição do ACP pelo colágeno, um agente quelante com maior grau de pureza. Em termos mais formais, este método de síntese consiste na formação de um sistema complexo entre os precursores metálicos e um agente quelante de estrutura. É uma rota de síntese similar ao método dos precursores poliméricos, ao passo que substitui o etilenoglicol por outro agente quelante. Este método chama atenção devido a sua simplicidade e habilidade em obter materiais cristalinos com elevada pureza e bom controle estequiométrico. Além disso, é uma nova alternativa para obtenção de óxidos com alta eficiência e baixo custo (SANTOS *et al*., 2012).

A principal desvantagem deste método pode ser atribuída aos produtos da decomposição da matéria orgânica durante o tratamento térmico, pois a depender do agente quelante utilizado, podem ser liberadas substâncias tóxicas (SANTOS, 2017). Felizmente, não é o caso deste trabalho, pois o agente quelante utilizado é o colágeno, um material orgânico atóxico.

A escolha do agente quelante deve ser feita tomando como base o teor proteico e o custo associado. A otimização realizada por este e outros trabalhos está no uso de um agente quelante que não é um padrão analítico e é oriundo de fontes naturais, o colágeno. Portanto, seu custo é mais baixo se comparado aos agentes polimerizantes sintéticos utilizados em outros trabalhos.

Além disso, a escolha desta metodologia foi feita devido a alguns trabalhos da literatura que empregaram agentes quelantes proteicos terem obtido óxidos perovskita com elevada cristalinidade e baixo ou nenhum teor de impurezas e fases secundárias, a exemplo de: Oliveira *et al.* (2010), que sintetizaram perovskitas do tipo $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,8$) utilizando a gelatina, de Santos *et al*. (2012), que obtiveram o $LaNiO_3$ empregando o colágeno, de Santos *et al*. (2018), que sintetizaram o $LaNiO_3$ e o $LaMnO_3$ utilizando a proteína isolada da soja como agente quelante, de Couto *et al.* (2020), que obtiveram o $LaFeO_3$ usando o colágeno, de Fernandes *et al.* (2020), que sintetizaram o $LaNiO_3$ empregando a soja, de Nascimento *et al.* (2020), que sintetizaram o $LaMnO_3$ empregando o

colágeno, e de Ribeiro *et al.* (2020), que produziram o $LaCoO_3$ empregando a proteína da gelatina.

Algumas sínteses não bem sucedidas de perovskitas podem gerar estruturas parecidas, chamadas de espinélio. Originalmente este é o nome do mineral de fórmula $MgAl_2O_4$, porém o termo nomeia a classe de compostos com fórmula geral AB_2O_4, embora também sejam escritos como $AO.nB_2O_3$, com "n" significando a não-equimolaridade. Os representantes mais conhecidos são as ferritas magnéticas, materiais com estrutura $MO.Fe_2O_3$, sendo que "M" é um íon metálico divalente (Mn, Ni, Fe, Co ou uma mistura deles) (CARTER e NORTON, 2013).

Nos últimos anos, a estratégia preferida para melhorar a área superficial é preparar óxidos perovskita porosos ou de pequenas dimensões (nanométricos). No caso das perovskitas porosas, a síntese é geralmente conduzida por meio do uso de um *template* (molde) que pode ser rígido ou maleável. Dependendo deste *template*, óxidos perovskita com diferentes estruturas texturais podem ser preparados. Em geral, os *templates* macios/maleáveis são preferidos aos rígidos para o preparo dos óxidos porosos inorgânicos, já que o primeiro pode ser simplesmente e totalmente removidos durante o processo de calcinação, e a criação de poros, bem como a formação dos óxidos desejados, pode proceder ao mesmo tempo. Em contrapartida, a remoção do *template* rígido requer etapas extras ou pós-tratamento antes de obter o produto alvo. No caso de um *template* rígido (método *nanocasting*), sílicas porosas, devido as suas estruturas diversas, são consideradas como um *template* promissor e tem recebido muita atenção ao longo dos anos (ZHU *et al.*, 2014).

2.3.2. Adsorção de corantes sobre óxidos mistos

Tratando-se da remoção de corantes em solução aquosa, os trabalhos usando perovskitas como adsorventes ainda são poucos e recentes, porém com resultados promissores. Bradha *et al.* (2015) colocam, com base na leitura de outros artigos, que as perovskitas vêm atraindo atenção significativa no tratamento de efluentes devido as suas propriedades como troca iônica, adsorção, potencial catalítico, alta razão superfície-volume, boa estabilidade térmica e propriedades redox. A seguir, serão relatados os trabalhos que empregaram óxidos perovskita como adsorvente de corantes. Serão apresentados também alguns trabalhos que empregaram óxidos do tipo ilmenita para remoção de corantes dispersos em água devido a apresentarem uma estrutura semelhante a da perovskita.

Chen (2011) sintetizou nanopartículas de ilmenita ($FeTiO_3$), através do método CSG, calcinando a 500°C/3h e visando adsorver o corante MB dissolvido em água. O teste de DRX realizado mostrou a obtenção de uma estrutura hexagonal com uma fase policristalina. O ensaio de MET mostrou que a forma do cristal obtido é irregular, e as nanopartículas são um pouco agregadas. Esta mesma técnica indicou tamanho de partículas entre 20 e 60 nm. Os nanomateriais obtidos apresentaram área superficial específica de 90,6 m^2/g, obtidos pela aplicação do método de BET às isotermas de adsorção de N_2 à 77 K.

Os experimentos de adsorção em batelada foram feitos com concentração inicial de corante igual a 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0 e 8,0 ppm, pH = 5,5, temperatura de 25°C e 30 mg de adsorvente. O autor não indicou o volume utilizado. Os dados cinéticos melhor se ajustaram ao modelo de pseudo primeira ordem enquanto que o equilíbrio de adsorção melhor se ajustou ao modelo de Langmuir, apresentando capacidade máxima de adsorção igual a 71,9 mg/g. Para concentração inicial de 2 ppm, o adsorvente removeu 74% do corante após 100 minutos de contato, vindo a atingir o equilíbrio em aproximadamente 10 horas. Segundo o autor, trata-se do primeiro trabalho a empregar óxidos de ilmenita na adsorção de compostos orgânicos (CHEN, 2011).

Yazdanbakhsh *et al*. (2011) sintetizaram o óxido misto $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_{3-\delta}$ através do método CSG, calcinando a 650°C e 750°C durante 9 horas. Os materiais sintetizados apresentam estrutura hexagonal com grupo espacial *R-3m*. Para a maior temperatura de calcinação, obteve-se nanopartículas com diâmetro médio de 35 nm e área superficial específica de 60,91 m^2/g. Os materiais apresentam morfologia homogênea, com superfície rugosa, porém uniforme. Utilizou-se a perovskita sintetizada a 750°C como adsorvente para o corante RB5 dissolvido água, em experimentos em batelada. O melhor resultado foi obtido utilizando 30 mg de adsorvente para a remoção completa do corante em 10 ml da solução com concentração inicial de 50 mg/L (ppm), ph igual a 2 e em dez minutos de operação. Os resultados melhor se adequaram a isoterma de adsorção do tipo Langmuir e ao modelo cinético de adsorção de PSO. O provável mecanismo de adsorção é a atração eletrostática entre as moléculas de corante (carregadas negativamente) e a superfície do adsorvente (carregado positivamente).

Hashemian e Foroghimoqhadam (2014) sintetizaram nanopartículas do tipo $Co_xCu_{1-x}TiO_3$ (x = 1; 0,8; 0,5; 0,2 e 0) através do método da precipitação, com calcinação a 600°C/6h. Os materiais obtidos, com estrutura ilmenita, foram empregados na adsorção do corante CR dissolvido em água. O DRX mostrou que se obteve, além das fases principais, o Co_3O_4 e TiO_2. O tamanho do cristalito ficou entre 50 e 150 nm. O teste de MEV mostrou que as

partículas apresentam formato esférico e irregular. O aumento do teor de cobre promoveu a diminuição no tamanho das partículas, diminuição do diâmetro médio dos poros, aumento do volume de poro e aumento da área superficial específica. Os adsorventes apresentam PCZ entre 4,05 e 4,25.

Os testes de adsorção empregaram 50 mg de cada adsorvente, que foram postos em contato com 20 ml de solução de corante. Ao final dos experimentos, os adsorventes foram removidos por centrifugação. Os resultados mostraram que o aumento do teor de cobre promoveu aumento na capacidade adsortiva. O equilíbrio é atingido em torno de 60 minutos de operação. O estudo do efeito do pH mostrou que os melhores resultados são obtidos em pH ácido e diminuem com o aumento do mesmo. Portanto, a adsorção provavelmente ocorre devido a interação eletrostática entre a superfície catiônica dos adsorventes e as moléculas aniônicas do corante. Os dados cinéticos experimentais melhor se ajustaram ao modelo cinético de PSO. O estudo termodinâmico indicou um processo espontâneo que se torna mais favorável com o aumento da temperatura. O $CoTiO_3$ apresentou isoterma do tipo Freundlich e os demais materiais do tipo Langmuir. Por fim, os autores regeneraram os adsorventes $CoTiO_3$ e $CuTiO_3$ através de métodos físicos (aquecimento) e químicos (regentes químicos). A regeneração física resultou em melhores resultados. Os adsorventes foram reutilizados oito vezes, sem perda considerável da capacidade adsortiva até o quinto ciclo (HASHEMIAN e FOROGHIMOQHADAM, 2014).

Tavakkoli *et al.* (2014) sintetizaram nanopartículas de $La_{0,5}Ca_{0,5}FeO_3$ através do método CSG, calcinando a 750°C/9h, obtendo um material com estrutura ortorrômbica e tamanho de partícula de aproximadamente 20 nm. Eles avaliaram este óxido perovskita na remoção do corante RB em solução aquosa. Os resultados apontaram isoterma de adsorção do tipo Langmuir e cinética de adsorção de primeira ordem para a concentração. A massa, o ph e o tempo de contato ótimos foram de 0,01 grama, ph 1,0 e 30 minutos, respectivamente. Nestas condições, os autores avaliaram o efeito da concentração da solução, variando-a de 50 a 300 mg/L. Foi obtida uma remoção de 95% para a concentração inicial de 50 mg/L, que diminuiu para 50% com a concentração inicial de 300 mg/L.

Tavakkoli e Moayedipour (2014) sintetizaram nanoperovskitas com fórmula estrutural $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$ através do método CSG, calcinando a 650°C/9h. Foi obtido um material com estrutura hexagonal e tamanho de cristalito de 39 nm. O teste de MEV mostrou que a superfície apresenta poros com tamanhos que variam de 23 a 188 nm. Os autores empregaram o material sintetizado na remoção do corante E presente em solução aquosa. Estudou-se a influência do pH de solução, da massa de adsorvente, da concentração inicial e do tempo de

contato. As maiores eficiências de remoção ocorreram em pH ácido (pH = 1,0), mostrando que o mecanismo de adsorção é a interação eletrostática entre o corante carregado negativamente (aniônico) e a superfície positiva do adsorvente. Os resultados obedecem uma cinética de adsorção de POPCS e um equilíbrio de adsorção segundo a isoterma de Freundlich. O adsorvente apresentou remoção completa do corante em experimento realizado em pH igual a 1, concentração inicial de 50 ppm, 10 mg de adsorvente e tempo de contato de 10 minutos.

Farhadi *et al.* (2017) sintetizaram nanomateriais híbridos compostos $LaMnO_3@SiO_2/PMo_{12}$, $LaMnO_3@SiO_2/PW_{12}$ e $LaMnO_3@SiO_2/SiW_{12}$ visando a remoção dos corantes MB (pH inicial igual a 6,0), MO (pH inicial igual a 5,0) e mistura entre eles, dispersos em água. A síntese foi feita fazendo-se o suporte de heteropoliácidos do tipo Keggin sobre nanopartículas de $LaMnO_3$ revestidas com sílica, através de uma reação ácido-base. O $LaMnO_3$ foi sintetizado através do método AC, com calcinação a 600°C/5h. Os materiais híbridos apresentaram tamanho de cristalito na faixa de 40-70 nm enquanto que o $LaMnO_3$ apresentou tamanho de 30 nm. Ensaios de MET revelaram que todos os materiais sintetizados apresentam morfologia esférica.

Os testes de adsorção foram realizados com 25 mg do adsorvente e em soluções de concentração inicial de 25 mg/L, sob agitação de 300 rpm e a temperatura ambiente, durante 60 minutos. Ambos os materiais apresentaram elevados percentuais de remoção para o MB (acima de 98%) e em curtos intervalos de tempo. Porém, para o MO, os percentuais de remoção foram baixos (abaixo de 20%), mesmo após 60 minutos de operação. Para o efluente composto pela mistura dos corantes, os três materiais híbridos apresentaram seletividade ao corante catiônico (MB). Os adsorventes foram regenerados e reutilizados três vezes, sem perda significativa das suas capacidades adsortivas. Os autores também avaliaram o potencial de remoção do $LaMnO_3$ puro frente aos mesmos corantes e sob as mesmas condições experimentais, porém empregando 20 mg do óxido perovskita. Após 240 minutos de operação, o $LaMnO_3$ removeu 43% do MB e 9% do MO. Para o óxido puro, porém, não foi feita a reutilização (FARHADI *et al.*, 2017).

Santos *et al.* (2018) sintetizaram os óxidos do tipo perovskita $LaNiO_3$ e $LaMnO_3$ através do método PM, calcinando a 700°C e 900°C durante duas horas. As perovskitas de níquel apresentaram estrutura romboédrica enquanto que as de manganês apresentaram estrutura ortorrômbica. Os testes de adsorção foram feitos em modo batelada, empregando 0,1 grama de adsorvente para remover o corante CR dissolvido em água, na concentração inicial de 50 ppm (mg/L) e durante 120 minutos. Foi avaliada a cinética de adsorção apenas dos

materiais calcinados a 900°C. Os melhores resultados foram obtidos para a perovskita de manganês, apresentando remoção de 63% do corante. Os dados cinéticos de ambos os óxidos melhor se ajustaram ao modelo cinético de PSO. Os adsorventes foram regenerados mediante calcinação à 900°C/2h, porém não foram reutilizados. Os ensaios de DRX e FTIR comprovaram a remoção do corante adsorvido e a manutenção da estrutura dos óxidos, indicando potencial reúso em outras bateladas de remoção do corante.

Farhadi e Mahmoudi (2019) sintetizaram nanomateriais híbridos do tipo $LaNiO_3@SiO_2/PW_{12}$ e aplicaram como adsorvente na remoção dos corantes MB, MO, RB e misturas entre eles. Primeiro sintetizou-se nanopartículas de $LaNiO_3$ através do método AC, calcinando a 800°C/3h. O DRX confirmou a obtenção de $LaNiO_3$ romboédrico. O MEV mostrou que o $LaNiO_3$ apresenta nanopartículas agregadas como esferas de tamanho e formato uniformes. O tamanho médio das partículas é igual a 45 nm. Os materiais híbridos são obtidos primeiro fazendo-se o revestimento do $LaNiO_3$ com SiO_2 e depois suportando-se o ácido fosfotungstênico do tipo Keggin (abreviadamente PW_{12}).

Os testes de adsorção foram feitos com 30 mg do adsorvente híbrido e 25 mg para o $LaNiO_3$, postos em contato com 50 ml de soluções de corante com concentração de 25 ppm (mg/L). Para os corantes catiônicos (MB e RB), aplicou-se um pH inicial igual a 6,0 enquanto que para o aniônico (MO) empregou-se pH inicial igual a 5,0. O $LaNiO_3$ puro apresentou os percentuais de remoção de 20% e 12% para o MB e MO, respectivamente, em 240 minutos de operação. Já o material híbrido removeu 98,5% e 80% do MB e do RB, respectivamente, após 60 minutos de operação. Porém, não conseguiu remover o MO. Este material apresentou seletividade aos corantes catiônicos, especialmente ao MB, nas misturas entre os corantes. Os dados cinéticos do material híbrido melhor se ajustaram ao modelo de PSO e a isoterma de Langmuir favorável a remoção do MB. Além disto, ele foi regenerado por meio de lavagem com água deionizada e metanol e reutilizado três vezes sem perda considerável da capacidade adsortiva (FARHADI e MAHMOUDI, 2019).

Mahmoudi *et al.* (2019) sintetizaram nanomateriais híbridos do tipo $LaCoO_3@SiO_2/PW_{12}$ e aplicaram como adsorventes na remoção dos corantes MB e MO. Primeiro sintetizou-se o $LaCoO_3$ através do método da decomposição do precursor complexo, com calcinação a 700°C/3h. A perovskita obtida possui estrutura romboédrica e é composta por nanopartículas esféricas com tamanho de cristalito de 59 nm e tamanho de partícula de 50 nm. O $LaCoO_3$ foi revestido com sílica e depois serviu como suporte do ácido fosfotungstênico do tipo Keggin (abreviadamente PW_{12}), gerando o material híbrido.

Os testes de adsorção empregaram 30 mg do material híbrido e 20 mg para o $LaCoO_3$, em contato com 50 ml de soluções dos corantes com concentração de 25 ppm (mg/L). O pH inicial das soluções é 6,0 para o MB e 5,0 para o MO. O material híbrido removeu 100% do corante azul em 25 minutos de operação, provavelmente por conta da atração eletrostática entre o corante catiônico e o adsorvente carregado negativamente. Porém, para o corante laranja, o contato provocou a mudança de cor da solução (do laranja para o vermelho) e o deslocamento da posição do pico de absorção, não ocorrendo adsorção. Já o $LaCoO_3$ puro removeu apenas 15% e 10% do MB e MO, respectivamente, após 240 minutos de operação. Os adsorventes híbridos foram regenerados e depois reutilizados três vezes, sem perda da capacidade adsortiva (MAHMOUDI *et al.*, 2019).

Couto *et al.* (2020) sintetizaram a perovskita do tipo $LaFeO_3$ através do método PM, calcinando a 900°C/2h, visando a remoção do corante CR. O DRX mostrou a obtenção do óxido perovskita ortorrômbico, além da presença dos óxidos de Fe (III) e La (III) como fases secundárias. A perovskita obtida apresentou área superficial de 25 m^2/g e PCZ igual a 6,6. Os testes de adsorção foram realizados empregando solução do corante com concentração inicial de 30 ppm (mg/L), em modo batelada, único estágio, com pH em torno de 5,0 e 6,0, nos quais 20 ml de solução do corante foram postos em contato com 20 mg do adsorvente. O equilíbrio foi atingido em torno de 60 minutos, removendo 67% do corante. Ao final de cada tempo, o adsorvente foi separado do sistema por meio de centrifugação a 3500 rpm. Os dados experimentais do sistema melhor se ajustaram ao modelo cinético de PSO e ao modelo de equilíbrio de Langmuir. No final, a perovskita foi regenerada por meio de calcinação e seu segundo uso não apresentou variação considerável do percentual de remoção e da capacidade de adsorção.

Fernandes *et al.* (2020) sintetizaram a perovskita do tipo $LaNiO_3$ através de três metodologias diferentes: PM, AC e MC, com temperatura de calcinação de 900°C, visando a remoção do corante CR. O DRX mostrou a obtenção da fase principal perovskita e das fases secundárias La_2O_3 e NiO nas três sínteses, sendo o método AC o que apresentou o perfil mais cristalino e com menos fases secundárias. O teste de PCZ mostrou um valor em torno da neutralidade (7,0) para os três métodos. Foram obtidas as áreas superficiais específicas de 26 m^2/g, 21 m^2/g e 28 m^2/g para os métodos PM, MC e AC, respectivamente. Os testes de adsorção foram feitos em batelada, empregando 150 ml da solução do corante com concentração inicial de 30 ppm em contato com 100 mg de adsorvente. Ao final de 60 minutos, foram removidos 66%, 51% e 62% para os métodos PM, MC e AC, respectivamente (FERNANDES *et al.*, 2020).

Lemos *et al.*(2020) sintetizaram os óxidos perovskita $LaNiO_3$ e $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$ através do método de MC, com calcinação a 900°C/2h e visando a remoção do corante TB. O DRX mostrou a obtenção da fase perovskita e das fases secundárias La_2O_3 e Ni_2O_3. Para o óxido dopado, aparecem também os picos do CaO e da fase espinélio (La_2NiO_4), sendo este último o de maior intensidade. Os MEV's apresentaram morfologia uniformemente distribuída, com porosidade e pouca aglomeração, sendo que a amostra dopada aparenta ter uma superfície porosa sutilmente maior. Os testes de adsorção foram realizados em modo batelada, com 250 ml da solução do corante com concentração inicial de 30 ppm (mg/L) em contato com 50 mg do adsorvente. Ao final de 90 minutos de contato, os percentuais de remoção foram de 96% e 89% para o $LaNiO_3$ e o $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$, respectivamente, com os dados experimentais obedecendo aos modelos cinéticos de PPO e PSO.

Nascimento *et al.* (2020) produziram o óxido perovskita $LaMnO_3$ através do método PM, calcinando a 700/C/2h e visando a remoção do corante BB. O DRX indicou a obtenção de um material cristalino, com estrutura romboédrica e tamanho de cristalito igual a 18 nm. O material sintetizado apresentou também uma pequena quantidade de MnO como fase secundária. O ensaio de FTIR mostrou que o processo de adsorção não é destrutivo a estrutura do adsorvente. Os testes de adsorção foram feitos em batelada, no qual 20 mg do adsorvente foram postos em contato com 20 ml de solução do corante com concentração inicial de 10 ppm (mg/L) e pH ajustado para 3,0. Os dados cinéticos melhor se adequaram ao modelo de PSO. Os autores realizaram um estudo da regeneração, empregando massas de adsorvente decrescentes de 100, 80, 60, 40 e 20 mg, totalizando cinco ciclos de adsorção-regeneração. Não houve diminuição do percentual de remoção apresentado, indicando que o adsorvente manteve sua capacidade adsortiva.

Ribeiro *et al.* (2020) sintetizaram a perovskita do tipo $LaCoO_3$ através do método PM com calcinação a 900°C/2h e visando a remoção do corante BR. O DRX mostrou a obtenção do óxido perovskita com geometria monoclínica e tamanho do cristalito igual a 45 nm, além da presença do La_2O_3 como fase secundária. A perovskita obtida apresentou área superficial de 32 m^2/g e PCZ igual a 7,26. O MEV mostrou a obtenção de um material poroso, sem aglomerações de partículas, o que, segundo os autores, é importante para a adsorção. Os testes de adsorção foram realizados empregando solução do corante com concentração inicial de 30 ppm, em modo batelada, único estágio, com pH igual a 5,0, no qual 250 ml de solução do corante foram postos em contato com 10, 20 e 30 mg do adsorvente durante uma hora. O melhor resultado foi obtido para a massa de 20 mg, que removeu 92,25% do corante na solução, sendo esta, portanto, a massa ótima de operação.

O Anexo E traz uma compilação dos dados de adsorção de boa parte dos trabalhos que empregaram óxidos perovskita na adsorção de corantes dispersos em solução aquosa.

O uso de perovskitas como adsorventes não se restringe apenas à remoção de corantes. Silva *et al.* (2011) fizeram a modelagem do equilíbrio e da cinética de adsorção do ácido naftênico em mistura modelo n-dodecano/ácido dodecanóico usando como adsorvente o $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$. Tavakkoli e Yazdanbakhsh (2013) sintetizaram as perovskitas $LaFe_{0,9}Co_{0,1}O_3$ e $LaFe_{0,1}Co_{0,9}O_3$ através do método CSG visando a remoção do pesticida *vitavax* de solução aquosa. Eles obtiveram altos valores de capacidade adsortiva. Sales (2015) sintetizou os óxidos $LaNiO_3$, $La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$, $La_{0,3}Sr_{0,7}NiO_3$ e $SrNiO_3$ através do método dos precursores poliméricos (método CSG) visando remoção de benzotiofeno de uma mistura modelo da gasolina. Os melhores resultados foram obtidos para o $SrNiO_3$ e este foi o adsorvente empregado nos experimentos em sistema contínuo de leito fixo. Das e Kandimalla (2017) reportam o uso do $LaMnO_{3+y}$ na adsorção do CO_2 e do $La_{0,8}Cs_{0,2}MnO_3$ na remoção completa do HNO_3.

2.3.3. Fotodegradação de corantes usando óxidos mistos

Nos processos de degradação dos corantes, a eficiência catalítica é o grande desafio, especialmente para os catalisadores sólidos que possuem baixa área superficial para contato com os corantes orgânicos na solução, caso dos óxidos do tipo perovskita. Levando em conta as vantagens de ambas tecnologias (adsorção e catálise), é importante sintetizar materiais compostos por adsorventes e catalisadores, de modo que os corantes orgânicos possam ser primeiramente adsorvidos sobre o adsorvente e então transportados até o catalisador para a oxidação (LI *et al.*, 2016). Nesse contexto, o emprego de óxidos perovskita como fotocatalisadores de corante é recente, mas vem apresentando resultados promissores.

É de conhecimento geral que as vacâncias de oxigênio, uma característica importante dos óxidos perovskita, exercem um importante papel nas reações de oxidação conduzidas em elevadas temperaturas. Contudo, a situação pode ser diferente em baixas temperaturas, especialmente para as reações que envolvem reagentes instáveis, como o H_2O_2, pois este pode ser cataliticamente decomposto antes mesmo da reação acontecer, levando a diminuição da atividade. Nestes casos, o número de vacâncias de oxigênio e as propriedades redox do cátion localizado no sítio B do catalisador devem atingir um estado comprometido para garantir o andamento da reação (ZHU *et al.*, 2014).

A decomposição dos corantes em solução aquosa empregando os óxidos perovskita como catalisadores tipo Fenton é um exemplo do caso descrito no parágrafo anterior, uma oxidação em baixa temperatura e em contato com peróxido de hidrogênio. A elevada estabilidade hidrotérmica das perovskitas garante sua aplicação no meio aquoso sem afetar a sua estabilidade estrutural, mesmo em diferentes valores de pH. Além disso, a existência de diferentes estados de oxidação para o metal B podem gerar um par redox (B^{n+}/B^{n+1}) que se comporta como sítio ativo e facilita a conversão do peróxido de hidrogênio no radical ativo $OH^{\cdot}$, que reage com os corantes, melhorando a atividade. Comparado ao catalisador Fenton clássico, Fe (II) dissolvido e H_2O_2, o óxido perovskita apresenta a vantagem de ser facilmente separado da solução aquosa, além de poder ser usado novamente, como esperado para aplicações industriais. O cuidado deve ser tomado para evitar a decomposição do H_2O_2 antes da reação (ZHU *et al.*, 2014).

O processo de fotodegradação pode ainda ser incrementado pela passagem de ar pelo sistema. Nesse caso, a capacidade de adsorção de moléculas de oxigênio (associada a mobilidade do oxigênio na estrutura) exerce um papel essencial pois estas, quando adsorvidas sobre a estrutura perovskita, apresentam maior atividade. Este processo, denominado de oxidação catalítica com ar úmido, é principalmente influenciado pela quantidade de catalisador (quantidade de sítios ativos), composição do catalisador, temperatura e concentração do corante na solução aquosa (ZOU *et al.*, 2014).

Portanto, as vantagens no emprego de óxidos do tipo perovskita como fotocatalisadores são as elevadas estabilidades hidrotérmica e química, o controle das vacâncias de oxigênio, a capacidade de adsorção do oxigênio, a existência de estados de oxidação de oxidação no sítio B, gerando pares redox que se comportam como sítios ativos, e a habilidade de acomodar vários íons metálicos sem destruir a matriz estrutural.

Com base na análise de artigos que estudaram a fotodegradação dos corantes sobre óxidos do tipo perovskita, Zhu *et al.* (2014) afirmam que os resultados obtidos sugerem que a performance catalítica dos óxidos na oxidação dos corantes pode ser otimizada por meio da dispersão de partículas nanométricas sobre um suporte poroso, bem como com o aprimoramento da sinergia entre a fase ativa e a fase do suporte. Segundo os autores, os pequenos tamanhos de partícula podem ser benéficos para a reação catalítica devido a promoverem uma elevada razão entre os átomos da superfície e os átomos "*bulk*", enquanto que suporte poroso, que possui elevada capacidade de adsorção para o substrato, poderia garantir o fornecimento suficiente de moléculas de corante para a fase ativa.

A seguir alguns estudos que empregaram óxidos do tipo perovskita na fotodegradação de corantes. São descritos também um trabalho que empregou uma estrutura ilmenita, análoga a perovskita. Tabari *et al.* (2012) sintetizaram nanopartículas de $BaPbO_3$ através do método CSG, utilizando ácido cítrico como agente complexante da estrutura. O gel precursor da estrutura foi calcinado à 700°C/2h, gerando nanopartículas cristalinas. O DRX, com picos bem definidos e linha de base horizontal, revelou a obtenção de uma estrutura cristalina ortorrômbica, com tamanho de cristalito de 38 nm. O ensaio de MEV mostrou que as partículas cresceram com tamanho uniforme e o MET revelou uma estrutura com morfologia homogênea e tamanho de partícula em torno de 40 nm. O óxido foi empregado na degradação fotocatalítica do corante MB. Os autores avaliaram o efeito da massa de catalisador, do pH da solução, do tempo de contato e da concentração do corante e de H_2O_2.

Os resultados do trabalho de Tabari *et al.* (2012) mostraram que o aumento da massa promove aumento da eficiência de degradação. O mesmo comportamento ocorre para o aumento do tempo de exposição. A atividade do catalisador é maior em pH básico, pois o corante é catiônico e o PCZ do óxido perovskita fica entre 8 e 10. O aumento da concentração de corante demanda mais peróxido de hidrogênio, e o aumento da presença deste promove diminuição do tempo de exposição requerido. Os experimentos mostraram que só a presença da radiação UV, do peróxido de hidrogênio ou de ambos não é suficiente para eliminar o corante, sendo que a combinação destes com o catalisador perovskita foi que conseguiu eliminar por completo o corante após 60 minutos de operação, em um experimento que usou 200 mg do catalisador em contato com 100 ml de solução de concentração 30 ppm, sob radiação UV (12 W e $\lambda = 254$ nm) e em contato com peróxido de hidrogênio em concentração de 0,05 ml/L. Vale destacar que o $BaPbO_3$ gerou resultados melhores que o rutilo (TiO_2), catalisador tradicionalmente empregado (TABARI *et al.*, 2012).

Zou *et al.* (2014) sintetizaram o óxido perovskita $La_{0,8}K_{0,2}FeO_3$ através do método CSG, partindo-se dos nitratos de lantânio e de ferro e do carbonato de potássio, com calcinação a 600°C/6h sob taxa de aquecimento de 3°C/min. Um dos diferenciais do trabalho é que os óxidos sintetizados são constituídos por microfibras ocas que se comportam como microcanais, podendo atuar como microrreatores. O sucesso da síntese foi confirmado pela comparação com a carta cristalográfica do $LaFeO_3$. Foram obtidas nanopartículas com tamanho médio de cristalito em torno de 21 nm. O ensaio de MEV mostrou que as microfibras possuem comprimento bem maior que o diâmetro, se caracterizando como fibras e não partículas. A isoterma de adsorção de N_2 mostrou que o material possui poros de

tamanho mesoporoso e com volume relativamente grande. Os autores empregaram o óxido na degradação catalítica com ar úmido do corante MB presente em água.

Nos frascos de solução, foram adicionados o catalisador e um fluxo de ar com vazão de 0,5 L/min no fundo. Os experimentos mostraram que o aumento da massa de catalisador, o aumento do tempo de contato e o aumento da temperatura promovem o aumento do percentual de descolorização enquanto que o aumento da concentração inicial provoca o efeito contrário. Além disso, comprovou-se que a presença do fluxo de ar melhora os resultados. A comparação dos resultados obtidos com os da perovskita de $LaFeO_3$ mostraram que a substituição parcial do La pelo K melhora os resultados. Provavelmente, esta dopagem é a responsável pela geração de mais vacâncias de oxigênio e por uma maior mobilidade das espécies de oxigênio superficiais. Obteve-se 98% de remoção do corante em temperatura ambiente, empregando-se 3 mg/ml do catalisador em contato com solução do corante com concentração inicial de 500 ppm e durante 60 minutos. O catalisador foi regenerado por meio de aquecimento a 200°C/5h e reutilizado dez vezes, com diminuição na eficiência de descolorização de cerca de 93% a 80% (ZOU *et al.*, 2014).

Bradha *et al.*(2015) sintetizaram os óxidos mistos $La_{0,8}A_{0,2}TiO_{3,5-\delta}$ (A = Ba, Sr e Ca) através do método CSG empregando ácido cítrico e polietilenoglicol como precursores poliméricos e uma temperatura de calcinação de 800°C durante 2 horas. Foram obtidas estruturas ortorrômbicas com morfologia irregular e tamanho de cristalito em torno de 20 nm. Os materiais foram avaliados na degradação fotocatalítica do corante CR dissolvido em água numa concentração inicial de 100 mg/L, ph neutro, sem aditivos e durante 60 minutos de operação sob luz artificial. A dopagem do sítio A promoveu aumento no percentual de degradação, sendo que a perovskita $La_{0,8}Ba_{0,2}TiO_{3,5-\delta}$ apresentou o maior percentual de remoção (81%) e a cinética de degradação mais rápida. Os autores afirmam que o fato de a estrutura ser nanométrica, ortorrômbica e com octaedros TiO_6 distorcidos (possibilitando vacâncias de oxigênio) é que favorece a presença de sítios ativos para a fotocatálise. A melhora dos resultados na dopagem se deve ao surgimento de mais sítios ativos, ocasionado pela substituição parcial de cátions La^{3+} por outros de carga 2+. A perovskita dopada com bário apresentou os melhores resultados pois este possui o maior raio atômico, distanciando ainda mais os octaedros TiO_6 (gerando mais vacâncias de oxigênio) e promovendo o surgimento de mais sítios ativos.

Li *et al.* (2016) estudaram o efeito do suporte sobre a atividade catalítica do $LaFeO_3$ na degradação do corante RB em solução aquosa, na presença do peróxido de hidrogênio e sem luz artificial. Os autores suportaram o óxido perovskita em quatro sílicas diferentes: SBA-15,

SBA-16, MCF e NSP (*nano-sized sílica powder*). O ensaio de MET indicou que o $LaFeO_3$ possui tamanho de cristalito entre 15 e 20 nm. Os experimentos foram realizados empregando 0,1 grama de cada catalisador em contato com 50 ml de solução do corante 0,02 mmol/L e 1 ml de solução de H_2O_2 (30%, m/m). Os melhores resultados foram obtidos com o suporte MCF (conversão em torno de 95% em 120 minutos de operação). Com base no conhecimento da estrutura dos suportes, nos testes de caracterização e nos ensaios catalíticos, os autores concluíram que o suporte possui um papel fundamental, pois tem a função de adsorver as moléculas do corante e transportá-las até os sítios catalíticos da perovskita.

Com base no estudo de outros trabalhos, Tummino *et al.* (2017) afirmam que as perovskitas de estrôncio e ferro não dopadas são empregadas como fotocatalisadores na degradação do nitrobenzeno, MB, MO, fenol, bisfenol A e ácido laranja, inclusive com degradação completa do nitrobenzeno e do ácido laranja 8. Ainda segundo o estudo de outros trabalhos, estes autores afirmam que a reatividade do $SrFeO_3$ é oriunda da capacidade redox do ferro, que nesta estrutura coexistem como íons Fe^{4+} e Fe^{3+}, associada a fácil formação de vacâncias de oxigênio.

Munidos com estas informações, estes autores estudaram a atividade catalítica do óxido perovskita $Sr_{0,85}Ce_{0,15}FeO_3$ (750 mg/L) na fotodegradação dos corantes RB e Orange II dissolvidos em solução aquosa em concentração de 10 ppm. O objetivo em dopar com cério é estabilizar o estado de oxidação do ferro na expectativa de melhora na interação com espécies oxigênio durante a reação catalítica. O catalisador foi sintetizado através do método AC: primeiro dissolveu-se os nitratos dos metais em água destilada. Em seguida, foram adicionados o ácido cítrico (combustível) e compostos que vão agir como reguladores da razão redutor/oxidante e do pH (NH_4NO_3 e NH_4OH, respectivamente). Por fim, a solução foi evaporada a 80°C até se obter um gel viscoso que sofreu autoignição a 220°C, gerando um sólido que foi calcinado a 1000°C por 5 horas. O teste de adsorção de N_2 à 77K apresentou isoterma de material mesoporoso, com área de 25 m^2/g e volume de poro de 0,04 cm^3/g. O DRX indicou a presença da fase principal perovskita com estrutura cúbica, pertencente ao grupo espacial *Pm-3m* e com tamanho de cristalito de 132 nm. Obteve-se também o CeO_2 como fase secundária (TUMMINO *et al.*, 2017).

Com o Orange II ocorre apenas a decomposição catalítica enquanto que para a RB o fenômeno de adsorção se sobrepõe. Isso ocorre devido a afinidade eletrostática da superfície positiva da RB com a carga superficial negativa da perovskita, conforme evidenciado nos ensaios de potencial zeta. A decomposição do Orange II ocorre tanto na luz como no escuro, sendo que o aumento da temperatura (de 55°C para 80°C) promove aumento dos percentuais

de remoção e da constante cinética observada. Já para a RB não há o efeito da temperatura e o efeito da radiação é pouco significativo. Como ponto chave do trabalho, o estudo fez a espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons no sobrenadante da dispersão do catalisador em água e em solução dos corantes durante duas horas e sob radiação, a fim de mensurar as espécies reativas de oxigênio/oxidantes. A literatura aponta que o ânion superóxido ($O_2^{\cdot -}$) é a principal responsável pela degradação de corantes catiônicos. Para a RB, ele não foi produzido em quantidade suficiente, sendo o radical hidroxila ($^{\cdot}OH$) o preponderante. Isto explica porque este corante apresentou um comportamento inferior ao Orange II (TUMMINO e*t al.*, 2017).

Chen e Li (2018) sintetizaram a ilmenita $FeTiO_3$ através do método CSG com temperatura de calcinação de 400°C durante três horas. O DRX indicou a obtenção de um material bem cristalizado e com estrutura hexagonal. O MET mostrou que foram obtidos cristais granulares com nanopartículas levemente agregadas e com tamanho entre 8 e 12 nm. O teste de adsorção de N_2 à 77K indicou uma isoterma do tipo IV com loop de histerese do tipo H1, típica de agregados de materiais esféricos/granulares com distribuição de tamanhos dos poros estreita, e uma área superficial específica de 89,2 m^2/g. O material sintetizado foi utilizado na fotodegradação do corante MB e na adsorção de íons Cu(II), em testes realizados na temperatura de 23°C, empregando 500 ml da solução de MB com concentração de 6 ppm e 0,4 g/L de concentração do catalisador. Degradou-se 31% do corante dissolvido após duas horas de experimento, apresentando constante de taxa de 0,029 min^{-1} (CHEN e LI, 2018).

2.3.4. Regeneração de óxidos mistos

Embora seja um ponto importante para a eventual aplicação em larga escala, poucos trabalhos realizaram a regeneração e reutilização das perovskitas empregadas na remoção de corantes em solução aquosa. A seguir são apresentados todos os trabalhos que regeneraram óxidos perovskita e alguns trabalhos que regeneraram outros tipos de adsorvente. Em todos os casos, foram empregados os métodos de Regeneração Térmica e/ou Química.

Hashemian e Foroghimoqhadam (2014) sintetizaram nanopartículas de ilmenita do tipo $Co_xCu_{1-x}TiO_3$ (x = 1; 0,8; 0,5; 0,2 e 0) com calcinação a 600°C/6h, e empregaram na adsorção do corante CR. Ao final do processo eles regeneraram somente os adsorventes $CoTiO_3$ e $CuTiO_3$ através do método térmico, com aquecimento a 100°C, 200°C e 300°C por uma hora, e através do método químico, empregando os reagentes HCl, HNO_3 e NaOH. Os

adsorventes foram regenerados oito vezes por ambos os métodos. Na regeneração química, do terceiro para o quinto ciclo já acontece uma diminuição considerável da capacidade adsortiva, e os reagentes apresentaram diferentes capacidades regenerativas, sendo HCl > HNO_3 > NaOH. Por outro lado, a regeneração térmica apresentou resultados bem melhores, sendo que até o quinto reúso os percentuais de remoção praticamente se mantiveram. Para os adsorventes regenerados termicamente, os autores realizaram FTIR nas três temperaturas empregadas. Para 100°C, já ocorre mudança significativa das bandas do corante, porém em 300°C ocorre o desaparecimento definitivo dos picos dos grupos funcionais do mesmo. Após cinco ciclos, o $CoTiO_3$ apresentou remoção de 90% e o $CuTiO_3$ em torno de 95%.

Zou *et al.* (2014) sintetizaram microfibras ocas da perovskita $La_{0,8}K_{0,2}FeO_3$ através do método CSG, com calcinação a 600°C/6h. Eles empregaram este material como catalisador na decomposição do corante MB. O catalisador foi regenerado por meio de aquecimento a 200°C/5h e reutilizado dez vezes, com diminuição do percentual de descolorização de cerca de 93% a 80%.

Jorfi *et al.* (2017) sintetizaram carvão ativado a base da ervilhaca de leite (uma planta) revestido com sílica nanoporosa e avaliaram seu potencial adsortivo na remoção do corante Basic Red 46. Os autores aplicaram radiação ultrassônica com o intuito de melhorar os percentuais de adsorção. Depois de utilizados, os adsorventes foram regenerados por meio de aquecimento a 500°C/1h (igual a última temperatura empregada na síntese) e em seguida reutilizados nas mesmas condições ótimas de operação. Realizaram-se três ciclos de adsorção-regeneração. Eles avaliaram a eficiência de regeneração através da razão entre os percentuais de remoção após a regeneração e antes da regeneração. Como resultado, a eficiência da regeneração diminuiu de 83% para 61% ao final dos três ciclos consecutivos.

Farhadi *et al.* (2017) regeneraram e reutilizaram os materiais $LaMnO_3@SiO_2/PMo_{12}$, $LaMnO_3@SiO_2/PW_{12}$ e $LaMnO_3@SiO_2/SiW_{12}$ após adsorção do corante MB. A regeneração foi feita por meio de lavagem com água e metanol e posterior secagem a 70°C (Regeneração Química). Os adsorventes praticamente mantiveram sua capacidade adsortiva ao longo de três ciclos de adsorção-regeneração, com leve diminuição ocasionada pela perda de massa inerente ao processo. Os autores caracterizaram os materiais ao final do último ciclo através das técnicas de FTIR e DRX. Como resultado, percebeu-se que não houve alteração da estrutura dos adsorventes, o que explica a manutenção das capacidades adsortivas.

O mesmo processo de regeneração foi empregado por Farhadi e Mahmoudi (2019) e Mahmoudi *et al.* (2019), que empregaram os adsorventes $LaNiO_3@SiO_2/PW_{12}$ e $LaCoO_3@SiO_2/PW_{12}$, respectivamente, na remoção do mesmo corante. Também em

semelhança, os adsorventes praticamente mantiveram a sua capacidade adsortiva ao longo de três ciclos de adsorção-regeneração. Porém, apenas o trabalho de Farhadi e Mahmoudi (2019) explica que a manutenção da capacidade adsortiva do $LaNiO_3@SiO_2/PW_{12}$ se deve a manutenção de sua estrutura, comprovada pela realização de FTIR e DRX do adsorvente ao final do último ciclo, e que a leve diminuição deste parâmetro ocorreu pela inevitável perda do adsorvente, inerente ao processo.

Rakass *et al.* (2018) sintetizaram o α-MoO_3 e empregaram na adsorção do corante MB dissolvido em água, com posterior estudo da regeneração e reutilização do adsorvente. Neste estudo, o adsorvente foi posto em contato com 100 ml de solução de MB com concentração de 150 ppm durante duas horas. Ao final deste tempo, o adsorvente carregado com corante foi removido, seco a 100°C e depois regenerado termicamente por meio de aquecimento a 400°C/1h, sob atmosfera de ar comum. Este procedimento foi repetido durante três ciclos e o percentual de remoção se manteve em 99%, mostrando que o adsorvente sintetizado é reutilizável. Os ensaios de FTIR realizados com o adsorvente isento de corante, carregado com corante e regenerado mostraram que a regeneração térmica removeu o corante da estrutura do adsorvente.

Wang *et al.* (2019) sintetizaram um material compósito novo, denominado de $La^x@Fe/C$ ("x" é a concentração de impregnação do lantânio), através da redução carbotérmica da ilmenita natural via radiação micro-ondas e posterior impregnação com lantânio. O material obtido foi utilizado para remover íons fosfato em concentração de 10 ppm dissolvidos em água. Os autores também realizaram o estudo do reúso do adsorvente $La^{0,005}@Fe/C$, regenerando-o através de calcinação a 673K (400ºC) com posterior lavagem com água e secagem. O material foi submetido a cinco ciclos de adsorção-regeneração, sendo que ocorreu uma redução de aproximadamente 70% de remoção (7,2 mg/g) no primeiro uso para em torno de 40% de remoção (4,2 mg/g) ao final do quinto ciclo.

Couto *et al.* (2020) sintetizaram a perovskita $LaFeO_3$ através do método PM e empregaram na remoção do corante CR em concentração inicial de 30 ppm. Após os testes de adsorção, a perovskita exausta foi regenerada termicamente por meio de aquecimento na mesma condição de calcinação empregada na síntese (900°C/2h). Os autores regeneraram e reutilizaram o adsorvente apenas uma vez, fazendo um estudo qualitativo no qual eles afirmam que os valores de percentual de remoção e capacidade de adsorção permaneceram próximos.

Nascimento *et al.* (2020) sintetizaram o óxido perovskita $LaMnO_3$ através do método PM e visando a remoção do corante BB em concentração inicial de 10 ppm. Após os testes de

adsorção, o adsorvente carregado foi regenerado termicamente, aquecendo-o até 700°C/2h. Realizou-se cinco ciclos de adsorção-regeneração empregando massas decrescentes de 100, 80, 60, 40 e 20 mg. O adsorvente manteve a sua capacidade adsortiva com remoção de cerca de 92% do corante.

2.3.5. Outras aplicações dos óxidos perovskita

Além da aplicação na remoção e/ou degradação de corantes dispersos em meio aquoso, os óxidos perovskita apresentam inúmeras outras aplicações, que vão desde a supercondução até sistemas de refrigeração, passando por suas aplicações catalíticas. A seguir são apresentadas algumas destas aplicações.

As perovskitas vêm recebendo muita atenção desde 1986 por conta de o óxido supercondutor YBCO ($YBa_2Cu_3O_7$) conter elementos estruturais da perovskita. A importância desta estrutura foi novamente estudada em 1993 quando o fenômeno da magnetorresistência colossal foi descoberto em um grupo de manganitas cerâmicas com estrutura perovskita em camadas semelhantes as encontradas no YBCO e outros supercondutores de alta temperatura (CARTER e NORTON, 2013).

Os compostos com a estrutura perovskita têm sido usados como sistemas modelo para estudos espectroscópicos em radiação do tipo infravermelha, luz visível e ultravioleta. Os óxidos perovskita ABO_3 são particularmente adequados desde que o efeito do ordenamento magnético do íon metálico de transição do sítio B possa ser estudado além do íon terra rara A. Devido a diferença na temperatura de ordenamento dos dois tipos de íons ser grande, há pouca interação (PEÑA e FIERRO, 2001).

Outra aplicação importante das perovskitas está associada a mobilidade de oxigênio nas estruturas perovsitas. Ran *et al.* (2013) sintetizaram óxidos perovskitas do tipo $LaMn_{(1-x)}Ni_xO_3$ (x=0; 0,1; 0,2 e 0,3) através do método dos precursores poliméricos e avaliaram o potencial uso destes materiais como armazenadores e liberadores de oxigênio, visando aplicação junto aos catalisadores automotivos TWC's (*three-way catalyst*). Os resultados mostraram melhor performance das perovskitas quando comparados com o CeO_2-ZrO_2, utilizado comercialmente. Foi verificado que a dopagem com níquel melhorou a capacidade de armazenamento. Porém, esta melhora independe do grau de dopagem. Com isso, os autores concluíram que a capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio depende principalmente da capacidade redox dos íons de manganês.

Além disso, eles perceberam que esta dopagem ocorreu com a entrada de íons Ni^{2+} na estrutura. Isto promove alterações na rede cristalina, diminuindo as distorções nos octaedros BO_6 e oxidando os íons manganês, naturalmente no estado de oxidação 3+, para o estado 4+. A diminuição das distorções promove a diminuição da reatividade dos oxigênios de rede. Já a oxidação dos íons de manganês vai promover o surgimento de vacâncias de oxigênio, promovendo a migração de oxigênio, ao mesmo tempo em que vai liberar oxigênio e deixar o oxigênio presente na rede mais facilmente removível.

A estrutura perovskita também é de interesse dos mineralogistas. Acredita-se que um mineral com a estrutura perovskita de composição semelhante à do $MgSiO_3$ seja o predominante no manto inferior da Terra (a uma profundidade de aproximadamente 600 Km). A estrutura perovskita do $MgSiO_3$ é estável somente em pressões muito altas (CARTER e NORTON, 2013).

Alvo de estudo nos últimos anos, as perovskitas apresentam ótimo desempenho catalítico na síntese de alguns compostos orgânicos, como relatado por Sanaeishoar *et al*. (2014) em seu trabalho que sintetizou o $LaMnO_3$ visando catalisar a síntese do imidazo[1,2-a]piridina, um composto que apresenta algumas funções biológicas, tais como atividade antimicrobiana e inibidora de HIV-1 transcriptase reversa. Foi utilizada uma pequena carga da perovskita que além de ser reciclável (manteve 96% de rendimento ao longo de cinco campanhas), dispensa o uso de substâncias auxiliares a exemplo de solventes, agentes de separação, etc.

Além desse caso, existem vários outros exemplos de perovskitas contendo metais de transição no sítio B que exibem considerável atividade catalítica em reações como: produção do gás de síntese ($CO + H_2$), decomposição do NO e N_2O, oxidação e redução de NO, oxidação catalítica parcial e completa do CO e CH_4, redução em SO_2 pelo CO, oxidação seletiva de C_3H_8, oxidação da fuligem, oxidação de corantes orgânicos em solução aquosa, combustão catalítica de compostos orgânicos voláteis (VOCs) e de hidrocarbonetos, hidrogenação e hidrólise de hidrocarbonetos, oxicloração de etano (uma das etapas de síntese do PVC), dentre outros (SILVA *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2012; SHEN *et al.*, 2013; DONG *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2014; DING *et al.*, 2017; DAS e KANDIMALLA, 2017; SANTOS, 2017; TUMMINO *et al.*, 2017; MORAES-JÚNIOR *et al.*, 2018).

Por exemplo, é bem disseminado que a oxidação do NO a N_2O é um passo importante no sequestro de NO_x. Tradicionalmente, o principal catalisador utilizado nesta reação é um composto a base de platina, devido a sua melhor performance. Contudo, o alto custo e a baixa durabilidade térmica dos metais nobres dificulta seu uso em aplicações práticas. Na busca por

catalisadores alternativos, os óxidos perovskita $LaMnO_3$ aparecem como fortes candidatos pois vêm mostrando elevada atividade catalítica para várias reações de oxidação, inclusive para a oxidação catalítica do NO. Em adição, a substituição do La por Ca ou Sr pode reforçar o desempenho catalítico ao passo que promove ou aumento do estado de oxidação do Mn ou o aumento do número de vacâncias do oxigênio (CHEN *et al.*, 2013).

O fato de algumas manganitas serem magneticamente susceptíveis e apresentarem um forte efeito magnetocalórico possibilita o uso das mesmas em sistemas de refrigeração magnética e bombas de calor. A vantagem das perovskitas em relação aos compostos a base de gadolínio empregados comercialmente está no baixo custo ambiental (BEN MOUMEN *et al.*, 2019). Pensando nisto, estes autores sintetizaram a perovskita $La_{0,5}Ca_{0,5-x}MnO_3$ (x = 0 e 0,05) através do método AC com e sem vacâncias no sítio A. O estudo realizado mostrou que as vacâncias catiônicas de cálcio no sítio A melhoraram a susceptibilidade magnética dos materiais.

Outras aplicações dos óxidos perovskitas incluem o seu emprego em equipamentos termoelétricos, resistores de filme fino, interruptores ópticos, termistores, moduladores eletro-ópticos, eletrodos refratários, capacitores multicamada, baterias, trandutores piezoelétricos, oxidantes, redutores, exaustores de automóveis e sensores de gases e compostos orgânicos (DAS e KANDIMALLA, 2017).

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Síntese dos óxidos perovskita

Os óxidos mistos do tipo $La_xCa_{1-x}MnO_3$ (x = 0, 0,5 e 1,0) foram sintetizados segundo o método PM adaptado da literatura (SANTOS *et al.*, 2012; SANTOS, 2017; SANTOS *et al.*, 2018), diminuindo-se tempos e temperaturas de calcinação. Usou-se o colágeno como agente complexante. Este quelante foi escolhido devido a ser um material orgânico atóxico, de baixo custo e por mostrar bons resultados na obtenção da fase perovskita (SANTOS *et al.*, 2012; COUTO *et al.*, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020). Além disso, a quantidade de colágeno utilizada obedeceu a proporção mássica metal B:colágeno de 1:1, pois nesta proporção os resultados de DRX mostram a obtenção da perovskita sem a presença de fases secundárias (SANTOS *et al.*, 2012).

Realizou-se a síntese para obtenção de quatro gramas de cada óxido misto. Inicialmente dissolveu-se o nitrato do metal B ($Mn(NO_3)_2.4H_2O$) em 200 mL de água destilada a 22°C e sob agitação por 5 minutos. Em seguida foi adicionado o nitrato do metal A ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$, $La(NO_3)_3.6H_2O$ ou ambos para o material dopado) e a solução ficou sob agitação por mais 5 minutos. Logo após a solução foi aquecida a 70°C quando então se adicionou, lentamente, o colágeno (material complexante da estrutura). Feito isto, o sistema ficou sob agitação por mais 30 minutos, obtendo-se uma solução de aspecto levemente viscoso. Esta solução foi concentrada em estufa a 120°C por duas horas e então submetida à pré-calcinação em forno mufla sob a seguinte programação de aquecimento: de 30°C até 120°C, permanecendo 30 minutos em 120°C; de 120°C até 250°C, permanecendo 30 minutos em 250°C e de 250°C a 350°C, permanecendo uma hora em 350°C. Todo esse procedimento foi feito sob uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Obteve-se então um material de consistência quebradiça que foi triturado e depois calcinado a 700°C por duas horas sob taxa de aquecimento de 10°C/min e em atmosfera de ar comum e estático, obtendo-se o pó de perovskita sem resíduos orgânicos oriundos do colágeno. Todos os três materiais obtidos apresentaram coloração preta.

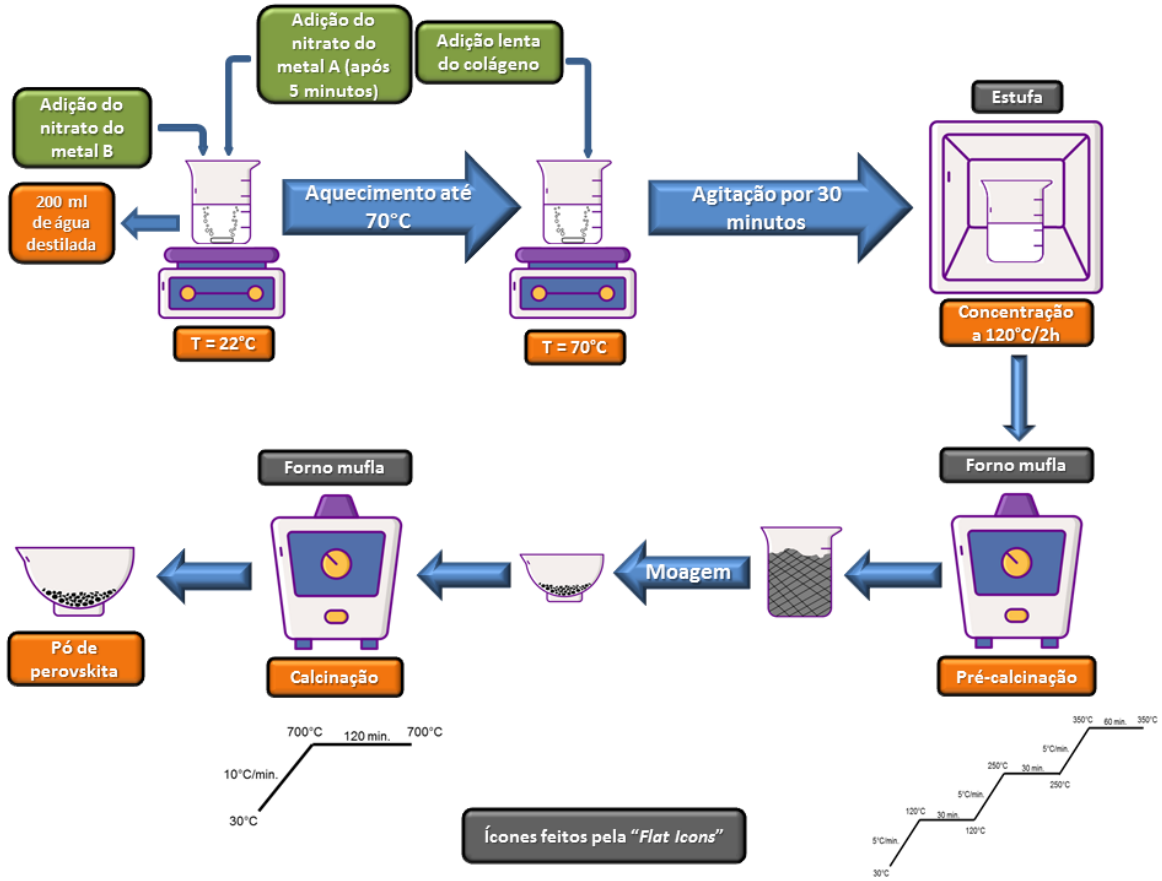
A Tabela 4 traz as massas dos reagentes/materiais utilizados na síntese dos adsorventes, com suas respectivas procedências e graus de pureza. Os materiais obtidos ao final da síntese do $CaMnO_3$, $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ e $LaMnO_3$ foram denominados de CMO, LCMO e LMO, respectivamente. A Figura 15 traz um fluxograma ilustrando a metodologia de síntese.

Tabela 4 - Massas dos reagentes/materiais empregados na síntese dos adsorventes.

Reagentes/materiais	Fórmula química	Procedência (pureza)	LMO	LCMO	CMO
Água destilada	H_2O	-	200 mL	200 mL	200 mL
Colágeno	-	Nutrigold do Brasil	0,9116 g	1,1443 g	1,5511 g
Nitrato de lantânio hexaidratado	$La(NO_3)_3.6H_2O$	Dinâmica (95,0%)	7,5446 g	4,7391 g	-
Nitrato de cálcio tetrahidratado	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	Synth (99,0%)	-	2,4850 g	6,6845 g
Nitrato de manganês tetrahidratado	$Mn(NO_3)_2.4H_2O$	Neon (98,8%)	4,2144 g	5,2866 g	7,1201 g

Fonte: Produção própria, 2021.

Figura 15 – Fluxograma ilustrando a metodologia de síntese dos óxidos perovskita.



Fonte: Produção própria, 2021.

3.2. Caracterização dos óxidos perovskita e do corante

Os adsorventes sintetizados foram caracterizados através das técnicas de DRX, adsorção de N_2 à 77 K, FTIR, MEV e determinação do PCZ. O DRX tem por função avaliar as propriedades estruturais e cristalinas dos óxidos mistos. A adsorção de N_2 à 77 K visa fornecer as propriedades texturais dos materiais sintetizados. O FTIR, além de fornecer informações qualitativas de ordem estrutural, também serve para determinar a presença de compostos orgânicos (corantes) adsorvidos sobre a estrutura. O MEV vai permitir fazer a análise da textura superficial dos materiais e a determinação do PCZ vai mostrar o ponto de neutralidade de carga da estrutura perovskita em meio fluido, indicando os valores de pH nos quais a superfície ficará carregada positivamente ou negativamente. Para o corante, fez-se a caracterização apenas pelas técnicas de DRX e FTIR.

3.2.1. Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos em um analisador PANAnalytical com tubo de raios X Empyrean CuLFF e realizados sob radiação Cu-Kα (λ=0,15406 nm), com passo de varredura de 0,026º, cobrindo de 15º a 60º, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA no tubo de raios X. O tamanho dos cristais foi calculado através da Equação de Scherrer (Equação 60) (CARTER e NORTON, 2013; LADD e PALMER, 2013; TAVAKKOLI e YAZDANBAKHSH, 2013), aplicada somente ao pico principal da estrutura, conforme realizado por outros trabalhos da literatura (YAZDANBAKHSH *et al.*, 2011; TAVAKKOLI e YAZDANBAKHSH, 2013; SANAEISHOAR *et al.*, 2014; TAVAKKOLI e MOAYEDIPOUR, 2014; ZOU *et al.*, 2014; TABARI *et al.*, 2017). Foram analisados os três adsorventes obtidos após a síntese e o corante empregado nos testes de adsorção.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\, cos\theta_{hkl}} \tag{60}$$

Na qual D_{hkl} (nm) é o tamanho da partícula perpendicular a linha normal do plano com orientação (hkl), ou simplesmente tamanho médio da partícula (ou ainda tamanho médio do cristal), λ (nm) é o comprimento de onda da radiação incidente, β_{hkl} é a largura do pico à meia altura (do inglês *peak of full width at half maximum heigh*, FWHM) referente ao plano com orientação (hkl) e θ_{hkl} (rad) é o ângulo de Bragg do pico referente ao plano com orientação

(hkl) (TAVAKKOLI e YAZDANBAKHSH, 2013). Para óxidos do tipo perovskita, o fator de escala *K* (constante de Scherrer) usualmente é igual a 0,9 (TABARI *et al.*, 2012; LADD e PALMER, 2013; TAVAKKOLI e YAZDANBAKHSH, 2013).

Devido a erros de ordem instrumental, o parâmetro de largura do pico à meia altura (β_{hkl}) deve ser corrigido por meio da Equação 61 antes de ser aplicado para o cálculo de tamanho dos cristais. Nesta equação, B é a largura do pico a meia altura obtido no difratograma e b é a largura do pico a meia altura obtido para um padrão, geralmente o NaCl (CARTER e NORTON, 2013; LADD e PALMER, 2013).

$$\beta^2 = (B^2 - b^2) \tag{61}$$

3.2.2. Adsorção de N_2 à 77 K

Os ensaios de fisissorção de N_2 à 77 K foram realizados em um equipamento da MICROMERITICS, modelo ASAP, empregando cerca de 200 mg de cada amostra. Antes das análises, as amostras foram submetidas a um processo de degaseificação, no qual foram aquecidas a 300°C durante 1 hora, sob vácuo, no intuito de desobstruir seus poros e eliminar eventuais adsorbatos retidos.

Coletou-se cerca de 40 pontos de adsorção na faixa de pressão relativa entre 0,015 e 0,995 e cerca de 22 pontos de dessorção na faixa de 0,995 a 0,014. O volume específico da monocamada e, consequentemente, a área superficial específica de cada amostra foram calculados através do método de BET (Equações 44 e 45, respectivamente), na faixa de valores de pressão relativa entre 0,02 e 0,10, conforme recomenda a literatura (CARTER e NORTON, 2013; LIMA *et al.*, 2014). A área superficial específica referente aos microporos dos materiais (S_{micro}) foi calculada por meio do método t-plot, aplicando-se a equação de Harkins e Jura na faixa de 3,5 a 5,0 $\dot{A}$ de espessura. A área específica externa (S_{ext}), referente aos meso e macroporos, foi calculada por meio da diferença entre a área total calculada pelo método de BET e a área referente aos microporos, através da Equação 62.

$$S_{BET} = S_{micro} + S_{ext} \tag{62}$$

As curvas de distribuição de diâmetro do poro (volume acumulado dos poros e volume incremental (dV/dD) em função do diâmetro do poro) e o diâmetro médio de poro dos

materiais analisados foram calculados através da aplicação do método de BJH ao braço de dessorção das isotermas aplicando o *Faas Correction Halsey*. Os valores utilizados para os cálculos da área superficial específica estão expostos no Apêndice B. Todos os outros parâmetros texturais foram calculados no software do equipamento.

3.2.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram realizados em um equipamento da SHIMADZU, modelo IR-PRESTIGE, obtidos na faixa de comprimentos de onda entre 4000-400 cm^{-1} e através método de pastilhamento com KBr.

3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens do MEV foram obtidas em um Microscópio eletrônico de varredura da HITACHI, modelo TM 3000, com ampliação de 500x para o CMO e de 800x para o LMO e LCMO.

3.2.5. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O PCZ foi determinado utilizando o método de equilíbrio em sistema batelada: em um béquer de 50 mL foram adicionados 20 mg de cada um dos três adsorventes sintetizados e 20 mL da solução de NaCl (Dinâmica) 0,10 $molL^{-1}$ previamente preparada e com os valores de pH ajustados para 3, 5, 7, 9 e 11, utilizando soluções de NaOH (SYNTH) e HCl (NEON) 0,10 $molL^{-1}$ e 0,05 $molL^{-1}$. As misturas foram agitadas a 23°C de temperatura durante uma hora em agitador magnético (GOSTIRRER). Feito isso, os adsorventes foram separados da solução através da filtração em papel de filtro qualitativo e então foi realizada a medida do pH final das soluções com um pHmetro de bancada da MICRONAL (SMICIKLAS *et al.*, 2000). Os dados experimentais coletados e as retas de regressão linear para determinação do PCZ estão expostas no Apêndice C.

3.3. Testes de adsorção

Antes de realizar os testes de adsorção finais, foram realizados testes preliminares. Com os dados coletados nos testes finais, fez-se o estudo cinético e de equilíbrio de adsorção para os três adsorventes.

3.3.1. Testes preliminares

Antes de iniciar os testes de adsorção, fez-se a determinação da curva analítica do corante e realizou-se um estudo de fotodegradação do mesmo. Para obter a curva analítica, preparou-se 250 mL de solução aquosa estoque do corante com concentração de 100 ppm. A partir desta solução, foram preparadas diluições para as concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 ppm. Em seguida, mediu-se a absorbância destas diluições em um espectrofotômetro na faixa de comprimento de onda entre 400 e 700 nm. O comprimento de onda característico do corante, no qual ocorre o pico principal do espectro de absorbância do mesmo, foi descoberto nesse experimento. Os valores de absorbância máximos para cada concentração foram empregados na construção da curva analítica, que nada mais é que um gráfico da absorbância máxima *versus* concentração da solução. Este experimento foi feito em triplicata para minimizar os erros.

O estudo da fotodegradação foi feito para avaliar se a solução do corante é estável nas condições experimentais dos testes de adsorção (luminosidade do laboratório, temperatura, grau de agitação, dentre outros), porém na ausência do adsorvente. Para tanto, 250 mL de solução aquosa do corante com concentração de 30 ppm foi posta para agitar sob as mesmas condições experimentais dos testes de adsorção durante 90 minutos. A cada 10 minutos foram retiradas alíquotas da solução e as mesmas foram analisadas no espectrofotômetro na faixa de comprimento de onda entre 400 e 700 nm, obtendo-se os espectros de absorbância da solução do corante para cada tempo.

Além desses dois testes, fez-se também outros mais simples, de caráter puramente empírico, para se ter uma ideia da capacidade adsortiva (ou fotocatalítica) dos óxidos perovskita e do comportamento desta em função do pH da solução. Nesses ensaios, 20 mg dos adsorventes obtidos nas sínteses do $LaMnO_3$ e do $CaMnO_3$ foram testados na remoção de 20 ml do corante em concentração inicial de 30 ppm e com dois valores de pH inicial: natural da

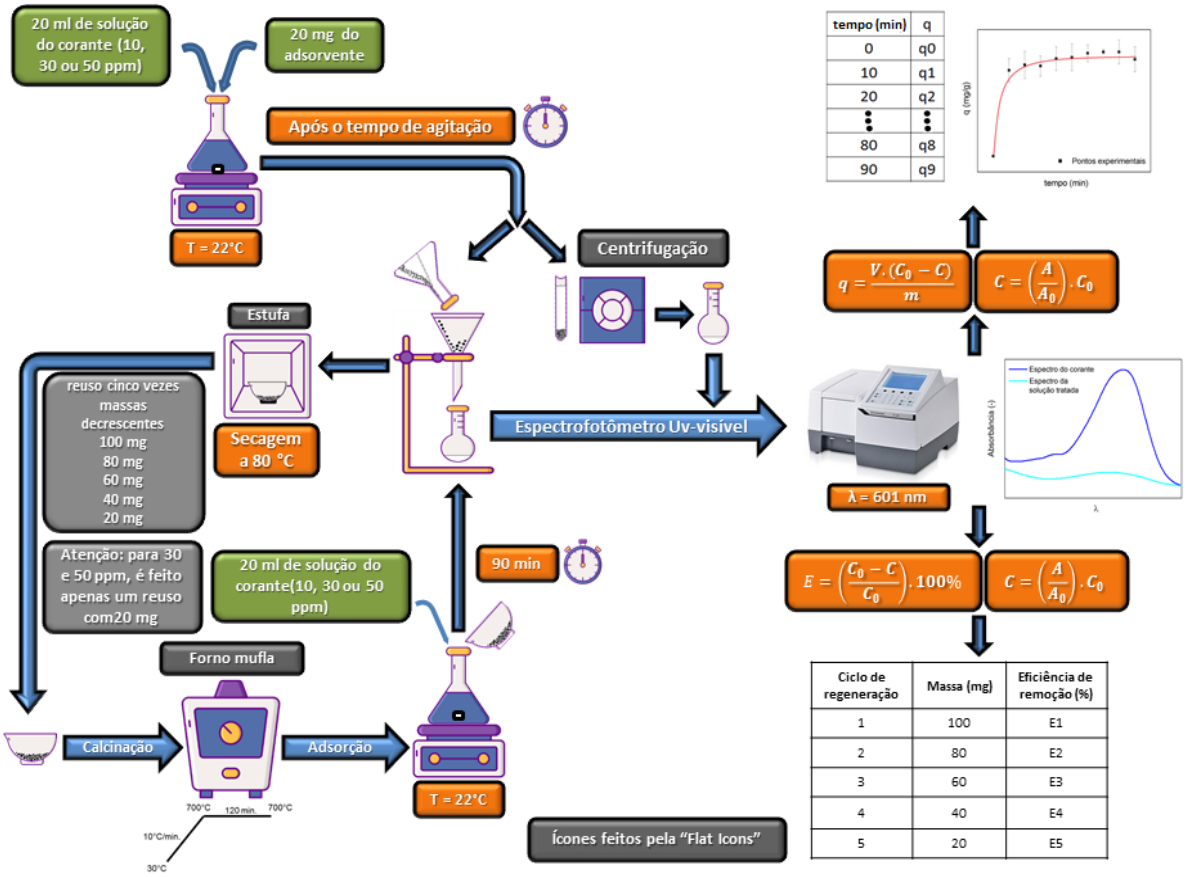
solução (entre 6,0 e 7,0) e ácido (igual a 3,0). O corante utilizado foi o *Bezaktiv Blue S-MAX* (BB) devido a ser de uso comercial. Ele foi obtido junto a uma indústria têxtil local.

3.3.2. Testes finais

Os testes de adsorção do corante foram feitos em *modus operante* batelada, em único estágio, com o corante BB, no qual o adsorvente ficou em contato com a solução aquosa do corante em pH ajustado para 3,0, sob agitação e temperatura constantes. Esse valor de pH foi escolhido com base nos resultados dos ensaios preliminares e de determinação do PCZ. Primeiro, pesou-se 20 mg de cada adsorvente e colocou-os em nove erlenmeyers diferentes, cada um referente a um tempo experimental: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 minutos. Os adsorventes foram previamente secos em estufa a 80°C durante 30 minutos e depois resfriados até a temperatura ambiente (23°C) antes do início dos experimentos. O tempo inicial (t = 0) corresponde a solução de corante isenta de adsorvente. Foram empregadas soluções aquosas de corante com concentração inicial de 10, 30 e 50 ppm. Colocou-se em contato com os adsorventes 20 mL de solução de corante na concentração inicial desejada. Os nove sistemas foram submetidos a mesma agitação constante e realizados sob temperatura de 23°C.

Ao final do respectivo tempo de cada erlenmeyer, procedeu-se a separação do sólido do meio fluido por meio de filtração com papel filtro qualitativo (UNIFIL) ou centrifugação, coletando-o para depois realizar o estudo de regeneração e reutilização. A solução isenta do sólido teve sua absorbância medida num espectrofotômetro. Esse experimento foi realizado em triplicata. A Figura 16 traz um fluxograma ilustrando a metodologia empregada nos testes de adsorção.

Figura 16 - Fluxograma ilustrando a metodologia empregada nos testes de adsorção.



Fonte: Produção própria, 2021.

Obtidos os pontos experimentais de absorbância da solução adsorvida em função do tempo, calculou-se a concentração de corante (adsorbato) na solução, *C* (mg/L), o percentual de eficiência de remoção, *E* (%), e a concentração de corante no adsorvente, *q* (mg/g), através das Equações 63, 64 e 9, respectivamente.

$$C = \left(\frac{A}{A_0}\right).C_0 \tag{63}$$

$$E = \left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right).100\% \tag{64}$$

Sendo *A* a absorbância, *V* o volume de solução empregado em litros e *m* a massa, em gramas, de adsorvente utilizado. O subíndice "0" representa os valores iniciais, sem adição de adsorvente. Sobre os dados coletados, foi feito o devido tratamento estatístico, calculando-se a média, o desvio padrão e a incerteza da medida (erro absoluto) para a triplicata de dados da

concentração do corante no adsorvente (q) (Equações 65, 66 e 67, respectivamente). Para a concentração do corante na solução e a eficiência de remoção, calculou-se apenas a média dos valores. Os dados experimentais coletados (massa e absorbância da solução), os valores calculados para o percentual de eficiência de remoção e para a concentração do corante na solução e no adsorvente e o tratamento estatístico realizado estão expostos no Apêndice D.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{1=1}^{n} x_i}{n} \tag{65}$$

$$DP = \sqrt{\frac{\sum_{1=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{66}$$

$$E = \frac{DP}{\sqrt{n}} \tag{67}$$

Para o estudo da cinética de adsorção do processo, avaliou-se os dados de concentração no adsorvente em função do tempo junto aos modelos de PPO e PSO em sua forma não-linear (Equações 4 e 20, respectivamente). Como os testes de adsorção foram realizados a mesma temperatura e em três concentrações iniciais diferentes, o dado experimental referente ao último tempo de adsorção foi utilizado para o estudo do equilíbrio de adsorção, pois os experimentos mostraram que o sistema já vai ter atingido o equilíbrio entre as fases. Assim, utilizou-se apenas o valor médio referente ao tempo de 90 minutos para as variáveis concentração do corante na solução e concentração do corante no adsorvente. Com esse conjunto de pontos, fez-se a regressão às equações dos modelos de Langmuir e Freundlich na sua forma linear (Equações 36 e 27, respectivamente). Estes dados e os respectivos gráficos de regressão linear estão expostos no Apêndice E.

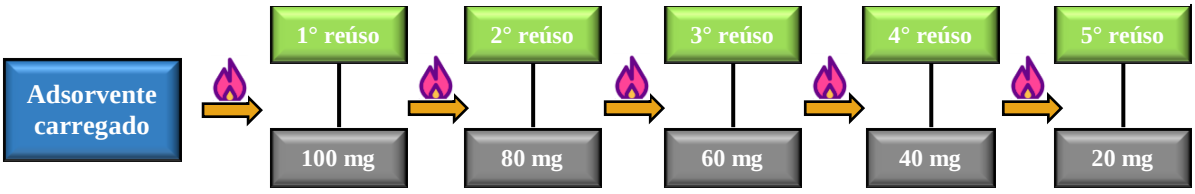
3.4. Regeneração e reutilização dos adsorventes

Após os ensaios de adsorção, os adsorventes recuperados e carregados com corante foram regenerados através do método térmico, aquecendo-os na mesma condição de calcinação efetuada na síntese dos adsorventes: 700°C durante duas horas e sob taxa de aquecimento de 10°C/min. Regenerou-se cerca de 400 mg de cada adsorvente recuperado. Em seguida, foram realizados ciclos de adsorção-regeneração consecutivos, empregando massas decrescentes de 100, 80, 60, 40 e 20 mg em cada ciclo, totalizando cinco ciclos. Essa

diminuição da massa ocorreu por conta de perdas operacionais inevitáveis que ocorrem durante a transferência do sólido entre o erlenmeyer e o cadinho de calcinação.

Os testes de adsorção realizados com os sólidos regenerados foram feitos do mesmo modo que os realizados com os adsorventes virgens: 20 mL da solução aquosa do corante com pH ajustado para 3,0 foram colocados em contato com a massa do adsorvente em um erlenmeyer e postos para agitar durante 90 minutos, suficiente para atingir o equilíbrio e a máxima remoção. Entretanto, os cinco ciclos de adsorção-regeneração foram realizados apenas para a solução do corante com concentração inicial de 10 ppm. Para as soluções com concentração inicial de 30 e 50 ppm, realizou-se apenas um ciclo, empregando 20 mg do adsorvente regenerado. A Figura 17 traz um fluxograma que torna mais claro a metodologia empregada nos ciclos de adsorção-regeneração. O esquema ilustrativo da Figura 16 também ilustra a metodologia de regeneração dos adsorventes.

Figura 17 - Esquema ilustrativo dos ciclos de adsorção-regeneração empregados.



Fonte: Produção própria, 2021.

O espectrofotômetro utilizado em todas as medidas de absorbância das soluções coloridas, realizadas ao longo dos testes de adsorção (preliminares e definitivos) e de regeneração, foi um Espectrofotômetro Uv-visível da Shimadzu, modelo UV-1800, utilizando-se cubetas de vidro com caminho óptico de 1 cm. Para o preparo de todas as soluções do corante, foi utilizada água destilada.

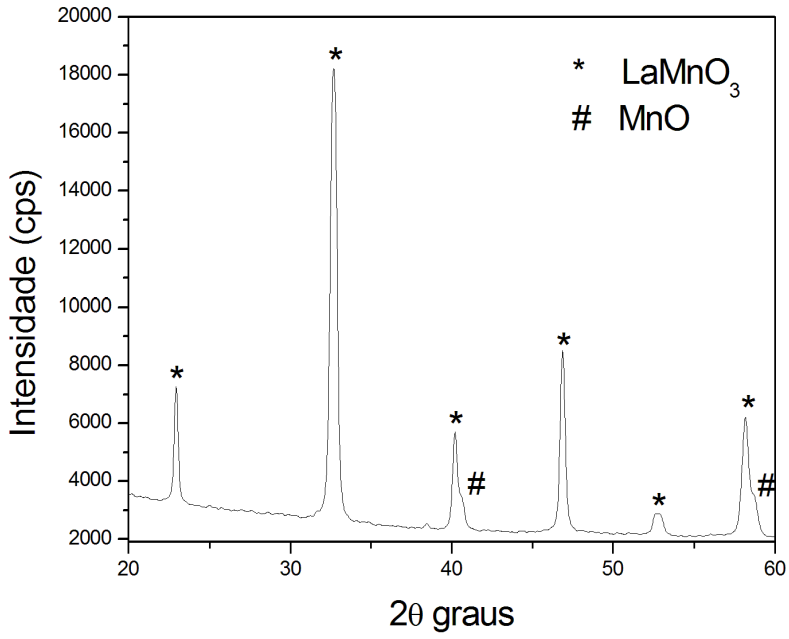
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos óxidos perovskita e do corante

4.1.1. Difratometria de raios X (DRX)

Os óxidos do tipo perovskita possuem como característica marcante a elevada cristalinidade, conferindo aos difratogramas de tais materiais a presença de picos bem definidos e com elevada intensidade. A confirmação da obtenção da fase perovskita foi feita mediante comparação dos DRX das amostras com as cartas cristalográficas presentes no *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), no *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) e com difratogramas encontrados em trabalhos científicos publicados na literatura. Esta comparação avaliou, primordialmente, a posição angular e a intensidade relativa dos picos principais. A Figura 18 mostra o DRX obtido para o LMO. Os resultados iniciais deste trabalho podem ser encontrados em Nascimento *et al.* (2020).

Figura 18 – Difratograma de raios X do LMO.



Fonte: Nascimento *et al*., 2020.

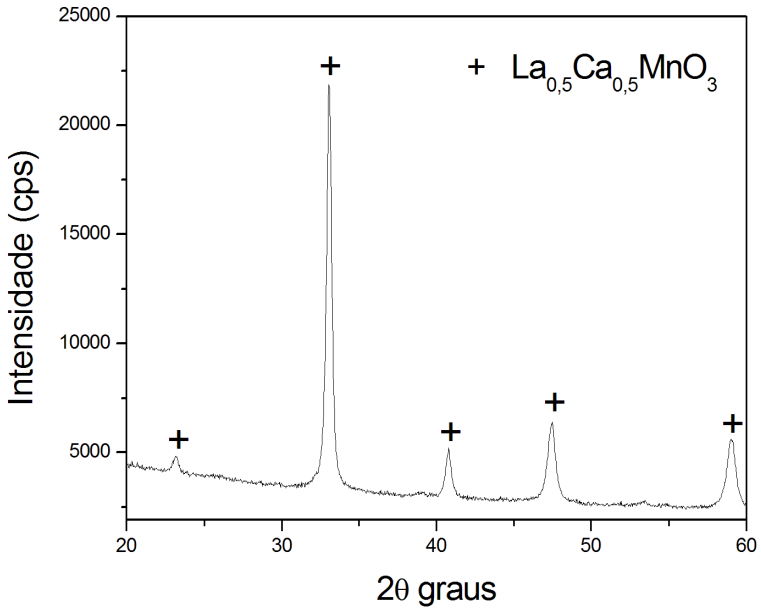
A confirmação da obtenção da fase perovskita foi feita por meio da comparação com a carta cristalográfica padrão ICSD n° 82226 e com os trabalhos presentes na Tabela 6 que

obtiveram o $LaMnO_3$, à exceção do de Santos *et al.* (2018), que obtiveram seu DRX sob radiação Co-Kα, diferente da empregada neste trabalho. A carta padrão indica uma estrutura do tipo ortorrômbica, muito comum para os óxidos do tipo perovskita, conforme mostrado na Tabela 5.

Além da fase perovskita, obteve-se uma pequena quantidade de óxido de manganês II (MnO) (ICSD n° 643195) como fase secundária. Este óxido provavelmente foi gerado devido ao excesso do reagente de manganês que na elevada temperatura de calcinação e em contato com o oxigênio do ar se converteu ao MnO. Atenta-se que o manganês deste óxido possui o mesmo estado de oxidação que o manganês do reagente empregado na síntese (+2). Portanto, não houve uma oxirredução para sua obtenção.

A Figura 19 mostra o DRX do LCMO. O difratograma mostra a obtenção de uma estrutura cristalina, sem a presença de fases secundárias. A confirmação da síntese do óxido foi feita comparando-se o DRX obtido com a carta padrão cristalográfica ICSD n° 155406 e com os difratogramas de alguns trabalhos presentes na Tabela 5. De acordo com a carta padrão, também foi obtida uma perovskita com estrutura ortorrômbica, a mais comum para esse tipo de óxido (Tabela 5).

Figura 19 – Difratograma de raios X do LCMO.



Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela 5 - Características dos óxidos do tipo perovskita e condições para obtenção de alguns trabalhos científicos.

Perovskita	Método de síntese	Condição de calcinação	Estrutura	Tamanho do cristal (nm)	Referência
LMO	PM	700°C/2h	O	18,0	Nascimento *et al*. (2020)
$LaMnO_3$	CSG	750°C/3h	O	25,6	Ran *et al*. (2013)
$LaMnO_3$	CSG	700°C/5h	R	23,4	Chen *et al*. (2013)
$LaMnO_3$	CSG	700°C/5h	R	23,4	Shen *et al*. (2013)
$LaMnO_3$	SSR	800°C/2h	R	29,0	Wenwei *et al*. (2013)
$LaMnO_3$	CSG	650°C/9h	R	28,0	Sanaeishoar *et al.* (2014)
$LaMnO_3$	AC	600°C/5h	O	30,0	Farhadi *et al*. (2017)
$LaMnO_3$	PM	700°C/2h	O	-	Santos *et al*. (2018)
$LaMnO_3$	CSG	600°C/3h	H	-	Mo *et al.* (2018)
LCMO	PM	700ºC/2h	O	23,7	Este trabalho
$La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$	MC	1400°C/110h	O	-	González-Calbet *et al*. (1999)
$La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$	MC	1350°C/60h	O	-	Walha *et al*. (2007)
$La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$	AC	800°C/12h	O	-	Mahata *et al*. (2017)
$La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$	CSG	600°C/3h	O	-	Mo *et al.* (2018)
$La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$	AC	850°C/8h	O	-	Ben Moumen *et al*. (2019)
$La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$	CSG	700°C/10h	O	-	Andrade *et al*. (2016)
$La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$	SAM	-	O	135,0	Tabari *et al*. (2017)
$La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$	CSG	850°C/24h	O	32,0	Makni-Chakroun *et al*. (2015)
$La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$	MH	800°C/6h	O	20,0	Arabi *et al*. (2017)
$La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$	MC	1400°C/24h	O	-	Linh *et al*. (2017)
$La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$	SAM	-	O	93,0	Tabari *et al*. (2017)
$La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$	CSG	750°C/9h	H	35,0	Yazdanbakhsh *et al*. (2011)
$La_{0,5}Ca_{0,5}FeO_3$	CSG	700°C/9h	O	20,0	Tavakkoli *et al*. (2014)
$La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$	CSG	650°C/9h	H	39,0	Tavakkoli and Moayedipour (2014)
$LaNi_{0,3}Mn_{0,7}O_3$	CSG	750°C/3h	O	13,5	Ran *et al*. (2013)

Fonte: Produção própria, 2021.

Comparando-se os difratogramas do LMO (Figura 18) e do LCMO (Figura 19), percebe-se que a dopagem do sítio A com cálcio promoveu um pequeno deslocamento dos picos de difração para ângulos maiores, além do desaparecimento do pico localizado em 53°. Este deslocamento ocorre e é sutil devido ao fato de os raios dos íons Ca^{2+} (114 $\dot{A}$) e La^{3+} (117,2 $\dot{A}$) serem similares. Além disso, a dopagem com cálcio também promoveu o aumento no tamanho do cristal (18,0 nm para o LMO e 23,7 nm para o LCMO). Este aumento é explicado pelo fato de a dopagem ter promovido o aumento do número de vacâncias de oxigênio, geradas para compensar as cargas na estrutura, desbalanceadas pela incorporação de um cátion metálico com carga menor que a pré-existente, conforme explicam Tavakkoli *et al.* (2014) e Tabari *et al.* (2017).

Avaliando a Tabela 5 e fazendo uma comparação entre as metodologias de síntese empregadas para obtenção dos óxidos perovskita, conclui-se que a metodologia empregada neste trabalho é eficiente e apresenta uma boa relação custo-benefício, pois produziu perovskitas nanocristalinas com tamanho de cristal relativamente menor através de uma condição de calcinação mais branda (menor temperatura e/ou tempo) e empregando um agente quelante de estrutura mais barato, o colágeno. Embora as perovskitas sejam materiais que geralmente apresentam poucos poros, baixa área superficial específica e tenham seu desempenho dependente de trocas eletrônicas e/ou interações superficiais, espera-se que menores tamanhos de cristal promovam aumento da área superficial específica e melhorem a capacidade adsortiva do material, pois um menor tamanho de partícula pode aumentar a razão entre os átomos superficiais e os átomos do "*bulk*" da estrutura, fato indicado pelos trabalhos de Zhu *et al.* (2014) e Ribeiro *et al.* (2020).

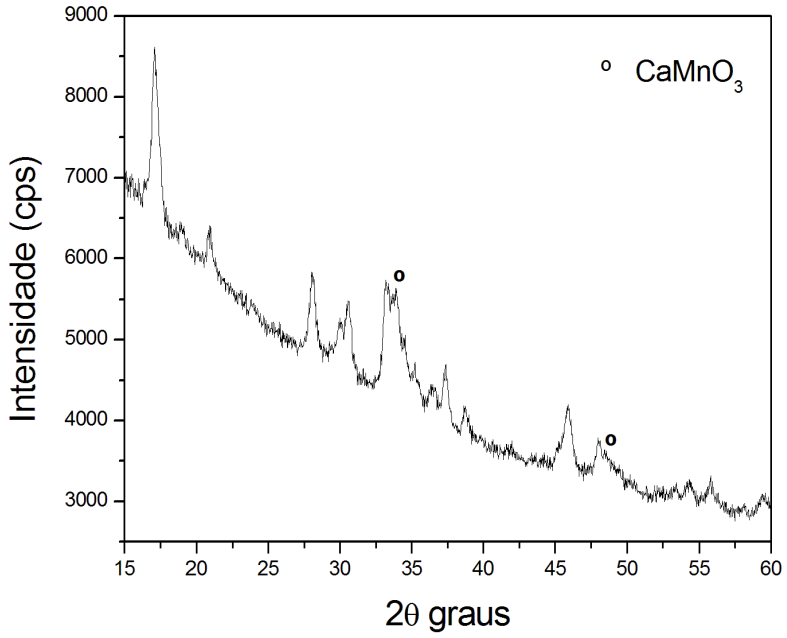
Fazendo uma comparação entre o LCMO e os óxidos dopados sintetizados por Tavakkoli *et al.* (2014) ($La_{0,5}Ca_{0,5}FeO_3$) e por Yazdanbakhsh *et al.* (2011) ($La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$), percebe-se que o efeito do metal que ocupa o sítio B não apresentou influência sobre o tamanho do cristal, haja vista que a relação entre os raios dos metais do sítio B é $r_{Mn} > r_{Fe} > r_{Ni}$, ou seja, o tamanho da perovskita de manganês (LCMO) deveria ser maior que o da perovskita de ferro e esta, por sua vez, deveria ser maior que a perovskita de níquel, afinal, ambas foram obtidas através de uma síntese química empregando agente complexante da estrutura.

Comparando-se o efeito do cátion dopante no sítio A, Ca^{2+} para o LCMO e Pb^{2+} para o $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$ sintetizado por Tavakkoli e Moayedipour (2014), ambos sintetizados sob condições de síntese similares, o maior raio do chumbo resultou em um material com maior tamanho do cristal. Outra comparação interessante pode ser feita entre o LCMO e o

$LaNi_{0,3}Mn_{0,7}O_3$ sintetizado por Ran *et al.* (2013), ambos sintetizados por métodos químicos semelhantes. Neste caso, a substituição dos íons manganês por um metal com menor raio iônico (Ni) causou a contração da estrutura, diminuindo o tamanho do cristal.

A Figura 20 traz o DRX do CMO. Este difratograma apresenta vários picos mal definidos, largos e com baixa intensidade, além de muito ruído e uma linha de base inclinada. Isto significa que a síntese não possibilitou a geração de uma estrutura monofásica coesa e bem definida. Ao invés disso, foi obtida uma mistura agregada de diversos compostos. Além disso, é provável que ainda estejam presentes precursores da síntese.

Figura 20 – Difratograma de raios X do CMO.



Fonte: Produção própria, 2021.

A comparação com a carta cristalográfica ICSD n° 258991 indica que os picos presentes nas posições angulares de 34° e 48,8° referem-se ao $CaMnO_3$ ortorrômbico. Entretanto, estes picos não são os mais intensos do DRX, além de não estarem bem definidos. O pico mais intenso do difratograma, localizado em torno de 17,4°, pode ser indexado ao reagente $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ (ICSD n° 28059), empregado na síntese, e ao composto $Ca(NO_2)_2.4H_2O$ (ICDD-PDF 00-038-0636). Isso indica que parte dos reagentes não reagiu durante a síntese, sugerindo que a formação da fase perovskita foi apenas iniciada. Os outros

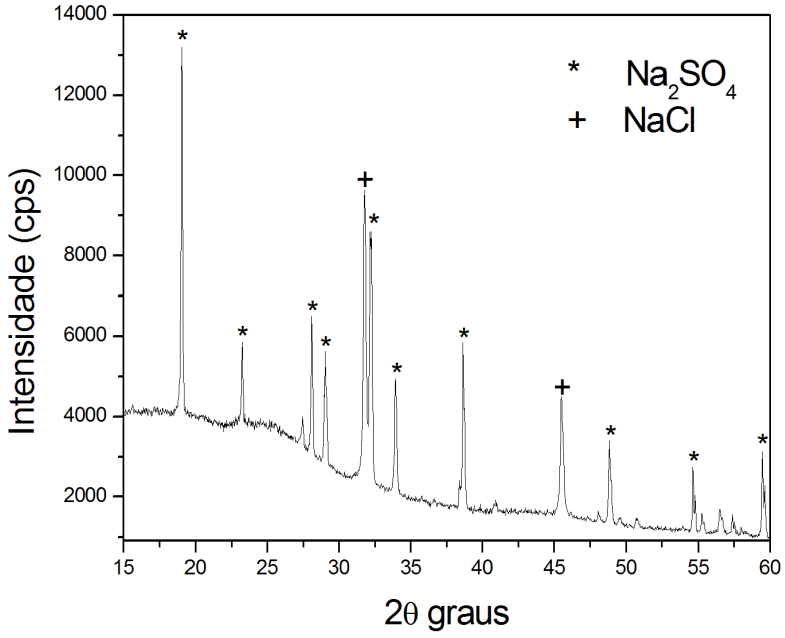
picos presentes no difratograma se referem aos óxidos de cálcio (II) (ICSD n° 51409), de manganês (II) (ICSD n° 262928) e de manganês (IV) (ICSD n° 759760).

A explicação mais provável para o insucesso da síntese é que a condição de calcinação empregada (700°C/2h) não forneceu energia suficiente para gerar a perovskita monofásica e cristalina. Esta explicação é fundamentada pela literatura, pois provavelmente nenhum outro estudo empregou uma temperatura menor ou igual a esta para obter o $CaMnO_3$ monofásico, como por exemplo os trabalhos de Muro *et al.* (2005), Du *et al.* (2014), Han *et al.* (2014a), Han *et al*. (2014b), Goian *et al.* (2015) e Mo *et al.* (2018). Desses estudos, dois chamam atenção: o de Muro *et al.* (2005) e o de Mo *et al.* (2018). O primeiro sintetizou o $CaMnO_3$ através da decomposição térmica de um precursor metal-orgânico da perovskita e fez um estudo da temperatura de calcinação necessária para obter o óxido: 500°C, 600°C, 700°C e 800°C por duas horas. Os resultados de DRX obtidos mostraram que a perovskita monofásica e cristalina foi obtida somente para 800°C. O segundo sintetizou óxidos perovskita com estrutura $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x = 0; 0,2; 0,33; 0,5; 0,75 e 1.0) através do método SG empregando polivinilpirrolidona (K-30) e N,N dimetil formilamida e com calcinação a 600°C/3h. Entretanto, apenas para x=1,0 ($CaMnO_3$), foi necessário empregar uma temperatura maior, de 800°C.

A Figura 21 mostra o DRX do corante BB, empregado neste trabalho. Este difratograma mostra a presença de uma estrutura cristalina com vários picos bem definidos e que se referem a presença do sulfato de sódio (ICSD n° 81506) e do cloreto de sódio (ICSD n° 169462). Contudo, salienta-se que vários compostos de sódio apresentam picos nas mesmas posições dos picos do cloreto de sódio, 31,8° e 45,5°. Portanto, há a possibilidade destes picos não estarem associados ao referido cloreto.

Os corantes são estruturas orgânicas complexas, então, estes dois compostos não são os únicos constituintes do corante, mas são os mais cristalinos. A parcela orgânica do corante não ficou evidente porque o DRX indica os picos de difração apenas dos compostos cristalinos, ou seja, os compostos orgânicos não apresentam picos de difração, ou quando apresentam possuem baixa intensidade, fazendo com que fiquem sobpostos aos picos dos cristais, senão na forma de ruído. A presença do sulfato em quantidade considerável caracteriza este corante como reativo. O DRX obtido é bastante similar ao presente no trabalho de Rodrigues (2016), provavelmente o único trabalho acadêmico que caracterizou este corante.

Figura 21 – Difratograma de raios X do BB.



Fonte: Produção própria, 2021.

4.1.2. Adsorção de N_2 à 77 K

A fisissorção de N_2 é uma ferramenta poderosa na caracterização dos materiais, pois fornece informações diretas sobre a área superficial e a estrutura porosa. No caso dos óxidos do tipo perovskita, a estrutura porosa geralmente é mensurada para indicar o quão grande é o tamanho dos poros e em que forma ele existe (ZHU *et al.*, 2014).

Os valores dos parâmetros texturais obtidos para os três materiais sintetizados neste trabalho seguem expostos na Tabela 6. No Apêndice B estão os dados utilizados para o cálculo da área superficial específica. Os materiais sintetizados apresentam baixa área superficial específica, resultado já indicado na literatura pelos trabalhos de Zhu *et al.* (2014), Tummino *et al.* (2017) e Fernandes *et al.* (2020) e pelos trabalhos presentes na Tabela 7.

Tabela 6 – Parâmetros texturais dos adsorventes sintetizados.

	LMO	**LCMO**	**CMO**
S_{BET} (m^2/g)	7,1	12,2	10,6
S_{micro} (m^2/g)	4,0	1,9	1,3
S_{ext} (m^2/g)	3,1	10,3	9,3
$V_{Total,poros}$ (cm^3/g)	0,067	0,116	0,060
$D_{Médio,poros}$ (nm)	38,2	41,5	29,0

S_{BET}: área superficial específica total calculada pelo método de BET; S_{micro}: área total dos microporos; S_{ext}: área total externa, equivalente aos meso e macroporos; $V_{Total,poros}$: volume total dos poros; $D_{Médio,poros}$-: diâmetro médio dos poros.
Fonte: Produção própria, 2021.

Os valores de diâmetro médio dos poros indicam que os três adsorventes são predominantemente mesoporosos, conforme indicado pelos trabalhos de Schmal (2010), Lima *et al.* (2014) e Thommes *et al.* (2015). Dos três, o óxido dopado foi o que apresentou a maior área específica, o maior volume total dos poros e o maior diâmetro médio de poro. O trabalho de Mo *et al.* (2018) também realizou a síntese do $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x = 0; 0,2; 0,33; 0,5; 0,75 e 1,0). Como resultado, também foram obtidos materiais mesoporosos e a maior área superficial específica também foi apresentada pelo $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$. Segundo os autores, a mesoporosidade provavelmente está relacionada a formação de nanopartículas aglomeradas enquanto que a razão para o óxido dopado com x=0,5 ter apresentado a maior área superficial pode estar relacionada a formação dos poros nas partículas empilhadas/aglomeradas do cristal.

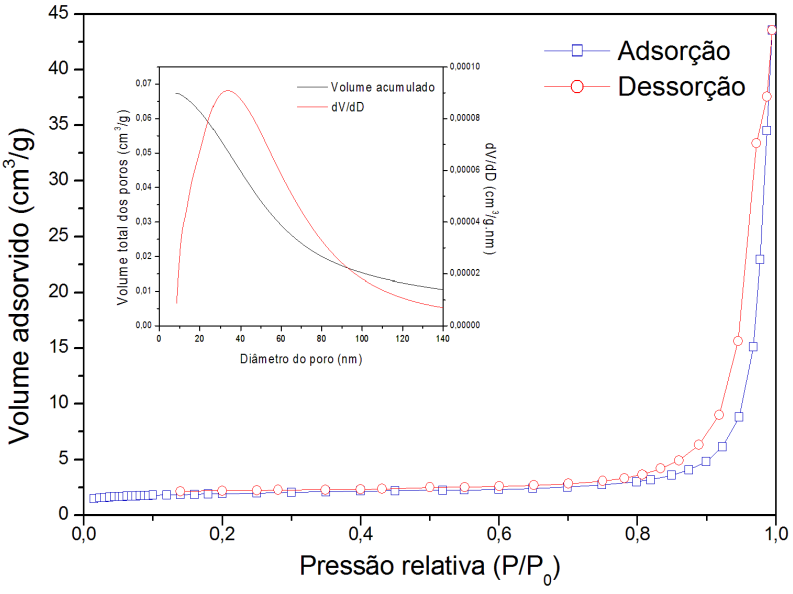
No trabalho de Tabari *et al.* (2017) também foi sintetizado o $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, porém com x = 0; 0,2 e 0,4 e através do método SAM. Os três materiais obtidos são mesoporosos. Em semelhança ao obtido nesta dissertação, a dopagem com cálcio promoveu aumento da área específica e do diâmetro médio dos poros. Os autores afirmam que o aumento do diâmetro do poro esteja relacionado com a presença de poros com formato de garrafa/frasco de tinteiro, com entrada estreita, porém cavidade grande (ou seja, poros volumosos com abertura estreita). Eles ainda complementam que esse tipo de poro pode ser explicado pela minimização da energia livre de superfície, afinal, a entrada de cálcio na estrutura gera defeitos na rede estrutural, promovendo a diminuição da energia dos defeitos.

As Figuras 22, 23 e 24 mostram os perfis das isotermas de adsorção-dessorção obtidos nos experimentos de fisissorção de N_2 à 77K para o LMO, LCMO e CMO, respectivamente. Em destaque, no canto superior esquerdo, estão as curvas de distribuição de diâmetro de poro

(volume acumulado dos poros e volume incremental (dV/dD) *versus* diâmetro do poro. Estas curvas crescem da direita para a esquerda). As três isotermas indicam que os materiais são porosos com meso e macroporos. A identificação foi feita comparando-se o formato com a classificação da IUPAC, disponível em Schmal (2010), Lima *et al.* (2014) e Thommes *et al.* (2015). Embora não esteja muito visível, em baixas pressões relativas, as três isotermas são côncavas para baixo. Este tipo de isoterma é característico de materiais com poros razoavelmente grandes, geralmente mesoporosos. O *loop* de histerese se deve ao efeito de condensação capilar que ocorre nos poros, fato indicado por Thommes *et al.* (2015), confirmando o resultado obtido.

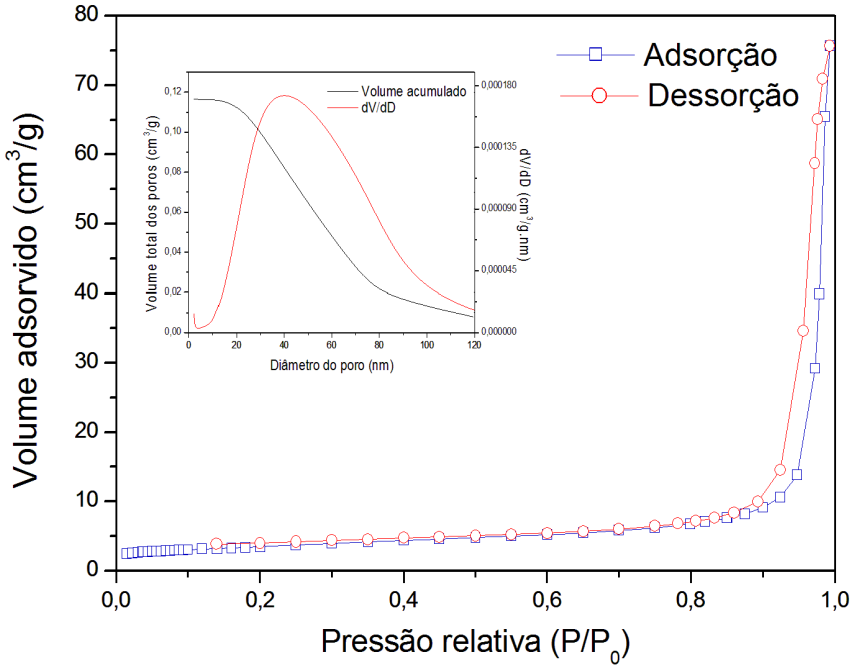
Todas as três isotermas apresentam também histerese. Em elevadas pressões relativas, a concavidade das curvas de adsorção e dessorção são ambas para cima. Além disso, embora esteja pouco perceptível, a histerese das curvas se estende até pressões relativas medianas. Segundo Thommes *et al.* (2015), a histerese com este formato geralmente é observada em sistemas contendo agregados particulares em forma de placa, gerando poros com formato de fenda. O autor desta dissertação concorda com o definido por Thommes *et al.* (2015), de que os poros possuem formato de fenda/cavidade, diferente do apresentado por Tabari *et al.* (2017), que afirma que eles possuem formato de tinteiro (raio da abertura menor que o raios da cavidade).

Figura 22 - Isoterma de adsorção-dessorção do N_2 à 77K para o LMO.



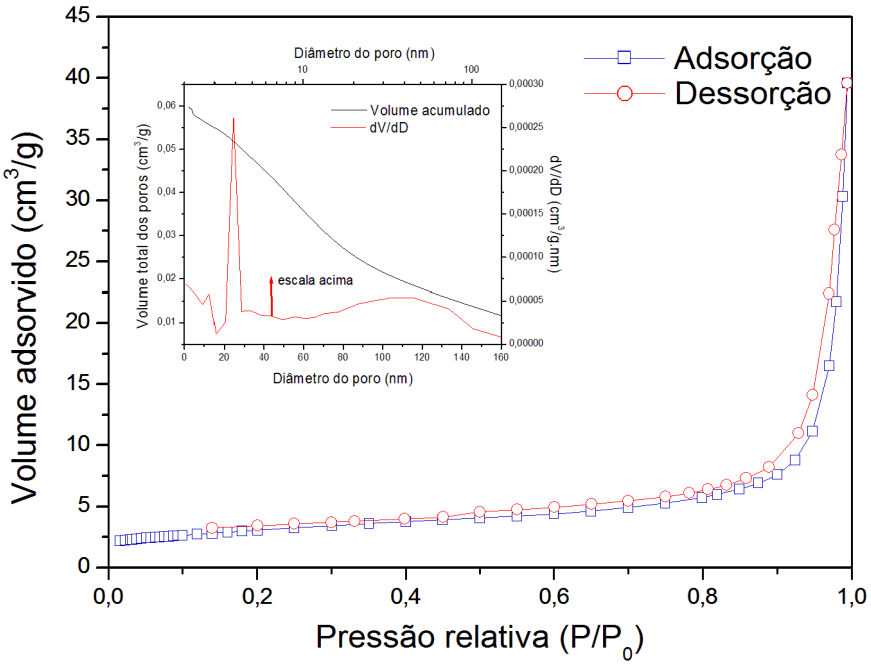
Fonte: Produção própria, 2021.

Figura 23 - Isoterma de adsorção-dessorção do N_2 à 77K para o LCMO.



Fonte: Produção própria, 2021.

Figura 24 - Isoterma de adsorção-dessorção do N_2 à 77K para o CMO.



Fonte: Produção própria, 2021.

Esse mesmo comportamento de isoterma foi apresentado por Tabari *et al.* (2017) e por Mo *et al*. (2018) para perovskitas do tipo $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Mesmo não tendo discutido sobre esse aspecto, as isotermas de adsorção do $LaMnO_3$, do $CaMnO_3$ e do $CaMnO_3$ deficiente em oxigênio, apresentadas por Ding *et al.* (2017), Han *et al.* (2014b) e Du *et al.* (2014), respectivamente, em seus materiais suplementares, também apresentam o mesmo comportamento. Para o último, o efeito de histerese é pouco pronunciado, mas existe. O $LaMnO_3$ sintetizado por Sanaeishoar *et al.* (2014) apresentou isoterma do tipo IV. Todas essas isotermas estão expostas no Anexo C.

As curvas de distribuição do diâmetro do poro dos materiais sintetizados com sucesso ($LaMnO_3$ - LMO e $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ - LCMO) mostram que eles apresentam poros nas faixas de tamanho meso e macroporoso, com poros de até cerca de 150 nm de diâmetro. A curva de volume acumulado mostra que o ganho de volume para diâmetros de poro abaixo de 50 nm é maior que o acumulado para diâmetros maiores, indicando que as estruturas possuem um número maior de mesoporos. A curva de volume adsorvido incremental (dV/dD) dá uma ideia melhor da distribuição do tamanho dos poros, pois mostra que o pico de volume adsorvido se encontra na faixa dos mesoporos (entre 2 e 50 nm), mostrando que os poros com este diâmetro acumularam maior volume, ou seja, são os mais numerosos dessas estruturas, classificando-as como mesoporosas.

Outra observação importante é que os picos das curvas dV/dD ficam entorno dos valores de diâmetro médio dos poros dessas estruturas, 38,2 e 41,5 nm para o LMO e LCMO, respectivamente (Tabelas 6 e 7). Além disso, o fato dessas curvas serem contínuas e apresentarem apenas uma região de máximo mostra que as estruturas analisadas são organizadas, confirmando o sucesso da síntese. Os trabalhos de Ding *et al.* (2017) ($LaMnO_3$), Tabari *et al.* (2017) ($LaMnO_3$, $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$ e $La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$) e Mo *et al.* (2018) ($La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$) apresentaram curvas de distribuição do tamanho do poro semelhantes às deste trabalho, ver Anexo C. Embora o primeiro não tenha discutido a respeito, apenas as disponibilizando em seu material suplementar, a curva de distribuição de diâmetro de poros para o $LaMnO_3$ sem tratamento com ácido cítrico (LMO-*blank*) apresenta, além do pico maior em torno de 18 nm, um pico menor em torno de 4 nm. Isso significa que seu material é mesoporoso mas apresenta em sua estrutura uma quantidade relativamente elevada de poros com diâmetro de cerca de 4 nm, no limite da micro-mesoporosidade.

Os resultados presentes na Tabela 6 também indicam que o LMO apresenta uma área de microporos um pouco maior que a de meso e macroporos. Como as curvas de distribuição do diâmetro do poro mostraram que esse óxido é mesoporoso, isso significa que ele possui um

número considerável de microporos (no caso das perovskitas, microfendas), cuja área superficial se iguala a de uma grande quantidade de mesoporos com diâmetro discreto, em torno de 38,2 nm. O mesmo não acontece com o óxido dopado, pois este apresentou uma área de microporos muito inferior a de meso e macroporos. Portanto, o LCMO apresenta uma distribuição de poros mais estreita que o LMO, com muitos poros com tamanho em torno de 41,5 nm e poucos microporos.

Já para o CMO, as curvas de distribuição do diâmetro do poro não apresentam uma faixa discreta de diâmetro, possuindo mais de uma região de máximo. A curva de volume incremental (dV/dD) não apresenta um aspecto plenamente contínuo, confirmando que a distribuição do tamanho dos poros é variada. Essa curva apresenta duas regiões de máximo, uma em torno de 4 nm e outra na faixa entre 20 e 100 nm (vide escala logarítmica de cima do gráfico – a escala de baixo é referente ao volume acumulado), sendo que a que compreende o valor de diâmetro médio do poro, 29,0 nm, não é a de maior volume incremental, embora seja a mais contínua. Os valores de área microporosa e área externa (meso e macroporosa) para o CMO, dispostos na Tabela 6, indicam uma área microporosa muito menor que a meso e macroporosa. Portanto, a conclusão é que se trata de uma estrutura que contém muitos poros meso e macroporosos de tamanhos variados e poucos poros com diâmetro discreto em torno de 4 nm. Isso também serve de indício que o material obtido não apresenta uma estrutura organizada, fato em detrimento com os outros dois adsorventes obtidos, mais uma prova do insucesso da síntese.

O aumento do tamanho do cristal que ocorre do LMO para o LCMO não resultou na diminuição da área específica. Pelo contrário, a dopagem com cálcio resultou no aumento deste parâmetro. Embora a síntese do $CaMnO_3$ não tenha gerado a monofase perovskita, o valor de área superficial obtido é próximo dos outros óxidos sintetizados. Porém, esse valor não pode ser usado para comparação.

A Tabela 7 traz um comparativo entre a área superficial específica, o diâmetro médio e o volume específico dos poros para óxidos perovskita deste trabalho e de outros presentes na literatura. Os dados presentes mostram que esta classe de materiais apresenta valores de área pequenos. O mesmo é afirmado para o volume dos poros. Embora seja preconizado pela literatura no trabalho de Peña e Fierro (2001) que o emprego de condições de calcinação mais vigorosas resultem na diminuição da área específica, os dados referentes ao $LaMnO_3$ não refletem necessariamente isso. Contudo, nos trabalhos que sintetizaram o óxido dopado (este trabalho e os de Mahata *et al.* (2017) e Mo *et al.* (2018)), o aumento da temperatura de

calcinação provocou a diminuição da área específica, embora tenham sido empregadas metodologias de síntese diferentes.

Tabela 7 - Parâmetros texturais de óxidos perovskita obtidos em alguns trabalhos científicos.

Perovskita	Método de síntese	Condição de calcinação	S_{BET} (m^2/g)	$D_{Médio,poros}$ (nm)	$V_{Total,poros}$ (cm^3/g)	Referência
LMO	PM	700°C/2h	7,1	38,2	0,0674	Este trabalho
$LaMnO_3$	CSG	700°C/5h	19,5	-	-	Chen *et al.* (2013)
$LaMnO_3$	CSG	750°C/3h	6,6	-	-	Ran *et al.* (2013)
$LaMnO_3$	CSG	700°C/5h	19,5	-	-	Shen *et al.* (2013)
$LaMnO_3$	CSG	650°C/9h	475,0	8,7*	0,2700*	Sanaeishoar *et al.* (2014)
$LaMnO_3$**	CSG	750°C/2h	42,0	36,0	0,2300	Ding *et al.* (2017)
$LaMnO_3$	SAM	-	18,9	7	0,0680	Tabari *et al.* (2017)
$LaMnO_3$	SG	600°C/3h	19,5	-	-	Mo *et al.* (2018)
$LaMnO_3$	PM	700°C/2h	80,0	-	-	Santos *et al.* (2018)
LCMO	PM	700ºC/2h	12,2	41,5	0,1165	Este trabalho
$La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$	AC	800°C/12h	11,1	-	-	Mahata *et al.* (2017)
$La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$	CSG	600°C/3h	23,0	2 – 10***	-	Mo *et al.* (2018)
$La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$	SAM	-	26,7	15	0,0950	Tabari *et al.* (2017)
$La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$	AC	800°C/12h	7,6	-	-	Mahata *et al.* (2017)
$La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$	AC	800°C/12h	5,8	-	-	Mahata *et al.* (2017)
$La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$	SAM	-	28,9	18	0,0970	Tabari *et al.* (2017)

S_{BET} - área superficial específica total calculada pelo método de BET; $V_{Total,poros}$ - volume total dos poros; $D_{Médio,poros}$ - diâmetro médio dos poros;
*: calculados através do método DR; **: apenas para o não tratado com ácido; ***: não disponibilizou um valor representativo, apenas a faixa de diâmetros de poro.
Fonte: Produção própria, 2021.

O efeito do agente complexante da estrutura ficou claro nesta tabela comparativa. Por exemplo, este trabalho e o de Santos *et al.* (2018) sintetizaram o $LaMnO_3$ através da mesma metodologia de síntese e com a mesma condição de calcinação, porém empregando agentes complexantes diferentes, o colágeno neste trabalho e a proteína da soja no trabalho de Santos

et al. (2018). Como resultado, estes obtiveram um material com área específica cerca de onze vezes maior.

Em relação ao diâmetro médio dos poros, os materiais sintetizados neste trabalho apresentaram valores maiores que os obtidos em outros trabalhos. Levando em conta que as moléculas dos corantes são volumosas, esse fato é um ponto positivo e ajuda a explicar a capacidade adsortiva dos óxidos do tipo perovskita, mesmo sendo materiais com baixa área superficial.

Uma comparação interessante pode ser feita entre o $LaMnO_3$ sintetizado neste trabalho (LMO) e por Ding *et al.* (2017). Ambos foram obtidos por meio de metodologias de síntese semelhantes (síntese química com condições de calcinação semelhantes) e apresentam o mesmo diâmetro médio dos poros, embora o material obtido por Ding *et al.* (2017) apresente uma área cerca de seis vezes maior e um volume de poro cerca de duas vezes e meia maior. Embora sua curva de distribuição de tamanho dos poros (disponível no material suplementar) mostre uma faixa de tamanhos menor que a deste trabalho, provavelmente o $LaMnO_3$ sintetizado por eles deve ter uma maior densidade de poros (ou seja, uma maior quantidade de poros pela mesma massa de material). Além disso, a curva de Ding *et al.* (2017) apresenta um pico em torno de 4 nm, mostrando que a estrutura contém um certo número de microporos com este diâmetro, fato que também contribui para a elevada área superficial apresentada.

Embora os resultados apresentem uma área superficial muito pequena, deve-se ter em mente que o desempenho dos óxidos perovskita é função principalmente de trocas eletrônicas e/ou interações superficiais, fato apresentado no trabalho de Zhu *et al.* (2014), o que justifica que esses óxidos apresentem alta capacidade de remoção das moléculas dos corantes. Além disso, como as moléculas dos corantes são volumosas e pesadas, talvez seja mais interessante que o adsorvente tenha um número menor de poros com grandes dimensões, fato que ocorre com o LMO e o LCMO, do que um grande número de poros com pequenas dimensões. Assim sendo, a análise conjunta dos três parâmetros texturais (área superficial específica, diâmetro médio dos poros e volume total dos poros) deve ser levada em consideração ao invés de apenas a área superficial específica.

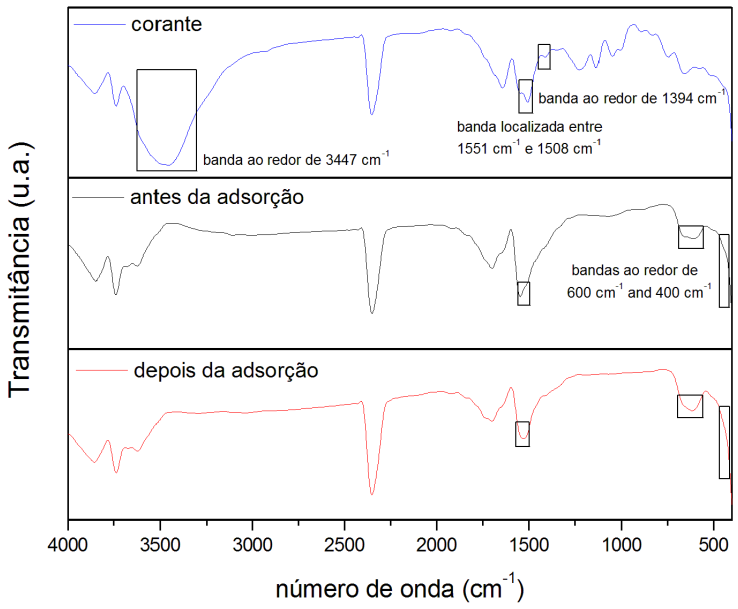
4.1.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 25, 26 e 27 mostram os espectros de infravermelho dos adsorventes LMO, LCMO e CMO antes e depois de terem sido empregados nos testes de adsorção,

respectivamente. Nos três gráficos, segue exposto também o espectro do corante BB. Rodrigues (2016) afiram que o espectro do corante apresenta três bandas características: em torno de 3447 cm^{-1}, relacionada ao estiramento da ligação O-H provavelmente presente devido a água fisissorvida, entre 1551 cm^{-1} e 1508 cm^{-1}, referentes ao estiramento simétrico da ligação C=N e ao redor de 1394 cm^{-1}, relacionada ao estiramento simétrico do grupo C=N presente no anel aromático.

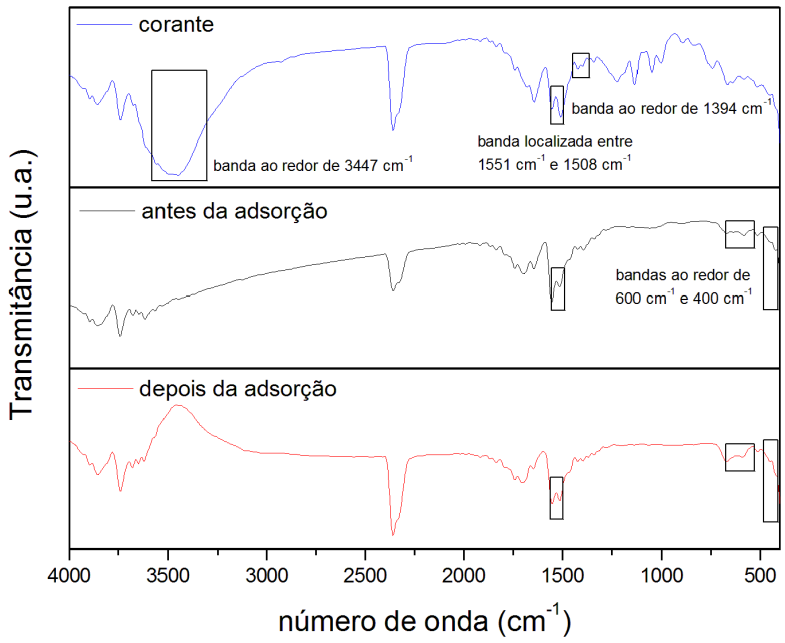
Os espectros dos três adsorventes mostram bandas ao redor de 600 cm^{-1} e 400 cm^{-1}, características da ligação metal-oxigênio. No caso dos óxidos perovskita, essas bandas estão relacionadas mais especificamente ao estiramento das bandas υ M-O e aos modos de vibração das bandas δ M-O-M, respectivamente, conforme informa os trabalhos de Nakamoto (1977), Tabari *et al*. (2012), Hashemian e Foroghimoqhadam (2014), Tavakkoli *et al*. (2014), Tavakkoli e Moayedipour (2014) e Farhadi *et al.* (2017). A presença dessas bandas nos espectros não confirma que a fase perovskita seja dominante, apenas indica que naquele material existem ligações entre metais e oxigênio. De acordo com os DRX dos óxidos, no caso dos espectros das Figuras 25 e 26, essas bandas se referem a presença da estrutura perovskita, mas no espectro da Figura 27, essas bandas estão relacionadas as ligações metal-oxigênio dos vários óxidos presentes na estrutura, como os óxidos de Ca (II), Mn (II) e $Ca(NO_3)_2.4H_2O$, além da fase perovskita incipiente.

Figura 25 - Espectros de FTIR do corante e do LMO antes e depois da adsorção.



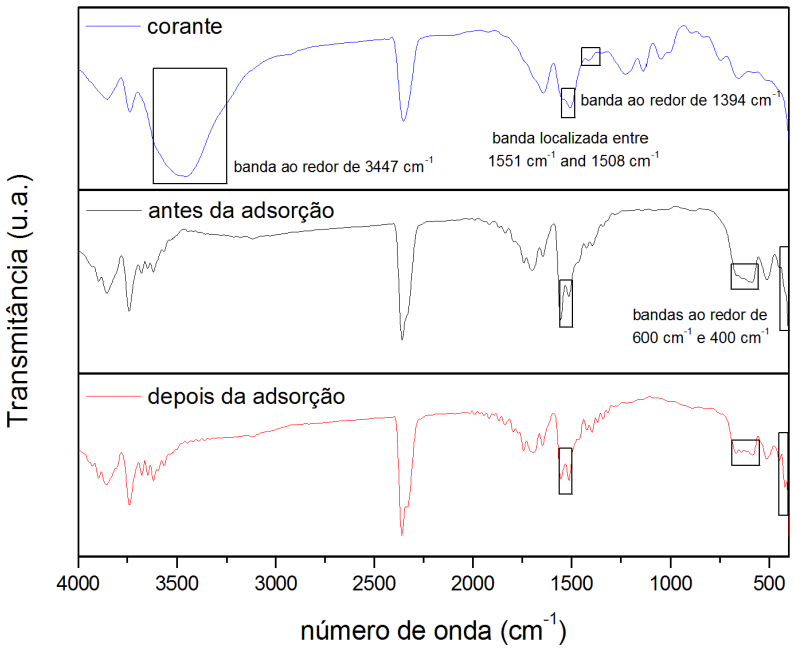
Fonte: Produção própria, 2021.

Figura 26 - Espectros de FTIR do corante e do LCMO antes e depois da adsorção.



Fonte: Produção própria, 2021.

Figura 27 - Espectros de FTIR do corante e do CMO antes e depois da adsorção.



Fonte: Produção própria, 2021.

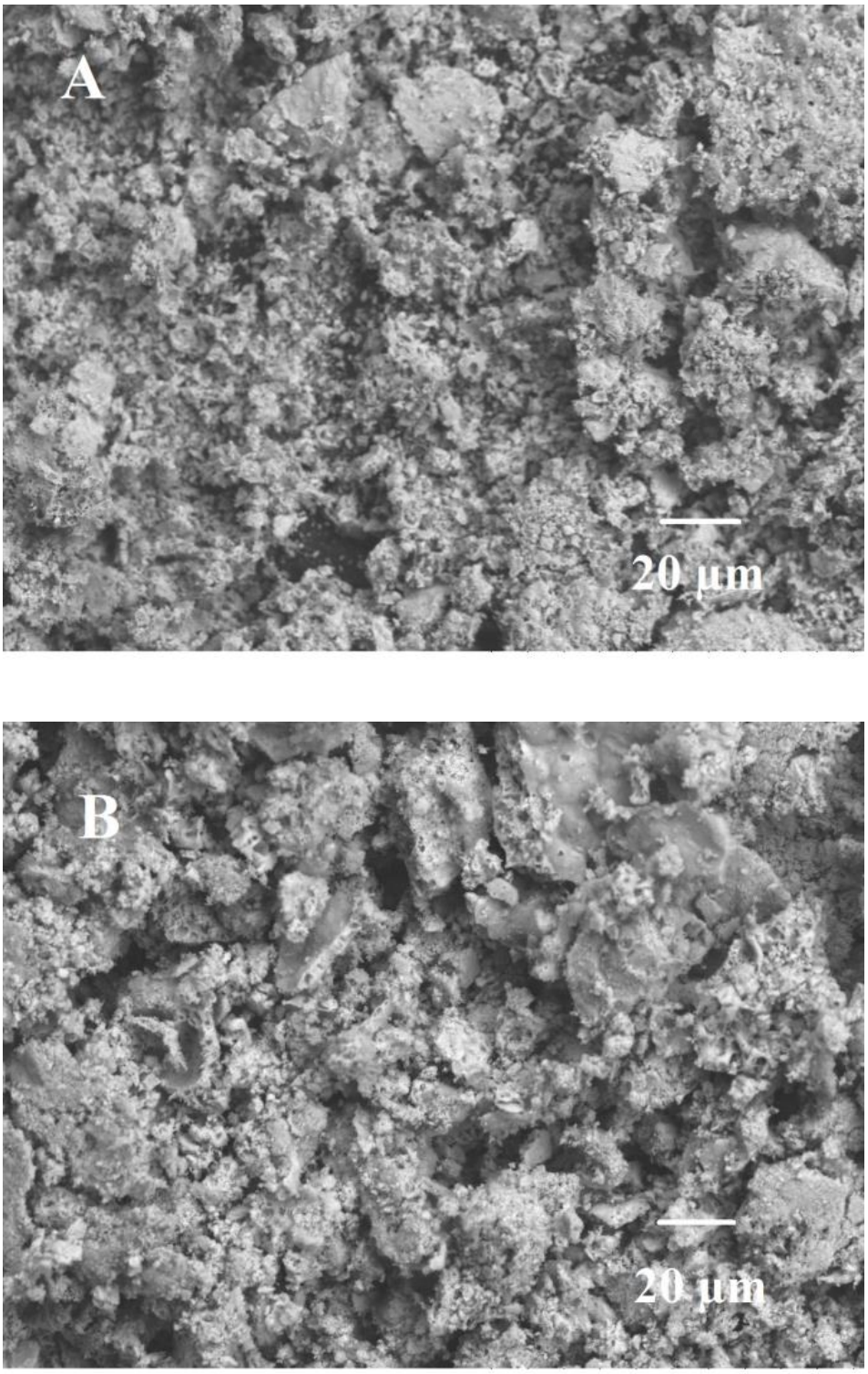
O fato de os espectros dos adsorventes não se modificarem após o processo de adsorção, mantendo a posição, o formato e intensidade das bandas, indica que os mesmos são estáveis na remoção do corante em meio fluido, mantendo sua estrutura. Este fato também sugere que a interação entre as moléculas do corante e a superfície do sólido não seja muito forte, de modo que um processo de regeneração possa remover ou decompor o adsorbato e restaurar a capacidade adsortiva do óxido perovskita, conclusão apresentada por Nascimento *et al.* (2020).

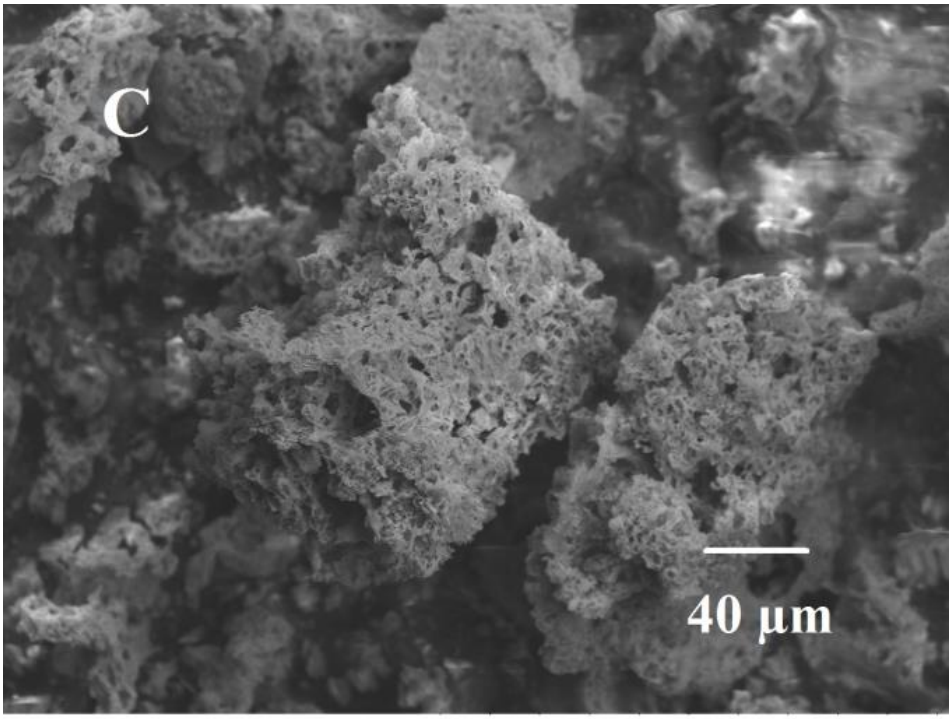
A única evidência de que as moléculas do corante se encontram adsorvidas sobre a superfície do adsorvente é a leve alongação da banda localizada entre 1551 cm^{-1} e 1508 cm^{-1} para os espectros após a adsorção. Essa evidência só não é mais significativa devido a concentração do corante empregado nos testes de adsorção ter sido baixa, resultando numa quantidade adsorvida tão pequena a ponto de não apresentar banda de transmitância no espectro, conclusão apresentada no trabalho de Nascimento *et al.* (2020).

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV (Figura 28) mostram que os adsorventes sintetizados possuem uma superfície irregular, esponjosa e rugosa, com muitas cavidades e pouca aglomeração, principalmente de pequenas partículas, que devem ter crescido sobre as partículas maiores. Além disso, as partículas possuem tamanhos e formatos variados. Isso ajuda a explicar o bom comportamento adsortivo. Este mesmo comportamento foi visto nos trabalhos de Oliveira *et al.* (2010), Tavakkoli e Yazdanbakhsh (2013), Han *et al.* (2014b), Rakass *et al.* (2018), Mo *et al.* (2018), Farhadi e Mahmoudi (2019), Ribeiro *et al.* (2020) e Lemos *et al.* (2020). Segundo Oliveira *et al.* (2010), a estrutura porosa foi provavelmente favorecida durante a síntese, durante a saída dos gases oriundos da decomposição do agente quelante.

Figura 28 - Imagens de MEV do LMO (A), LCMO (B) e CMO (C).





Fonte: Produção própria, 2021.

4.1.5. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

O PCZ (ou pHpzc) indica o estágio do material quando a densidade de carga elétrica sobre a superfície é zero (RAGHAV e KUMAR, 2018), ou seja, é o valor do pH no qual a superfície do adsorvente se encontra eletricamente neutra (FIOL e VILLAESCUSA, 2009; FARHADI e MAHMOUDI, 2019; COUTO *et al.*, 2020; RIBEIRO *et al.*, 2020).

Os valores de PCZ dos materiais sintetizados seguem expostos na Tabela 8. Os valores obtidos para o LMO e para o LCMO se encontram próximo da neutralidade. Portanto, o contato com soluções ácidas vai deixar a superfície do adsorvente carregada positivamente enquanto que o contato com soluções básicas vai deixar a superfície do adsorvente carregada negativamente. Este resultado está em concordância com o obtido pelos trabalhos de Couto *et al.* (2020), Fernandes *et al.* (2020) e Ribeiro *et al.* (2020), que sintetizaram as perovskitas $LaFeO_3$, $LaNiO_3$ e $LaCoO_3$, respectivamente, através dos métodos PM (todos os três trabalhos), MC (somente Fernandes *et al.* (2020)) e AC (somente Fernandes *et al.* (2020)), obtendo materiais que apresentaram PCZ também em torno da neutralidade.

Tabela 8 - PCZ dos adsorventes sintetizados.

Adsorvente	PCZ
LMO	7,5
LCMO	7,7
CMO	9,0

Fonte: Produção própria, 2021.

No trabalho de Farhadi e Mahmoudi (2019) foi sintetizado o material híbrido do tipo $LaNiO_3@SiO_2/PW_{12}$, que apresentou PCZ igual a 5, um valor menor que o comumente apresentado pela literatura. A explicação é que este material não é constituído somente pela perovskita, mas pela própria revestida com sílica e suportada em ácido fosfotungstênico do tipo Keggin (abreviadamente PW_{12}), um polioxometalato constituído por poliânions com grande número de cargas negativas, o que naturalmente torna a superfície carregada negativamente.

Alguns testes preliminares de adsorção mostraram que maiores percentuais de remoção foram obtidos para soluções mais ácidas. Ou seja, quanto mais positiva a superfície do adsorvente, maior o percentual de remoção. Isso é um forte indicativo de que o corante apresenta comportamento aniônico em solução aquosa, conforme discutido nos trabalhos de Couto *et al.* (2020) e Ribeiro *et al.* (2020). Esse resultado, junto ao obtido nos testes de PCZ, serviram para decidir o pH inicial igual a 3,0 para a realização dos testes de adsorção, afinal, em soluções com pH menor que o PCZ, a superfície do sólido fica carregada positivamente. Uma conclusão semelhante foi feita nos trabalhos de Fiol e Villaescusa (2009), Couto *et al.* (2020) e Ribeiro *et al.* (2020).

O PCZ apresentado para o CMO é igual a nove. Embora os materiais tenham sido sintetizados através de uma síntese química elaborada, e não por uma mistura mecânica de fases, um comportamento intermediário mais proporcional entre o óxido dopado e os outros dois óxidos era esperado. Entretanto, isto não aconteceu devido ao fato de o $CaMnO_3$ não ter sido sintetizado com sucesso, conforme indicado no DRX.

4.2. Testes de adsorção

4.2.1. Testes preliminares

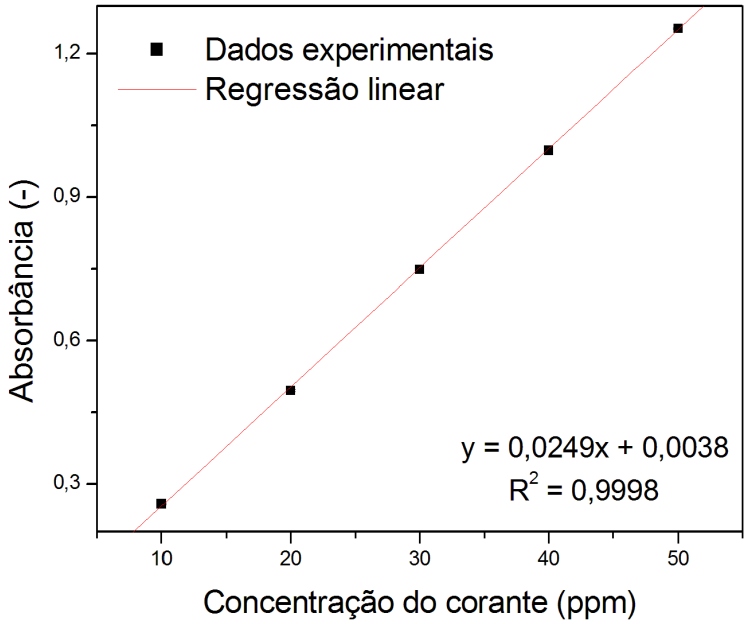
Conforme explicado na metodologia, antes de iniciar os testes de adsorção, foram realizados ensaios preliminares com os adsorventes sintetizados para saber se os mesmos apresentavam capacidade adsortiva (e não atividade fotocatalítica) para o corante em estudo. Nesses ensaios, 20 mg dos adsorventes LMO e CMO ficaram em contato com 20 mL de solução 30 ppm do corante durante 60 minutos. Como resultado, confirmou-se que os óxidos perovskita se comportavam apenas como adsorventes dos corantes, pois os espectros das soluções tratadas não apresentaram variação na posição e no formato das bandas de absorbância, apenas diminuição da sua intensidade. Além disso, foi notado que quanto mais ácida a solução, maior o percentual de remoção, conforme já discutido com os resultados de PCZ. Com esses resultados também foi definido o pH dos testes finais de adsorção, 3,0.

A Figura 29 mostra a curva analítica obtida para o corante. Essa curva apresenta um comportamento característico e a regressão linear dos dados é bastante adequada, fato indicado pelo alto valor de coeficiente de correlação quadrado obtido, bastante próximo de um, e pelo fato de as barras de erro estarem quase imperceptíveis. Isto mostra que o corante obedece a Lei de Beer (Equação 68), uma equação na qual a absorbância da solução é função linear da concentração. A é a absorbância do corante, a é a absortividade do corante, b é o comprimento óptico que a radiação percorre através da solução do corante (1 cm neste caso) e c é a concentração da solução. Como a concentração medida é mássica, a absortividade do corante também vai ser mássica. Usando a equação obtida na regressão linear dos pontos da curva analítica, obteve-se um valor de absortividade mássica do corante igual a 24,9 $L.cm^{-1}.g^{-1}$.

$$A = abc \tag{68}$$

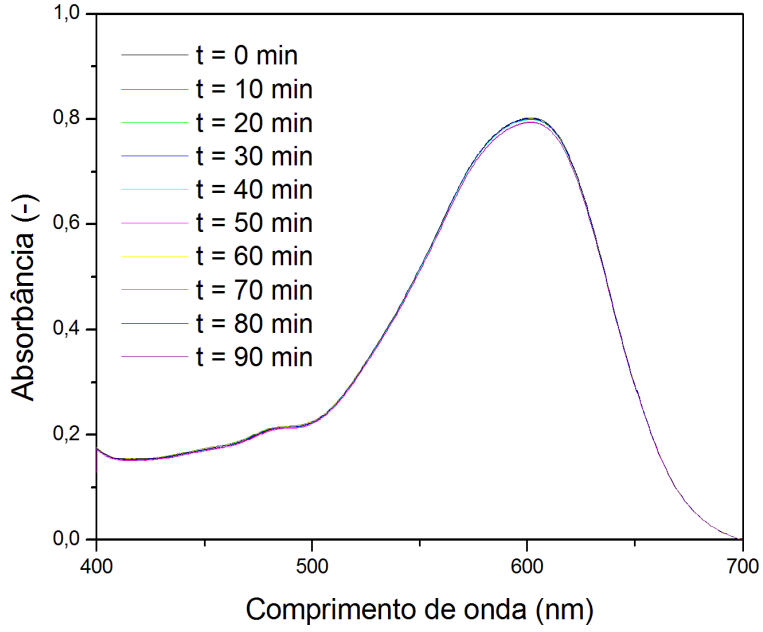
A Figura 30 traz os espectros de absorbância do corante obtidos no estudo da fotodegradação. Essas curvas mostraram que a solução do corante é estável sob as condições experimentais dos testes de adsorção, pois não houve variação da posição, do formato e nem do valor de absorbância referente ao pico principal do espectro. Além disso, o pH da solução se manteve em 3,0. Estes dois estudos mostraram que o pico principal do espectro de absorbância do corante está posicionado no comprimento de onda de 601 nm. Nos testes de adsorção, os valores de absorbância foram mensurados nesse valor de comprimento de onda.

Figura 29 - Curva analítica do corante BB.



Fonte: Produção própria, 2021.

Figura 30 - Estudo de fotodegradação do corante BB.



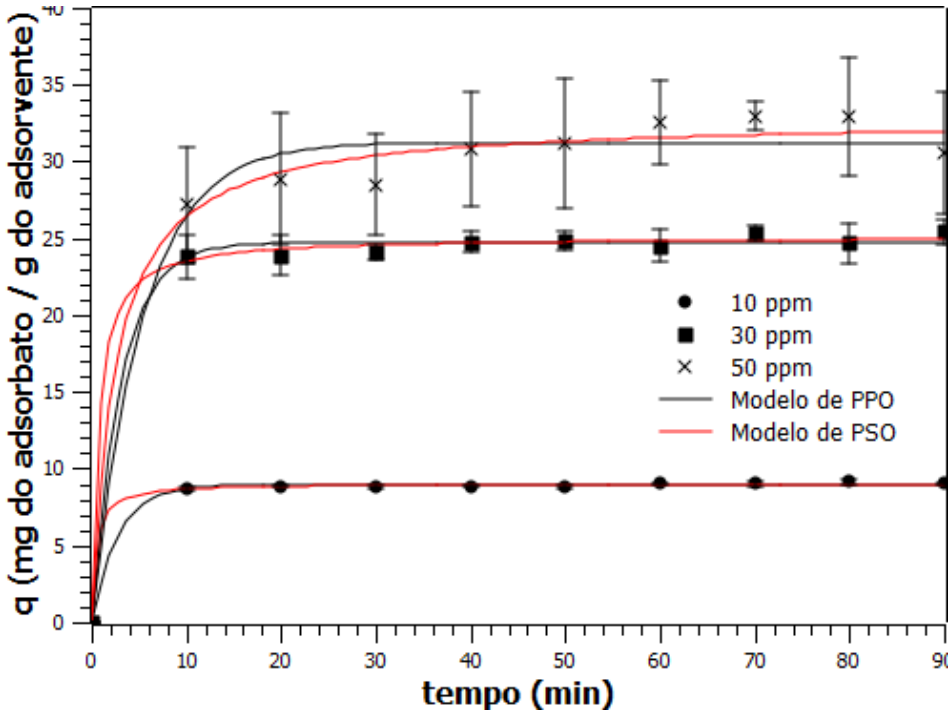
Fonte: Produção própria, 2021.

4.2.2. Testes finais

4.2.2.1. Estudo da cinética de adsorção

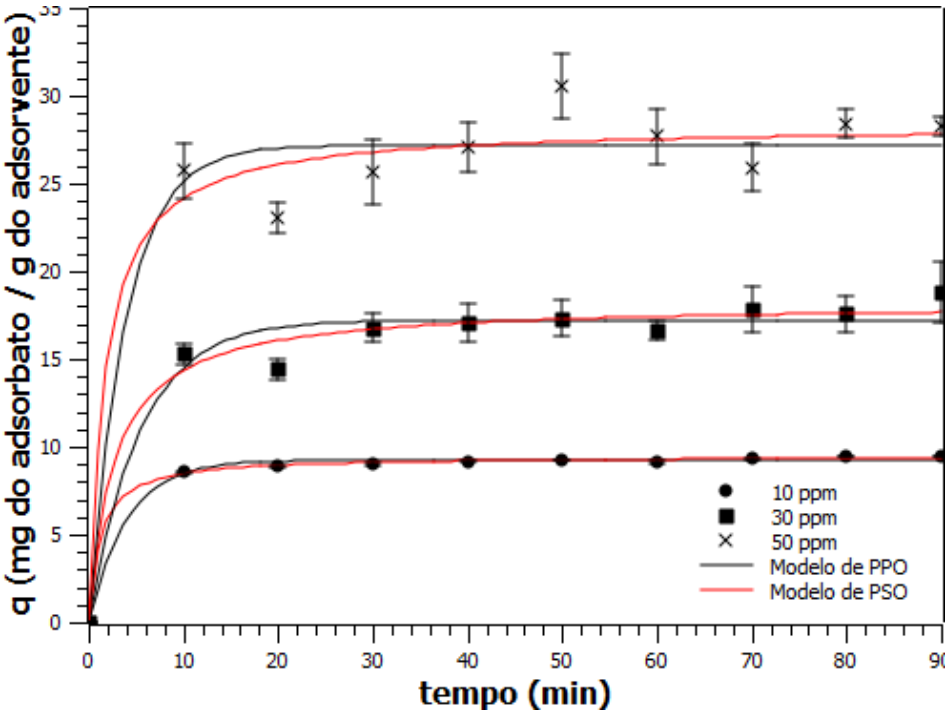
Conforme descrito na metodologia, os dados experimentais utilizados para o estudo cinético, concentração no adsorvente (*q*) e eficiência de remoção, estão disponíveis nas tabelas do Apêndice D. Para a construção das curvas cinéticas, utilizou-se os valores médios calculados. Nas Figuras 31, 32 e 33 seguem expostas as curvas cinéticas de remoção dos adsorventes LMO, LCMO e CMO para as concentrações iniciais de 10, 30 e 50 ppm, respectivamente, e com as respectivas regressões não lineares dos dados aos modelos cinéticos de PPO e PSO, além das barras de erro.

Figura 31 - Curvas cinéticas de adsorção apresentadas pelo LMO.



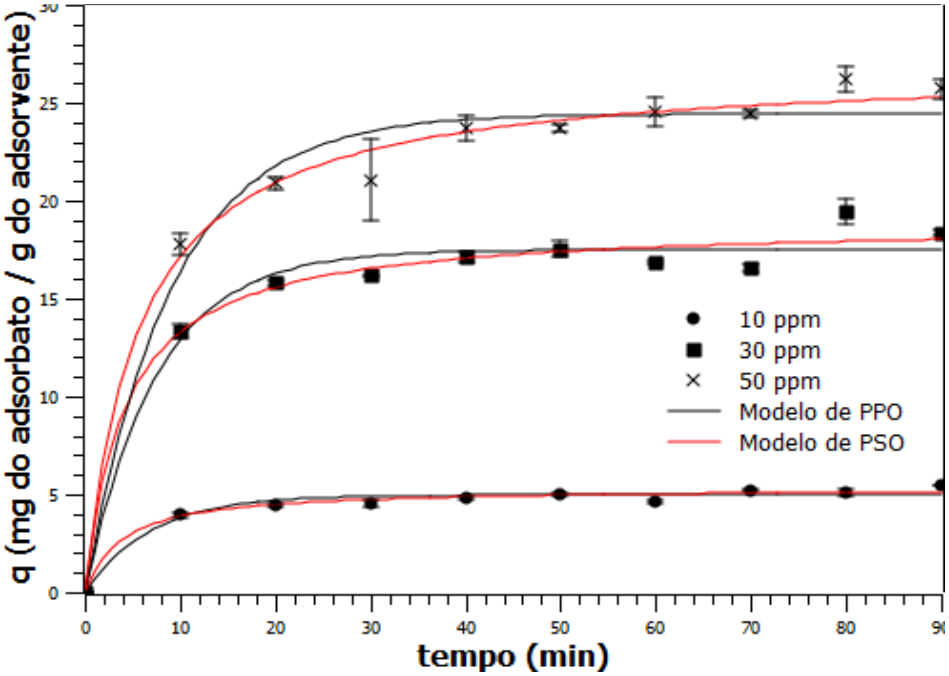
Fonte: Produção própria, 2021.

Figura 32 - Curvas cinéticas de adsorção apresentadas pelo LCMO.



Fonte: Produção própria, 2021.

Figura 33 - Curvas cinéticas de adsorção apresentadas pelo CMO.



Fonte: Produção própria, 2021.

Em relação ao tempo para se atingir o equilíbrio, a análise tanto dos dados das tabelas do Apêndice D quanto das curvas cinéticas mostram que o LMO apresentou excelente comportamento no processo, atingindo o equilíbrio rapidamente. De 10 minutos em diante, os

percentuais de remoção pouco aumentam para as concentrações iniciais de 10 e 30 ppm. Já para a concentração inicial de 50 ppm, as barras de erro relativamente altas não permitem fazer a mesma afirmação. O LCMO também apresentou um bom comportamento adsorvente, atingindo o equilíbrio nos tempos iniciais para a concentração inicial de 10 ppm. Entretanto, as barras de erro apresentadas para as concentrações iniciais de 30 e 50 ppm já não permitem afirmar o mesmo. Para o CMO, percebeu-se um comportamento menos efetivo se comparado aos outros dois adsorventes. Em semelhança ao caso do LCMO, o equilíbrio fora atingido nos tempos iniciais apenas para concentração inicial de 10 ppm.

Na Tabela 9 estão expostos os parâmetros de regressão obtidos no ajuste aos modelos cinéticos de PPO e PSO e os percentuais de eficiência de remoção apresentados em cada caso. Os valores de eficiência de remoção se referem ao tempo final dos experimentos, 90 minutos. Avaliando os valores do coeficiente de correlação de Pearson ao quadrado (χ^2), do coeficiente de correlação linear ao quadrado (R^2) e comparando-se os valores no equilíbrio (q_e) da capacidade de adsorção experimental e estimado, conclui-se que o modelo de PSO é o que melhor descreve o comportamento cinético do processo em todos os casos. O mesmo resultado foi obtido nos trabalhos de Yazdanbakhsh *et al.* (2011), Santos *et al.* (2018), Farhadi e Mahmoudi (2019), Couto *et al.* (2020), Fernandes *et al.* (2020), Lemos *et al.* (2020) e Nascimento *et al.* (2020). Contudo, o modelo de PPO também fornece resultados confiáveis.

O modelo de PSO foi formulado considerando que a etapa limitante do processo seja um mecanismo de adsorção (AKSU e TEZER, 2000), que pode ser uma quimissorção, na qual ocorre uma troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (HO e MCKAY, 1999). Portanto, os resultados obtidos são fisicamente embasados, afinal, os processos que envolvem óxidos do tipo perovskita ocorrem principalmente através da transferência de elétrons e/ou interações superficiais, visto que são estruturas pouco porosas (ZHU *et al.*, 2014), com a atração eletrostática entre as moléculas do corante e a superfície do adsorvente sendo o mecanismo predominante, conforme informado nos trabalhos de Al-Degs *et al.* (2008), Yazdanbakhsh *et al.* (2011), Tavakkoli *et al.* (2014), Tavakkoli e Moayedipour (2014), Farhadi e Mahmoudi (2019) e Mahmoudi *et al.* (2019).

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos estimados na regressão não linear dos dados e valores de eficiência de remoção.

Adsorvente	Conc. inicial (ppm)	PPO	PSO	Eficiência de remoção (%)
LMO	10	q_e = 8.953±0.042 mg/g k_1=0.362±0.052 min^{-1} R^2 = 0.998 χ^2 = 0.0136	q_e = 9.046±0.049 mg/g k_2=0.255±0.082 $g.mg^{-1}.min^{-1}$ R^2 = 0.999 χ^2 = 0.0085	92
	30	q_e = 24.711±0.172 mg/g k_1=0.323±0.052 min^{-1} R^2 = 0.997 χ^2 = 0.2323	q_e = 25.118±0.189 mg/g k_2=0.058±0.017 $g.mg^{-1}.min^{-1}$ R^2 = 0.998 χ^2 = 0.1254	85
	50	q_e = 31.229±0.558 mg/g k_1=0.188±0.033 min^{-1} R^2 = 0.979 χ^2 = 2.2654	q_e = 32.831±0.657 mg/g k_2=0.013±0.003 $g.mg^{-1}.min^{-1}$ R^2 = 0.989 χ^2 = 1.2152	63
LCMO	10	q_e = 9.226±0.066mg/g k_1=0.252±0.026 min^{-1} R^2 = 0.996 χ^2 = 0.0334	q_e = 9.470±0.052 mg/g k_2=0.089±0.012 $g.mg^{-1}.min^{-1}$ R^2 = 0.999 χ^2 = 0.0089	95
	30	q_e = 17.201±0.408 mg/g k_1=0.185±0.042 min^{-1} R^2 = 0.964 χ^2 = 1.2090	q_e = 18.191±0.500 mg/g k_2=0.021±0.007 $g.mg^{-1}.min^{-1}$ R^2 = 0.979 χ^2 = 0.6844	63
	50	q_e = 27.162±0.750 mg/g k_1=0.257±0.106 min^{-1} R^2 = 0.949 χ^2 = 4.3161	q_e = 28.323±1.046 mg/g k_2=0.020±0.013 $g.mg^{-1}.min^{-1}$ R^2 = 0.961 χ^2 = 3.3496	56
CMO	10	q_e = 4.971±0.112mg/g k_1=0.145±0.025 min^{-1} R^2 = 0.969 χ^2 = 0.0848	q_e = 5.346±0.136mg/g k_2=0.048±0.012 $g.mg^{-1}.min^{-1}$ R^2 = 0.984 χ^2 = 0.0442	55
	30	q_e = 17.487±0.371mg/g k_1=0.133±0.020 min^{-1} R^2 = 0.974 χ^2 = 0.9031	q_e = 18.865±0.505mg/g k_2=0.012±0.003 $g.mg^{-1}.min^{-1}$ R^2 = 0.983 χ^2 = 0.5800	63
	50	q_e = 24.426±0.546mg/g k_1=0.110±0.015 min^{-1} R^2 = 0.973 χ^2 = 1.819	q_e = 26.876±0.543mg/g k_2=0.006±0.001 $g.mg^{-1}.min^{-1}$ R^2 = 0.991 χ^2 = 0.5662	53

Fonte: Produção própria, 2021.

Embora os valores de capacidade de adsorção tenham aumentado com o aumento da concentração inicial, os valores de eficiência de remoção diminuíram, mesmo empregando a mesma massa de adsorvente. Este fato ocorre na maioria dos trabalhos científicos sobre adsorção e é devido a saturação dos sítios de adsorção. Analisando a constante de taxa de adsorção do modelo de PSO (k_2), nota-se que ocorre a diminuição deste parâmetro com o aumento da concentração inicial, ou seja, o processo se torna mais lento. Embora o gradiente de massa entre as fases (ou seja, a diferença entre a concentração no adsorvente no equilíbrio e em um tempo t (q-q_e)), e as taxas de remoção sejam maiores em maiores concentrações iniciais, a provável explicação para isto é que uma maior concentração inicial vai promover a competição das moléculas de corante pelos sítios de adsorção, deixando o processo mais lento.

Além disso, o comprimento e o volume destas moléculas podem ser grandes a ponto de promover o impedimento estereoquímico quando ligadas aos sítios adsortivos, dificultando a adsorção de outras moléculas aos sítios vizinhos. Uma outra explicação, dada por Hashemian e Foroghimoqhadan (2014), é que este fenômeno provavelmente ocorre devido a repulsão eletroestática entre as moléculas aniônicas do corante adsorvidas sobre a superfície do adsorvente e aquelas presentes na solução.

Portanto, conclui-se que o aumento da concentração inicial promove o aumento da capacidade de adsorção (q_e) e a diminuição dos percentuais de remoção e dos valores das constantes cinéticas de adsorção, tornando o processo mais lento. Essas mesmas conclusões foram obtidas em outros trabalhos sobre adsorção, a exemplo de Yazdanbakhsh *et al.* (2011), Farhadi *et al.* (2017) e Farhadi e Mahmoudi (2019).

Esta análise é válida para o LMO e para o LCMO. Para o CMO, entretanto, embora o aumento na concentração inicial tenha promovido a diminuição no valor da constante cinética de taxa de adsorção (k_2), o percentual de remoção apresentou um comportamento fora do comum, não apresentando uma tendência crescente ou decrescente. A explicação mais plausível para isso é que como este adsorvente é constituído por um aglomerado de materiais diferentes, conforme discutido no estudo da caracterização, a quantidade adsorvida nas três concentrações não se refere apenas a fase $CaMnO_3$.

Ainda sobre a constante cinética de adsorção, ela é um parâmetro que não depende somente da concentração inicial, mas também das condições experimentais (grau de agitação e temperatura do sistema, dentre outras), do adsorvente (porosidade, morfologia superficial) e de sua interação com o adsorbato. Como exemplo disso, embora Fernandes *et al.* (2020) não tenham comentado sobre este parâmetro, os resultados apresentados no trabalho deles

mostram que a constante cinética de taxa de adsorção foi maior para o óxido perovskita $LaNiO_3$ sintetizado pelo método PM, seguido pelos métodos de MC e da AC, consecutivamente, mostrando que diferentes metodologias de síntese geraram o mesmo material, porém com constituição superficial diferente e que, como consequência, apresentaram resultados diferentes.

Um ponto curioso é que a análise de área superficial específica pelo método de BET não reflete a boa capacidade adsortiva dos óxidos do tipo perovskita. A provável explicação é que a adsorção de N_2 que ocorre nos ensaios de medição de área é de ordem física enquanto que com os corantes ocorre sob um mecanismo de quimissorção, com interações eletrostáticas entre o corante e a perovskita. Além disso, o estudo da fissisorção de N_2 mostrou que o LMO e o LCMO são mesoporosos e apresentam considerável volume total dos poros, o que pode ser adequado para as moléculas volumosas do corante. Outro fato interessante é que embora o menor tamanho do cristalito do LMO não tenha se refletido numa maior área específica, ela se refletiu num melhor desempenho adsortivo, mantendo uma boa capacidade de adsorção mesmo em altas concentrações iniciais.

Um fato questionável é que não ocorreu proporcionalidade entre os valores de área superficial específica e de capacidade adsortiva dos materiais sintetizados. Uma possível explicação é encontrada no trabalho de Silva *et al.* (2008), que afirma que, na prática, os materiais não possuem sua superfície energeticamente homogênea, ou seja, com todos os sítios de adsorção equivalentes e com a mesma energia. Se assim fosse, haveria proporcionalidade entre a área específica e a atividade do material. Embora Silva *et al.* (2008) tenham afirmado isso para catalisadores, essa afirmação pode ser estendida para os adsorventes em geral.

Comparando-se o desempenho adsortivo do $LaMnO_3$ sintetizado neste trabalho (LMO) com outros trabalhos que empregaram o mesmo material na remoção de corantes (Tabela 10, estes mesmos dados estão disponíveis no Anexo E), percebe-se que o LMO apresenta um maior percentual de remoção em um tempo de contato menor. Embora sejam corantes diferentes, as interações adsorvente-adsorbato devem ser favoráveis ao corante BB. Estes resultados mostram que o método de síntese escolhido é efetivo, pois produziu um material com maior capacidade adsortiva sob condições de síntese mais brandas e empregando um agente complexante de estrutura mais barato. Um ponto interessante é que para a concentração inicial de 50 ppm, os mesmos materiais, preparados pela mesma metodologia de síntese, porém com agentes quelantes diferentes, mostraram a mesma eficiência de remoção, embora para corantes diferentes.

Tabela 10 - Comparativo do uso de óxidos perovskita como adsorvente.

Adsorvente	Método de síntese	Corante	Conc. Inicial	Eficiência de remoção	Tempo	Referência
LMO	PM	BB	10 ppm	92%	90 min	Este trabalho e Nascimento *et al*. (2020)
LMO	PM	BB	30 ppm	85%	90 min	Este trabalho
LMO	PM	BB	50 ppm	63%	90 min	Este trabalho
$LaMnO_3$	AC	MB	25 ppm	43%	240 min	Farhadi *et al*. (2017)
$LaMnO_3$	AC	MO	25 ppm	9%	240 min	Farhadi *et al*. (2017)
$LaMnO_3$	PM	CR	50 ppm	63%	120 min	Santos *et al*. (2018)
LCMO	PM	BB	10 ppm	95%	90 min	Este trabalho
LCMO	PM	BB	30 ppm	63%	90 min	Este trabalho
LCMO	PM	BB	50 ppm	56%	90 min	Este trabalho
$La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$	CSG	RB5	50 ppm	100%	10 min	Yazdanbakhsh *et al.* (2011)
$La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$	CSG	TB	25 ppm	89%	90 min	Lemos *et al.* (2020)
$La_{0,5}Ca_{0,5}FeO_3$	CSG	BP	50 ppm	95%	30 min	Tavakkoli *et al.* (2014)
$La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$	PM	E	50 ppm	100%	10 min	Tavakkoli e Moayedipour (2014)

Fonte: Produção própria, 2021.

Durante a revisão da literatura, não foi encontrado nenhum outro trabalho que tenha empregado o $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ como adsorvente de corante. Entretanto, comparando-se com os trabalhos que também empregaram óxidos mistos como adsorvente, pode-se afirmar que o desempenho do LCMO ficou abaixo da média. Embora tenham sido utilizados corantes diferentes, os outros óxidos dopados apresentaram percentuais de remoção elevados para maiores concentrações iniciais, além de tempos de equilíbrio menores. No caso específico do LCMO, do $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$ dos trabalhos de Yazdanbakhsh *et al.* (2011) e Lemos *et al.* (2020) e do $La_{0,5}Ca_{0,5}FeO_3$ do trabalho de Tavakkoli *et al.* (2014), fica claro o efeito do metal B sobre o desempenho adsortivo.

Embora a comparação entre os três materiais sintetizados não seja adequada devido ao $CaMnO_3$ não ter sido obtido como fase principal do adsorvente, percebe-se que a entrada do cálcio deixou o processo mais lento para atingir o equilíbrio, algo visto tanto nos gráficos (Figuras 31, 32 e 33) quanto na Tabela 19, com os menores valores de constante de taxa de adsorção apresentados. Além disso, ocorreu a diminuição do percentual de remoção. Entretanto, como o reagente nitrato de cálcio é mais barato que o nitrato de lantânio, o custo-benefício do adsorvente LCMO deve ser melhor.

4.2.2.2. Estudo do equilíbrio de adsorção

Conforme já mencionado anteriormente, os últimos pontos experimentais dos dados cinéticos servem para o estudo do equilíbrio de adsorção. Estes dados foram analisados segundo as equações dos modelos de Langmuir e Freundlich na sua forma linear, vide Equações 36 e 27, respectivamente. Foram empregados os modelos na forma linear devido ao reduzido número de pontos (apenas três). Os parâmetros das isotermas obtidos nas regressões seguem expostos na Tabela 11. As retas obtidas na regressão linear e suas respectivas equações estão expostas no Apêndice E.

Tabela 11 - Parâmetros estimados na regressão linear dos dados de equilíbrio de adsorção aos modelos de Langmuir e Freundlich (T = 23°C).

Langmuir			
Adsorvente	**q_{max} (mg/g)**	**K_L (L/mg)**	**R^2**
LMO	33,75	0,54	0,999
LCMO	29,77	0,34	0,922
CMO	-	-	0,184
Freundlich			
Adsorvente	**n**	**K_F ($mg^{1-1/n}.L^{1/n}.g^{-1}$)**	**R^2**
LMO	2,55	11,06	0,905
LCMO	3,64	10,97	0,958
CMO	1,05	1,45	0,933

Fonte: Produção própria, 2021.

De acordo com os valores do coeficiente de correlação linear quadrado (R^2), afirma-se que o modelo de isoterma de Langmuir é o que melhor representa o equilíbrio de adsorção para o LMO enquanto que o modelo de Freundlich é o mais adequado para descrever o equilíbrio de adsorção para o LCMO e para o CMO. Embora para os dois primeiros adsorventes, ambos modelos de isoterma sejam representativos, para o último, o modelo de Langmuir não é adequado. Comparando o LMO com o LCMO, percebe-se que ocorreu uma diminuição no valor do parâmetro de capacidade de adsorção máxima da monocamada (q_{max}), efeito da dopagem da estrutura com cálcio (valores obtidos para o modelo de Langmuir), um resultado em consonância com o obtido nos estudos cinéticos.

Segundo a avaliação de Febrianto *et al.* (2009) e Aljeboree *et al.* (2009) para o valor do parâmetro *n*, a adsorção é favorável no caso do LCMO e do LMO e apresenta um comportamento linear para o CMO. Embora estes valores de *n* indiquem que o processo seja de ordem física, e o modelo de Langmuir, que é representativo para o LMO, tenha sido formulado considerando interações por forças físicas, conforme informa o trabalho de Davis *et al.* (2003), deve-se ter em mente que, segundo Ho e Mckay (1999), a cinética de PSO apresentada indica uma quimissorção. Além disso, o fato de os processos que envolvem óxidos do tipo perovskita ocorrem principalmente através da transferência de elétrons e/ou interações superficiais (ZHU *et al.*, 2014), com a atração eletrostática entre as moléculas do corante e a superfície do adsorvente sendo o mecanismo predominante, conforme informado nos trabalhos de Al-Degs *et al.* (2008), Yazdanbakhsh *et al.* (2011), Tavakkoli *et al.* (2014), Tavakkoli e Moayedipour (2014), Farhadi e Mahmoudi (2019) e Mahmoudi *et al.* (2019), fundamenta que o mecanismo de adsorção sobre óxidos do tipo perovskita seja químico.

O fato de o modelo de Langmuir representar bem o equilíbrio de adsorção do LMO é um indicativo de que a estrutura deste adsorvente seja organizada. A isoterma de Freundlich é aplicável para quase todos os sistemas experimentais de adsorção-dessorção, especialmente para aqueles que são altamente heterogêneos, ou que tem afinidade variada , fato informado nos trabalhos de Vijayaraghavan *et al.* (2006) e Febrianto *et al.* (2009), esta sendo a provável explicação para seu ajuste ao CMO, um material composto por um aglomerado de fases óxidas.

Embora poucos estudos tenham usado óxidos perovskita como adsorventes, e menos ainda tenham estudado o equilíbrio de adsorção, os valores de capacidade de adsorção máxima (q_{max}) apresentados pelos adsorventes neste trabalho estão de acordo com esta classe de óxidos cerâmicos, conforme mostra os resultados apresentados na Tabela 12 (os mesmos resultados estão expostos no Anexo E), à exceção dos trabalhos de Tavakkoli *et al.* (2014) e Couto *et al.* (2020). A Tabela 12 também mostra que o modelo de equilíbrio mais comum é o de Langmuir. Apenas o óxido dopado estudado neste trabalho apresentou equilíbrio de adsorção adequado ao modelo de Freundlich.

Tabela 12 - Comparativo dos estudos de equilíbrio de adsorção para alguns óxidos perovskita empregados como adsorventes.

Adsorvente	Corante	Modelo de isoterma	q_{max} (mg/g)	Referência
LMO	BB	Langmuir	33,74	Este trabalho
$LaNiO_3@SiO_2/PW_{12}$	MB	Langmuir	25,77	Farhadi e Mahmoudi (2019)
$LaFeO_3$	CR	Langmuir	61,73*	Couto *et al.* (2020)
LCMO	BB	Freundlich	29,70**	Este trabalho
$La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$	RB5	Langmuir	36,23	Yazdanbakhsh *et al*. (2011)
$La_{0,5}Ca_{0,5}FeO_3$	BP	Langmuir	250,00	Tavakkoli *et al.* (2014)
$La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$	E	Langmuir	33,30	Tavakkoli e Moayedipour (2014)

*: Valor calculado com base nos resultados apresentados pelos autores (ver Anexo D);
**: valor obtido para o modelo de Langmuir;
Fonte: Produção própria, 2021.

4.3. Regeneração e reutilização dos adsorventes

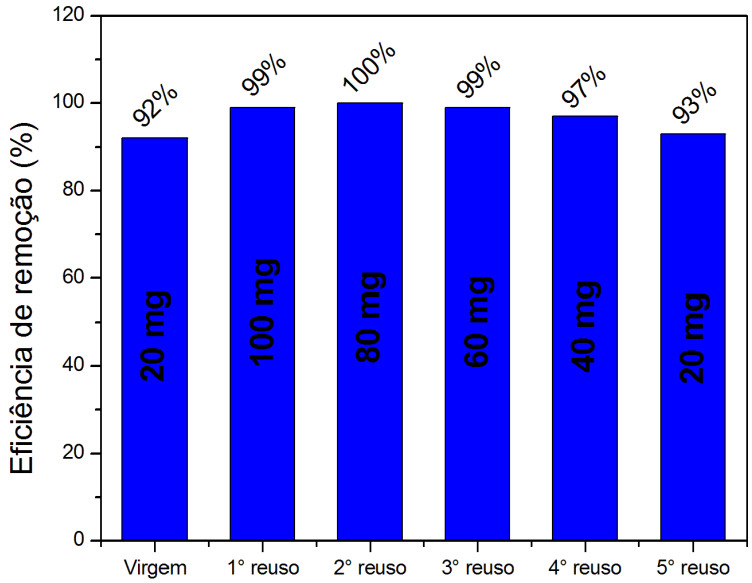
Após os testes de adsorção, os adsorventes carregados foram separados do meio aquoso, secos e regenerados conforme a metodologia previamente apresentada. A Figura 34 mostra os resultados obtidos na reutilização do LMO. Os resultados iniciais deste trabalho podem ser encontrados em Nascimento *et al.* (2020). Os valores obtidos para as concentrações iniciais de 30 e 50 ppm seguem expostos na Tabela 13. Não foi empregada a equação de ER (Equação 48) devido as massas empregadas nos ciclos de regeneração serem diferentes, resultando em valores de capacidade de remoção (q) diferentes, impossibilitando a análise dos valores.

Tabela 13 - Eficiências de remoção obtidas no reuso dos adsorventes nas concentrações iniciais de 30 e 50 ppm.

Adsorvente	Conc. inicial	Virgem	Primeiro reuso
LMO	30 ppm	85%	79%
	50 ppm	63%	80%
LCMO	30 ppm	63%	80%
	50 ppm	56%	80%
CMO	30 ppm	63%	77%
	50 ppm	53%	72%

Fonte: Autoria própria, 2021.

Figura 34 - Eficiências de remoção apresentadas pelo LMO para os ciclos de adsorção-regeneração com corante na concentração inicial de 10 ppm.



Fonte: NASCIMENTO *et al.*, 2020.

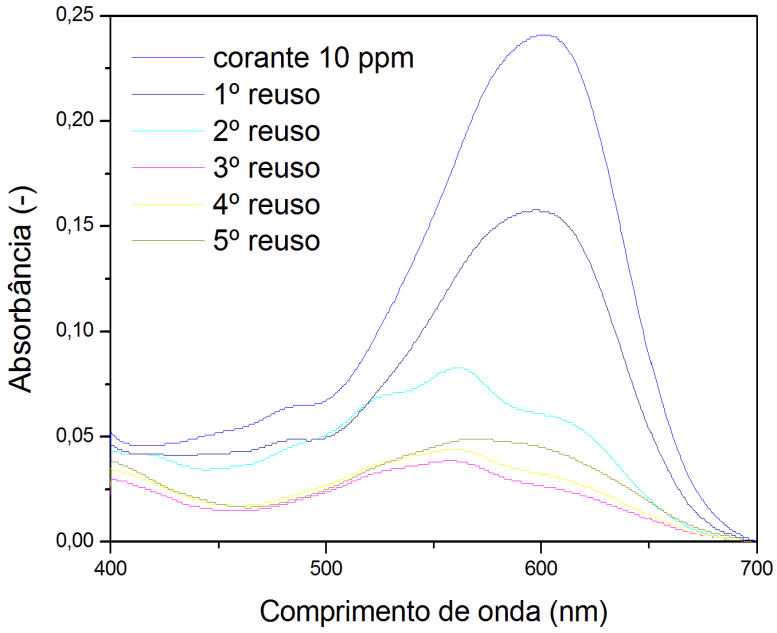
Estes resultados indicam que o método de regeneração empregado foi bem sucedido. Para 10 ppm, o aumento nos percentuais de remoção ao longo dos reusos é devido a presença de mais sítios adsortivos em contato com o corante (maior massa de adsorvente). Além disso, segundo Rodrigues (2016) e de acordo com o seu DRX, o corante estudado contém uma quantidade considerável de sulfato de sódio em sua estrutura. Portanto, sugere-se que a decomposição térmica do corante durante a regeneração pode ter gerado sulfato de sódio, cujos cátions podem atuar entre as moléculas aniônicas do corante, diminuindo sua repulsão e facilitando sua captura, conforme explica Peruzzo (2003).

Ainda nesta concentração, comparando o virgem com o último reuso, percebe-se que a capacidade adsortiva foi praticamente mantida. Para a concentração inicial de 30 ppm, a mesma afirmação pode ser feita, mas somente para um ciclo. Contudo, para a concentração inicial de 50 ppm, ocorreu um aumento considerável no percentual de remoção. A explicação é que a regeneração pode ter promovido a recristalização da estrutura, afinal, foi realizada na mesma condição de calcinação da síntese. Portanto, mais sítios adsortivos podem ter surgido.

Para o LCMO, na concentração inicial de 10 ppm, ocorreu a adsorção somente para o primeiro reuso. Deste ciclo em diante, a solução resultante mudou sua coloração do azul para o roxo, ficando mais fraca com o decorrer dos ciclos. Além disso, o pico de absorbância se

deslocou para menores valores de comprimento de onda, conforme mostra a Figura 35. A conclusão é que o processo de regeneração transformou o adsorvente em um catalisador cuja atividade catalítica aumentou ao longo dos ciclos de regeneração, afinal, ocorreu a diminuição da intensidade da curva de absorbância. Já para a concentração inicial de 30 e 50 ppm, apenas a adsorção aconteceu e ambos casos apresentaram o mesmo valor de remoção, maior que o obtido para o adsorvente virgem, vide Tabela 13. Este aumento pode ser atribuído à recristalização ocorrida na estrutura durante o processo de regeneração.

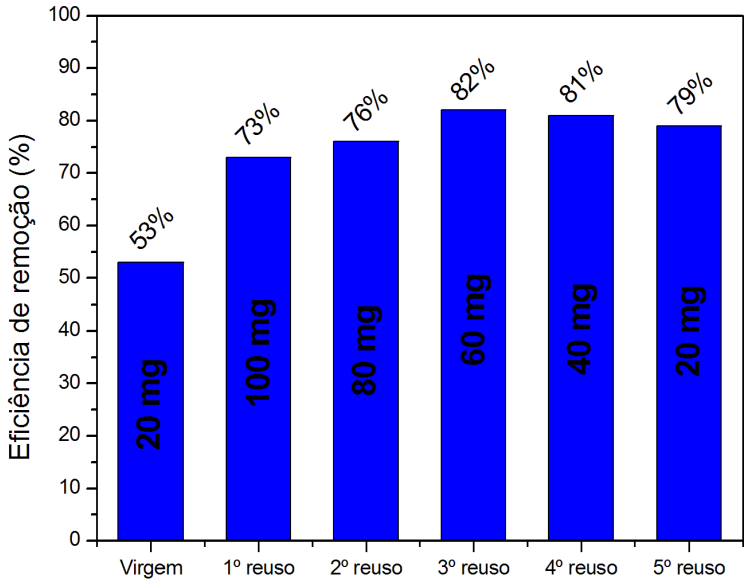
Figura 35 - Curvas de absorbância apresentadas pelo LCMO para os ciclos de adsorção-regeneração com corante na concentração inicial de 10 ppm.



Fonte: Autoria própria, 2021.

A Figura 36 traz os percentuais de remoção para os ciclos de adsorção-regeneração apresentados pelo CMO para a concentração inicial de 10 ppm. Estes resultados mostram que o percentual de remoção aumentou ao longo dos ciclos, estabilizando-se do terceiro ciclo em diante. Neste caso, o processo de regeneração deve ter consolidado a monofase do $CaMnO_3$ no adsorvente. A comparação entre o uso do adsorvente virgem e o quinto reuso mostram que o aumento no percentual de remoção não ocorreu por conta da maior massa de adsorvente presente. Nas concentrações de 30 e 50 ppm (Tabela 13), o percentual de remoção aumentou devido ao mesmo motivo.

Figura 36 - Eficiências de remoção apresentadas pelo CMO para os ciclos de adsorção-regeneração com corante na concentração inicial de 10 ppm.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Levando em consideração os resultados obtidos nos testes de adsorção e no estudo de regeneração, embora o óxido dopado tenha apresentado uma boa relação custo-benefício, o fato dele não manter sua capacidade adsortiva ao longo dos ciclos de adsorção-regeneração conta como ponto negativo em sua eventual aplicação industrial. Mais que isso, o adsorvente se tornou catalisador. Assim, dentre os três adsorventes sintetizados, o que apresentou melhor desempenho geral é o LMO, pois além de apresentar uma considerável capacidade adsortiva, ele a manteve ao longo dos ciclos de adsorção-regeneração, ou seja, apresentou um comportamento mais estável.

O trabalho de Tabari *et al.* (2017) estudou perovskitas com estrutura $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x=0; 0,2 e 0,4). As isotermas de adsorção de N_2 obtidas são similares às deste estudo. Os autores afirmam que o material possui poros em formato de "tinteiro", com abertura menor que a cavidade. Contudo, como o estudo de regeneração e reuso indicou que a estrutura dos adsorventes ficou livre de adsorbato, é possível que essa seja uma indicação de que os poros não possuem formato de tinteiro, pois este dificulta a saída das moléculas adsorvidas. Portanto, os materiais estudados apresentam poros em formato de fenda/cavidade, de acordo com o proposto por Thommes *et al.* (2015).

5. CONCLUSÕES

O problema da presença de corantes em efluentes industriais é sério, pois trata-se de substâncias complexas que são altamente tóxicas, carcinogênicas e não biodegradáveis. Além disso, seu poder de coloração é elevado, de modo que pequenas quantidades de corantes conseguem contaminar elevados volumes de água. Para piorar , o emprego de métodos de tratamento convencionais não possibilita sua completa remoção/eliminação do efluente. Dentre as técnicas de tratamento proeminentes, a adsorção se destaca por fazer uso de pequenas quantidades de um sólido poroso, atóxico e inerte que tem a capacidade de reter elevadas quantidades de corante sem gerar coprodutos intermediários tóxicos. Tendo isto em mente, o objetivo deste trabalho foi sintetizar um adsorvente com estrutura perovskita com elevada capacidade adsortiva e regenerável, através de uma metodologia de síntese de baixo custo.

Assim sendo, este trabalho realizou a síntese de óxidos mistos com estrutura perovskita do tipo $La_xCa_{1-x}MnO_3$ (x = 0, 0,5 e 1,0), sua caracterização e sua aplicação na remoção do *Bezaktiv Blue S-MAX*, um corante comercial, do meio aquoso. A síntese foi realizada através do método proteico modificado, empregando o colágeno como agente complexante da estrutura e condição de calcinação de 700°C/2h. Os difratogramas de raios X mostraram que a síntese foi bem sucedida apenas para x = 0,5 e 1,0, sendo que o LMO ainda apresentou um pequeno percentual de fase secundária MnO. O $CaMnO_3$ não foi obtido como monofase provavelmente devido à baixa temperatura de calcinação empregada.

Os espectros de FTIR obtidos para os adsorventes antes e depois do processo de adsorção indicam que os mesmos são estáveis frente ao processo. As imagens de MEV mostraram que os adsorventes possuem uma superfície rugosa e com partículas de diferentes tamanhos e formatos, além de muitas cavidades e pouca aglomeração, o que ajuda a explicar o comportamento adsortivo. O teste de fisissorção de N_2 à 77K mostrou que todos os adsorventes sintetizados são mesoporosos e apresentam área superficial pequena, porém condizente com esta classe de materiais. O formato das isotermas de BET e a literatura indicam que a estrutura possui poros com formato de fenda/cavidade. Os resultados de DRX e adsorção de N_2 à 77K permitem afirmar que o método proteico modificado apresenta melhor relação custo-benefício se comparado as outras metodologias. O PCZ apresentado para os óxidos obtidos com sucesso fica em torno da neutralidade. Isso indica que o corante seja

aniônico quando em solução aquosa, pois os percentuais de remoção aumentam em pH's menores, quando a superfície do adsorvente fica carregada positivamente.

Os testes de adsorção mostraram que o modelo de PSO é o que melhor representa a cinética de adsorção para os três adsorventes, embora o modelo de PPO também apresente resultados confiáveis. Isso indica que o processo de adsorção nas perovskitas é superficial e ocorre por meio de interações eletrostáticas entre as moléculas do corante e a superfície dos adsorventes. O aumento da concentração inicial promoveu o aumento da capacidade de remoção e a diminuição do percentual de eficiência de remoção e das constantes cinéticas de adsorção, tornando o processo mais lento para atingir o equilíbrio. A provável explicação para este último fato se deve a maior competição das moléculas do corante pelos sítios adsortivos, quando em soluções mais concentradas, e o impedimento estereoquímico que as moléculas adsorvidas promovem sobre as que ainda estão em solução, retardando o processo.

Embora o menor tamanho do cristalito do LMO não tenha se refletido numa maior área específica, o desempenho adsortivo foi excelente, mantendo uma boa capacidade de adsorção mesmo em altas concentrações iniciais do corante. Quanto ao equilíbrio de adsorção, o modelo de Langmuir melhor representou o comportamento do LMO enquanto que o modelo de Freundlich foi o mais adequado para os outros dois.

Mesmo os valores de área superficial não tendo refletido a boa capacidade adsortiva dos adsorventes obtidos, deve-se atentar que o mecanismo de adsorção do N_2 é físico, enquanto que a adsorção dos corantes muito provavelmente é química. Além disso, deve-se levar em conta que o LMO e o LCMO são mesoporosos e com volume de poro considerável, o que pode ser adequado para as volumosas moléculas dos corantes.

O estudo de regeneração mostrou que o LMO mantém sua capacidade adsortiva ao longo dos ciclos de regeneração, para as três concentrações estudadas. Já o LCMO tornou-se um catalisador. A estabilização dos percentuais de remoção do terceiro ciclo de regeneração em diante para o CMO indica que o mesmo consolidou a obtenção do $CaMnO_3$ a partir deste ciclo. Levando em conta a considerável capacidade adsortiva e, principalmente, a estabilidade desse valor frente aos ciclos de adsorção-regeneração, conclui-se que o LMO apresenta o melhor desempenho como adsorvente do corante BB dentre os materiais estudados.

Com base em todas estas informações, a avaliação do processo de adsorção apresentado neste trabalho mostra a viabilidade em se aplicar óxidos com estrutura perovskita para o tratamento de soluções coloridas monocomponente, especificamente para o corante BB, visto que o adsorvente LMO apresentou um elevado percentual de eficiência de remoção e mostrou-se estável mesmo após cinco regenerações térmicas, tornado o processo

economicamente viável a longo prazo. Outrossim é feito à metodologia de síntese empregada, que possibilitou a obtenção de estruturas cristalinas e coesas mesmo tendo otimizado tempos e temperaturas de calcinação, além de empregar um agente complexante mais barato.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tomando como base as informações disponíveis na literatura e o fato de o percentual de remoção do adsorvente CMO ter se estabilizado do terceiro ciclo de adsorção-regeneração em diante, sugere-se que o $CaMnO_3$ pode ser sintetizado com sucesso se forem empregadas condições de calcinação mais severas, como por exemplo um maior tempo (oito horas ao invés de duas) ou temperatura (750°C, 800°C) de aquecimento.

Uma maneira de sanar esta dúvida é realizar um ensaio de análise térmica dos géis precursores obtidos antes da calcinação através da técnica de termogravimetria. Os perfis do comportamento da massa em função da temperatura indicariam a temperatura ótima de calcinação, suficiente para obter a monofase perovskita.

Os óxidos do tipo perovskita podem admitir a existência de vacâncias de oxigênio. Além disso, é interessante confirmar a estequiometria destes óxidos. Portanto, sugere-se que sejam realizados ensaios de Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDX) para obtenção da composição dos materiais sintetizados.

Existem muitos métodos de regeneração diferentes e já bem estudados na literatura. Entretanto, dois deles chamam atenção: a Regeneração Térmica com micro-ondas e a Regeneração Térmica por meio do ciclo de adsorção eletrotérmica (do inglês ESA). O fato de as perovskitas serem estruturas com elevada resistência térmica e comportamento condutor singular, além de adsorverem primordialmente na superfície, indica que estas duas metodologias podem ser eficientes. Além disso, temperaturas de regeneração mais brandas devem ser suficientes para regenerar os óxidos do tipo perovskita, afinal, outros trabalhos da literatura conseguiram regenerar estruturas semelhantes também carregadas com corante em temperaturas menores que 700°C.

Seria interessante realizar testes de DRX, FTIR e MEV nos adsorventes regenerados e comparar com os espectros e/ou imagens apresentados pelos mesmos quando virgens, algo realizado nos trabalhos de Hashemian e Foroghimoqhadam (2014), Farhadi *et al.* (2017), Rakass *et al*. (2018) e Farhadi e Mahmoudi (2019). Se eles mantiverem a mesma posição e intensidade dos picos e bandas, é sinal de que a regeneração foi bem sucedida e não modificou a estrutura das perovskitas, além de ter eliminado completamente o adsorbato retido.

Fazendo a regressão dos dados cinéticos aos modelos de PPO e PSO, percebe-se que os dois modelos apresentam sua maior diferença no início do processo, nos tempos iniciais,

antes de se atingir o equilíbrio. Isso ficou claro principalmente no caso dos adsorventes LMO e LCMO nas concentrações iniciais de 10 e 30 ppm. Portanto, para melhor elucidação do modelo mais adequado, poder-se-ia coletar mais dados nos tempos iniciais: 1, 2, 5, 8, 10, 12, 15, 20 minutos, por exemplo, continuando de dez em dez minutos daí em diante.

Embora permitam comparação, os valores dos coeficientes de correlação linear quadrado (R^2) obtidos em alguns casos não são muito elevados, deixando em cheque o comportamento linear dos pontos experimentais. Provavelmente, o reduzido número de pontos experimentais seja o motivo disso. Portanto, sugere-se que sejam realizados experimentos em mais concentrações iniciais diferentes, obtendo-se mais pontos e quem sabe até permitindo uma regressão não linear aos modelos.

Outro ponto interessante seria experimentar outros modelos de equilíbrio de adsorção. O modelo de Temkin, por exemplo, se adequa a vários sistemas governados pela quimissorção e pode ajudar a desvendar o mecanismo de remoção dos corantes sobre óxidos do tipo perovskita. Outros modelos que valem a pena serem estudados são os de Sips e de Redlich-Paterson (RP). Além disso, seria interessante também estudar o efeito da temperatura sobre o processo, fazendo-se experimentos em diferentes temperaturas.

O comportamento do óxido dopado após os ciclos de adsorção-regeneração indicou que o mesmo possui potencial para aplicação catalítica na decomposição dos corantes. Esta atividade provavelmente é função da condição de calcinação empregada na síntese. Portanto, cabe um estudo interessante sobre essa transição adsorvente-catalisador e a eventual atividade catalítica.

Durante a regeneração dos adsorventes, ocorre a liberação das moléculas de adsorbato dos sítios adsortivos. Provavelmente, ocorre a decomposição das funções orgânicas da molécula do corante, gerando gases que podem apresentar algum valor comercial. Sugere-se realizar a regeneração dos adsorventes num equipamento de termogravimetria acoplado a um espectrômetro de massas (TG-MS). Assim, ao mesmo tempo que se acompanha a diminuição da massa da amostra, avalia-se os compostos gasosos que são liberados durante a regeneração.

REFERÊNCIAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>, consultado em 08/01/2021.

AFKHAMI, A.; MOOSAVI, R. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**. v. 174, n. 1-3, p. 398-403, 2010.

AHMAD, W.; QAISER, S.; ULLAH, R.; JAN, B. M.; KARAKASSIDES, M. A.; SALMAS, C. E.; KENANAKIS, G.; IKRAM, R. Utilization of tires waste-derived magnetic-activated carbon for the removal of hexavalent chromium from wastewater. **Materials**. v. 14, n. 1, p. 1-19, 2021.

AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopusarrhizus* in a batch system: effect of temperature. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 5, p. 431–439, 2000.

AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, M. I.; EL-SHEIKH, A. H.; WALKER, G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**. v. 77, p. 16-23, 2008.

ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 10, sup. 2, p. S3381-S3393, 2017.

ANDRADE, V. M.; CARABALLO VIVAS, R. J.; PEDRO, S. S.; TEDESCO, J. C. G.; ROSSI, A. L.; COELHO, A. A.; ROCCO, D. L.; REIS, M. S. Magnetic and magnetocaloric properties of $La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$ tunable by particle size and dimensionality. **Acta Materialia**. v. 102, p. 49-55, 2016.

ARABI, A.; FAZLI, M.; EHSANI, M. H. Tunning the morphology and photocatalytic activity of $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ nanorods via different mineralizer-assisted hydrothermal syntheses. **Materials Research Bulletin**. v. 90, p. 205-211, 2017.

ATTFIELD, J. P.; LIGHTFOOT, P.; MORRIS, R. E. Perovskites. **Dalton Transactions**. V. 44, n. 23, p. 10541-10542, 2015.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004.

BADANI, Z.; AIT-AMAR, H.; SI-SALAH, A.; BRIK, M.; FUCHS, W. Treatment of textile waste water by membrane bioreactor and reuse. **Desalination**. v. 185, n. 1-3, p. 411-417, 2005.

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil – Série P+L.** 1 ed. São Paulo: CETESB, SINDITEXTIL, 2009. 99 p.

BEN MOUMEN, S.; GAGOU, Y.; CHETTAB, M.; MEZZANE, D.; AMJOUD, M.; FOURCADE, S.; HAJJI, L.; KUTNJAK, Z.; EL MARSSI, M.; EL AMRAOUI, Y.; KOPELEVICH, Y.; LUK'YANCHUK, I. A. Synthesis of $La_{0,5}Ca_{0,5-x}MnO_3$ nanocrystalline manganites by sucrose assisted auto combustion route and study of their structural, magnetic and magnetocaloric properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. v. 30, n. 23, p. 20459-20470, 2019.

BESTCHEM, disponível em: <https://bestchem.hu/bestchem/en/surplus/product/22579>, consultado em 01/02/2021.

BRADHA, M.; VIJAYARAGHAVAN, T.; SURIYARAJ, S. P.; SELVAKUMAR, R.; ASHOK, A. M. Synthesis of photocatalytic $La_{(1-x)}A_xTiO_{3,5-\delta}$ (A=Ba, Sr, Ca) nano perovskites and their application for photocatalytic oxidation of congo red dye in aqueous solution. **Journal of Rare Earths**. v. 33, n. 2, p. 160-167, 2015.

BRDAR, M.; SCIBAN, M.; TAKACI, A.; DOSENOVIC´, T. Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr(VI) onto Kraft lignin. **Chemical Engineering Journal**. v. 183, p. 108-111, 2012.

BRITO, J. F.; PEDROSO, M. M.; ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. Detecção de corantes por métodos óticos. In: ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (eds). **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed., cap. 9, São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

BETAEQ, disponível em: <https://betaeq.com.br/index.php/2020/10/15/processo-de-adsorcao-principais-caracteristicas-e-aplicacoes/>, consultado em 17/01/2021.

BOUAZIZ, I.; HAMZA, M.; ABDELHEDI, R.; SAVALL, A.; SERRANO, K. G. A comparative study for the electrochemical regeneration of adsorbents loaded with methylene blue. **Journal of Water and Environmental Nanotechnology**. v. 2, n. 1, p. 17-25, 2017.

CAN, N.; ÖMÜR, B. C.; ALTINDAL, A. Modeling of heavy metal ion adsorption isotherms onto metallophthalocyanine film. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 237, p. 953-961, 2016.

CARDOSO, J. C.; BESSEGATO, G. G.; ZANONI, M. V. B. Análise crítica dos processos empregados no tratamento de efluentes têxteis. In: ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (eds). **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed., cap. 13, São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

CARNEIRO, P. A.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. In: ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (eds). **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed., cap. 1, São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 2nd. New York: Springer Sience+Business Media, 2013, 775p.

CAVA LAB - SOLID STATE CHEMISTRY RESEARCH GROUP, Perovskite Structure and Derivatives, disponível em: <

http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html >, consultado em 23/01/2021.

CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, B. P.; GUHA, A. K. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.** v. 299, n. 1, p. 146-152, 2007.

CHEN, J.; SHEN, M.; WANG, X.; QI, G.; WANG, J.; LI, W. The influence of nonstoichiometry on $LaMnO_3$ perovskite for catalytic NO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 134-135, p. 251-257, 2013.

CHEN, Y. H. Synthesis, characterization and dye adsorption of ilmenite nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids.** v. 357, n. 1, p. 136-139, 2011.

CHEN, Y; LI, F. Nano-ilmenite with dual functions of photocatalysis and adsorption. **The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS)**. v. 70, n. 10, p. 1924-1928, 2018.

COLOUR INDEX, disponível em: <https://colour-index.com/>, consultado em 12/05/2020.

COUTO, J. E. N.; RIBEIRO, I. A.; GARRIDO PEDROSA, A. M.; SOUZA, M. J. B., 2020. Synthesis of $LaFeO_3$ material for application in Congo Red dye removal by adsorption. In: 13 BRAZILIAN MEETING ON ADSORPTION, 2020, Fortaleza (online).

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E.; WILSON, L. D.; MORIN-CRINI, N. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**. v. 17, n. 1, p. 195-213, 2019.

DAOUD, M.; BENTURKI, O.; KECIRA, Z.; GIRODS, P.; DONNOT, A. Removal of reactive dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from aqueous solution by adsorption onto activated carbons prepared from date palm rachis and jujube stones. **Journal of Molecular Liquids**. v. 243, p. 799-809, 2017.

DAS, N.; KANDIMALLA, S. Application of perovskites towards remediation of environmental pollutants: an overview. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v. 14, n. 7, p. 1559-1572, 2017.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**. v. 37, n. 18, p. 4311-4330, 2003.

DE GISI, S. D.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**. v. 9, p. 10-40, 2016.

DESCARTEXT, disponível em: < https://medium.com/@descartext/brasil-5%C2%BA-maior-produtor-t%C3%AAxtil-e-4%C2%BA-maior-produtor-de-vestu%C3%A1rio-do-mundo-d5dfbb9fcc25>, consultado em 08/01/2021.

DÍEZ, A. M.; SANROMÁN, M. A.; PAZOS, M. Fenton-based processes for the regeneration of catalytic adsorbents. **Catalysis Today**. v. 313, p. 122-137, 2018;

DING, Y.; WANG, S.; ZHANG, L.; CHEN, Z.; WANG, M.; WANG, S. A facile method to promote $LaMnO_3$ perovskite catalyst for combustion of methane. **Catalysis Communications**. v. 97, p. 88-92, 2017.

DONG, Y.; XIAN, H.; LV, J.; LIU, C.; GUO, L.; MENG, M.; TAN, Y.; TSUBAKI, N.; LI, X. Influence of synthesis conditions on NO oxidation and NOx storage performances of $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ perovskite-type catalyst in lean-burn atmospheres. **Materials Chemistry and Physics**. v. 143, p. 578-586, 2014.

DOUVEN, S.; PAEZ, C. A.; GOMMES, C. D. The range of validity of sorption kinetic models. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 448, p. 437-450, 2015.

DU, J.; ZHANG, T.; CHENG, F.; CHU, W.; WU, Z.; CHEN, J. Nonstoichiometric perovskite $CaMnO_{3-\delta}$ for oxygen electrocatalysis with high activity. **Inorganic Chemistry**. v. 23, n. 18, p. 9106-9114, 2014.

FARHADI, S.; MAHMOUDI, F. Improving the adsorption ability of perovskite-type $LaNiO_3$ nanomaterial towards organic dyes by hybridizing with phosphotungstic acid. **Polyhedron**. v. 169, p. 39-50, 2019.

FARHADI, S.; MAHMOUDI, F.; AMINI, M. M.; DUSEK, M.; JAROSOVA, M. Synthesis and characterization of a series of novel perovskite-type $LaMnO_3$/Keggin-type polyoxometalate hybrid nanomaterials for fast and selective removal of cationic dyes from aqueous solutions. **Dalton Transactions**. v. 46, n. 10, p. 3252-3264, 2017.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUMANRO, J.; JU, Y.; INDOSERATI, N.; ISMADJI, S. Equibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorvent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**. v. 162, p. 616-645, 2009.

FERNANDES, J. B. R.; SOUZA, A. A.; RIBEIRO, I. A.; SOUZA, M. J. B.; GARRIDO PEDROSA, A. M. Evaluation of $LaNiO_3$ type materials prepared by different routes as adsorbent for dyes removal. In: 13 BRAZILIAN MEETING ON ADSORPTION, 2020, Fortaleza (online).

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent piont zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**. v. 7, p. 79-84, 2009.

FOGUEL, M. V.; SOTOMAYOR, M. P. T. Polímero Molecularmente Impresso (MIP) como fase sensora e como sorvente. In: ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (eds). **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed., cap. 12, São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation. **Bioresource Technology**. v. 104, p. 679-686, 2012.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **ModaPalavra e-periódico**. v. 8, n. 15, p. 153-174, 2015.

GALASSO, F. S. **Perovskites and high T_C superconductors**. 1 ed. Amsterdan: Gordon and Breach Science Publishers, 1990, 294 p.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Process and Separation Process Principles (Includes Unit Operations)**. 4 ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003, 1056 p.

GHAEDI, M.; SADEGHIAN, B.; PEBDANI, A. A.; SAHRAEI, R.; DANESHFAR, A.; DURAN, C. Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon. **Chemical Engineering Journal**. v. 187, p. 133-141, 2012.

GOIAN, V.; KAMBA, S.; BORODAVKA, F.; NUZHNYY, D.; SAVINOV, M.; BELIK, A. A. The manifestation of spin-phonon coupling in $CaMnO_3$. **Journal of Applied Physics**. v. 117, p. 164103-164103-6, 2015.

GONZÁLEZ-CALBET, J. M.; HERRERO, E.; RANGAVITTAL, N.; ALONSO, J. M.; MARTINEZ, J. L. VALLET-REGI, M. Ordering of oxygen vacancies and magnetic properties in $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0,5$). **Journal of Solid State Chemistry**. v. 148, p. 158-168, 1999.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. Revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

HAMEED, K. S.; MUTHIRULAN, P.; SUNDARAM, M. M. Adsorption of chromotrope dye onto activated carbons obtained from the seeds of various plants: Equilibrium and kinetics studies. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 10, p. S2225-S2233, 2017.

HAN, X.; CHENG, F.; ZHANG, T.; YANG, J.; HU, Y.; CHEN, J. Hydrogenated uniform Pt clusters supported on porous $CaMnO_3$ as a bifunctional electrocatalyst for enhanced oxygen reduction and evolution. **Advanced Materials**. v. 26, p. 2047-2051, 2014a.

HAN, X.; HU, Y.; YANG, J.; CHENG, F.; CHEN, J. Porous perovskite $CaMnO_3$ as an electrocatalyst for rechargeable Li-O_2 batteries. **Chemical Communications**. V. 50, p. 1497-1499, 2014b.

HARDIN, W. G.; MEFFORD, J. T.; SLANAC, D. A.; PATEL, B. B.; WANG, X.; DAI, S.; ZHAO, X.; RUOFF, R. S.; JOHNSTON, K. P.; STEVENSON, K. J. Tuning the electrocatalytic activity of perovskites through active site variation and support interactions. **Chemistry of Materials**. v. 26, n. 11, p. 3368-3376, 2014.

HASHEMIAN, S.; FOROGHIMOQHADAM, A. Effect of copper doping on $CoTiO_3$ ilmenite type nanoparticles for removal of congo red from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**. v. 235, p. 299-306, 2014.

HO, Y. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**. v. 136, n. 3, p. 681-689, 2006.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HU, Q.; ZHANG, Z. Application of Dubinin-Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. **Journal of Molecular Liquids**. v. 277, p. 646-648, 2019.

JIAO, C.; WANG, Y.; LI, M.; WU, Q.; WANG, C.; WIANG, Z. Synthesis of magnetic nanoporous carbon from metal-organic framework for the fast removal of organic dye from aqueous solution. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 407, p. 24-30, 2016.

JORFI, S.; SOLTANI, R. D. C.; AHMADI, M.; KHATAEE, A.; SAFARI, M. Sono-assisted adsorption of a textile dye on milk vetch-derived charcoal supported by silica nanopowders. **Journal of Environmental Management**. v. 187, p. 111-121, 2017.

KACZMARSKI, K.; MAZZOTTI M.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements. **Computers & Chemical Engineering.** v. 21, n. 6, p. 641- 660, 1997.

KONICKI, W.; SIBERA, D.; MIJOWSKA, E.; LENDZION-BIELUN´, Z.; NARKIEWICZ, U. Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic $ZnFe_2O_4$ spinel ferrite nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 398, p. 152-160, 2013.

KUSMANOVSKI, I.; LAZOVA, S. D.; ALEKSOVSKA, S. Classification of perovskites with supervised self-organizing maps. **Analytica Chimica Acta**, v. 595, n. 1-2, p. 182-189, 2007.

LADD, M.; PALMER, R. **Structure Determination by X-ray Crystallography: Analysis by X-rays and Neutrons**. 5 ed. New York: Springer Sience+Business Media, 2013; 784 p.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 109, p. 495-504, 2016.

LEMOS, J. A. S.; SOUZA, V. M. S. C..; RIBEIRO, I. A.; SOUZA, M. J. B.; GARRIDO PEDROSA, A. M. Study of the influence of perovskite structure site A metals on the adsorptive properties in liquid medium. In: 13 BRAZLIAN MEETING ON ADSORPTION, 2020, Fortaleza (online).

LI, H.; ZHU, J.; XIAO, P.; ZHAN, Y.; LV, K.; WU, L.; LI, M. On the mechanism of oxidative degradation of rhodamine B over $LaFeO_3$ catalysts supported on silica materials: Role of support. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 221, p. 159-166, 2016.

LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; SASAKI, J. M.; NASCIMENTO, R. F. Caracterização de materiais adsorventes. In: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. (eds). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 1 ed., cap. 8, Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

LIN, K. A.; CHEN, Y.; LIN, Y. $LaMnO_3$ perovskites (M=Co, Cu, Fe and Ni) as heterogeneous catalysts for activating peroxymonosulfate in water. **Chemical Engineering Science**. v. 160, p. 96-105, 2017.

LINH, D. C.; THANH, T. D.; ANH, L. H.; DAO, V. D.; PIAO, H.; YU, S. Critical properties around the ferromagnetic-paramagnetic phase transition in $La_{0,7}Ca_{0,3-x}A_xMnO_3$ compounds (A = Sr, Ba and x = 0, 0,15, 0,3). **Journal of Alloys and Compounds**. v. 725, p. 484-495, 2017.

LU, G.; WEI, C.; WANG, J.; YAN, G.; ZHANG, J.; SONG, Y. Methane adsorption characteristics and adsorption model applicability of tectonically deformed coals in the Huaibei Coalfield. **Energy & Fuels**. v. 32, n. 7, p. 7485-7496, 2018.

MADHAV, S.; AHAMAD, A.; SINGH, P.; MISHRA, P. K. A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods. **Environmental Quality Management**. v. 27, n. 3, p. 31-41, 2018.

MAHATA, A.; DATTA, P.; BASU, R. N. Synthesis and characterization of Ca doped $LaMnO_3$ as potential anode material for solid oxide electrolysis cells. **Ceramics International**. v. 43, p. 433-438, 2017.

MAHMOUDI, F.; FARHADI, S.; MACHEK, P.; JAROSOVA, M. Phosphotungstic acid supported on silica-coated $LaCoO_3$: Synthesis, characterization and application as a novel and efficient adsorbent for the removal of organic pollutants. **Polyhedron**. v. 158, p. 423-431, 2019.

MAKNI-CHAKROUN, J.; CHEIKHROUHOU-KOUBAA, W.; KOUBAA, M.; CHEIKHROUHOU, A. Impact of a small amount of vacancy in both lanthanum and calcium on the physical properties of nanocrystalline $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ manganite. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 650, p. 421-429, 2015.

MITTAL, A.; TEOTIA, M.; SONI, R. K.; MITTAL, J. Applications of egg shell and egg shell membrane as adsorbents: A review. **Journal of Molecular Liquids**. v. 223, p. 376-387, 2016.

MO, H.; NAN, H.; LANG, X.; LIU, S.; QIAO, L.; HU, X.; TIAN, H. Influence of calcium doping on performance of $LaMnO_3$ supercapacitors. **Ceramics International**, v. 44, n. 8, p. 9733-9741, 2018.

MOR, S.; CHHAVI, M. K.; SUSHIL, K. K.; RAVINDRA, K. Assessment of hydrothermally modified fly ash for the treatment of methylene blue dye in the textile industry wastewater. **Environment, Development and Sustainability**. v. 20, n. 2, p. 625-639, 2018.

MORAES-JÚNIOR, E. O.; LEITE, J. O.; SANTOS, A. G.; SOUZA, M. J. B.; GARRIDO PEDROSA, A. M. Nickel-based perovskite catalysts: synthesis and catalytic tests in the production of syngas. **Cerâmica**. v. 64, p. 436-442, 2018.

MOUNI, L.; BELKHIRI, L.; BOLLINGER, J.; BOUZAZA, A.; ASSADI, A.;TIRRI, A.; DAHMOUNE, F.; MADANI, K.; REMINI, H. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**. v. 153, p. 38-45, 2018.

MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; MAGHAT, H. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**. v. 4, n. 2, p. 244-254, 2018.

MURO, I. Z.; INSAUSTI, M.; LEZAMA, L.; ROJO, T. Morphological and magnetic study of $CaMnO_{3-x}$ oxides obtained from different routes. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 178, p. 928-936, 2005.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 3 ed. New York: Jonh Wiley and sons, 1977, 448 p.

NASCIMENTO, É. V.; GARRIDO PEDROSA, A. M.; SOUZA, M. J. B., 2020. The $LaMnO_3$ as adsorbent: kinetic studies and of the regeneration and reuse of adsorbent. In: 13 BRAZILIAN MEETING ON ADSORPTION, 2020, Fortaleza (online).

NEBAGHE, K. C.; EL BOUNDATI, Y.; ZIAT, K.; NAJI, A.; RGHIOUI, L.; SAIDI, M. Comparison of linear and non-linear method for determination of optimum equilibrium isotherm for adsorption of copper(II) onto treated Martil sand. **Fluid Phase Equilibria**. v. 430, p. 188-194, 2016.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Application of ‘waste’ metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. **Water Research**, v. 37, n. 4, p. 763–772, 2003.

OLIVEIRA, F. S.; PIMENTEL, P. M.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate Crystal synthetized using gelatin as organic precursor. **Materials Letters**. v. 64, n.24, p. 2700-2703, 2010.

ÓRFÃO, J. J. M.; SILVA, A. I. M.; PEREIRA, J. C. V.; BARATA, S. A. FONSECA, I. M.; FARIA, P. C. C.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - Influence of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 296, n. 2, p. 480–489, 2006.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981-2017, 2001.

PERINI, J. A. L.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de corantes por processos baseados na reação de Fenton. In: ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (eds). **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed., cap. 14, São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

PIMENTEL, F. V. **Cartilha Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira – Cenários, Desafios, Perspectivas e Demandas.** 1 ed. São Paulo: ABIT, 2013. 44 p.

RAGHAV, S.; KUMAR, D. Adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies of fluoride adsorbed by tetrametallic oxide adsorbent. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 63, n. 5, p. 1682-1697, 2018.

RAKASS, S.; HASSANI, H. O.; ABBOUDI, M.; KOOLI, F.; MOHMOUD, A.; ALJUHANI, A.; WADAANI, F. A. Molybdenum Trioxide: Efficient nanosorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solution. **Molecules**. v. 23, n. 9, p. 2295-2313, 2018.

RAN, R.; WU, X.; WENG, D.; FAN, J. Oxygen storage capacity and structural properties of Ni-doped $LaMnO_3$ perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 577, p. 288-294, 2013.

RIBEIRO, I. A.; COUTO, J. E.; LEMOS, J. A. S.; SOUZA, M. J. B.; GARRIDO PEDROSA, A. M. Evaluation of red bezaktiv dye adsorption on the $LaCoO_3$ material. In: 13 BRAZILIAN MEETING ON ADSORPTION, 2020, Fortaleza (online).

ROCHA, O. P.; MINI, C. A.; CESILA, C. A.; ABE, F. R.; MEIRELES, G.; ULIANA, C. V.; YAMANAKA, H.; OLIVEIRA, D. P. Toxicidade em humanos. In: ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (eds). **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento.** 1 ed., cap. 6, São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

RODRIGUES, P. A. S. **Quitosana como adsorvente para remoção de cor em solução aquosa de corante reativo**. 2016. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

SALES, P. B. P. **Desenvolvimento de adsorventes para remoção de benzotiofeno**. 2015. 105 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – PPEQ, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SALVADOR, F.; MARTIN-SANCHEZ, N.; SANCHEZ-HERNANDEZ, R.; SANCHEZ-MONTERO, M. J.; IZQUIERDO, C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 202, p. 259-276, 2015a.

SALVADOR, F.; MARTIN-SANCHEZ, N.; SANCHEZ-HERNANDEZ, R.; SANCHEZ-MONTERO, M. J.; IZQUIERDO, C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 202, p. 277-296, 2015b.

SANAEISHOAR, T.; TAVAKKOLI, H.; MOHAVE, F. A facile and eco-friendly synthesis of imidazo[1,2-a] pyridines using nano-sized $LaMnO_3$ perovskite-type oxide as an efficient catalyst under solvent-free conditions. **Applied Catalysis A: General**. v. 470, p. 56-62, 2014.

SANTOS, A. G. **Efeito do método de síntese e do tipo de metal na obtenção de perovskitas para aplicação na remoção de corantes**. 2017. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, Brasil, 2017.

SANTOS, A. G.; LEITE, J. O.; SOUZA, M. J. B.; GIMENEZ, I. F. GARRIDO PEDROSA, A. M. Effect of the metal type in perovskites prepared by modified proteic method in dye adsorption from aqueous medium. **Ceramics International**. v. 44, p. 5743-5750, 2018.

SANTOS, J. C.; SOUZA, M. J. B.; RUIZ, J. A. C.; MELO, D. M. A.; MESQUITA, M. E.; PEDROSA, A. M. G. Synthesis of $LaNiO_3$ perovskite by the modified proteic gel method and study of catalytic properties in the syngas production. **Journal of Brazilian Chemical Society**. v. 23, n. 10, p. 1858-1862, 2012.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: aplicação na Engenharia Química: teoria e exercícios**. 1 ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2010, 572 p.

SEN, S. K.; RAUT, S.; BANDYOPADHYAY, P.; RAUT, S. Fungal decolouration and degradation of azo dyes: A review. **Fungal Biology Reviews**. v. 30, n. 3, p. 112-133, 2016.

SHEN, M.; ZHAO, Z.; CHEN, J.; SU, Y.; WANG, J.; WANG, X. Effects of calcium substitute in $LaMnO_3$ perovskites for NO catalytic oxidation. **Journal of Rare Earths**. v. 31, n. 2, p. 119-123, 2013.

SILVA, C. R. B.; CONCEIÇÃO, L.; NIELSON, F. P.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M. Partial oxidation of methane over Ni-Co perovskite catalysis. **Catalysis Communications**. v. 12, p. 665-668, 2011.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. **Caracterização de materiais catalíticos**. 2008. 71 f. Qualificação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos-SP, Brasil, 2008.

SILVA, B. F.; SOUZA, J. C.; ZANONI, M. V. B. Cromatografia aplicada na análise de corantes. In: ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (eds). **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed., cap. 11, São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

SMICIKLAS, I. D.; MILONJIC, S. K.; PFENDT, P.; RAICEVIC, S. The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. **Separation and Purification Technology**. v. 18, n. 3, p. 185-194, 2000.

TABARI, T.; SINGH, D.; CALISAN, A.; EBADI, M.; TAVAKKOLI, H.; CAGLAR, B. Microwave assisted synthesis of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (x = 0, 0.2 and 0.4): Structural and capacitance properties. **Ceramics International**. v. 43, n. 17, p. 15970-15977, 2017.

TABARI, T.; TAVAKKOLI, H.; ZARGARAN, P.; BEIKNEJAD, D. Fabrication of perovskite-type oxide $BaPbO_3$ nanoparticles and their efficiency in photodegradation of methylene blue. **South African Journal of Chemistry**. v. 65, p. 239-244, 2012.

TANAKA, M.; MISONO, M. Advances in designing perovskite catalysts. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 5, p. 381-387, 2001.

TAVAKKOLI, H.; GHAEMI, A.; MOSTOFIZADEH, M. Synthesis and evaluation catalytic efficiency of perovskites-type oxide nanopowders in removal of Bromocresol Purple from

aqueous solution. **Internacional Journal of Scientific Research in Knowledge**. v. 2, n. 7, p. 340-351, 2014.

TAVAKKOLI, H.; MOAYEDIPOUR, T. Fabrication of perovskite-type oxide $La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$ nanoparticles and its dye removal performance. **Journal of Nanostructure in Chemistry**. v. 4, n. 3, p. 1-9, 2014.

TAVAKKOLI, H.; YAZDANBAKHSH, M. Fabrication of two perovskite-type oxide nanoparticles as the new adsorbents in efficient removal of a pesticide from aqueous solutions: Kinetic, thermodynamic and adsorption studies. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 176, p. 86-94, 2013.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**. v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TONIOLO, F. S. **Óxidos mistos do tipo perovskita para a geração de gás de síntese.** 2010. 220 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2010.

TUMMINO, M. L.; LAURENTI, E.; DEGANELLO, F.; PREVOT, A. B.; MAGNACCA, G. Revisiting the catalytic activity of a doped $SrFeO_3$ for water pollutants removal: Effect of light and temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 207, p. 174-181, 2017.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE. MACÊDO, M, A.; SASAKI, J. M. Processos de fabricação de pós nanoparticulados. PI 0203876-5 BR, 24 nov. 2002, 25 mai. 2004, Instituto Nacional da Propriedade Industrial-Ministério da Economia.

VACCHI, F. I.; ARTAL, M. C.; AZEVEDO, C. C. J.; SANTOS, A.; FRANCISCON, E.; UMBUZEIRO, G. A. Ecotoxicidade de corantes para organismos aquáticos. In: ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (eds). **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento.** 1 ed., cap. 7, São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

VILLEGAS, A. E. C. **Ordenamento magnético e de carga nos compostos $NdNiO_3$ e $EuNiO_3$.** 2006. 155 f. Tese (Mestrado em Física) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação do Brasil, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2006.

VIVAGREEN. Disponível em: <https://vivagreen.com.br/e-bom-saber/tingimento-textil-mais-sustentavel-do-mundo/>, consultado em 13/01/2021.

WALHA, I.; EHRENBERG, H.; FUESS, H.; CHEIKHROUHOU, A. Structure and magnetic properties of lanthanum and calcium-deficient $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ manganites. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 433, p. 63-67, 2007.

WANG, P.; ARMUTLULU, A.; JIANG, W.; LAI, B.; XIE, R. Facile synthesis of novel 3D flower-like magnetic La@Fe/C composites from ilmenite for efficient phosphate removal from aqueous solution. **RSC Advances**. v. 9, n. 49, p. 28312-28322, 2019.

WENWEI, W.; JINCHAO, C.; XUEHANG, W.; SEN, L.; KAITUO, W.; LIN, T. Nanocrystalline $LaMnO_3$ preparation and kinetics of crystallization process. **Advanced Powder Technology**. v. 24, p. 154-159, 2013.

WITKIEWICZ, K.; NASTAJ, J. Modeling of microwave-assisted regeneration of selected adsorbents loaded with water or toluene. **Drying Technology**. v. 32, p. 1369-1385, 2014.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 209, p. 172-184, 2014.

YAZDANBAKHSH, M.; TAVAKKOLI, H.; HOSSEINI, S. M. Characterization and evaluation catalytic efficiency of $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$ nanopowders in removal of reactive blue 5 from aqueous solution. **Desalination**. v. 281, p. 388-395, 2011.

YU, F. D.; LUO, L.; GREVILLOT, G. Electrothermal swing adsorption of toluene on an activated carbon monolith: Experiments and parametric theoretical study. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. v. 46, n. 1, p. 70-81, 2007.

YU-KUAI, L.; YUE-WEI, Y.; XIAO-GUANG, L. Colossal magnetoresistance in manganites and related prototype devices. **Chinese Physics B**. v. 22, n. 8, p. 087502-01 – 087502-19, 2013.

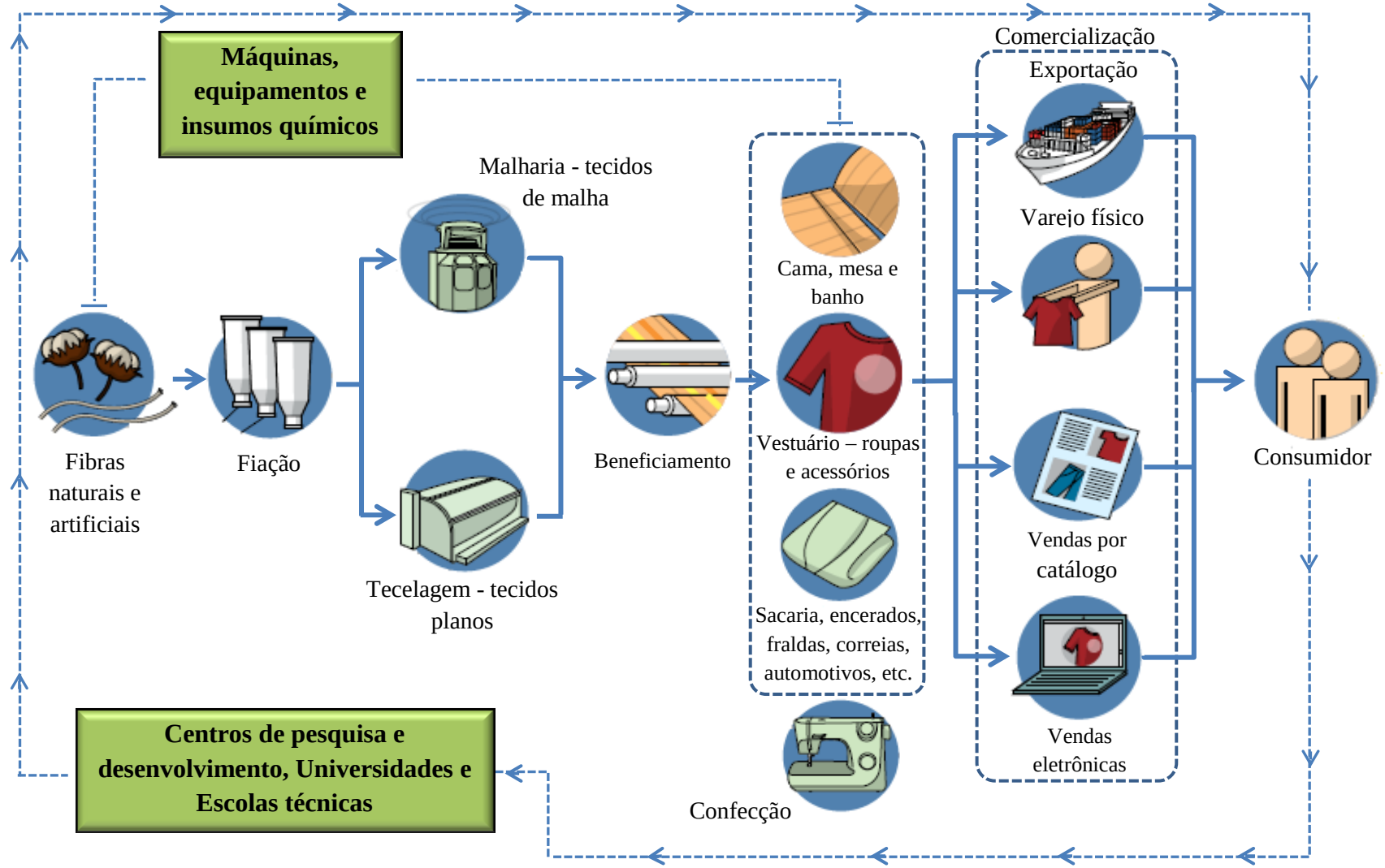
ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. 347 p.

ZHU, J.; LI, H.; ZHONG, L.; XIAO, P.; XU, X.; YANG, X.; ZHAO, Z.; LI, J. Perovskite oxides: Preparation, characterization and applications in heterogeneous catalysis. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 9, p. 2917-2940, 2014.

ZOU, L.; WANG, Q.; WANG, Z.; JIN, L.; LIU, R.; SHEN, X. Rapid decolorization of methyl blue in aqueous solution by recyclable microchannel-like $La_{0,8}K_{0,2}FeO_3$ hollow microfibers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 53, n. 2, 658-663, 2014.

APÊNDICE A – Processamento têxtil.

Figura A.1 - Representação da cadeia produtiva têxtil.



Fonte: Adaptado de PIMENTEL, 2013.

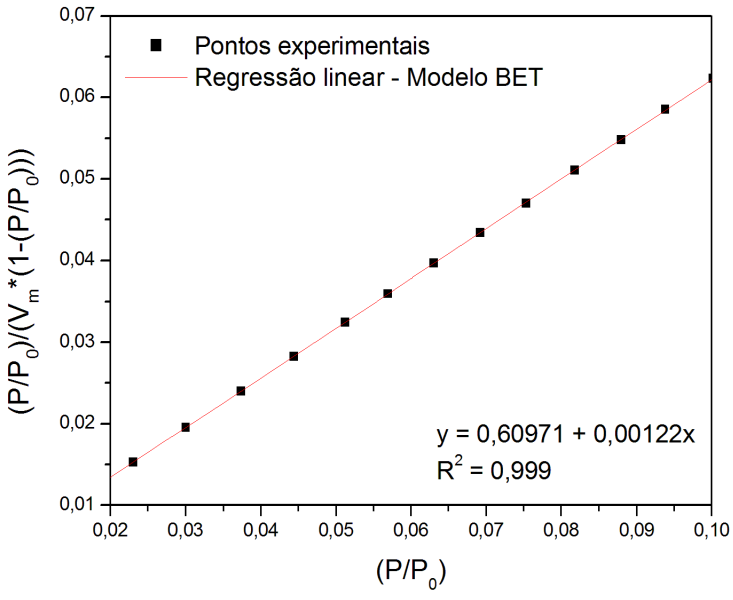
APÊNDICE B – Tabelas de dados e curvas de regressão realizadas para obtenção da área superficial específica dos adsorventes.

Tabela B.1 – Dados experimentais utilizados no cálculo do volume específico da monocamada e da área superficial específica do LMO.

(P/P_0)	$(P/P_0)/(V_m*(1-(P/P_0)))$
0,0231091	0,0153123
0,0300150	0,0195614
0,0373529	0,0240131
0,0444199	0,0282602
0,0512604	0,0324478
0,0569219	0,0359682
0,0630536	0,0396853
0,0692263	0,0434107
0,0753426	0,0470018
0,0818572	0,0510614
0,0879617	0,0548184
0,0938260	0,0585551
0,1002183	0,0623570

Fonte: Produção própria, 2021.

Figura B.1 – Regressão linear ao modelo de BET dos pontos presentes na Tabela B.1.



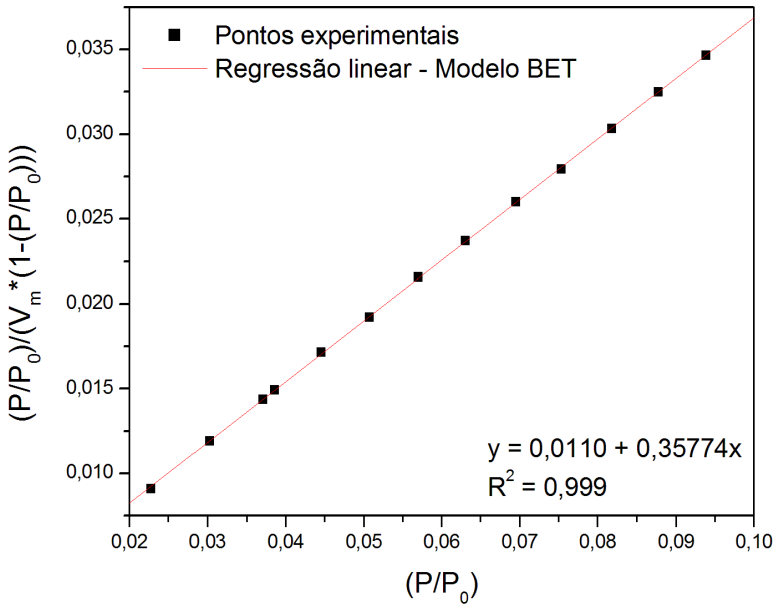
Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela B.2 – Dados experimentais utilizados no cálculo do volume específico da monocamada e da área superficial específica do LCMO.

(P/P_0)	$(P/P_0)/(V_m*(1-(P/P_0)))$
0,0228292	0,0091084
0,0302838	0,0119291
0,0370786	0,0143848
0,0385677	0,0149458
0,0445902	0,0171645
0,0507633	0,0192240
0,0569840	0,0215727
0,0630477	0,0237292
0,0695164	0,0260070
0,0753633	0,0279288
0,0818201	0,0303399
0,0877345	0,0324951
0,0938737	0,0346530

Fonte: Produção própria, 2021.

Figura B.2 – Regressão linear ao modelo de BET dos pontos presentes na Tabela B.2.



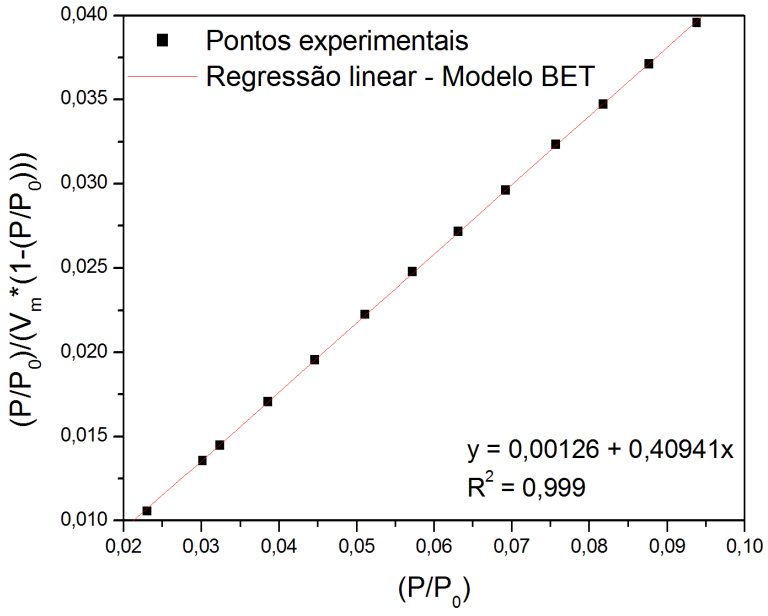
Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela B.3 – Dados experimentais utilizados no cálculo do volume específico da monocamada e da área superficial específica do CMO.

(P/P_0)	$(P/P_0)/(V_m*(1-(P/P_0)))$
0,0230767	0,0105714
0,0301547	0,0135760
0,0323827	0,0144953
0,0385677	0,0170864
0,0446268	0,0195767
0,0511266	0,0222703
0,0572376	0,0247621
0,0631039	0,0271640
0,0692113	0,0296215
0,0757419	0,0323406
0,0818415	0,0347410
0,0876922	0,0371036
0,0938181	0,0395643

Fonte: Produção própria, 2021.

Figura B.3 – Regressão linear ao modelo de BET dos pontos presentes na Tabela B.3.



Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela B.4 – Valores calculados para o volume específico da monocamada, constante "C" de BET e área superficial específica dos adsorventes sintetizados.

	Volume específico da monocamada (V_m) (cm^3/g)	**Constante "C" de BET**	**Área superficial específica (m^2/g)**
LMO	1,6368	500,7623	7,1256
LCMO	2,7868	326,2182	12,1667
CMO	2,4350	325,9286	10,6217

Fonte: Produção própria, 2021.

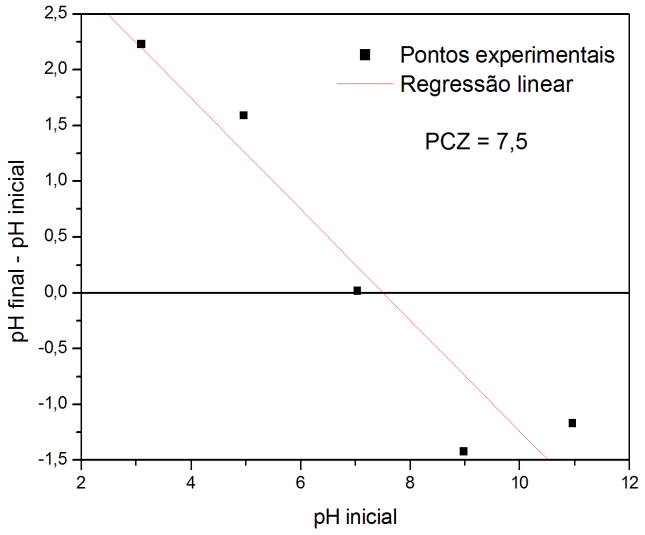
APÊNDICE C – Tabelas de dados experimentais e retas de regressão para determinação do PCZ.

Tabela C.1 – Dados experimentais de determinação de PCZ para o LMO.

Medida	Massa (g)	pH inicial	pH final	pH final – pH inicial
1	0,0198	3,10	5,33	2,23
2	0,0192	4,96	6,55	1,59
3	0,0201	7,04	7,06	0,02
4	0,0199	8,98	7,56	-1,42
5	0,0204	10,96	9,79	-1,17

Fonte: Produção própria, 2021.

Figura C.1 – Regressão linear dos dados da Tabela C.1 para obtenção do PCZ do LMO.



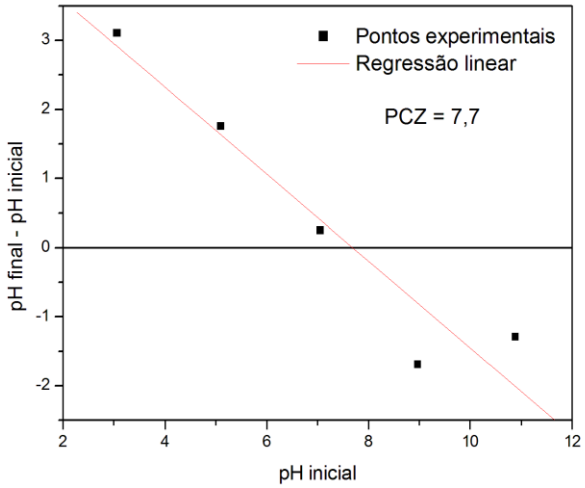
Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela C.2 – Dados experimentais de determinação de PCZ para o LCMO.

Medida	Massa (g)	pH inicial	pH final	pH final – pH inicial
1	0,0201	3,06	6,17	3,11
2	0,0206	5,10	6,86	1,76
3	0,0200	7,05	7,30	0,25
4	0,0207	8,97	7,28	-1,69
5	0,0208	10,88	9,59	-1,29

Fonte: Produção própria, 2021.

Figura C.2 – Regressão linear dos dados da Tabela C.2 para obtenção do PCZ do LCMO.



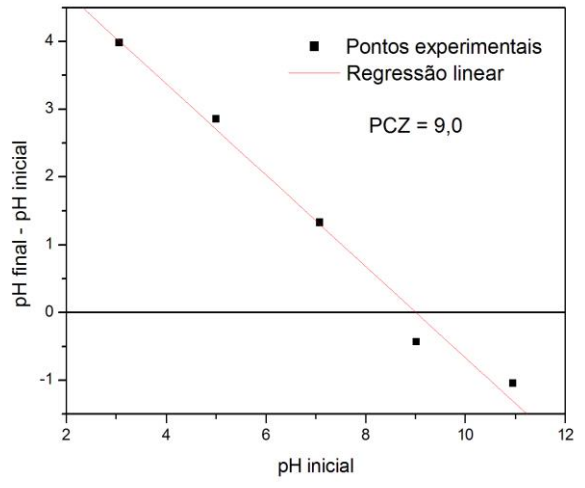
Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela C.3 – Dados experimentais de determinação de PCZ para o CMO.

Medida	Massa (g)	pH inicial	pH final	pH final – pH inicial
1	0,0206	3,06	7,04	3,98
2	0,0200	5,00	7,86	2,86
3	0,0202	7,08	8,41	1,33
4	0,0197	9,02	8,59	-0,43
5	0,0200	10,95	9,91	-1,04

Fonte: Produção própria, 2021.

Figura C.3 – Regressão linear dos dados da Tabela C.3 para obtenção do PCZ do CMO.



Fonte: Produção própria, 2021.

APÊNDICE D – Tabelas de dados experimentais cinéticos de adsorção.

Tabela D.1 – Dados experimentais cinéticos de adsorção do corante com concentração inicial de 10 ppm sobre o LMO.

Tempo (min)	Massa (g)			Absorbância			Conc. na solução (C)(mg/L)			Média	Desvio Padrão	Incerteza
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio			
0				0,226	0,230	0,229	10,000	10,000	10,000	10,000		
10	0,0205	0,0195	0,0197	0,031	0,031	0,029	1,372	1,348	1,266	1,329		
20	0,0195	0,0197	0,0198	0,029	0,031	0,029	1,283	1,348	1,266	1,299		
30	0,0195	0,0205	0,0198	0,027	0,027	0,028	1,195	1,174	1,223	1,197		
40	0,0198	0,0203	0,0200	0,026	0,027	0,026	1,150	1,174	1,135	1,153		
50	0,0202	0,0199	0,0204	0,026	0,024	0,025	1,150	1,043	1,092	1,095		
60	0,0200	0,0197	0,0202	0,021	0,023	0,023	0,929	1,000	1,004	0,978		
70	0,0205	0,0196	0,0200	0,024	0,018	0,022	1,062	0,783	0,961	0,935		
80	0,0201	0,0201	0,0204	0,019	0,013	0,021	0,841	0,565	0,917	0,774		
90	0,0206	0,0207	0,0200	0,017	0,015	0,021	0,752	0,652	0,917	0,774		

Tempo (min)	Eficiência (%)			Média	Conc. no adsorvente (q) (mg/g)			Média	Desvio Padrão	Incerteza
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio		1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio			
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	86,283	86,522	87,336	86,714	8,418	8,874	8,867	8,720	0,261	0,151
20	87,168	86,522	87,336	87,009	8,940	8,784	8,822	8,849	0,082	0,047
30	88,053	88,261	87,773	88,029	9,031	8,611	8,866	8,836	0,212	0,122
40	88,496	88,261	88,646	88,468	8,939	8,696	8,865	8,833	0,125	0,072
50	88,496	89,565	89,083	89,048	8,762	9,002	8,734	8,832	0,147	0,085
60	90,708	90,000	89,956	90,221	9,071	9,137	8,907	9,038	0,119	0,069
70	89,381	92,174	90,393	90,649	8,720	9,406	9,039	9,055	0,343	0,198
80	91,593	94,348	90,830	92,257	9,114	9,388	8,905	9,135	0,242	0,140
90	92,478	93,478	90,830	92,262	8,978	9,032	9,083	9,031	0,052	0,030

Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela D.2 – Dados experimentais cinéticos de adsorção do corante com concentração inicial de 30 ppm sobre o LMO.

Tempo (min)	Massa (g)			Absorbância			Conc. na solução (C)(mg/L)			Média	Eficiência (%)			Média	Conc. no adsorvente (q) (mg/g)			Média	Desvio Padrão	Incerteza
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio		1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio		1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio			
0				0,697	0,713	0,714	30,000	30,000	30,000	30,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,0196	0,0208	0,0204	0,095	0,177	0,149	4,089	7,447	6,261	5,932	86,370	75,175	79,132	80,226	26,440	21,685	23,274	23,800	2,421	1,397
20	0,0202	0,0204	0,0209	0,079	0,147	0,167	3,400	6,185	7,017	5,534	88,666	79,383	76,611	81,553	26,336	23,348	21,993	23,893	2,222	1,283
30	0,0207	0,0200	0,0200	0,094	0,151	0,151	4,046	6,353	6,345	5,581	86,514	78,822	78,852	81,396	25,076	23,647	23,655	24,126	0,823	0,475
40	0,0200	0,0201	0,0208	0,089	0,130	0,126	3,831	5,470	5,294	4,865	87,231	81,767	82,353	83,784	26,169	24,408	23,756	24,778	1,249	0,721
50	0,0204	0,0204	0,0203	0,082	0,132	0,118	3,529	5,554	4,958	4,680	88,235	81,487	83,473	84,398	25,952	23,967	24,672	24,863	1,006	0,581
60	0,0202	0,0204	0,0202	0,075	0,160	0,131	3,228	6,732	5,504	5,155	89,240	77,560	81,653	82,817	26,507	22,812	24,253	24,524	1,862	1,075
70	0,0203	0,0203	0,0202	0,078	0,122	0,109	3,357	5,133	4,580	4,357	88,809	82,889	84,734	85,477	26,249	24,499	25,168	25,306	0,883	0,510
80	0,0198	0,0209	0,0208	0,069	0,134	0,134	2,970	5,638	5,630	4,746	90,100	81,206	81,232	84,180	27,303	23,313	23,432	24,683	2,270	1,311
90	0,0199	0,0199	0,0202	0,071	0,138	0,117	3,056	5,806	4,916	4,593	89,813	80,645	83,613	84,691	27,079	24,315	24,836	25,410	1,469	0,848

Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela D.3 – Dados experimentais cinéticos de adsorção do corante com concentração inicial de 50 ppm sobre o LMO.

Tempo (min)	Massa (g)			Absorbância			Conc. na solução (C)(mg/L)			Média
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	
0				1,212	1,200	1,217	50,000	50,000	50,000	50,000
10	0,0197	0,0196	0,0202	0,481	0,737	0,451	19,843	30,708	18,529	23,027
20	0,0197	0,0197	0,0208	0,396	0,719	0,407	16,337	29,958	16,721	21,005
30	0,0211	0,0192	0,0218	0,371	0,691	0,407	15,305	28,792	16,721	20,273
40	0,0205	0,0194	0,0203	0,373	0,655	0,344	15,388	27,292	14,122	18,934
50	0,0202	0,0202	0,0200	0,376	0,647	0,326	15,512	26,958	13,394	18,621
60	0,0202	0,0208	0,0203	0,319	0,358	0,760	13,292	14,708	22,287	16,762
70	0,0205	0,0213	0,0200	0,363	0,347	0,644	14,975	14,256	18,886	16,039
80	0,0198	0,0195	0,0196	0,359	0,605	0,316	14,810	25,208	12,983	17,667
90	0,0205	0,0207	0,0205	0,427	0,623	0,296	17,616	25,958	12,161	18,578

Tempo (min)	Eficiência (%)			Média	Conc. no adsorvente (q) (mg/g)			Média	Desvio Padrão	Incerteza
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio		1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio			
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	60,314	38,583	62,942	53,946	30,616	19,685	31,159	27,153	6,473	3,737
20	67,327	40,083	66,557	57,989	34,176	20,347	31,999	28,841	7,436	4,293
30	69,389	42,417	66,557	59,454	32,886	22,092	30,531	28,503	5,676	3,277
40	69,224	45,417	71,734	62,125	33,768	23,411	35,337	30,839	6,480	3,741
50	68,977	46,083	73,213	62,758	34,147	22,814	36,606	31,189	7,356	4,247
60	73,417	70,583	55,425	66,475	36,345	33,934	27,303	32,527	4,682	2,703
70	70,050	71,487	62,229	67,922	34,170	33,562	31,114	32,949	1,618	0,934
80	70,380	49,583	74,035	64,666	35,545	25,427	37,773	32,915	6,580	3,799
90	64,769	48,083	75,678	62,843	31,595	23,229	36,916	30,580	6,900	3,984

Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela D.4 – Dados experimentais cinéticos de adsorção do corante com concentração inicial de 10 ppm sobre o LCMO.

Tempo (min)	Massa (g)			Absorbância			Conc. na solução (C) (mg/L)			Média
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	
0				0,222	0,221	0,226	10,000	10,000	10,000	10,000
10	0,0200	0,0202	0,0201	0,030	0,032	0,033	1,351	1,448	1,460	1,420
20	0,0198	0,0198	0,0199	0,028	0,026	0,027	1,261	1,176	1,195	1,211
30	0,0203	0,0200	0,0192	0,022	0,023	0,025	0,991	1,041	1,106	1,046
40	0,0200	0,0196	0,0199	0,021	0,022	0,017	0,946	0,995	0,752	0,898
50	0,0201	0,0198	0,0201	0,017	0,020	0,017	0,766	0,905	0,752	0,808
60	0,0201	0,0206	0,0202	0,015	0,017	0,015	0,676	0,769	0,664	0,703
70	0,0199	0,0201	0,0201	0,014	0,014	0,016	0,631	0,633	0,708	0,657
80	0,0200	0,0200	0,0199	0,011	0,013	0,012	0,495	0,588	0,531	0,538
90	0,0200	0,0200	0,0200	0,012	0,011	0,013	0,541	0,498	0,575	0,538

Tempo (min)	Eficiência (%)			Média	Conc. no adsorvente (q) (mg/g)			Média	Desvio Padrão	Incerteza
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio		1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio			
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	86,486	85,520	85,398	85,802	8,649	8,467	8,497	8,538	0,097	0,056
20	87,387	88,235	88,053	87,892	8,827	8,913	8,850	8,863	0,044	0,026
30	90,090	89,593	88,938	89,540	8,876	8,959	9,264	9,033	0,205	0,118
40	90,541	90,045	92,478	91,021	9,054	9,188	9,294	9,179	0,120	0,070
50	92,342	90,950	92,478	91,923	9,188	9,187	9,202	9,192	0,008	0,005
60	93,243	92,308	93,363	92,971	9,278	8,962	9,244	9,161	0,173	0,100
70	93,694	93,665	92,920	93,426	9,416	9,320	9,246	9,327	0,086	0,049
80	95,045	94,118	94,690	94,618	9,505	9,412	9,517	9,478	0,057	0,033
90	94,595	95,023	94,248	94,622	9,459	9,502	9,425	9,462	0,039	0,022

Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela D.5 – Dados experimentais cinéticos de adsorção do corante com concentração inicial de 30 ppm sobre o LCMO.

Tempo (min)	Massa (g)			Absorbância			Conc. na solução (C) (mg/L)			Média
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	
0				0,676	0,714	0,805	30,000	30,000	30,000	30,000
10	0,0204	0,0206	0,0195	0,326	0,363	0,379	14,467	15,252	14,124	14,615
20	0,0200	0,0203	0,0199	0,323	0,386	0,432	14,334	16,218	16,099	15,551
30	0,0197	0,0199	0,0203	0,270	0,346	0,355	11,982	14,538	13,230	13,250
40	0,0204	0,0199	0,0206	0,293	0,260	0,377	13,003	10,924	14,050	12,659
50	0,0198	0,0199	0,0199	0,285	0,264	0,394	12,648	11,092	14,683	12,808
60	0,0202	0,0198	0,0202	0,288	0,307	0,382	12,781	12,899	14,236	13,305
70	0,0205	0,0200	0,0211	0,283	0,229	0,350	12,559	9,622	13,043	11,741
80	0,0202	0,0203	0,0204	0,266	0,252	0,380	11,805	10,588	14,161	12,185
90	0,0202	0,0200	0,0202	0,277	0,185	0,356	12,293	7,773	13,267	11,111

Tempo (min)	Eficiência (%)			Média	Conc. no adsorbato (q) (mg/g)			Média	Desvio Padrão	Incerteza
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio		1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio			
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	51,775	49,160	52,919	51,285	15,228	14,318	16,283	15,276	0,983	0,568
20	52,219	45,938	46,335	48,164	15,666	13,578	13,970	14,405	1,110	0,641
30	60,059	51,541	55,901	55,833	18,292	15,540	16,522	16,785	1,395	0,805
40	56,657	63,585	53,168	57,803	16,664	19,171	15,486	17,107	1,882	1,087
50	57,840	63,025	51,056	57,307	17,527	19,003	15,394	17,308	1,814	1,048
60	57,396	57,003	52,547	55,649	17,048	17,274	15,608	16,643	0,904	0,522
70	58,136	67,927	56,522	60,862	17,015	20,378	16,073	17,822	2,263	1,307
80	60,651	64,706	52,795	59,384	18,015	19,125	15,528	17,556	1,842	1,063
90	59,024	74,090	55,776	62,963	17,532	22,227	16,567	18,775	3,028	1,748

Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela D.6 – Dados experimentais cinéticos de adsorção do corante com concentração inicial de 50 ppm sobre o LCMO.

Tempo (min)	Massa (g)			Absorbância			Conc. na solução (C) (mg/L)			Média
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	
0				1,195	1,165	1,167	50,000	50,000	50,000	50,000
10	0,0200	0,0201	0,0200	0,561	0,510	0,934	23,473	21,851	27,390	24,238
20	0,0206	0,0192	0,0199	0,585	0,692	0,962	24,477	28,501	28,211	27,063
30	0,0200	0,0195	0,0202	0,515	0,592	0,940	21,548	24,382	27,566	24,499
40	0,0202	0,0194	0,0200	0,529	0,505	0,622	22,134	21,637	25,618	23,130
50	0,0199	0,0201	0,0202	0,397	0,445	0,544	16,611	19,066	22,405	19,361
60	0,0208	0,0197	0,0202	0,512	0,465	0,601	21,423	19,923	24,753	22,033
70	0,0199	0,0205	0,0202	0,520	0,625	0,821	21,757	25,741	24,076	23,858
80	0,0198	0,0203	0,0197	0,509	0,471	0,573	21,297	20,180	23,600	21,692
90	0,0200	0,0200	0,0200	0,498	0,504	0,554	20,837	21,594	22,817	21,749

Tempo (min)	Eficiência (%)			Média	Conc. no adsorbato (q) (mg/g)			Média	Desvio Padrão	Incerteza
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio		1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio			
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	53,054	56,298	45,220	51,524	26,527	28,009	22,610	25,715	2,790	1,611
20	51,046	42,998	43,578	45,874	24,780	22,395	21,898	23,024	1,540	0,889
30	56,904	51,236	44,868	51,003	28,452	26,275	22,212	25,646	3,167	1,829
40	55,732	56,727	48,764	53,741	27,590	29,241	24,382	27,071	2,471	1,426
50	66,778	61,868	55,189	61,278	33,557	30,780	27,322	30,553	3,124	1,803
60	57,155	60,154	50,494	55,934	27,478	30,535	24,997	27,670	2,774	1,602
70	56,485	48,517	51,848	52,283	28,385	23,667	25,667	25,906	2,368	1,367
80	57,406	59,640	52,801	56,616	28,993	29,379	26,802	28,391	1,390	0,802
90	58,326	56,812	54,366	56,501	29,163	28,406	27,183	28,251	0,999	0,577

Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela D.7 – Dados experimentais cinéticos de adsorção do corante com concentração inicial de 10 ppm sobre o CMO.

Tempo (min)	Massa (g)			Absorbância			Conc. na solução (C) (mg/L)			Média
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	
0				0,247	0,236	0,246	10,000	10,000	10,000	10,000
10	0,0199	0,0197	0,0196	0,143	0,144	0,156	5,789	6,102	6,341	6,078
20	0,0194	0,0200	0,0200	0,141	0,133	0,132	5,709	5,636	5,366	5,570
30	0,0198	0,0199	0,0208	0,128	0,131	0,137	5,182	5,551	5,569	5,434
40	0,0203	0,0201	0,0202	0,127	0,117	0,129	5,142	4,958	5,244	5,114
50	0,0196	0,0197	0,0205	0,130	0,115	0,122	5,263	4,873	4,959	5,032
60	0,0202	0,0206	0,0206	0,132	0,126	0,125	5,344	5,339	5,081	5,255
70	0,0198	0,0201	0,0203	0,121	0,112	0,115	4,899	4,746	4,675	4,773
80	0,0208	0,0208	0,0197	0,125	0,111	0,114	5,061	4,703	4,634	4,799
90	0,0199	0,0200	0,0200	0,113	0,106	0,111	4,575	4,492	4,512	4,526

Tempo (min)	Eficiência (%)			Média	Conc. no adsorvente (q) (mg/L)			Média	Desvio Padrão	Incerteza
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio		1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio			
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	42,105	38,983	36,585	39,225	4,232	3,958	3,733	3,974	0,250	0,144
20	42,915	43,644	46,341	44,300	4,424	4,364	4,634	4,474	0,142	0,082
30	48,178	44,492	44,309	45,660	4,866	4,472	4,260	4,533	0,308	0,178
40	48,583	50,424	47,561	48,856	4,787	5,017	4,709	4,838	0,160	0,093
50	47,368	51,271	50,407	49,682	4,834	5,205	4,918	4,985	0,195	0,113
60	46,559	46,610	49,187	47,452	4,610	4,525	4,775	4,637	0,127	0,073
70	51,012	52,542	53,252	52,269	5,153	5,228	5,247	5,209	0,050	0,029
80	49,393	52,966	53,659	52,006	4,749	5,093	5,448	5,097	0,349	0,202
90	54,251	55,085	54,878	54,738	5,452	5,508	5,488	5,483	0,028	0,016

Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela D.8 – Dados experimentais cinéticos de adsorção do corante com concentração inicial de 30 ppm sobre o CMO.

Tempo (min)	Massa (g)			Absorbância			Conc. na solução (C) (mg/L)			Média
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	
0				0,711	0,703	0,709	30,000	30,000	30,000	30,000
10	0,0206	0,0205	0,0201	0,391	0,368	0,463	16,498	15,571	17,106	16,392
20	0,0202	0,0208	0,0200	0,337	0,310	0,389	14,219	13,229	14,372	13,940
30	0,0204	0,0204	0,0200	0,321	0,319	0,373	13,544	13,498	13,781	13,608
40	0,0207	0,0204	0,0199	0,302	0,296	0,294	12,743	12,632	12,440	12,605
50	0,0204	0,0206	0,0213	0,273	0,274	0,289	11,519	11,693	12,228	11,813
60	0,0202	0,0199	0,0197	0,306	0,309	0,368	12,911	13,075	13,596	13,194
70	0,0200	0,0201	0,0200	0,325	0,306	0,364	13,713	13,058	13,448	13,406
80	0,0202	0,0191	0,0213	0,232	0,253	0,253	9,789	10,797	10,705	10,430
90	0,0200	0,0207	0,0210	0,279	0,262	0,245	11,772	11,181	10,367	11,107

Tempo (min)	Eficiência (%)			Média	Conc. no adsorbato (q) (mg/g)			Média	Desvio Padrão	Incerteza
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio		1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio			
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	45,007	48,096	42,980	45,361	13,109	14,077	12,830	13,339	0,654	0,378
20	52,602	55,903	52,094	53,533	15,624	16,126	15,628	15,793	0,289	0,167
30	54,852	55,007	54,064	54,641	16,133	16,179	16,219	16,177	0,043	0,025
40	57,525	57,895	58,533	57,984	16,674	17,028	17,648	17,117	0,493	0,285
50	61,603	61,024	59,238	60,622	18,119	17,774	16,687	17,527	0,747	0,431
60	56,962	56,417	54,680	56,020	16,919	17,010	16,654	16,861	0,185	0,107
70	54,290	56,472	55,172	55,311	16,287	16,857	16,552	16,565	0,285	0,165
80	67,370	64,011	64,316	65,232	20,011	20,108	18,117	19,412	1,123	0,648
90	60,759	62,731	65,444	62,978	18,228	18,183	18,698	18,370	0,285	0,165

Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela D.9 – Dados experimentais cinéticos de adsorção do corante com concentração inicial de 50 ppm sobre o CMO.

Tempo (min)	Massa (g)			Absorbância			Conc. na solução (C) (mg/L)			Média
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	
0				1,176	1,172	1,183	50,000	50,000	50,000	50,000
10	0,0200	0,0200	0,0193	0,781	0,752	0,780	33,319	31,784	32,125	32,409
20	0,0209	0,0200	0,0201	0,677	0,685	0,692	28,882	28,952	28,501	28,778
30	0,0195	0,0196	0,0204	0,722	0,594	0,743	30,697	25,341	31,403	29,147
40	0,0211	0,0200	0,0198	0,616	0,616	0,622	26,280	26,036	25,618	25,978
50	0,0200	0,0200	0,0215	0,627	0,609	0,581	26,658	25,981	24,556	25,732
60	0,0198	0,0206	0,0215	0,572	0,594	0,601	24,320	25,106	24,753	24,726
70	0,0196	0,0200	0,0199	0,603	0,605	0,625	25,638	25,811	25,714	25,721
80	0,0199	0,0212	0,0198	0,545	0,559	0,573	23,172	23,626	23,600	23,466
90	0,0218	0,0198	0,0205	0,540	0,576	0,554	23,038	24,345	22,817	23,400

Tempo (min)	Eficiência (%)			Conc. no adsorbato (q) (mg/g)			Média	Desvio Padrão	Incerteza
	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio	1° Ensaio	2° Ensaio	3° Ensaio			
0	50,000	0,000	0,000	16,667	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	32,125	33,362	36,433	33,973	16,681	18,216	18,523	17,807	0,987	0,570
20	28,501	42,235	42,096	37,611	20,208	21,048	21,392	20,883	0,609	0,352
30	31,403	38,605	49,317	39,775	19,798	25,162	18,232	21,064	3,634	2,098
40	25,618	47,440	47,929	40,329	22,484	23,964	24,628	23,692	1,098	0,634
50	24,556	46,684	48,038	39,759	23,342	24,019	23,669	23,677	0,339	0,195
60	24,753	51,361	49,789	41,968	25,940	24,169	23,486	24,532	1,267	0,731
70	25,714	48,724	48,379	40,939	24,859	24,189	24,381	24,476	0,345	0,199
80	23,600	53,656	52,747	43,334	26,963	24,881	26,667	26,170	1,126	0,650
90	22,817	53,925	51,310	42,684	24,736	25,914	26,520	25,723	0,907	0,524

Fonte: Produção própria, 2021.

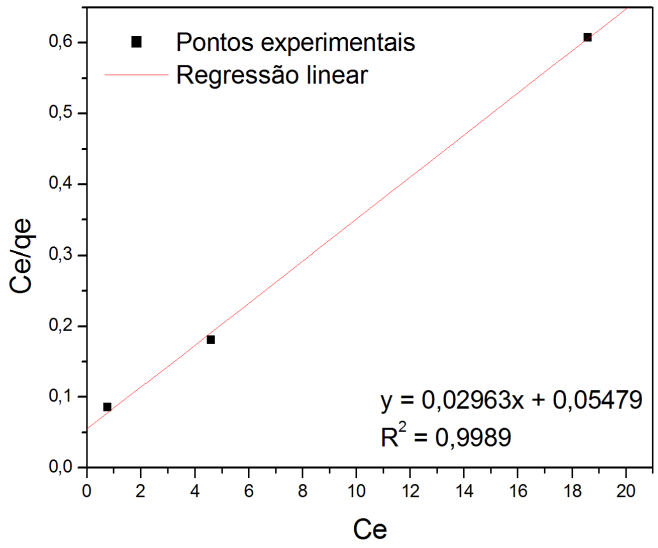
APÊNDICE E – Tabelas de dados experimentais e gráficos de regressão aos modelos de equilíbrio de adsorção.

Tabela E.1 – Dados experimentais de equilíbrio de adsorção referentes ao LMO.

		Regressão à Isoterma de Langmuir		**Regressão à Isoterma de Freundlich**	
		x	**y**	**x**	**y**
C_e	q_e	C_e	C_e/q_e	ln (C_e)	ln (q_e)
0,774	9,031	0,774	0,08570	-0,25618	2,20067
4,593	25,410	4,593	0,18076	1,52453	3,23514
19,578	30,580	19,578	0,60752	2,92198	3,42035

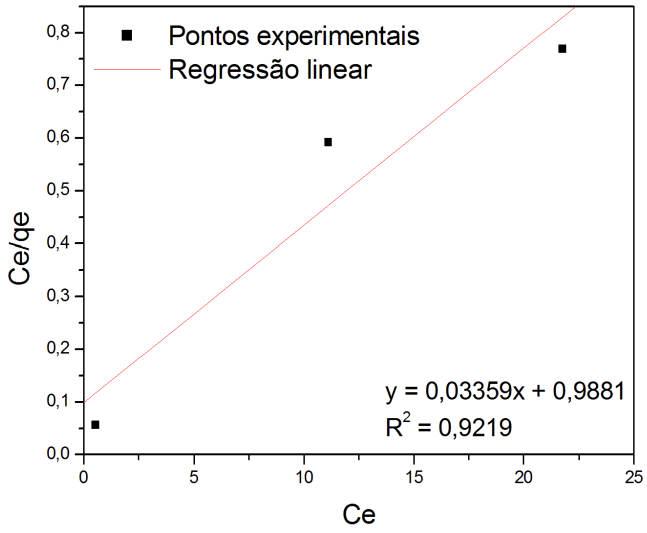
Fonte: Produção própria, 2021.

Figura E.1 – Regressão linear ao modelo de Langmuir para o LMO.



Fonte: Produção própria, 2021.

Figura E.2 – Regressão linear ao modelo de Langmuir para o LCMO.



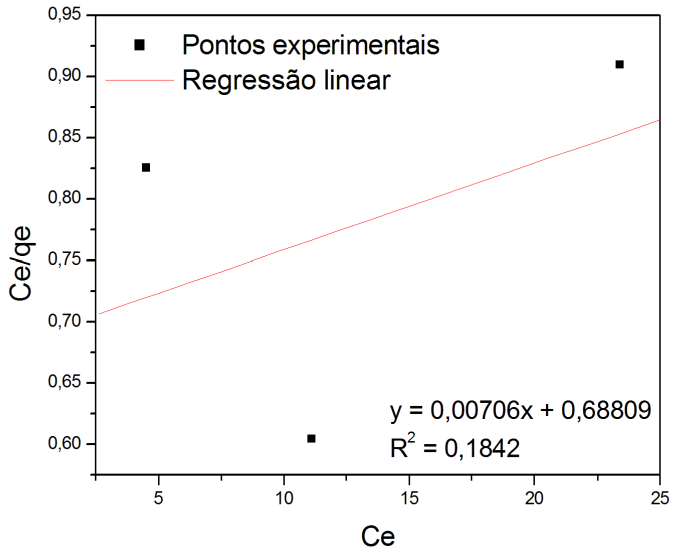
Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela E.2 – Dados experimentais de equilíbrio de adsorção referentes ao LCMO.

		Regressão à Isoterma de Langmuir		**Regressão à Isoterma de Freundlich**	
		x	**y**	**x**	**y**
C_e	**q_e**	**C_e**	**C_e/q_e**	**ln (C_e)**	**ln (q_e)**
0,538	9,462	0,538	0,05686	-0,61990	2,24728
11,111	18,775	11,111	0,59180	2,40794	2,93253
21,749	28,251	21,749	0,76985	3,07957	3,34113

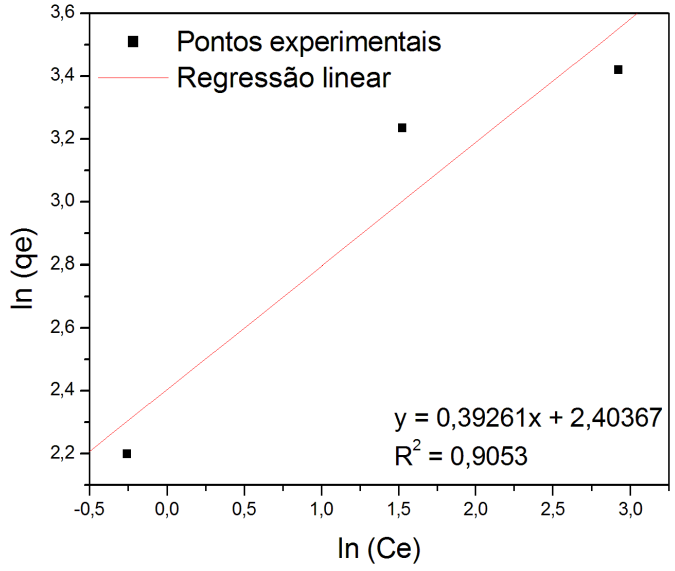
Fonte: Produção própria, 2021.

Figura E.3 – Regressão linear ao modelo de Langmuir para o CMO.



Fonte: Produção própria, 2021.

Figura E.4 – Regressão linear ao modelo de Freundlich para o LMO.



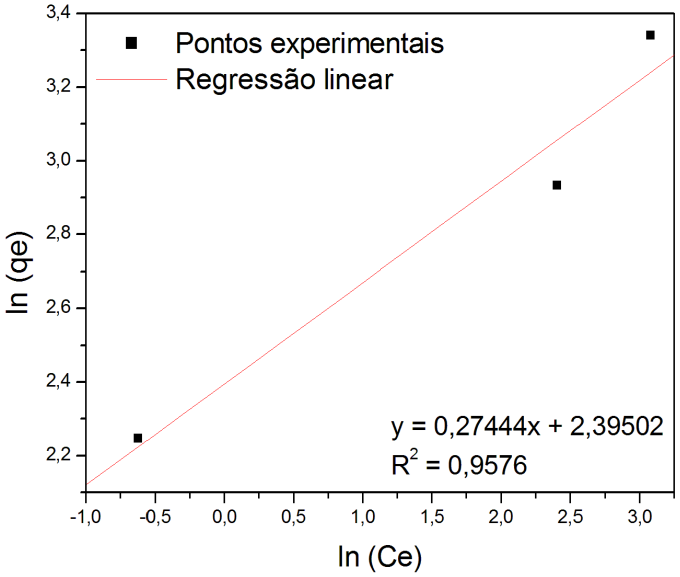
Fonte: Produção própria, 2021.

Tabela E.3 – Dados experimentais de equilíbrio de adsorção referentes ao CMO.

		Regressão à Isoterma de Langmuir		**Regressão à Isoterma de Freundlich**	
		x	**y**	**x**	**y**
C_e	**q_e**	**C_e**	**C_e/q_e**	**ln (C_e)**	**ln (q_e)**
4,526	5,483	4,526	0,82546	1,50984	1,70165
11,107	18,370	11,107	0,60463	2,40758	2,91072
23,400	25,723	23,400	0,90969	3,15274	3,24739

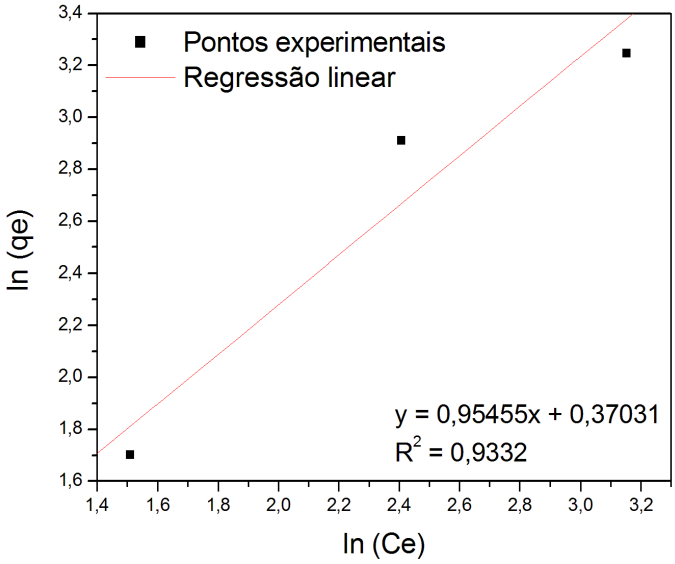
Fonte: Produção própria, 2021.

Figura E.5 – Regressão linear ao modelo de Freundlich para o LCMO.



Fonte: Produção própria, 2021.

Figura E.6 – Regressão linear ao modelo de Freundlich para o CMO.



Fonte: Produção própria, 2021.

ANEXO A – Informações adicionais sobre os corantes.

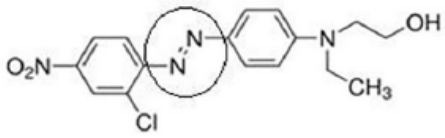
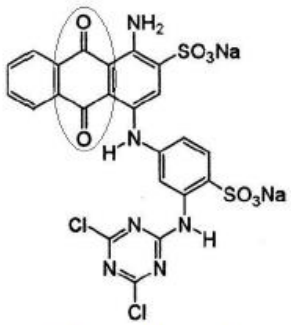
Tabela A.1 – Quadro cronológico dos principais fatos relacionados ao surgimento e ao uso dos corantes.

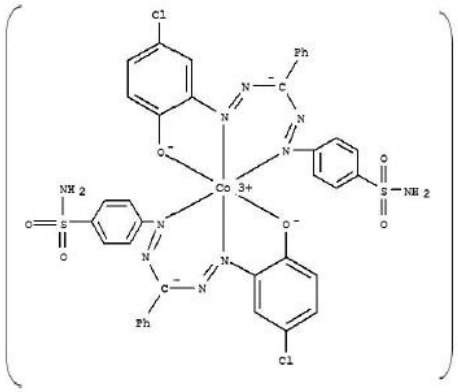
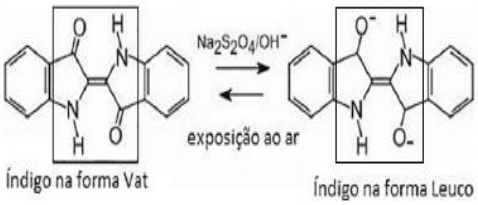
Época/Ano	**Fato**
Pré-história	- Primeiros registros do uso de substâncias encontradas na natureza para colorir paredes de cavernas e outros objetos;
Idade Antiga	- Alguns hieróglifos egípcios trazem a descrição completa da extração de corantes naturais e sua aplicação no tingimento; - Prática de tingimento pelos fenícios. Uso do corante indigoide púrpura real, ou púrpura de Tiro, pelos mesmos; - São oriundos da China e da Índia os primeiros processos de tingimento, nos quais era empregada cera para recobrir as partes que não seriam atingidas; - Uso do índigo, obtido da *Indigofera tinctoria*, uma planta nativa da Ásia; - Extração da alizarina a partir do extrato das raízes da garança, uma trepadeira da família das rubiáceas oriunda da África;
1771 D.C.	- P. Woulfe tratou o índigo com ácido nítrico e obteve o ácido pícrico, que ocasionalmente era empregado para tingir de amarelo a seda. Infelizmente sua descoberta não chamou atenção;
1834 D.C.	- F. Runge notou que, quando o benzeno era tratado com cloreto de lima, uma mistura de hipoclorito/cloreto e hidróxido de cálcio, uma coloração azul era produzida e a ela deu o nome de cianol;
1855 D.C.	- A. W. V. Hofmann, observando todos estes compostos, descobriu que se tratavam da mesma substância e chamou-a de anilina. Porém, Hofmann não estava interessado nas propriedades colorimétricas, mas sim nas moléculas de benzeno e anilina obtidas a partir do alcatrão, as quais denominou de aromáticas devido ao doce odor. Hofmann acreditava que os estudos com a anilina poderiam resultar no derivado quinina, até então único composto utilizado para o tratamento da malária;
1856 D.C.	- W. H. Perkin investigou a obtenção da quinina por meio da oxidação de bases de alcatrão do carvão, como anilina e toluidina, com dicromato de potássio, um reagente oxidante. Ele não obteve sucesso, mas seus experimentos resultaram na obtenção de uma solução de cor púrpura intensa com metanol que, quando empregada no tingimento da seda, produzia uma cor viva, resistente à lavagem e à exposição à luz do sol durante semanas. O composto foi patenteado e passou a ser produzido e comercializado em 1857, com o nome de malva ou mauveína, um corante azina;

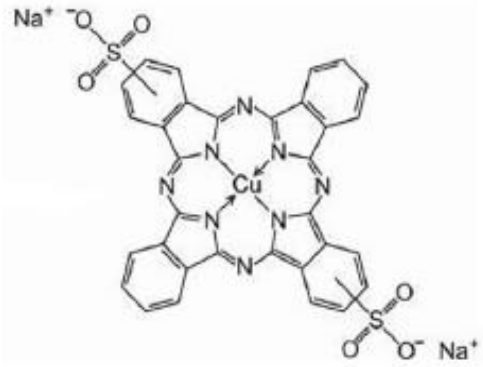
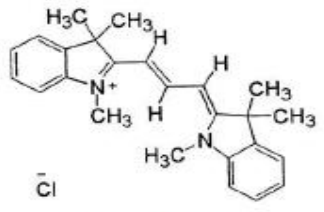
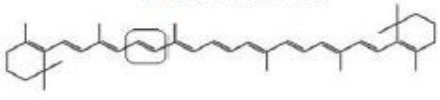
	- C. H. G. Williams descobriu outro corante, a cianina. Porém, seu uso para tingimento não foi imediato, ganhando grande atração anos depois em aplicações fotográficas;
1858 D.C.	- P. Griess descobriu os diazocompostos, levando ao desenvolvimento da mais ampla classe de corantes sintéticos, comumente chamados de corantes azo;
1861 D.C.	- Iniciada a produção em larga escala dos azo corantes;
1870 D. C.	- A. V. Baeyer obteve o primeiro índigo sintético;
1879 D. C.	- É descoberto o primeiro corante nitroso de considerável relevância, o *Naphthol Yellow S* (*Acid Yellow 1*);
1880 D. C.	- R. Nietzky sintetiza o primeiro corante metalizado, um corante azo metalizado;
1883 D. C.	- A. V. Baeyer elucidou a estrutura química do corante índigo;
1901 D. C.	- R. Bohn descobre o primeiro corante antraquinona (indantrona) e elucida a sua estrutura. Este corante passa a ser sintetizado para fins industriais;
1907 D. C.	- A. V. Braun e J. Tscherniak obtiveram pela primeira vez o corante ftalocianina como subproduto de uma reação. Porém, sua descoberta não chamou atenção na época;
1927 D. C.	- Diesbach e Von der Weids sintetizaram uma ftalocianina de cobre, um composto azul, para o qual atribuíram a propriedade de colorir outros materiais, além de possuir boa estabilidade tanto em meio ácido como alcalino e sob aquecimento;
1933 D. C.	- P. Linstead usou o termo ftalocianina pela primeira vez para descrever uma classe de corantes orgânicos cujas cores variavam do azul avermelhado ao verde amarelado;
1940 D. C.	- P. Linstead consegue elucidar a estrutura da ftalociania e de seus complexos metálicos;
1967 D. C.	- O Reino Unido bane o composto 2-naftilamina e os corantes derivados deste. Torna-se o primeiro país a legislar sobre a utilização de corantes pelas indústrias têxteis;
1976 D. C.	- A UE, através da Diretiva 76/769/EEC, proíbe o uso de corantes azo provindos de 22 aminas aromáticas;
1990's D. C.	- A Índia passou a proibir dezenas de corantes azo provindos da benzidina;
2003 D. C.	- Outros dois corantes são incluídos através da Diretiva 2003/3/EC;

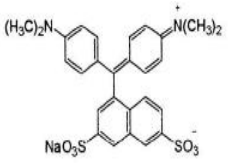
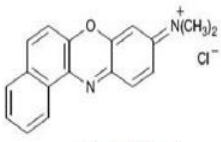
Fonte: CARNEIRO e ZANONI, 2016; ROCHA *et al.*, 2016.

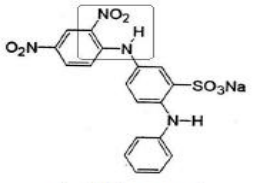
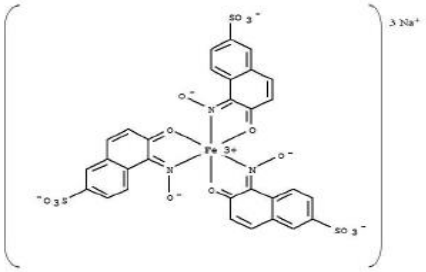
Tabela A.2 – Principais características dos corantes classificados de acordo com a estrutura do cromóforo.

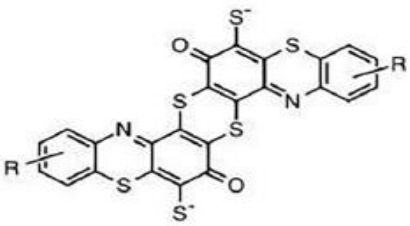
Cromóforo	Estrutura química (exemplos de corantes)	Principais características e propriedades
Azo	 Disperse Red 13	- É a classe mais importante dos corantes sintéticos e representam mais de 65% dos corantes comerciais disponíveis; -O grupamento azo (-N=N-) é o grupo cromóforo, principalmente ligado ao anel de benzeno ou naftaleno, mas pode estar ligado também a grupos aromáticos heterocíclicos ou grupos alifáticos; - Vantagens: ampla variedade de cores, resistência à exposição luminosa, brilho, boa relação custo-benefício. Desvantagem: alta toxicidade, motivo pelo qual há uma tendência mundial de evitar seu uso;
Antraquinona	 Reactive Blue 4	- É a segunda classe de corantes mais importante e mais antiga empregada no setor têxtil; - A estrutura de ressonância no anel aromático e nos grupos carbonílicos provê a característica do cromóforo; - Vantagens: brilho, estabilidade, resistência à exposição luminosa e a ampla

		variedade de cores. Desvantagem: baixo custo-benefício, em função da baixa fixação;
Metalizados	 Acid Black 180	- Alguns se apresentam na forma de complexos metálicos. Os átomos de Cu, Cr e Co são mais comuns porém Ni, Fe e Al também são empregados; - A metalização ocorreu inicialmente a partir do uso de mordentes (substâncias que auxiliam o processo de fixação do corante à fibra) no tingimento com corantes; - Vantagens: resistência à exposição luminosa e a lavagem, cores com tonalidades mais fortes Desvantagens: pouco brilho (pois são mais opacos que os não metalizados) e maior toxicidade;
Indigoide	 Índigo na forma Vat Índigo na forma Leuco	- Uma das mais antigas classes de corantes que se tem conhecimento; - O índigo é o corante mais importante desta classe. É o que confere a famosa cor azul aos jeans e jaquetas; - A estrutura conjugada básica do cromóforo possui dois grupos doadores de elétrons (NH) e dois grupos receptores de elétrons (C=O); - Vantagens: tonalidades

		sólidas, alta fixação e resistência à exposição luminosa e ao calor. Desvantagens: baixa solubilidade e baixa resistência à lavagem;
Ftalocianinas	 Direct Blue 86	- O corante ftalocianina forma complexos com diversos metais, mas também com semimetais como B, Si, Ge, As e ametais como P. As ftalocianinas mais produzidas são as de Cu; - São compostos de coordenação macrocíclicos, altamente conjugados, constituídos por quatro anéis isoindóis, formados pela fusão de um anel benzênico com um anel pirrol; - Vantagens: resistência ao calor, à exposição luminosa e a solventes, brilho, boa fixação, boa relação custo-benefício, cores intensas e alta durabilidade;
Metina, polimetina e polienos	 Basic Red 12  ß-caroteno	- Os corantes metina são caracterizados pela cadeia de grupos metina (-CH=) em um sistema conjugado de duplas ligações, que normalmente se encontra na configuração *trans* (*Basic Red 12*). É considerada a classe mais simples de corantes no que se refere à correlação de cor e

		constituição; - Vários grupos metina constituem um grupo polimetina, que possui nas extremidades da cadeia um grupo doador e um grupo receptor de elétrons; - Nos corantes polienos, as estruturas finais na cadeia metina são de grupos alifáticos ou alicíclicos, e o número de cadeias metina é par. O mais importante grupo de corantes polienos são os carotenoides. Esta classe de corantes apresenta uma gama de cores e alguns apresentam fluorescência, possuem cor brilhante e se dividem em cianinas, hemicianinas, esteptocianinas e oxonol; -Vantagens: cores brilhantes, ampla variedade de cores e eventual fluorescência;
Di- e triarilmetina e oxazina	 Naphtalene Green V  Basic Blue 6	- Os corantes di- e triarilmetano podem ser considerados como polimetinas ramificadas; - Nas diarilmetinas, os ramos são criados por dois anéis arila entre os quais a cadeia de polimetina é incorporada e a terceira ramificação é um átomo de hidrogênio. Porém, se o hidrogênio é substituído por um grupo arila residual,

		forma-se então um corante triarilmetina; - Quando a ligação destes anéis arila ocorre por nitrogênio aza (-N=) como heteroátomo, origina-se uma nova classe de corantes, denominada de azina; - A introdução de um heteroátomo de oxigênio ligando dois grupos arila leva a formação de corantes oxazina, que exibem alteração de cor (de azul para vermelho) e também fluorescência; - Caso a ciclização tenha sido promovida por um átomo de enxofre, tem-se então outra classe de corantes, denominados de tiazinas; - Vantagens: resistência à luz, brilho e cores intensas. Desvantagem: alguns apresentam toxicidade;
Nitro e nitrosos	 Acid Orange 3  Acid Green 1	- Os corantes contendo o grupo nitro são pequenos, pertencem a uma das classes de corantes mais antigas e ainda são muito empregados; - Os corantes dispersos baseados em nitro grupo são altamente empregados no tingimento da fibra de poliéster; - O arranjo estrutural básico que compõe o cromóforo é um

		grupo nitro na posição orto com relação a um grupo doador de elétrons; - Já os corantes nitrosos são poucos. Seu grupo cromóforo é quase idêntico ao dos corantes nitro, apenas trocando-se o grupo nitro pelo nitroso (-N=). Eles se apresentam como complexos metálicos derivados do naftol; - Os corantes nitrosos de importância comercial são complexos de ferro. Estes corantes são baratos e são empregados para colorir papel; - Vantagens: baixo custo (síntese fácil), boa resistência à luz e bom rendimento no tingimento;
Sulfurosos	 Sulphur Black 1	- Os corantes sulfurosos constituem uma importante classe. Com poucas exceções, são usados para tingir fibras celulósicas; - Constituem-se de estruturas macromoleculares de tiazol e são sintetizados pelo aquecimento de compostos aromáticos ou heterocíclicos, como aminas, fenóis ou nitro compostos com enxofre ou mais comumente com polissufetos de metais alcalinos; - Caso a síntese de partida seja

		feita com materiais contendo grupos amino ou metila, o cromóforo se constitui de uma estrutura macromolecular de benzotiazol; - O corante mais importante desta classe é o *Sulphur Black 1*; - Vantagens: baixo custo e fornecem tonalidades escuras;

Fonte: CARNEIRO e ZANONI, 2016.

Tabela A.3 – Classificação dos corantes quanto ao método de aplicação na fibra.

Classe	Principais substratos	Método de aplicação
Reativos	Algodão, lã, seda e poliamida	Os sítios reativos do corante reagem com os grupos funcionais da fibra através de ligações covalentes sob influência do calor e pH.
Diretos	Algodão, viscose, seda e poliamida	Tingimento por adsorção via interações de Van der Waals em banhos neutros ou ligeiramente alcalinos contendo eletrólitos adicionais ou mordentes.
Azoicos	Algodão, viscose, acetato de celulose e poliéster	Corantes insolúveis em água, formados sobre os poros da fibra entre um agente de acoplamento solúvel com afinidade pela fibra e um sal de diazônio também solúvel.
Dispersos	Poliéster, acetato de celulose, acrílico e poliamida	Tingimento sob a forma de fina dispersão aquosa, muitas vezes aplicadas com alta temperatura/pressão, usualmente com auxílio de agentes dispersantes ou por processo de termofixação.
Ácidos ou aniônicos	Poliamida, lã, seda, couro e acrílico modificado	A fixação do corante à fibra acontece em meio neutro ou ácido através dos sítios aniônicos do corante com os sítios catiônicos da fibra via interação iônica, interação de Van der Waals ou pontes de hidrogênio.
À tina	Algodão, viscose e lã	Insolúveis em água, são reduzidos à forma leuco (solúvel) solúvel com ditionito de sódio em meio alcalino. Após interação com a fibra, são oxidados a forma insolúvel quando em contato com o ar, fixando-se à fibra.
Á cuba	Algodão, viscose	Devido à falta de solubilidade, são reduzidos a forma leuco (solúvel) com

		ditionito de sódio em banho alcalino com outros agentes (eletrólitos e sulfetos de hidrogênio ou de sódio). Após interação com a fibra, são oxidados a forma insolúvel quando em contato com o ar, fixando-se à mesma.
Pré-metalizados	Lã, couro	Possui pouca ou nenhuma afinidade com a fibra, porém se fixa a ela com adição de um mordente (produto químico que se combina com o corante e com a fibra). Os principais mordentes modernos são derivados de crômio, como o dicromato.
Branqueadores ópticos	Aplicado a todas as fibras	Estes corantes são aplicados na forma de dispersão ou suspensão. As fibras têxteis sofrem inicialmente tratamento para descoramento e acabam assumindo tonalidade amarelada, necessitando de tratamento com corantes brancos ou fluorescentes, que neutralizam o tom amarelo, pela absorção da radiação no ultravioleta (UV), entre 330-380 nm, transmitindo ou emitindo na região visível do espectro (400-450 nm).
Catiônicos	Lã, seda, algodão, couro e fibras acrílicas. Pouca afinidade com fibras celulósicas	A fixação do corante à fibra acontece através dos sítios catiônicos (positivos) do corante com os sítios aniônicos (negativos) da fibra via interação iônica, interação de van der Waals ou pontes de hidrogênio. O tingimento ocorre empregando usualmente ácido acético, que colabora para a fixação do corante à fibra e para a solubilidade em água.

Fonte: CARNEIRO e ZANONI, 2016.

Tabela A.4 – Associação das classes de corantes aos cromóforos e aos aspectos relevantes do tingimento.

Classe	Cromóforos associados	Aspectos relevantes do tingimento
Reativos	azo, antraquinona, ftalocianina, formazana e oxazina	Alta solubilidade; resistência a lavagem; processo de tingimento simples e cores brilhantes.
Diretos	azo, diazo, ftalocianina, oxazina, metalizados e estilbenzeno	Alta solubilidade; alto rendimento do processo de tingimento; melhorado pelo uso de eletrólitos; pela planaridade da molécula ou duplas ligações conjugadas na estrutura do corante.
Azoicos	azo	Alto padrão de fixação; alta resistência à luz e umidade.
Dispersos	azo,antraquinona, nitro, estirílico, benzodifuranona	Custo baixo; praticamente insolúveis em água e não iônicos; ampla gama de tonalidades; resistência à lavagem e luz; apresentam moléculas pequenas.
Ácidos ou aniônicos	azo (inclusive azo metalizado), antraquinona, trifenilmetano, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso	Podem ser de três tipos; apresentam-se como corantes aniônicos portadores de 1 a 3 grupos sulfônicos e por esta razão são solúveis em água e conferem a carga negativa ao corante; observa-se semelhante efeito com grupos carboxílicos; extensa gama de coloração e boa fixação.
À tina	antraquinona, indigoide e tioindigoides	Conhecidos como corantes Vat; boa fixação com cores sólidas, porém baixa resistência à lavagem.
À cuba	estruturas macromoleculares com pontes de polissulfeto originadas após a tionização de intermediários orgânicos contendo grupos nitro e amino	Insolúveis em água; fornecem os tons de preto, verde oliva, azul marinho e marrom; baixo custo; boa fixação e resistência à lavagem, porém a tintura gera resíduos tóxicos.
Pré-metalizados	azo e antraquinona	Cores diferenciadas em função do mordente; formação de complexo metálico; rejeitos tóxicos.

Branqueadores ópticos	estilbenzenos, coumarina, naftalamidas, pirazol, moléculas com grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos	Estas fibras quando expostas a radiação UV brilham no escuro; estes corantes provocam reações alérgicas e rejeitos tóxicos.
Catiônicos	polimetina, di e triarilmetina, antraquinona e azo	O termo "corantes básicos" é também usado para esta classe pelo *Colour Index*; são corantes solúveis em água; apresentam vasta variedade de cores; apresentam brilho; pouca resistência à luz; boa resistência à umidade; bom rendimento; baixo custo.

Fonte: CARNEIRO e ZANONI, 2016.

Tabela A.5 – Principais vantagens e desvantagens dos métodos de remoção de corantes de efluentes industriais atualmente em uso.

Método	Vantagens	Desvantagens
Coagulação e floculação	- Apresenta tempos de processo relativamente baixos; - Fácil gerenciamento da planta;	- Gasto considerável com reagentes químicos;* - Não é capaz de tratar todos os tipos de corante; - Gera grande quantidade de lodo tóxico; - Aumenta o teor de sólidos totais dissolvidos; - A cor pode reaparecer no efluente devido a reações de oxidação;
Peróxido de hidrogênio	- É um oxidante ambientalmente amigável;	- Não é efetivo para todas as classes de corantes, pois seu potencial de oxidação não é muito alto;
Reação de Fenton e foto-Fenton	- Custo relativamente baixo; - Promove a descoloração efetiva e até a mineralização de corantes solúveis e insolúveis, pois gera radicais hidroxila; - A água pode ser reusada após o tratamento;	- Gera lodo; - A faixa ideal de pH para ser efetivo é estreita (2,0 a 3,0), mas pode ser melhorada pelo uso de complexos de ferro;
Ozonização	- Aplicado em fase gasosa sem alteração de volume; - Muito eficiente para remoção de cor;	- Alto custo na produção *in situ*; - Tempo de meia-vida curto (20 min.); - Não efetivo na mineralização; - Forma ácidos carboxílicos como produtos de degradação;
Fotoquímico	- Não produz lodo;	- Forma subprodutos;
NaOCl	- Inicia e acelera o rompimento de ligações azo; - Promove rápida descoloração; - Mais barato que outros oxidantes; - Facilmente aplicável;	- Risco de formação de hidrocarbonetos clorados e moléculas carcinogênicas de aminas aromáticas; - Não é apropriada para corantes dispersos; - Aumenta a toxicidade do efluente;
Degradação eletroquímica	- Baixo ou nenhum consumo de produtos químicos; - Não gera compostos perigosos, nem lodo;	- Alto custo de energia, comparável ao preço dos reagentes químicos;
Adsorção	- Os adsorventes adequados promovem boa remoção de grande variedade de corantes; - Baixo custo; - Simplicidade no projeto; - Fácil operação dos equipamentos;	- Pode não ser muito efetivo para sistemas com múltiplos adsorbatos (mais de um corante);*

	- Não emprega reagentes químicos; - Não gera subprodutos danosos ao meio; - Usa uma quantidade relativamente pequena de sólidos atóxicos;	
Filtração por membrana	- Remove todos os tipos de corantes; - Resistência à temperatura e a condições químicas e biológicas adversas; - Energeticamente eficiente;	- Apropriado apenas se o efluente apresenta corantes com baixa concentração; - Produz lodo concentrado; - Alto custo inicial; - Difícil reúso da água;
Irradiação UV	- Oxidação efetiva em escala de laboratório; - Remove metais pesados; - A combinação com um fotocatalisador, ozônio ou H_2O_2 é eficiente, pois gera radicais hidroxila;	- São necessárias altas concentrações de O_2 dissolvido; - Gera lodo; - Problemas devido ao espalhamento de irradiação UV;
Degradação biológica	- Alternativa econômica e eficiente na aplicação prática; - Trata efluentes de altas concentrações;	- Muitos corantes são estáveis e resistentes ao ataque microbiológico, mas o isolamento e adaptação de micro-organismos pode aumentar a eficácia da bioremediação;

*:ponto adicionado pelo autor.
Fonte: GHAEDI *et al.*, 2012; CARDOSO *et al.*, 2016; MITTAL *et al.*, 2016; MADHAV *et al.*, 2018;

ANEXO B – Informações adicionais sobre adsorção.

Tabela B.1 – Equações dos modelos cinéticos de adsorção na forma não linear.

Etapa limitante do processo	**Modelo cinético**	**Forma não-linear**
Difusão Interna	Crank	$\left(\frac{q}{q_{max}}\right) = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right)\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{1}{n^2}\right) exp\left(\frac{-n^2\pi^2 D_s t}{R^2}\right)$
	Crank simplificado para tempos curtos com (q/q_{max}) < 0.3	$\left(\frac{q}{q_{max}}\right) = 6\left(\frac{D_s t}{R^2}\right)^{1/2}\left[\left(\frac{1}{\pi^{1/2}}\right) - \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{D_s t}{R^2}\right)^{1/2}\right]$
	Crank simplificado para tempos curtos	$q = kt^{1/2}$ com $k = 6\left(\frac{D_s}{\pi R^2}\right)^{1/2}$
	Crank para tempos longos com (q/q_{max}) > 0.85 (Boyd)	$\left(\frac{q}{q_{max}}\right) = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) exp\left(\frac{-D_s\pi^2 t}{R^2}\right)$
	Difusão Intra-partícula (Weber e Morris)	$q = kt^{1/2} + Cte$
	Bangham	$q = kt^{\vartheta}$
Adsorção sobre os sítios	PPO	$q = q_{max}(1 - e^{-k_1 t})$
	PSO	$q = \frac{(k_2 q_{max}^2)t}{(1 + k_2 q_{max} t)}$
	Pseudo-n ordem (n≠0)	$q = q_{max}\left\{1 - \left[\frac{1}{(1 + k'_{ad}(n-1)q_{max}^{n-1}t)}\right]^{\frac{1}{n-1}}\right\}$
	Langmuir (um sítio)	$q = q_{max}\left(\frac{k'_{ad}}{k'_{ad} + k_d}\right)\left(1 - e^{-(k'_{ad}+k_d)t}\right)$
	Elovich	$q = \left(\frac{1}{\beta}\right) ln(1 + \alpha\beta t)$
	Elovich simplificado ($\alpha\beta t >> 1$)	$q = \left(\frac{1}{\beta}\right) ln(\alpha\beta t)$
Modelagem considerando as três etapas do processo	Modelo de difusão na superfície e volume do poro (no inglês, PVSDM)*	$V\left(\frac{dC}{dt}\right) = -mSk_L(C - C_r\|r = R)$
		$\varepsilon\left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right) + \rho_P\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right) = \left(\frac{1}{r^2}\right)\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\left(D_{ep}\left(\frac{\partial C_r}{\partial r}\right) + D_s\rho_P\left(\frac{\partial q}{\partial r}\right)\right)\right]$
		$D_{ep}\left(\frac{\partial C_r}{\partial r}\right) + D_s\rho_P\left(\frac{\partial q}{\partial r}\right) = k_L(C - C_r\|r = R)$
		$\left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)\|r = 0 = 0$
		$t = 0\,; C = C_0$
		$t = 0\,;\ C_r = 0\,; 0 \le r\ \le R$
		$q(r) = f(C_r)$

*: um dos Modelos Complexos Difusionais.

q e q_{max} (q_e) (mg/g): quantidades de adsorbato adsorvidas num tempo t e máxima (no equilíbrio), respectivamente, ou capacidades de adsorção num tempo t e máxima (no equilíbrio), respectivamente; D_s

(cm^2/s): coeficiente de difusão na superfície; R: raio da partícula adsorvente; k: constante do modelo de Crank simplificado para tempos curtos, ou constante de difusão intra-partícula, ou constante de Bangham; ϑ: parâmetro do modelo de Bangham; k_1(s^{-1}): constante de taxa de adsorção de PPO; k_2 (g/mg.s): constante de taxa de adsorção de PSO; k'_{ad} ($mg^{1-n}.g^{n-1}.min^{-1}$): constante de taxa de pseudo adsorção; k_d (s^{-1}): constante de taxa de dessorção; α (mg/g.min): taxa de adsorção inicial no modelo de Elovich; β (g/mg): constante relacionada a extensão da cobertura da superfície e energia de ativação para a quimissorção no modelo de Elovich; V: volume de solução do adsorbato; m: massa do adsorvente; S (cm^2/g): superfície específica do adsorbato; k_L(cm/s): coeficiente de transferência de massa externa; $C_0\left(\frac{mg}{L}\right), C\left(\frac{mg}{L}\right) e\ C_r(\frac{mg}{cm^3})$: concentrações do adsorbato na solução no tempo inicial, num tempo *t* e numa distância *r* dentro da partícula, respectivamente; ε: fração de vazios no adsorvente; ρ_P (g/cm^3): densidade da partícula do adsorvente; D_{ep} (cm^2/s): coeficiente de difusão no volume do poro;
OBS: Os modelos de Crank e o PVSDM foram construídos considerando partículas adsorventes esféricas;
Fonte: FEBRIANTO *et al.*, 2009; LARGITTE e PASQUIER, 2016.

Tabela B.2 – Equações dos modelos cinéticos de adsorção na forma linear.

Etapa limitante do processo	**Modelo cinético**	**Forma linear**
Difusão Interna	Crank simplificado para tempos curtos com $(q/q_{max}) < 0.3$	$ln\left(\frac{q}{q_{max}}\right) = \left(\frac{1}{2}\right)\ln(t) + ln\left[\left(\frac{1}{\pi^{1/2}}\right) - \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{D_s t}{R^2}\right)^{1/2}\right] + \left(\frac{1}{2}\right) ln\left(\frac{D_s}{R^2}\right) + \ln(6)$
	Crank simplificado para tempos curtos	$\ln(q) = \left(\frac{1}{2}\right)\ln(t) + \ln(k)$
	Crank para tempos longos com $(q/q_{max}) > 0.85$ (Boyd)	$ln\left(1 - \left(\frac{q}{q_{max}}\right)\right) = ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) - \left(\frac{D_s \pi^2 t}{R^2}\right)$
	Bangham	$\ln(q) = \vartheta \ln(t) + \ln(k)$
Adsorção sobre os sítios	PPO	$ln\left(1 - \left(\frac{q}{q_{max}}\right)\right) = -k_1 t$
	PSO	$\frac{t}{q} = \left(\frac{t}{q_{max}}\right) + \left(\frac{1}{k_2 q_{max}^2}\right)$
	Langmuir (um sítio)	$ln\left\{1 - \left(\frac{q}{q_{max}}\left(\frac{k'_{ad}}{k'_{ad} + k_d}\right)\right)\right\} = -(k'_{ad} + k_d)t$
	Elovich	$\ln(q) = ln\left(\frac{1}{\beta}\right) + ln^2(1 + \alpha\beta t)$
	Elovich simplificado ($\alpha\beta t >> 1$)	$q = \left(\frac{1}{\beta}\right) ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right)\ln(t)$

*: um dos Modelos Complexos Difusionais.
OBS: Os modelos de Crank e o PVSDM foram construídos considerando partículas adsorventes esféricas.
Fonte: FEBRIANTO *et al.*, 2009; LARGITTE e PASQUIER, 2016.

Tabela B.3 – Equações dos modelos de isotermas de adsorção.

		Isoterma	Equação
Sistemas monocomponente	**Isoterma com dois parâmetros**	Langmuir	$q_e = q_{max}\frac{K_L C_e}{1+K_L C_e}$
		Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$
		Temkin	$q_e = \frac{RT}{b}\ln(aC_e)$
		DR	$q_e = q_{max}.e\left[-\left(\frac{RTln(\frac{C_e}{C_s})}{\beta E_0}\right)^2\right]$
		FH	$log\left(\frac{\theta}{C_0}\right) = \log(K_{FH}) + n_{FH}.log(1-\theta)$ $\theta = 1-\frac{C_e}{C_0}$
		Halsey	$q_e = \left(\frac{K_H}{C_e}\right)^{1/n_H}$
		BET	$q_e = q_{max}\left[\frac{BC_e}{(C_e-C_s^*)\left[1+(B-1)(\frac{C_e}{C_s^*})\right]}\right]$
	Isoterma com três parâmetros	Sips	$q_e = q_{max}\frac{(K_s C_e)^\gamma}{[1+(K_s C_e)^\gamma]}$
		Toth	$q_e = q_{max}\left[\frac{b_T C_e}{[1+(b_T C_e)^{n_T}]^{1/n_T}}\right]$
		RP	$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1+a_{RP}C_e^\beta}$
Sistemas multicomponente		Langmuir multicomponente	$q_{e,i} = q_{max,i}\left[\frac{K_{L,i}(C_{e,i}/\eta_i)}{1+\sum_{j=1}^{N}K_{L,i}(C_{e,i}/\eta_i)}\right]$
		Freundlich multicomponente*	$q_{e,1} = \frac{K_{F,1}C_{e,1}^{\left(\frac{1}{\eta_1+x_1}\right)}}{C_{e,1}^{x_1}+y_1C_{e,2}^{z_2}}$; $q_{e,2} = \frac{K_{F,2}C_{e,2}^{\left(\frac{1}{\eta_2+x_2}\right)}}{C_{e,2}^{x_2}+y_2C_{e,1}^{z_1}}$

*: adsorbato bicomponente;

q e q_{max} (q_e) (mg/g): capacidades de adsorção num tempo t e no equilíbrio, respectivamente; C_e(mg/L): concentração do adsorbato na fase fluida; K_L: constante do equilíbrio de adsorção da isoterma de Langmuir; K_F: constante característica relacionada a capacidade de adsorção da isoterma de Freundlich; R: constante universal dos gases (0,0083kJ/mol.k); T(K): temperatura absoluta; b(kJ/mol): constante de Tenkin relacionada ao calor de adsorção; a(L/g): constante da isoterma de Temkin; C_0: concentração inicial dos íons metálicos; C_s: solubilidade do adsorbato a uma dada temperatura; β: constante da isoterma de DR proporcional ao volume molar líquido; E_0: energia característica do sólido tomada para um composto de referência; θ: grau de cobertura da superfície; K_{FH}: constante do equilíbrio de adsorção da isoterma de FH; n_{FH}: número de íons metálicos que ocupa os sítios adsortivos na isoterma de FH; K_H e n_H: constantes de Halsey; q_{max}: capacidade de adsorção da monocamada; B: constante relacionada a energia de adsorção; C_s^*(mg/L): concentração de saturação do adsorbato; K_s *e* γ: parâmetro de Sips; b_T: parâmetro de Toth; n_T: constante específica para o par adsorvente-adsorbato; K_{RP}, a_{RP} e β: parâmetros de RP; Nas equações para sistemas multicomponente, os parâmetros com subíndices *i*, *j*, 1 e 2 se referem aos parâmetros dos componentes *i*, *j*, 1 e 2 quando sozinhos em solução, N é o número de componentesdo adsorbato; η_i: parâmetro de interação lateral do componente *i* do adsorbato (valor dependente da concentração dos outros componentes); x_1, y_1, e z_1 são as constantes da isoterma Freundlich multicomponente

para o componente 1 do adsorbato; x_2, y_2, e z_2 são as constantes da isoterma Freundlich multicomponente para o componente 2 do adsorbato;
Fonte: FEBRIANTO *et al.*, 2009.

Tabela B.4 – Principais características dos métodos de Regeneração Térmica*.

Método		**Principais características**
Dessorção	TSA	- Sistema cíclico de adsorção-dessorção mais tradicional; - Uso de purga com gás inerte quente (N_2, He ou Ar) em temperaturas menores que 300°C; - Eficiente remoção do adsorbato; - Estágios de dessorção lentos; - Dificuldade na recuperação do adsorbato removido; - Baixa eficiência energética;
	Steaming (Vaporização)	- Usa vapor de água em temperaturas menores que 200°C; - A principal razão pela escolha do vapor é a capacidade calorífica maior que dos gases inertes; - Estágios de dessorção lentos; - A umidade remanescente atrapalha a adsorção subsequente; - Geralmente não consegue remover o adsorbato completamente; - Baixo custo de operação, caso o adsorbato seja imiscível na água;
	ESA	- O agente de regeneração é a corrente elétrica; - Método rápido e eficiente (valores de ED geralmente maiores que 80%); - A corrente elétrica aquece o adsorvente que libera o adsorbato e este é purgado com gases inertes ou com vácuo; - Não consegue regenerar as morfologias tradicionais dos leitos de carvão ativado (granular ou em pó); - Adequado apenas para adsorbatos não fortemente adsorvidos e altamente voláteis;
Dessorção e decomposição	Dessorção e decomposição com gases inertes quentes	- É um dos métodos mais empregados industrialmente; - Uso de purga com gás inerte em temperaturas elevadas (700-900°C); - Para o carvão ativado, o processo ocorre com perda de massa e diminuição da área superficial específica; - Geralmente ocorre com formação de gases; - Para o carvão ativado, os valores de eficiência de remoção geralmente diminuem ao longo dos ciclos;
	Regeneração termo-catalítica	- A superfície do adsorvente é impregnada com catalisadores metálicos; - A presença do catalisador facilita a decomposição e a dessorção do adsorbato. Porém, não diminui a temperatura de regeneração;
	Regeneração com micro-	- Aquecimento rápido e homogêneo, de “dentro para fora”; - Energeticamente mais econômico que o método de ESA e os métodos que

	ondas	empregam gases quentes inertes; - Não muito eficaz nos casos em que o adsorbato está fortemente adsorvido; - Para o carvão ativado, ocorre destruição progressiva da estrutura;
	Regeneração com ultrassom	- Promove aumentos de temperatura localizados (*hot spots*), o surgimento de ondas de choque de alta pressão e o aparecimento de microjatos líquidos de alta velocidade; - Em baixas frequências, promove a decomposição térmica; - Em altas frequências, a implosão das bolhas de cavitação gera íons hidroxila que destroem o adsorbato; - Baixos valores de ED; - Não atinge os microporos do adsorvente;
Reação	Gaseificação	- Oxidação dos resíduos carbonizados com gases oxidantes leves (CO_2 e vapor) em altas temperaturas; - Pode destruir a estrutura do adsorvente/catalisador, caso seja composto por carbono. Porém, pode também desenvolver a estrutura porosa em certa extensão; - A capacidade de adsorção original é recuperada somente ao custo de considerável massa original do adsorvente; - Atenção aos efluentes que contém cálcio, pois este pode catalisar a reação de gaseificação;

*: Embora sejam características apresentadas para adsorventes a base de carbono, essas características podem ser aplicadas para outros tipos de adsorventes.
Fonte: Salvador *et al.*, 2015a.

Tabela B.5 – Principais características dos métodos de Regeneração Química*.

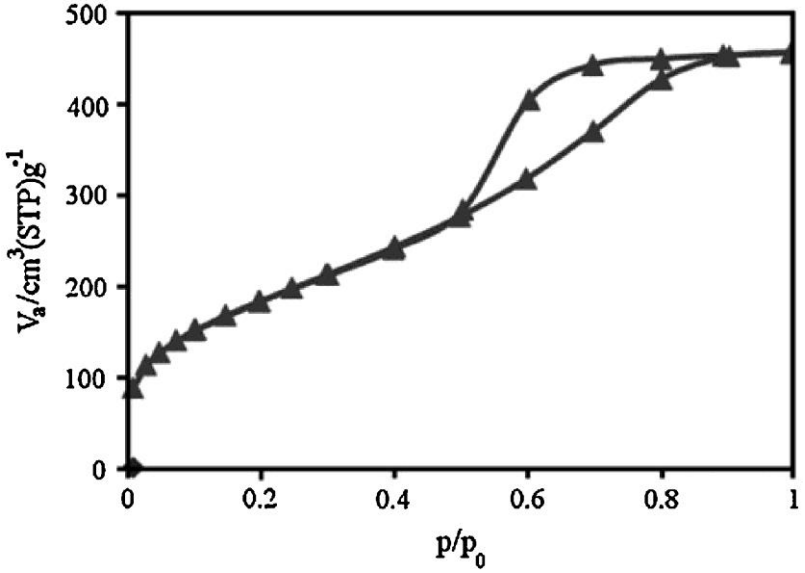
Método	Principais características
Regeneração Química com água líquida	- Método mais simples de regeneração; - Usa água em baixas temperaturas e pressão ambiente; - Tem função de apenas extrair o adsorbato; - Valores de EE e ER baixos e decrescentes ao longo dos ciclos; - O aumento da temperatura da água melhora os resultados;
Regeneração Química com NaOH	- Emprego de soluções de NaOH que regeneram os ACs por meio de reação química ou mudança do pH; - Os principais parâmetros são a concentração do NaOH, a temperatura e a razão entre o volume da solução regenerante e a massa do adsorvente; -Emprega condições de regeneração leves, apresenta longos tempos de operação e baixos valores de ER;
Regeneração Química com solvente	- Uso de solventes orgânicos que geralmente são caros e prejudiciais ao meio ambiente; - Não provoca perda de massa nem danos a estrutura porosa. Porém, necessita de uma etapa adicional para remover o solvente retido sobre o adsorvente; - Os principais parâmetros experimentais são: as propriedades do solvente, a diluição do solvente em água, o fluxo do solvente pelo leito e a temperatura; - Método rápido e eficiente, com ERs em torno de 80-90%. Além disso, os adsorbatos são facilmente recuperados; - Os perfis de ER ao longo dos ciclos geralmente apresentam leve diminuição inicial com posterior estabilização;
Regeneração Química supercrítica	- Uso de fluidos supercríticos (CO_2 e H_2O) ambientalmente seguros e que não ficam retidos no adsorvente; - Quanto maior a densidade e menor a viscosidade supercrítica (propriedades controladas pela pressão e temperatura), melhor a dissolução de espécies orgânicas; - Apresenta tempos de operação menores que duas horas e valores de EE consideráveis, alguns até maiores que 100%; - O CO_2 supercrítico é adequado para adsorbatos altamente voláteis. Porém, para compostos fortemente retidos, o uso da H_2O supercrítica é indicado; - A maior desvantagem está na obtenção do fluido nas condições supercríticas;
Regeneração Quimica Eletroquímica	- O adsorvente saturado é exposto a uma corrente elétrica em uma célula eletroquímica; - Existe a regeneração catódica e a anódica, sendo a primeira mais eficiente; - O mecanismo geral segue a dessorção dos poluentes e posterior oxidação dos mesmos; - O desempenho do processo está relacionado à célula eletroquímica (configuração do reator, configuração do leito, os eletrodos, o eletrólito e as

		propriedades dos adsorventes) ou a corrente elétrica (intensidade da corrente e a voltagem); - Não requer reagentes perigosos ou temperaturas severas, é altamente eficiente e permite a destruição dos poluentes retidos. Porém, não consegue tratar grandes quantidades de adsorvente, é energeticamente ineficiente e requer longos tempos de operação;
Regeneração Química oxidativa	Com oxigênio	- Compreende quatro métodos de regeneração: termo-oxidativa, oxidativa termo-catalítica, com ozônio e com ar úmido; - Na regeneração termo-oxidativa, uma corrente de ar quente é circulada através de leitos exaustos para regenerá-los. Apresenta valores de ER de ao menos 90%; - A regeneração oxidativa termo-catalítica é uma variação do método anterior, na qual se adicionam catalisadores à estrutura do adsorvente para suavizar as condições de processo; - A regeneração com ozônio usa correntes contendo ozônio que vão oxidar os poluentes em temperatura ambiente. Apresenta tempos de regeneração menores que duas horas e exibe valores máximos de ER em torno de 80-90%; - A regeneração com ar úmido consiste em pôr os adsorventes saturados em contato com a água e depois injetar uma corrente de ar ou oxigênio no sistema;
	Sem oxigênio	- Compreende três métodos de regeneração: fotocatalítica, com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e com persulfato; - Na regeneração fotocatalítica, os adsorventes são revestidos com TiO_2 e, após saturados, são postos em contato com a água e irradiados com luz ultravioleta. Os radicais OH^- gerados oxidam as moléculas do adsorbato; - Apresenta tempos de regeneração de várias horas e ERs menores que 80% e que diminuem ao longo dos ciclos; - No método de regeneração com peróxido, o H_2O_2 é a fonte de radicais OH^-. No intuito de aumentar a produção destes radicais, submete-se o sistema a radiação UV ou reage-se o peróxido com íons ferroso (processo Fenton). Longos tempos de operação são requeridos, porém elevados valores de ER são obtidos; - No método de regeneração com persulfato, os sais de persulfato se dissociam na água formando o ânion persulfato ($S_2O_8^{2-}$). Contudo, este ânion pode ser degradado ao radical sulfato (SO_4^{2-}), um oxidante mais forte;

*: Embora sejam características apresentadas para adsorventes a base de carbono, essas características podem ser aplicadas para outros tipos de adsorventes.
Fonte: Salvador *et al.*, 2015b.

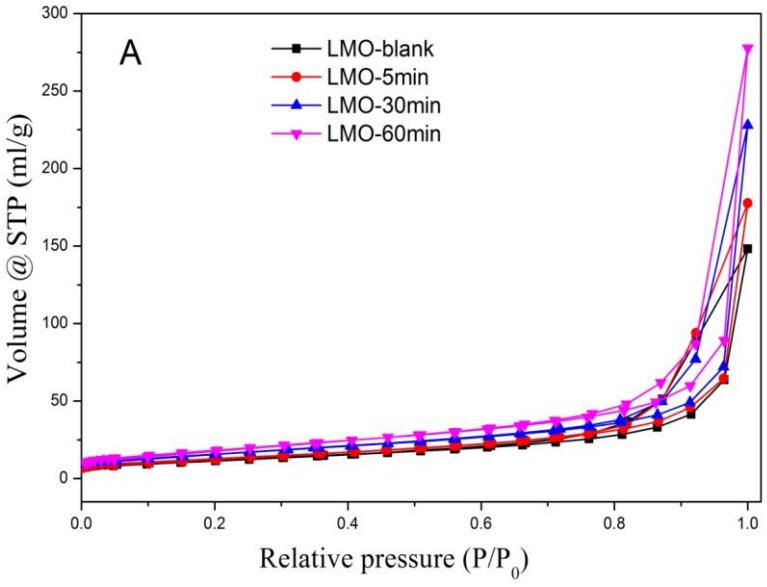
ANEXO C – Isotermas de adsorção de N_2 à 77 K de óxidos do tipo perovskita sintetizados em outros trabalhos.

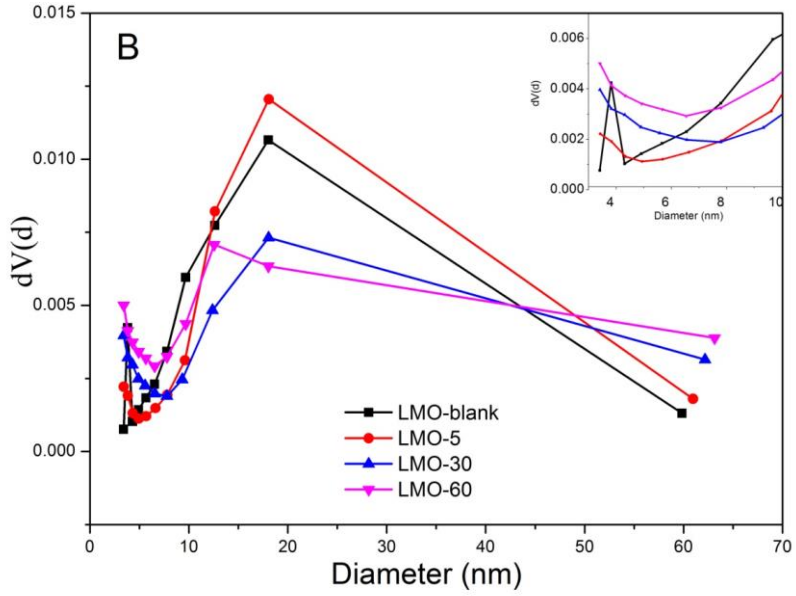
Figura C.1 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para o $LaMnO_3$.



Fonte: SANAEISHOAR *et al.*, 2014.

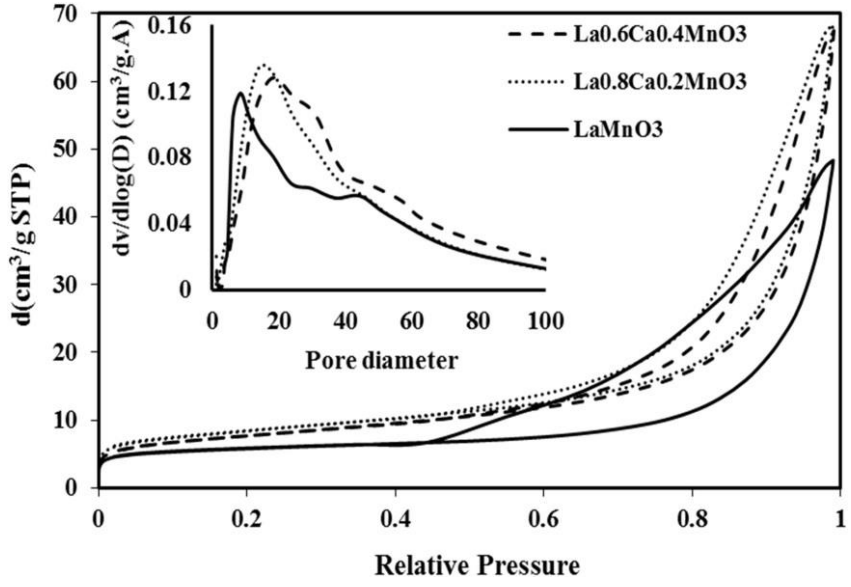
Figura C.2 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (A) e curvas de distribuição do tamanho do poro (B) para o $LaMnO_3$ (Foram analisadas apenas as curvas do material *blank*).





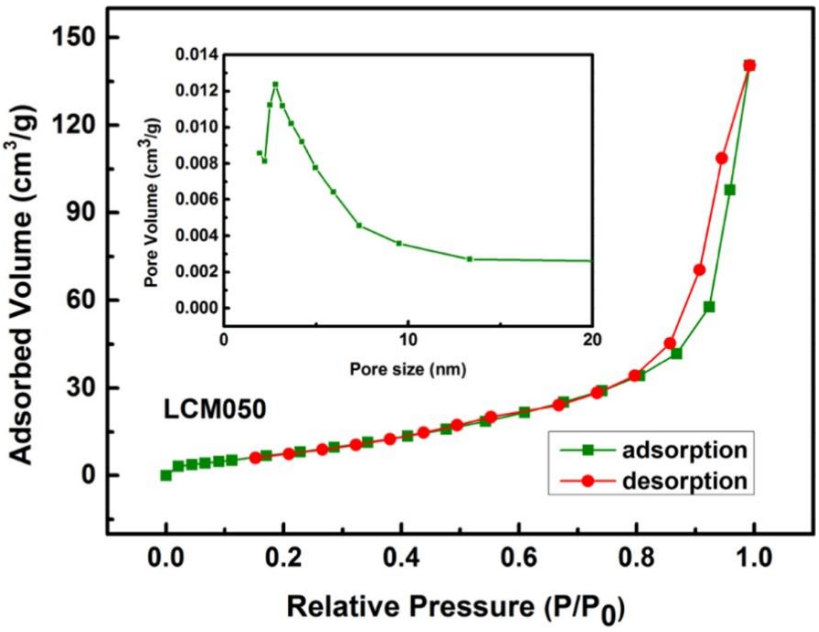
Fonte: DING *et al.*, 2017.

Figura C.3 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para o $LaMnO_3$, $La_{0,8}Ca_{0,2}MnO_3$ e $La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$.



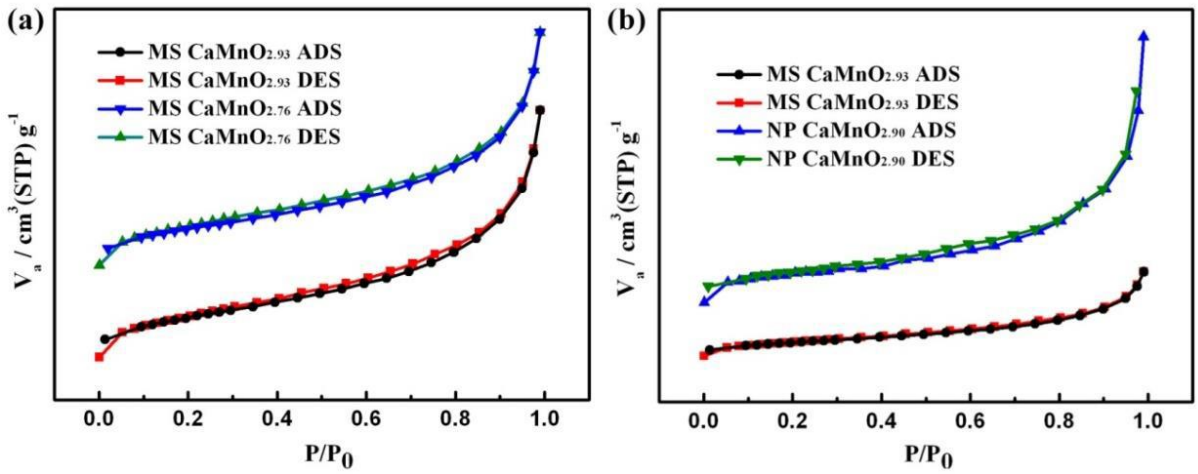
Fonte: TABARI *et al.*, 2017.

Figura C.4 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para o $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$.



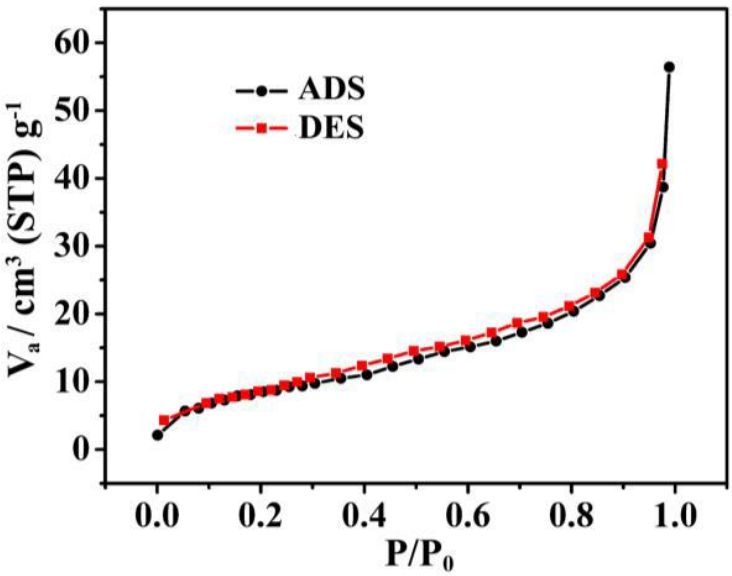
Fonte: MO *et al.*, 2018.

Figura C.5 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para microesferas (MS) e nanopartículas (NP) do $CaMnO_3$ deficiente em oxigênio.



Fonte: DU *et al.*, 2014.

Figura C.6 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para o $CaMnO_3$.



Fonte: HAN *et al.*, 2014b.

ANEXO D – Dados obtidos de Couto *et al.* (2020) que permitiram o cálculo da capacidade máxima de adsorção.

Tabela D.1 – Resultados apresentados por Couto *et al.* (2020) na regressão dos dados ao modelo de Langmuir para o $LaFeO_3$.

$1/K_A q_{AS}$	0,3653
$1/q_{AS}$	0,0162
R^2	0,9905

Fonte: Couto *et al.*, 2020.

Com os dados apresentados na segunda coluna da Tabela D.1, foi possível calcular a capacidade de adsorção da monocamada saturada: q_{max} = 61,73 mg/g.

APÊNDICE G – Dados coletados dos trabalhos que empregaram óxidos do tipo perovskita como adsorventes.

Tabela G.1 – Dados de adsorção de corantes sobre óxidos perovskita.

Adsorvente	Método de síntese	Corante	Conc. inicial	Massa de adsorvente	Volume de solução	pH inicial	Modelo cinético	Modelo de equilíbrio	$q_{máx}$ (mg/g)	Eficiência de remoção	Tempo	Referência
$LaMnO_3$	PM	BB	10 ppm	20 mg	20 ml	3,0	PSO	Langmuir	33,75	92%	90 min.	Este trabalho e Nascimento *et al.* (2020)***
			30 ppm				PPO*			85%		
			50 ppm				PSO			63%		
$La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$	PM	BB	10 ppm	20 mg	20 ml	3,0	PSO	Freundlich	29,77**	95%	90 min.	Este trabalho
			30 ppm				PSO			63%		
			50 ppm				PSO			56%		
Obtido na síntese do $CaMnO_3$	PM	BB	10 ppm	20 mg	20 ml	3,0	PSO	Freundlich	-	53%	90 min.	Este trabalho
			30 ppm				PSO			63%		
			50 ppm				PSO			53%		
$La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$	CSG	RB5	50 ppm	30 mg	10 ml	2,0	PSO***	Langmuir	36,23	100%	10 min.	Yazdanbakhsh *et al.* (2011)
			250 ppm							42%		
$La_{0,5}Pb_{0,5}MnO_3$	CSG	E	50 ppm	10 mg	10 ml	1,0	POPCS	Freundlich	33,30**	100%	10 min,	Tavakkoli e Moayedipour (2014)
$La_{0,5}Ca_{0,5}FeO_3$	CSG	BP	50 ppm	10 mg	10 ml	1,0	POPCS	Langmuir	250,00	95%	30 min.	Tavakkoli *et al.* (2014)
			300 ppm							50%		
$LaMnO_3$	AC	MB	25 ppm	20 mg	50 ml	6,0	-	-	-	43%	240 min.	Farhadi *et al.* (2017)
		MO				5,0				9%		
$LaMnO_3@SiO_2/PMo_{12}$	Suporte por meio de reação ácido-base	MB	25 ppm	25 mg	50 ml	6,0	-	-	-	100%	1 min	
		MO				5,0				18%	60 min.	
$LaMnO_3@SiO_2/PW_{12}$	Suporte por meio de reação ácido-base	MB	25 ppm	25 mg	50 ml	6,0	-	-	-	98%	30 min.	
		MO				5,0				10%	60 min.	
$LaMnO_3@SiO_2/SiW_{12}$	Suporte por meio de reação ácido-base	MB	25 ppm	25 mg	50 ml	6,0	-	-	-	100%	0,5 min	
		MO				5,0				19%	60 min.	

$LaNiO_3$	PM	CR	50 ppm	100 mg	500 ml	-	PSO	-	-	34%	120 min.	Santos *et al.* (2018)
$LaMnO_3$										63%		
$LaCoO_3$	DPC	MB	25 ppm	20 mg	50 ml	6,0	-	-	-	15%	240 min.	Mahmoudi *et al.* (2019)
		MO				5,0				10%		
$LaCoO_3$@SiO_2 /PW_{12}	Suporte por meio de reação ácido-base	MB	25 ppm	30 mg	50 ml	6,0	-	-	-	100%	25 min.	
$LaNiO_3$	AC	MB	25 ppm	25 mg	50 ml	6,0	-	-	-	20%	240 min.	Farhadi e Mahmoudi (2019)
		MO				5,0				12%		
$LaNiO_3$@SiO_2/ PW_{12}	Suporte por meio de reação ácido-base	MB	25 ppm	30 mg	50 ml	6,0	PSO	Langmuir	25,77	98,5%	60 min.	
		RB					-	-	-	80%		
$LaFeO_3$	PM	CR	10, 30 e 50 ppm**** *	20 mg	5,0 – 6,0	entre 5,0 e 6,0	PSO	Langmuir	61,73^{+}	67,5%	90 min.	Couto *et al.* (2020)
$LaNiO_3$	PM	CR	30 ppm	100 mg	150 ml	-	PSO	-	-	66%	60 min.	Fernandes *et al.* (2020)
	AC									62%		
	MC									51%		
$LaNiO_3$	MC	TB	25 ppm	50 mg	250 ml	-	PPO	-	-	96%	90 min.	Lemos *et al.* (2020)
$La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$			25 ppm				PSO			89%		
$LaCoO_3$	PM	BR	30 ppm	10 mg	250 ml	5,0	-	-		87,9¨%	60 min.	Ribeiro *et al.* (2020)
				20 mg						92,2%		
				30 mg						90,8%		

*: O modelo de PSO é também bastante adequado;
**: Valores obtidos com o modelo de Langmuir;
***: Nascimento *et al.* (2020) estudou apenas a cinética de remoção na concentração Inicial de 10 ppm;
****: Embora os autores tenham denominado de PPO e PSO, na verdade as equações aplicadas são de POPCS e SOPCS;
*****: Para o estudo cinético, apenas foi empregada a solução de concentração inicial igual a 30 ppm;
$^{+}$: Valor calculado com base nos resultados apresentados pelos autores (ver Anexo D);
Obs: Dados apresentados apenas para o primeiro uso do adsorvente; O q_{max} é o valor do parâmetro capacidade máxima de adsorção, das equações de equilíbrio, e não o maior valor de "q" obtido nos estudos cinéticos. Os resultados apresentados para o equilíbrio de adsorção se referem a temperatura ambiente ou 298 K.
Fonte: Produção própria, 2021.