



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**JÉSSICA ALINE SANTOS LEMOS**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS METAIS E DO MÉTODO DE  
SÍNTESE DE MATERIAIS COM ESTRUTURA PEROVSKITA  
NAS PROPRIEDADES ADSORTIVAS EM MEIO LÍQUIDO**

***STUDY OF THE INFLUENCE OF METALS AND THE SYNTHESIS  
METHOD OF MATERIALS WITH PEROVSKITE STRUCTURE ON  
LIQUID MEDIA ADSORTIVE PROPERTIES***





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**JÉSSICA ALINE SANTOS LEMOS**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS METAIS E DO MÉTODO DE  
SÍNTESE DE MATERIAIS COM ESTRUTURA PEROVSKITA  
NAS PROPRIEDADES ADSORTIVAS EM MEIO LÍQUIDO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Doutora em Química.

**Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza**

***STUDY OF THE INFLUENCE OF METALS AND THE SYNTHESIS  
METHOD OF MATERIALS WITH PEROVSKITE STRUCTURE ON  
LIQUID MEDIA ADSORTIVE PROPERTIES***

*Doctoral thesis presented to the Graduate Program in Chemistry, Federal University of Sergipe, to obtain the title of Doctor in Chemistry.*



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Lemos, Jéssica Aline Santos  
L557e Estudo da influência dos metais e do método de síntese de materiais com estrutura perovsqita nas propriedades adsorptivas em meio líquido / Jéssica Aline Santos Lemos ; orientadora Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza - São Cristóvão, ?.  
118 f. : il.

Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, ?.

1. Perovsqita. 2. Materiais compostos. 3. Adsorção. I. Anne Souza, Michelle Garrido Pedrosa de orient. II. Título.

CDU 549



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
 MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
 UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
 Programa de Pós-Graduação em Química  
 PPGQ



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de Jéssica Aline Santos Lemos apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 14/12/2022.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza  
 Departamento de Química- UFS

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Eliana Midori Sussuchi  
 Departamento de Química- UFS

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Iara de Fatima Gimenez  
 Departamento de Química – UFS

Prof. Dr. Marcelo Jose Barros de Souza  
 Departamento de engenharia Química -UFS

Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva  
 Centro de tecnologia- UFAL

*“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”*

*(Albert Einstein)*

## AGRADECIMENTOS

Mais um sonho foi alcançado em minha vida. Mas, jamais chegaria aqui sozinha sem a ajuda de anjos que Deus colocou no meu caminho. O mérito dessa vitória não é só meu. Por isso, preciso agradecer a cada um desses anjos que sempre estiveram perto de mim, nunca me deixando desistir dos meus objetivos, quando dificuldades apareciam.

Então:

- ✓ Agradeço primeiramente a Deus, por nunca ter me deixado fraquejar diante das dificuldades encontradas, pelas graças alcançadas e pelas pessoas especiais que colocou em minha vida;
- ✓ Ao meu filho Davi, razão da minha vida. Que me fez sentir o amor verdadeiro e o amadurecimento que a maternidade é capaz de ocasionar. É por você que todo dia eu agradeço, luto e batalho. “Mamãe ama você até o infinito”;
- ✓ À minha mãe, Josefa- símbolo de garra, honestidade e amor- que sempre esteve ao meu lado me incentivando e ensinando a ser cada dia uma pessoa melhor. Jamais teria chegado aonde cheguei sem a senhora. Mainha, obrigada por tudo, inclusive por me ajudar com Davi quando eu mais precisei. “Amo-te muito”;
- ✓ Ao meu irmão Kristiman, por estar sempre presente, com muito carinho e atenção;
- ✓ Ao meu esposo Denisson, por todo amor, paciência e dedicação. Serei eternamente grata a você por tudo. Não tenho palavras para descrever o quanto és importante para mim;
- ✓ À minha família de sangue e aos agregados a ela que me incentivaram de alguma forma;
- ✓ A minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Anne Michelle, pela atenção, paciência e principalmente por todos os ensinamentos. Obrigada de coração por ter sido sempre tão humana e não ter me deixado fraquejar nos momentos difíceis encontrados no caminho. Serei eternamente grata por tudo;
- ✓ A todos os meus colegas do SINCAT pelos momentos de descontração e apoio, em especial a Júlia e lasmin;
- ✓ A CAPES, FAPITEC e CNPq pelo auxílio financeiro;

## RESUMO

Óxidos mistos com estrutura perovskita tipicamente são materiais cristalinos que possuem diversas aplicações em virtude das suas propriedades magnéticas, elétricas, catalíticas e ópticas. Além disso, eles têm se destacado recentemente em aplicações ambientais para remoção de contaminantes devido às características adsorptivas e de regeneração. A eficiência da aplicação desses materiais está relacionada, dentre outros fatores, com a sua composição e rota de síntese. Os resultados do trabalho estão organizados em tópicos, sendo que no tópico I é relatada e discutida a síntese de materiais do tipo  $\text{LaMO}_3$  (M= Mn, Fe, Co e Ni) pelo método da moagem e avaliação do uso como adsorvente. Os resultados mostraram a confirmação de todos os materiais sintetizados através da Difração de Raio X e as eficiências de remoção variaram de 51 a 97% para a remoção do corante Azul Turquesa em solução aquosa, onde o material com níquel no sítio B (LN-M9) atingiu uma adsorção de 97%. No tópico II foi avaliado o efeito da dopagem parcial com cálcio em materiais do tipo  $\text{LaMO}_3$  (M= Mn, Fe, Co e Ni) obtidos pelo método da moagem na eficiência de remoção do corante azul turquesa. Os resultados apontaram eficiências de remoção entre 49 a 89%, valores estes menores que os materiais sem dopagem. A influência do método de síntese nas propriedades adsorptivas de materiais do tipo  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$  foi objeto de discussão do tópico III. Os resultados revelaram que os materiais sintetizados pelo método da moagem apresentaram maiores eficiências de remoção para o corante Azul Turquesa em solução aquosa quando comparados com o método proteico modificado, utilizando o colágeno como agente quelante. A recuperação e o reuso dos adsorventes foram abordados e debatidos no tópico IV, onde a perovskita  $\text{LaNiO}_3$  sintetizada pelo método proteico modificado resistiu às condições de adsorção do corante em meio aquoso, além de suportar a alta temperatura de calcinação utilizada na recuperação do adsorvente. A aplicação de adsorção em ciclos revelou a possibilidade do material ser aplicado por 6 vezes consecutivas sem perder sua eficácia de remoção de corante azul turquesa, mantendo valores de remoção de aproximadamente 93%. O presente trabalho traz estudos e discussões acerca da influência dos metais que compõem o sítio A e do método de síntese de materiais com a estrutura perovskita aplicados na remoção de corantes do meio aquoso. Portanto, este tipo de trabalho tem grande importância para a ciência

assim como para a indústria, pois, permitem desenvolver novos materiais à luz dos conhecimentos científicos para benefício da sociedade.

**Palavras-chave:** Perovskita. Mecanossíntese. Método proteico modificado. Adsorção.

## ABSTRACT

Mixed oxides with perovskite structure are typically crystalline materials that have many applications due to their magnetic, electrical, catalytic and optical properties. In addition, they have recently excelled in environmental applications for contaminant removal due to their adsorptive and regeneration characteristics. The efficiency of the application of these materials is related, among other factors, to their composition and route of synthesis. The results of the work are organized into topics, with topic I reporting and discussing the synthesis of materials of the  $\text{LaMO}_3$  type ( $M = \text{Mn, Fe, Co and Ni}$ ) by the grinding method and evaluation of its use as an adsorbent. The results showed the confirmation of all materials synthesized through X-Ray Diffraction and the removal efficiencies ranged from 51 to 97% for the removal of Turquoise Blue dye in aqueous solution, where the material with nickel in the B site (LN-M9) achieved an adsorption of 97%. In topic II, the effect of partial doping with calcium in materials of the  $\text{LaMO}_3$  type ( $M = \text{Mn, Fe, Co and Ni}$ ) obtained by the milling method on the removal efficiency of the turquoise blue dye was evaluated. The results showed removal efficiencies between 49 and 89%, values lower than the materials without doping. The influence of the synthesis method on the adsorptive properties of materials such as  $\text{LaNiO}_3$  and  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_3$  was discussed in topic III. The results revealed that the materials synthesized by the milling method showed greater removal efficiencies for the Blue Turquoise dye in aqueous solution when compared to the modified protein method, using collagen as a chelating agent. The recovery and reuse of adsorbents were addressed and discussed in topic IV, where the  $\text{LaNiO}_3$  perovskite synthesized by the modified protein method resisted the dye adsorption conditions in aqueous media, in addition to withstanding the high calcination temperature used in the adsorbent recovery. The application of adsorption in cycles revealed the possibility of the material being applied for 6 consecutive times without losing its effectiveness in removing the turquoise blue dye, maintaining removal values of approximately 93%. The present work brings studies and discussions about the influence of the metals that compose the A site and the method of synthesis of materials with the perovskite structure applied in the removal of dyes from the aqueous medium. Therefore, this type of work is of great importance for science as well as for industry, as it allows the development of new materials in the light of scientific knowledge for the benefit of society.

**Keywords:** *Perovskite. Mechanoynthesis. Modified protein method. Adsorption.*

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Corantes e problemas ambientais.....	1
1.1.1	Corantes têxteis.....	2
1.2	Processos de adsorção.....	6
1.3	Materiais com estrutura perovskita .....	8
1.3.1	Materiais com estrutura perovskita não estequiométricas....	11
1.3.2	Propriedades e aplicações de materiais com estrutura perovskita .....	12
1.3.3	Funções dos cátions dos sítios A e B .....	13
1.3.4	Síntese de óxidos com estrutura perovskita .....	14
1.3.4.1	Método proteico modificado .....	15
1.3.4.2	Método da moagem .....	16
1.4	Remoção de corantes usando óxidos com estrutura perovskita.....	16
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	Objetivo Geral .....	19
2.2	Objetivos Específicos .....	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	20
3.1	Reagentes.....	20
3.2	Síntese dos materiais.....	21
3.2.1	Mecanossíntese .....	22
3.2.2	Método proteico modificado .....	23
3.3	Caracterização dos materiais.....	25
3.3.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	25
3.3.2	Difratometria de raios pelo método do pó .....	25
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	26
3.3.4	Adsorção de Nitrogênio a 77 K.....	26
3.3.5	Determinação do pH do ponto de carga zero.....	26
3.3.6	Análise Térmica.....	27
3.3.7	Estudo da degradação do corante Azul Turquesa e da mistura (corante + perovskita LN-C9).....	27
3.4	Estudos de adsorção do corante Azul Turquesa.....	27
3.4.1	Preparo da solução referência e obtenção do espectro de absorção e da curva de calibração.....	27

3.4.2	Estudo do efeito do pH do meio na remoção do corante Azul Turquesa.....	29
3.4.3	Estudo do efeito da melhor massa de adsorvente na remoção do corante Azul Turquesa.....	29
3.4.4	Testes de adsorção em meio líquido e fotodegradação do corante.....	29
3.4.5	Estudos de recuperação e reuso dos materiais.....	31
3.4.6	Estudo da utilização em ciclos do mesmo adsorvente.....	31
3.5	Estudo de adsorção com outros corantes .....	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	33
4.1	Síntese de materiais do tipo $\text{LaMO}_3$ (M= Mn, Fe, Co e Ni) pelo método da moagem e avaliação do uso como adsorvente .....	33
4.1.1	Conclusões parciais.....	44
4.2	Efeito da dopagem com cálcio em materiais $\text{LaMO}_3$ (M= Mn, Fe, Co e Ni) obtidos pelo método da moagem na eficiência de remoção de corante.....	46
4.2.1	Conclusões parciais.....	54
4.3	Efeito do método de síntese de materiais do tipo $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$ nas propriedades adsorptivas para remoção do corante azul turquesa .....	55
4.3.1	Conclusões parciais.....	64
4.4	Avaliação das propriedades do material $\text{LaNiO}_3$ preparado pelo método proteico modificado para adsorção de contaminantes ambientais.....	65
4.4.1	Estudos para remoção do corante azul turquesa.....	72
4.4.1.1	Caracterização do corante azul turquesa sólido e em solução..	72
4.4.1.2	Estudos de adsorção usando material $\text{LaNiO}_3$ .....	82
4.4.2	Conclusões parciais.....	94
5	CONCLUSÕES .....	95
6	REFERÊNCIAS .....	96

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AT	Corante Azul Turquesa
CV	Constantes Variáveis
DRX	Difração de Raios X
E	Eficiência de Remoção
FTIR	Do inglês: <i>Fourier Transformed Infrared</i>
ICSD	Do inglês: <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
JCPDS	Do inglês: <i>Joint Commtee on Powder Diffraction Standards</i>
LCN-C3	Precursor $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$ calcinada a $350^\circ\text{C}$ - método proteico modificado
LCN-C9	Amostra $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$ calcinada a $900^\circ\text{C}$ - método proteico modificado
LCN-M	Precursor não calcinado $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$ submetida a moagem com rotação de 400 rpm- mecanossíntese
LCN-M9	Amostra $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$ submetida a moagem com rotação de 400 rpm e calcinada a $900^\circ\text{C}$ - mecanossíntese
LCM-M9	Amostra $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ submetida a moagem com rotação de 400 rpm e calcinada a $900^\circ\text{C}$ - mecanossíntese
LCF-M9	Amostra $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{FeO}_3$ submetida a moagem com rotação de 400 rpm e calcinada a $900^\circ\text{C}$ - mecanossíntese
LCC-M9	Amostra $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoO}_3$ submetida a moagem com rotação de 400 rpm e calcinada a $900^\circ\text{C}$ - mecanossíntese
LN-C3	Precursor $\text{LaNiO}_3$ calcinada a $350^\circ\text{C}$ - método proteico modificado

LN-C9	Amostra $\text{LaNiO}_3$ calcinada a $900^\circ\text{C}$ - método proteico modificado
LN-C9/T	Amostra de LN-C9 seca após adsorção do corante Azul Turquesa a $60^\circ\text{C}$ Material calcinado após a adsorção do corante Azul Turquesa a $900^\circ$ por 2h
LN-C9/Tc	Precursor não calcinado $\text{LaNiO}_3$ submetida a moagem com rotação de 400 rpm - mecanossíntese
LN-M9	Amostra $\text{LaNiO}_3$ submetida a moagem com rotação de 400 rpm e calcinada a $900^\circ\text{C}$ - mecanossíntese
LM-M9	Amostra $\text{LaMnO}_3$ submetida a moagem com rotação de 400 rpm e calcinada a $900^\circ\text{C}$ - mecanossíntese
LF-M9	Amostra $\text{LaFeO}_3$ submetida a moagem com rotação de 400 rpm e calcinada a $900^\circ\text{C}$ - mecanossíntese
LC-M9	Amostra $\text{LaCoO}_3$ submetida a moagem com rotação de 400 rpm e calcinada a $900^\circ\text{C}$ - mecanossíntese
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTW	Mobil Twelve
$\text{pH}_{\text{pcz}}$	pH do ponto de carga zero
PPO	Pseudo Primeira Ordem
PSO	Pseudo Segunda Ordem
$q$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Quantidade de corante adsorvido
TG	Termogravimétrica
u.a	unidade arbitrária
UV-Vis	Ultravioleta-visível

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 01:** Estrutura química do corante têxtil azul turquesa
- Figura 02:** Estrutura química do corante amarelo de tartrazina
- Figura 03:** Estrutura química do corante violeta genciana
- Figura 04:** Estrutura química do corante azul de metileno
- Figura 05:** Representação idealizada do processo de adsorção
- Figura 06:** Estrutura ideal  $ABO_3$  da perovskita
- Figura 07:** Distorção ortorrômbica da estrutura cúbica da perovskita
- Figura 08:** Etapas realizadas para obtenção dos materiais LM-M9, LCM-M9, LF-M9, LCF-M9, LC-M9, LCC-M9, LN-M9 e LCN-M9 a partir do método mecanossíntese.
- Figura 09:** Etapas realizadas para obtenção dos materiais LN-C9 e LCN-M9 a partir do método proteico modificado.
- Figura 10:** Curva de calibração para soluções do corante Azul Turquesa sem aferição de pH (preto) e com aferição de pH (vermelho).
- Figura 11:** Difratogramas de raios X dos materiais (a) LM-M9, (b) LF-M9, (c) LC-M9 e (d) LN-M9. (#)  $La_2O_3$ , (^)  $Co_3O_4$ , (~) CoO e (°) NiO.
- Figura 12:** Micrografias para os materiais LM-M9, LF-M9, LC-M9 e LN-M9.
- Figura 13:** Curvas de TG para os materiais LF-M9, LN-M9, LM-M9 e LC-M9.
- Figura 14:** Eficiência de remoção do corante Azul Turquesa em função do tempo utilizando os materiais LM-M9, LF-M9, LC-M9 e LN-M9, em pH 3,0, a 25°C, na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>.
- Figura 15:** Quantidade de corante Azul Turquesa adsorvido em função do tempo utilizando os diferentes materiais LM-M9, LF-M9, LC-M9 e LN-M9, em pH 3,0, a 25°C, na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>.
- Figura 16:** Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre o material (a) LM-M9, (b) LF-M9, (c) LC-M9 e (d) LN-M9, PPO= pseudo primeira ordem, PSO =pseudo segunda ordem e constantes variáveis.
- Figura 17:** Difratogramas de raios X dos materiais (a) LCM-M9, (b) LCF-M9, (c) LCC-M9 e (d) LCN-M9. (\*)  $La(OH)_3$ , (#)  $La_2O_3$ , (●)  $Fe_2O_3$ , (^)  $Co_3O_4$ , (~) CoO, (°) NiO, (■) Cao e (+)  $La_2NiO_4$
- Figura 18:** Micrografias dos materiais LCM-M9, LCF-M9, LCC-M9 e LCN-M9.

**Figura 19:** Eficiência de remoção do corante Azul Turquesa em função do tempo utilizando os materiais LCM-M9, LCF-M9, LCC-M9 e LCN-M9, em pH 3,0, a 25°C, na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>.

**Figura 20:** Quantidade de corante Azul Turquesa adsorvido em função do tempo utilizando os materiais LCM-M9, LCF-M9, LCC-M9 e LCN-M9, em pH 3,0, a 25°C, na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>.

**Figura 21:** Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre o material (a) LCM-M9, (b) LCF-M9, (c) LCC-M9 e (d) LCN-M9, PPO= pseudo primeira ordem, PSO = pseudo segunda ordem e constantes variáveis.

**Figura 22:** Espectros de FTIR em KBr para o colágeno, o material tratado terminacamente (LCN-C35) e o material calcinado (LCN-C9).

**Figura 23:** Espectros de FTIR para o material LCN-M9.

**Figura 24:** Difrátogramas dos materiais La<sub>0,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>NiO<sub>3</sub> sintetizados pelo método da moagem (LCN-M9) e pelo método proteico modificado (LCN-C9). LaNiO<sub>3</sub> (p), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (#), NiO (°), CaO (●) e La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (+).

**Figura 25:** Micrografias para os materiais LCN-C9 e LCN-M9.

**Figura 26:** Eficiência de adsorção (E) dos materiais estudados, em pH 3,0, a 25°C, na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>.

**Figura 27:** Quantidade de corante adsorvido (q) dos materiais estudados em pH 3,0, a 25°C, na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>.

**Figura 28:** Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre o material LCN-M9, PPO= pseudo primeira ordem, PSO = pseudo segunda ordem e constantes variáveis.

**Figura 29:** Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre o material LCN-C9, PPO= pseudo primeira ordem, PSO = pseudo segunda ordem e constantes variáveis.

**Figura 30:** Espectros de FTIR em KBr para o colágeno, o material tratado termicamente a 350°C (LN-C35) e o material calcinado a 900°C (LN-C9).

**Figura 31:** Difrátograma do material LaNiO<sub>3</sub>. Onde: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (#) e NiO (°).

**Figura 32:** MEV do material LaNiO<sub>3</sub> (LN-C9).

**Figura 33:** Espectro de FTIR do corante azul turquesa: (a) sólido, (b) em diferentes temperaturas de pirólise térmica e (c) em diferentes temperaturas de pirólise catalítica usando LN-C9.

**Figura 34:** (a) Curvas TG/DTG do corante azul turquesa em diferentes taxas de aquecimento e (b) curvas TG do corante azul turquesa (AT),  $\text{LaNiO}_3$  (LN-C9) e mistura de materiais AT+LN-C9.

**Figura 35:** Espectros Uv-Vis da solução do corante Azul Turquesa em pH 3,0 (vermelho) e pH 6,0 (preto),  $C=30$  mg/L.

**Figura 36:** Solução do corante Azul Turquesa em pH 3,0 (B) e em pH 6,0 (A),  $C=30$  mg/L.

**Figura 37:** Avaliação da fotodegradação do corante Azul Turquesa em pH 3,0 (A) e em pH 6,0 (B) em função do tempo.

**Figura 38:** Eficiência de remoção do corante Azul Turquesa em função do pH inicial (a) e quantidade de corante Azul Turquesa removido por massa de adsorvente em pH 3,0 (b).

**Figura 39:** Eficiência de remoção e quantidade de corante azul turquesa adsorvido ( $q$ ) quando utilizado o adsorvente LN-C9, em pH 3,0, a  $25^\circ\text{C}$ , na concentração de  $30$  mg  $\text{L}^{-1}$ .

**Figura 40:** Modelo de interação proposto entre o corante Azul Turquesa e o material  $\text{LaNiO}_3$  com estrutura perovsquita.

**Figura 41:** Padrão de difração de raios X (a) e espectros de FTIR (b) do material  $\text{LaNiO}_3$  antes (LN-C9), seco após adsorção com o corante Azul Turquesa (LN-C9/T) e após calcinação (LN-C9 /Tc).

**Figura 42:** Eficiência da remoção do corante Azul Turquesa pelo material LN-C9 em ciclos.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 01:** Materiais aplicados para remover o corante azul turquesa e condições experimentais

**Tabela 02:** Exemplos de materiais com estrutura perovskita e os tipos de estrutura cristalina assumida.

**Tabela 03:** Materiais sintetizados com estrutura perovskita e aplicados na remoção de corantes e dados experimentais.

**Tabela 04:** Reagentes utilizados para síntese e aplicação das perovskitas.

**Tabela 05:** Métodos e condições de síntese para o preparo das perovskitas.

**Tabela 06:** Dados do tamanho médio do cristalito (D) e  $pH_{PCZ}$  para os materiais sintetizados.

**Tabela 07:** Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos PPO, PSO e CV para a cinética de adsorção do corante azul turquesa sob os materiais sintetizados.

**Tabela 08:** Dados do tamanho médio do cristalito (D) e  $pH_{PCZ}$  para os materiais sintetizados.

**Tabela 09:** Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos PPO, PSO e CV para a cinética de adsorção do corante azul turquesa sob os materiais sintetizados.

**Tabela 10:** Dados do tamanho médio do cristalito (D), da área superficial e do  $pH_{PCZ}$  para o material  $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$  por método de síntese.

**Tabela 11:** Parâmetros obtidos com os modelos PPO, PSO E CV para o material LCN-C9.

**Tabela 12:** Diferentes rotas de síntese, características e aplicações do material  $LaNiO_3$ .

**Tabela 13:** Dados da análise térmica do corante azul turquesa em diferentes taxas de aquecimento e da análise térmica da mistura corante+LN-C9 obtida a  $10^\circ C/min$  de taxa de aquecimento.

**Tabela 14:** Temperaturas máximas das taxas de reação ( $T_m$ ) em função da taxa de aquecimento para decomposição do corante

**Tabela 15:** Parâmetros obtidos pela pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e variáveis constantes para a cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sob o material LN-C9.

**Tabela 16:** Eficiência de remoção (E%) e quantidade de corante adsorvido (q) para material  $LaNiO_3$  (LN-C9) e outros materiais com e sem ajuste de pH

**Tabela 17:** Eficiências de remoção de alguns corantes sobre o material com estrutura perovsqita  $\text{LaNiO}_3$ .

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Corantes e problemas ambientais

Os corantes são compostos que apresentam uma extensa importância para o setor industrial, os quais são capazes de causar uma grande fascinação na humanidade pela beleza e perfeição das cores. Empregados em diversos segmentos industriais do setor alimentício, cosmético e têxtil, os corantes têm se tornado um problema ambiental bastante preocupante [1-3].

O setor têxtil é responsável por gerar uma vasta quantidade de efluentes contaminantes com corantes. O volume desse tipo de rejeito tem crescido proporcionalmente nos últimos anos em virtude do crescimento populacional e do desenvolvimento da sociedade. Associado a isso, está também o tratamento ineficaz desse tipo de efluente o que acaba por comprometer seriamente o ambiente que fica nas redondezas dessas indústrias [4].

Os corantes são utilizados na indústria têxtil com o objetivo de tingir fibras e tecidos, porém é no processo de tingimento que parte dos corantes utilizados começa a ter um destino ao qual acabará afetando severamente a vida aquática. Isso acontece pelo fato dos corantes serem considerados compostos recalcitrantes, os quais não se aderem 100% à fibra natural ou sintética durante o processo de tingimento e como consequência, durante o processo de lavagem são liberados simultaneamente com efluente para o ambiente [5-6].

O efluente têxtil é tido como o mais poluente do setor industrial tanto por conta do seu volume quanto pela sua composição [7]. Caracterizado por serem altamente coloridos devido à presença de corantes, o efluente ao atingir os rios causa uma redução na penetração da luz solar, o que acaba diminuindo a atividade fotossintética, a concentração de oxigênio dissolvido e a qualidade da água [8,9]. Além disso, os efluentes têxteis apresentam alta demanda química e biológica de oxigênio (DQO e DBO), elevada alcalinidade e intensa coloração em virtude da presença de corantes, os quais são térmica e quimicamente estáveis, podendo exibir toxicidade aguda e serem carcinogênicos e/ou mutagênicos [10,11].

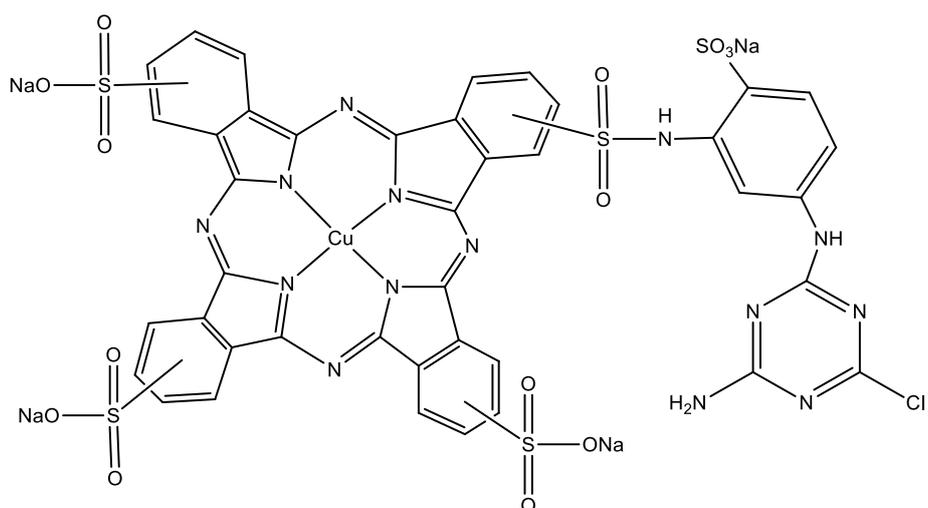
Pesquisas tem mostrado que nos seres humanos algumas espécies de corantes podem ocasionar irritações na pele e nas vias aéreas, e se ingeridos podem produzir substâncias cancerígenas, como mostram relatos de casos de câncer em funcionários de indústrias de corantes e gerar disfunções cerebrais e no sistema nervoso central [9, 12-14]

### 1.1.1 Corantes Têxteis e Alimentícios

Os corantes têxteis são compostos orgânicos que apresentam estruturas aromáticas complexas constituídas geralmente por um grupo cromóforo, responsável pela cor e por grupos auxiliares, responsáveis pela fixação. Quanto a carga das partículas após a dissolução em meio aquoso, estes são classificados em catiônicos (todos os corantes básicos), aniônicos (direto, ácido e corantes reativos), e não-iônicos (corantes dispersos) [15,16].

O corante Azul Turquesa (Figura 01) é um corante aniônico que apresenta como grupo cromóforo a ftalocianina, reativo quanto ao seu modo de fixação e bastante utilizado na indústria têxtil na coloração de fibras naturais ou sintéticas. Quando descartado de maneira inadequada em efluentes aquáticos como rejeitos industriais, o mesmo pode acarretar inúmeros problemas ambientais [17].

**Figura 01:** Estrutura química do corante têxtil azul turquesa.



**Fonte:** Produção própria, 2022 [6, 17].

Devido a sua estabilidade térmica e química, os corantes apresentam baixa capacidade de degradação o que dificulta a sua remoção por meio dos tratamentos convencionais físicos, químicos e biológicos [7-9].

Diante disso, várias outras técnicas têm sido avaliadas para remoção de corantes em meio aquoso, como por exemplo, os processos de sorção [18-20].

A remoção de corantes por meio de tratamentos físicos, químicos e biológicos convencionais tem sido cada vez mais dificultada pela estabilidade térmica e química dos corantes. Dessa forma, a aplicação de novas técnicas, a exemplo da adsorção, e o uso de novos materiais vem sendo estudados a fim de minimizar ou eliminar esses contaminantes dos corpos hídricos [21].

Na Tabela 01 estão expostos alguns resultados encontrados na literatura sobre a remoção do corante Azul Turquesa utilizando diferentes materiais. Vale ressaltar que esses estudos mostraram boas eficiências, e para a grande maioria, o tempo de equilíbrio foi curto.

**Tabela 01:** Materiais aplicados para remover o corante azul turquesa e condições experimentais

Material	$M_a/V_s$	pH	C (mg $L^{-1}$ )	$E_R$ (%)	Q (mg $g^{-1}$ )	Tempo de Equilíbrio (h)	Referência
Zeólita MTW	50 mg/ 50 mL	1,0	50	83	-	0,8	17
Carvão ativado comercial	6000 mg/ 1000mL	2,0	500	-	120	30,0	22
Carvão ativado (vagens) com cloreto de zinco	50 mg/ 50 mL	2,0	20	78	-	1,7	23
Diatomita	-	2,0	500	63	-	1,0	24
Lacase reticulada com quitosana	10 mg/ 100 mL	4,5	-	74	-	72,0	25
TiO <sub>2</sub>	800 mg/ 500 mL 5000	7,0	50	80	-	3,5	26
Bagaço de caju	mg/ 1000 mL	2,0	200	57	-	2,5	27
SiO <sub>2</sub>	50 mg/ 50 mL	6,0	200	-	44	1,3	28
Si-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50 mg/ 50 mL	8,0	200	-	46	1,3	28

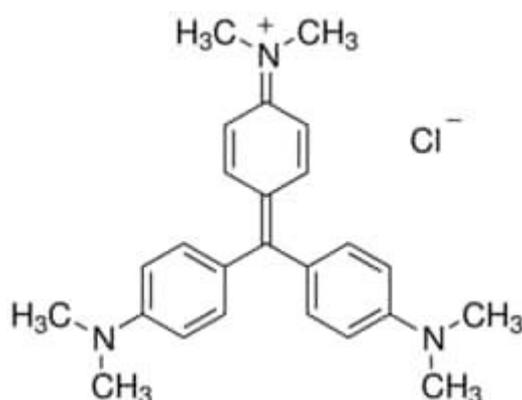
Bactéria livres	-	7,0	50	96	120	24	29
Bactérias imobilizadas por eletrofiação de polyactic acid	-	7,0	50	90	112	24	29
Bactérias imobilizadas por eletrofiação de polycaprolactone	-	7,0	5	88	110	24	29

Nota:  $M_a$  = Massa de adsorvente;  $V_s$  = Volume de solução;  $C$  = Concentração da solução;  $E_R$  = Eficiência de remoção;  $q$  = quantidade de corante adsorvido.

Diante dos dados da Tabela 01 nota-se que há uma gama de materiais que são aplicados na remoção do corante Azul Turquesa, apresentando diferentes condições de pH, concentração e tempo de equilíbrio. Vale ressaltar que zeólita MTW apresenta resultados que se assemelham com os materiais em estudo nesse trabalho.

O cloreto de hexametilpararosnilina, comumente chamado de Violeta Genciana (Figura 02), ou ainda Violeta Cristal, é um corante que também apresenta-se como um poluidor aquático, ele é da classe dos corantes catiônicos, possui elevada reatividade, é extremamente solúvel em água e bastante utilizado no tingimento de peças e na medicina [30].

**Figura 02:** Estrutura química do corante violeta genciana.



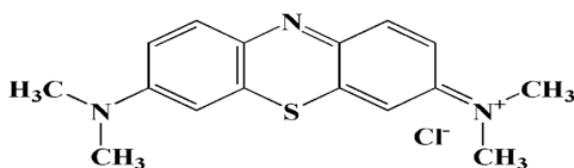
**Fonte:** Sigma-Aldrich, 2021.

Atualmente há uma diversidade de aplicações úteis com o Violeta Genciana, porém fabricantes e fornecedores de produtos químicos relatam que o mesmo é nocivo se houver ingestão, sendo capaz de ocasionar irregularidades intestinais e insuficiência renal, prejuízos oculares graves e efeitos tóxicos em organismos aquáticos [31,32].

Outro corante bastante conhecido na literatura é o Azul de Metileno (Figura 03), o mesmo assim como o violeta de genciana é um corante catiônico. Este corante pertencente ao grupo das fenotiazinas, que possui a sua cor devido ao sistema conjugado N-S do anel central e o par de elétrons não ligantes do nitrogênio de sua extremidade [33].

O Azul de Metileno é uma molécula com muitas propriedades medicinais, sendo utilizado como agente terapêutico para o tratamento de anemia e malária. Mas é o seu uso mais comum é como corante na indústria têxtil no tingimento de algodão e seda [34,35].

**Figura 03:** Estrutura química do corante azul de metileno



**Fonte:** Khan, 2022 [34].

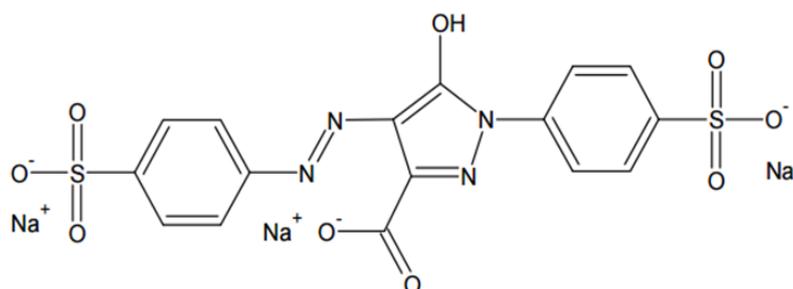
Devido ao seu elevado consumo na indústria, uma grande quantidade de rejeito contendo Azul de Metileno é liberado em fontes de água naturais, o que pode acarretar em danos à saúde humana e ao meio ambiente. Dentre os efeitos prejudiciais ocasionados pela elevada concentração de azul de metileno no organismo estão a irritação da pele, tontura, dor de cabeça, febre, náusea, vômito e diarreia [34].

Nas indústrias de alimentos os corantes sintéticos/artificiais, os quais não possuem valor nutritivo, são meramente utilizados para conceder, intensificar ou restaurar a cor de seus produtos, tornando-os mais atrativos. Por essa razão, do ponto de vista da saúde, geralmente esses corantes não são recomendados, visto que o seu uso se restringe ao cunho comercial. Contudo, os corantes artificiais são largamente utilizados nos alimentos e bebidas por conta da sua

grande influência no aumento da aceitação dos produtos, seu baixo custo de produção e maior estabilidade frente aos corantes naturais.

No Brasil são permitidos em alimentos alguns corantes sintéticos, dentre eles está o Amarelo Tartrazina, com sua estrutura química demonstrada na Figura 04. O Amarelo Tartrazina pertence à classe dos azo-corantes e é utilizado em balas, cereais, licores, dentre outros alimentos e bebidas.

**Figura 04:** Estrutura química do corante amarelo tartrazina



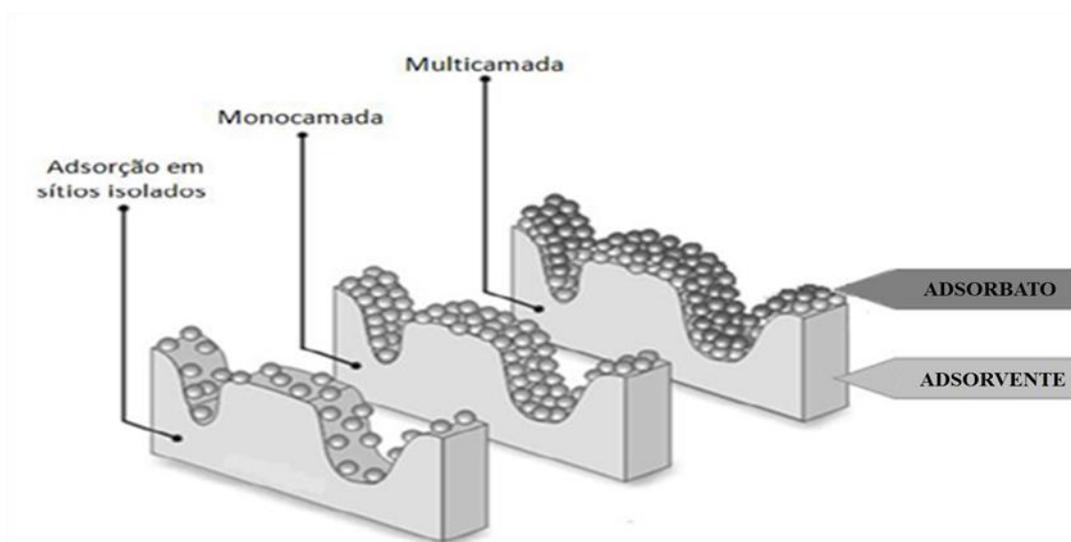
**Fonte:** Dotto, 2012 [36].

A remoção do corante citado dos ambientes aquáticos é de suma importância uma vez que ele assim como os corantes têxteis é prejudicial ao meio ambiente, conforme já foi relatado anteriormente.

## 1.2 Processos de adsorção

A adsorção é definida como a transferência de íons ou moléculas de uma fase líquida (adsorbato) ou gasosa para uma fase sólida (adsorvente) [37]. O termo genérico sorção é geralmente utilizado para se referir a processos de adsorção e absorção. A adsorção, Figura 05, é o fenômeno pelo qual íons ou moléculas são aprisionados na superfície externa do adsorvente por meio de interações químicas ou físicas. Já a absorção é o fenômeno de acumulação pela penetração de um dado adsorbato na parte interna (poros) do material adsorvente [38].

**Figura 05:** Representação idealizada do processo de adsorção



**Fonte:** Lima, 2013 [39].

Observando a Figura 05 percebe-se que a adsorção pode ocorrer em sítios isolados, em uma única camada e em várias camadas, essas formas de interação estão relacionadas a quantidade de adsorbato em solução e também a maneira como adsorvente e adsorbato reagem.

A adsorção em interfaces sólido/solução é um importante meio para o controle do aumento da poluição das águas naturais por meio de corantes [40]. Esse processo de adsorção pode ser dividido em duas classes distintas de acordo com o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente: a adsorção física ou fisissorção, caracterizada pela ocorrência de interações físicas fracas, como interações eletrostáticas ou forças de van der Waals, sem a verificação de reações químicas, e a adsorção química ou quimissorção, caracterizada pela presença de interações químicas, com a transferência ou o compartilhamento de elétrons, sendo que esse tipo de interação normalmente apresenta-se mais forte quando comparada com a adsorção física [41,42].

Para obtenção de uma boa performance em um processo de adsorção qualquer é imprescindível a escolha de um material adsorvente que apresente características como: alta capacidade de adsorção, fácil disponibilidade, alta seletividade, baixo custo, longo tempo de vida útil e capacidade de regeneração para que seu uso possa ser considerado viável [43]. Atualmente, há uma gama de materiais naturais ou sintéticos sendo utilizados como adsorventes, destacando-se a sílica gel, o carvão ativado e a quitosana [44-46].

A sílica gel é um polímero inorgânico amorfo bastante utilizado como matriz precursora para o desenvolvimento de novos materiais, apresentando características importantes como o baixo custo e a alta estabilidade térmica. Essas e outras propriedades viabilizam a imobilização de inúmeras substâncias orgânicas e inorgânicas em sua superfície, como por exemplo, os corantes [47,48]. Entretanto, o pH em que ocorre a reação torna-se um fator importante sobre a capacidade de adsorção [49].

O carvão ativado é uma forma de carbono puro com uma porosidade muito extensa. Ele possui altas áreas superficiais e estruturas químicas com uma variedade de grupos funcionais. Essas características influenciam nas interações polares e apolares entre adsorvente-adsorbato, o que proporciona ao mesmo um uso amplo como material adsorvente para remoção de corantes em meio aquoso [50]. No entanto, as ineficiências em alguns tipos de corantes e o alto custo nos processos de obtenção, operação e regeneração torna inviável a utilização do carvão ativado principalmente em países com condições financeiras baixas [51].

A quitosana é uma classe de polímeros de origem natural encontrada comumente nos exoesqueletos dos crustáceos. O uso de partículas de quitosana pura ou funcionalizada tem permitido a obtenção de materiais adsorventes com boa capacidade de sorção de corantes, conforme dados da literatura [52]. Porém sua baixa área superficial acaba interferindo nas velocidades e capacidades de sorção [53,54].

Trabalhos recentes sobre a remoção de corantes têm dado enfoque para utilização de materiais com estruturas perovsqita, e espinélio com propriedades adsorventes, onde verificou-se bons resultados utilizando a ferrita  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , o  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaMnO}_3$  como adsorvente na remoção do corante vermelho congo, bem como uma possível reutilização do material em um novo processo de adsorção [55-57].

### **1.3 Materiais com estrutura perovsqita**

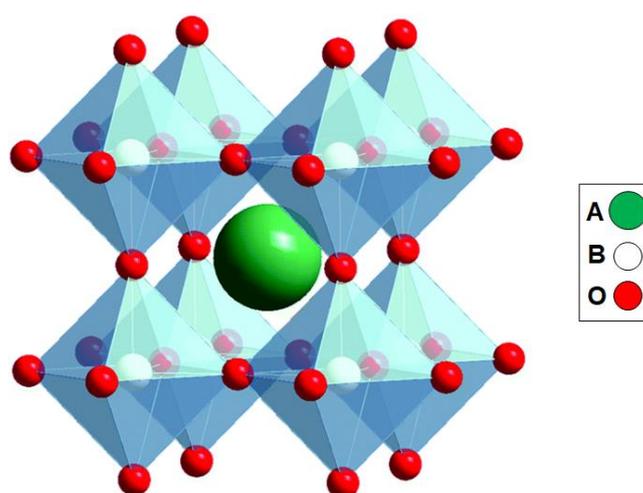
As perovsqitas são minerais cristalinos que podem ser classificados como óxidos mistos que apresentam fórmula geral  $\text{ABX}_3$ , onde a posição A é ocupada por íons metálicos que apresentam raios atômicos grandes tais como os metais

alcalinos, os alcalinos terrosos e as terras raras, a posição B é ocupada por íons metálicos menores tais como os metais de transição externa e X na maioria das vezes é o  $O^{2-}$ , embora também possam ser sintetizados materiais com estrutura perovskita contendo nitreto, hidreto e metal halogenado [58-61].

Essas estruturas produzem óxidos capazes de originar uma ampla família de sólidos, já que cerca de 90% dos metais da tabela periódica podem formar estruturas perovskitas estáveis. Fatores como: método de síntese, temperatura e tempo de calcinação promovem diferenças relevantes na obtenção de uma elevada área superficial, o que influencia diretamente na capacidade de adsorção desses materiais [62,63].

Minerais desse tipo são relativamente raros e dificilmente encontrados na natureza. O primeiro óxido misto perovskita,  $CaTiO_3$ , foi encontrado em 1839 na Rússia, pelo químico e mineralogista Gustav Rose e foi nomeado em homenagem ao mineralogista Lev Alexeievitch Perovsky. Esses materiais apresentam estruturas bem definidas, sendo que a perovskita ideal apresenta um empacotamento cúbico compacto (Figura 06), onde o cátion A ocupa o centro do cubo e está coordenado a doze ânions do oxigênio, ao mesmo tempo em que o cátion B está coordenado a seis ânions do oxigênio e nos vértices dessa estrutura cúbica são encontrados octaedros do tipo  $BO_6$  [64].

**Figura 06:** Estrutura ideal  $ABO_3$  da perovskita.



**Fonte:** Adaptado de uspdata [http://www.uspdata.co/perovskite.html]

A obtenção da estrutura cúbica da perovsqita somente é obtida quando a relação entre os raios dos íons envolvidos na formação do material obedece ao fator de tolerância  $t$ , conforme apresentado na Equação 1, que deve manter-se dentro do intervalo de  $0,75 \leq t \leq 1,0$  para que a estrutura seja estável e mantenha suas propriedades preservadas [65,66].

$$t = \frac{ra+ro}{\sqrt{2}rb+ro} \quad (1)$$

Onde  $ra$ ,  $rb$  e  $ro$  são os raios dos íons A, B e O, respectivamente. Vale ressaltar que, se o fator de tolerância estiver fora desse intervalo a estrutura cúbica da perovsqita será distorcida, resultando em uma estrutura cristalina diferente.

A Tabela 02 cita alguns exemplos de materiais com estrutura perovsqita derivadas da estrutura ideal e o tipo de estrutura cristalina assumida.

**Tabela 02:** Exemplos de materiais com estrutura perovsqita e os tipos de estrutura cristalina assumida.

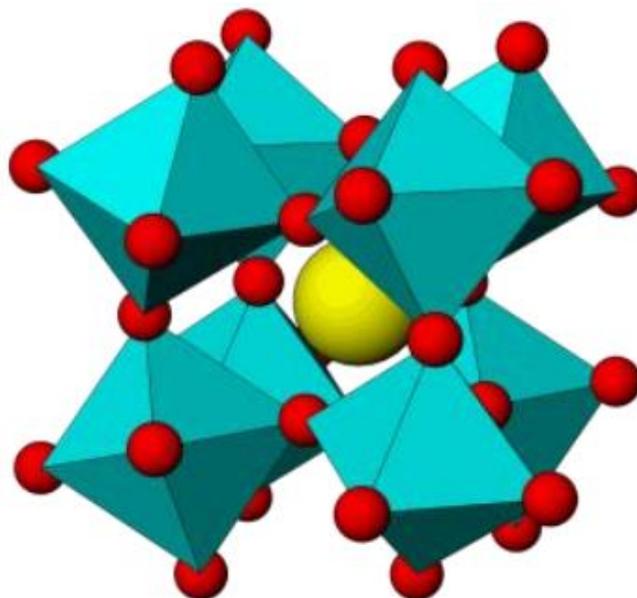
<b>Estrutura Cristalina</b>	<b>Exemplos</b>
<b>Ortorrômica</b>	GdFeO <sub>3</sub>
<b>Romboédrica</b>	LaAlO <sub>3</sub>
<b>Tetragonal</b>	BaTiO <sub>3</sub>
<b>Monoclínica</b>	CaTiO <sub>3</sub>
<b>Triclínica</b>	BiMnO <sub>3</sub>

**Fonte:** Adaptada Moure e Peña, 2015 [64].

Dentre as estruturas mencionadas na tabela acima, as mais comuns são aquelas com simetria romboédrica e ortorrômica, sendo as demais raras e pouco caracterizadas [67].

Distorções em relação às estruturas cúbicas perfeitas ocorrem porque os octaedros BO<sub>6</sub> sofrem uma simples distorção e/ou alongamento da cela unitária, como mostra a Figura 07.

**Figura 07:** Distorção ortorrômbica da estrutura cúbica da perovskita.



**Fonte:** Guarín, 2013 [68].

Essas distorções na estrutura da perovskita podem ocorrer por causa da presença de vacâncias extras na estrutura, pela dopagem parcial dos sítios A e B, como também pela utilização de cátions pouco volumosos no sítio A, de modo que, para acomodar esses cátions e estabilizar a estrutura cristalina é necessária a distorção. Por isso, é fundamental que os cátions A e B apresentem um tamanho apropriado para garantir que o composto formado seja estável [64,69].

### **1.3.1 Materiais com estrutura perovskita não estequiométricas**

Os cátions que ocupam as posições A e B na estrutura da perovskita, devem apresentar estados de oxidação cuja soma entre as cargas deve ser igual a carga total dos ânions oxigênio. Geralmente cada metal envolvido possui uma contribuição de 3+, no entanto, estruturas do tipo  $A^{+1}B^{+5}O_3$  e  $A^{+2}B^{+4}O_3$  são facilmente encontradas [70,71]. As substituições parciais dos cátions do sítio A e/ou B das perovskitas são possíveis desde que a eletro neutralidade seja mantida [65].

A não estequiometria nos óxidos mistos do tipo perovskita é bastante comum. Exemplos de perovskitas não estequiométricas podem ser detectados

quando há deficiências dos cátions A ou B ou dos ânions de oxigênio na estrutura [72].

As vacâncias catiônicas podem ocorrer em ambos os cátions A e B, porém as vacâncias nos sítios A são mais comuns devido à base  $\text{BO}_3$  da estrutura das perovskitas que produz uma rede estável, enquanto as vacâncias nos sítios B são mais incomuns por possuírem uma termodinâmica desfavorável devido ao elevado valor da carga e ao pequeno tamanho do cátion B [73].

As vacâncias aniônicas podem ser observadas quando há a ausência de um ou mais átomos de oxigênio que constituem o octaedro  $\text{BO}_6$ . Essa ausência faz com que os outros átomos de oxigênio se liguem ao metal do sítio B com uma simetria diferente, provocando a distorção na estrutura cúbica. Vale ressaltar que defeitos na estrutura ideal da perovskita também são relatados em casos em que há o excesso de oxigênio, porém de uma forma pouco comum, provavelmente porque a introdução de um oxigênio intersticial é termodinamicamente desfavorável [74].

Óxidos mistos do tipo perovskita não estequiométrica também tem se mostrado relevantes segundo relatos da literatura, uma vez que as modificações na estrutura podem proporcionar alterações nas propriedades das substâncias obtidas, promovendo melhorias tanto reacionais quanto no estudo e na síntese de novos materiais [75].

### **1.3.2 Propriedades e aplicações de materiais com estrutura perovskita**

Pesquisas envolvendo materiais com estrutura perovskitas tem se tornado bastante estudada nos últimos anos, em virtude das suas propriedades físico-químicas que envolvem propriedades magnéticas, elétricas, catalíticas e ópticas. Essas propriedades ocorrem devido à possibilidade da substituição parcial dos cátions que ocupam os sítios A e/ou B, que modifica o comportamento catalítico, redox e estrutural [62,76].

Características como bom comportamento condutor, alta resistência mecânica e boa capacidade de oxidação e redução, conferem as perovskitas um grande poder catalítico. Por isso, as mesmas têm sido bastante utilizadas como catalisadores industriais da reação de oxidação do propano e do monóxido

de carbono (CO), na redução de NO com CO, na produção de gás de síntese ( $H_2$  e CO), etc [77-81].

As aplicações catalíticas desses óxidos estão associadas aos vários estados de oxidação dos metais de transição *d* que ocupam o sítio B na estrutura da perovsquita. Esse metal encontra-se muito disperso na estrutura do óxido misto o que pode evitar problemas catalíticos como a deposição de coque e a sinterização [80,81].

Propriedades como condutividade, mobilidade do oxigênio, substituição parcial dos sítios A e B e os defeitos estruturais tornam as perovsquitas materiais utilizados na oxidação do estanho, na redução do oxigênio e na combustão do tolueno [82-84]. Outra propriedade bastante importante da perovsquita é a capacidade de estabilizar metais em estados de oxidação que não são comuns, como é o caso do níquel que é normalmente encontrado com estado de oxidação 2+, porém no óxido misto  $LaNiO_3$ , o níquel é estabilizado com carga 3+ [85].

Atualmente são estudadas novas aplicações com as perovsquitas, como é o caso da utilização na produção de LED, utilizando cátions dopados com  $Eu^{3+}$  como metal que ocupa o sítio A [86]. Por possuírem propriedades piezoelétricas também são encontrados trabalhos com o uso das perovsquitas em dispositivos eletrônicos [87]. Além disso, é relatado na literatura o uso das perovsquitas em células solares de alto desempenho, como catalisador na produção de biodiesel e na adsorção [55,88,89].

### **1.3.3 Funções dos cátions dos sítios A e B**

Os cátions A e B na estrutura da perovsquita, em geral, apresentam funções distintas. Enquanto o cátion que ocupa o sítio A é responsável pela resistência mecânica e pela estabilização dos estados de oxidação do cátion B, o cátion que ocupa o sítio B funciona como um sítio ativo que participa diretamente das reações. Ambos os cátions que formam a estrutura da perovsquita se complementam de modo a contribuir para a aplicação do material, o qual apresentará uma característica particular que dependerá da interação entre os dois metais utilizados em cada sítio. Nesse contexto, estudos tem avaliado a síntese, a caracterização e as aplicações de perovsquitas utilizando de diferentes metais nos sítios A e B [90,91].

A eficiência dos materiais com estrutura perovsquita pode estar associada tanto ao tipo de metal presente na estrutura quanto ao método de síntese empregado, por isso é importante o desenvolvimento de novos métodos [92].

#### **1.3.4 Síntese de óxidos com estrutura perovsquita**

Na síntese de materiais com estrutura perovsquita são utilizados métodos físicos e químicos que envolvem reações sólido-sólido e sólido-líquido, porém os métodos químicos sólido-líquido geram estruturas com maiores áreas superficiais, além de necessitarem de aparelhagens mais simples, o que torna o seu uso mais viável. Vale ressaltar, que ambos os métodos necessitam de tratamento térmico para a aquisição de uma estrutura cristalina monofásica, no entanto, alguns processos de moagem que envolvem altas energias são capazes de formar a fase perovsquita antes que o material seja submetido ao tratamento térmico. Isso ocorre porque a elevada energia aplicada durante a rotação é suficiente para que os íons na estrutura da perovsquita se ordenem [92,93].

Diferentes rotas de síntese têm sido desenvolvidas nos últimos anos a fim de produzir materiais com melhores características tais como: maiores áreas superficiais, maior cristalinidade, menores cristalitos, etc. Todas essas rotas propostas são no intuito de produzir estruturas que contribuam para o desenvolvimento de perovsquitas com as melhores características a fim de serem utilizadas em reações específicas [94].

Métodos tradicionais de preparação de óxidos mistos tipo perovsquita geralmente envolvem a mistura mecânica de óxidos, hidróxidos ou carbonatos, chamado de método do estado sólido. A maioria dos materiais obtidos por este método apresentam partículas com elevado tamanho, assim, é necessário adotar repetidas etapas de misturas e aquecimentos a altas temperaturas para gerar um material homogêneo e monofásico [95].

O método proteico modificado e o método da mecanossíntese são exemplos de processos pelos quais é possível obter óxidos do tipo perovsquita e ambos envolvem etapas de reações no estado sólido, as quais são cruciais para a formação da fase almejada.

### 1.3.4.1 Método proteico modificado

O método proteico modificado é derivado do método sol-gel proteico, desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe [96]. Esse método apresenta características tais como: o baixo custo, a eficiência na obtenção de materiais cristalinos de alta pureza, a utilização de baixas temperaturas de processamento, como também a formação de óxidos nanoestruturados, monofásicos, que apresentam área superficial adequada e grãos menores. Todas essas características fazem com que este método se torna relevante na produção de materiais com estrutura do tipo perovskita [97,98].

Muitos agentes orgânicos têm sido úteis na precipitação de metais devido a sua sensibilidade e ao seu potencial de seletividade ao reagir com íons metálicos. Os reagentes orgânicos mais úteis formam complexos do tipo quelatos com íons metálicos. O quelato é gerado quando os ligantes orgânicos se coordenam ao íon metálico através de duas ou mais ligações covalentes para formar uma estrutura heterocíclica [99].

As matérias primas utilizadas como agentes quelantes geralmente são adquiridas em casas comerciais de produtos naturais, sem que aconteça qualquer tipo de purificação, porém isso não impede que esses agentes consigam formar uma estrutura perovskita. Desse modo, um estudo sobre a síntese de perovskitas do tipo  $\text{LaNiO}_3$  usando o colágeno como agente quelante obteve bons resultados quando comparado aos métodos convencionais [100]. Além do colágeno, outras proteínas como a da soja também podem ser usadas como agente quelante, desde que possuam alto teor proteico [101].

As proteínas são formadas por aminoácidos unidos através de ligações peptídicas, esses aminoácidos são ricos em grupos doadores de densidade eletrônica. Dessa forma, na síntese através do método proteico modificado nota-se que o oxigênio e o nitrogênio, oriundos dos grupos carboxilatos e aminas, respectivamente, têm pares de elétrons disponíveis para doar aos cátions metálicos presentes em solução, tornando as proteínas como potenciais bases de Lewis na reação de complexação [102].

### 1.3.4.2 Método da moagem

O método da moagem também conhecido como mecanossíntese, consiste em um método de síntese de materiais que promove reações dos componentes precursores por meio da moagem a elevadas energias e subsequente calcinação. Este método foi estudado e desenvolvido em 1966 por John Benjamin e colaboradores no laboratório Paul D. Merica na INCO (*International Nickel Company*) quando o grupo pretendia atingir a produção de uma superliga de níquel [103,104].

O equipamento geralmente utilizado nesse processo é o moinho de esferas e algumas variáveis devem ser consideradas para obter uma moagem eficiente. São elas: a velocidade e o tempo de rotação, a razão mássica entre o pó e as esferas, a quantidade de esferas, a atmosfera de reação, os materiais integrantes das esferas e do vaso de moagem [103].

A moagem de alta energia é estudada na síntese de matérias cerâmicas, como os materiais com estrutura perovskita. Na maior parte dos casos, os precursores são óxidos simples que são submetidos a períodos de moagem estabelecidos usando um moinho de esferas. As reações ocorrem devido ao impacto das esferas com os pós, sendo bastante importante o tempo total de moagem, o qual pode variar a depender do material. Além disso, após a moagem, ainda há tratamento térmico a elevadas temperaturas, a fim de formar a estrutura pretendida [103,105].

## 1.4. Remoção de corantes usando óxidos com estrutura perovskita

Quando o foco é o uso de óxidos mistos com propriedades adsorptivas para remoção de corantes, a literatura ainda é bastante escassa, porém há bons resultados na utilização de ferrita  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaMnO}_3$  como adsorvente na remoção de corante vermelho Congo [55-57].

Recentemente, a degradação do corante Reactive Black 5 foi relatada através do processo de oxidação catalítica usando o material  $\text{LaNiO}_3$  como catalisador. Como resultado do trabalho citado, obteve-se uma degradação de 65% em um tempo de 120 min [106]. A degradação do corante Azul de Metileno também foi verificada através do processo de fotocatalise. Para o trabalho

relatado foi utilizado um material com estrutura de perovsquita de  $\text{CaTiO}_3$ , apresentando excelentes resultados para a concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , atingindo 89,4% de eficiência de decomposição [25]. A Tabela 03 mostra trabalhos reportados na literatura em que materiais sintetizados com estrutura de perovsquita são aplicados na remoção de corantes. Observa-se que há uma variedade de corantes, que são removidos por diferentes processos.

A partir dos dados da Tabela 03, pode-se observar que a remoção de corantes pelo processo de adsorção apresenta resultados satisfatórios quando comparado aos demais processos. Além disso, a adsorção é um processo de baixa energia, fácil de operar e alta remoção de cor que oferece a possibilidade de regenerar o material adsorvente. Dentre os estudos apresentados na Tabela 03, apenas alguns dos que utilizam adsorção apresentam estudos sobre a reutilização ou regeneração do material adsorvente.

**Tabela 03:** Materiais sintetizados com estrutura perovsquita e aplicados na remoção de corantes e dados experimentais.

Material	Corante	Processo de remoção	C ( $\text{mg L}^{-1}$ )	q ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Eficiência de remoção	Referência
$\text{LaNiO}_3$	Reactive Black 5	Oxidação catalítica	100	-	65	106
$\text{CaTiO}_3$	Azul de Metileno	Fotocatálise	10	-	89	25
			20	-	79	
			30	-	55	
$\text{LaMnO}_3$	Vermelho do Congo	Adsorção	50	32	63	107
$\text{LaNiO}_3$	Violeta de Metila		50	17	34	
$\text{CsPbI}_3$	Rodamina B	Fotocatálise	5	-	82	108
	Metil Orange				62	
	Acid Black 1				51	
	Malachite Green				33	
$\text{LaFeO}_3$	Rhodamine B	Degradação de Fenton	10	-	96	109
$\text{ZnTiO}_3$	Crytal Violet	Fotocatálise	10	-	93	110
	Rhodamine B				95	
$\text{LaMnO}_3$	Vermelho do Congo	Adsorção	50	38	73	111
$\text{LaNiO}_3$	Vermelho do Congo			24	43	
$\text{LaAlO}_3$	Direct Blue	Adsorção	5	6	68	112
$\text{LaFeO}_3$	Rhodamine B	Adsorção	100	182	99	113

---

LaMnO <sub>3</sub>	Azul de Metileno	Adsorção	25	-	43	114
BaBiO <sub>3</sub>	Rodamina B	Fotocatálise	5	-	80	115

---

Ressalta-se que além do desenvolvimento de materiais adequados para a remoção de corantes do meio aquático, também é fundamental dar uma destinação correta ao material gerado após o processo de adsorção. Uma estratégia adequada nesse cenário envolveria tanto o descarte de um resíduo quanto a possível recuperação dos adsorventes para possível reutilização.

Diante de tudo que foi mencionado é evidente a preocupação com a presença de corantes reativos em sistemas aquáticos e suas consequências desastrosas para o ecossistema e para a saúde dos seres humanos, sendo importante estudar e desenvolver materiais capazes de minimizar e/ou eliminar tais contaminantes do meio ambiente. Desse modo o presente trabalho, busca analisar a performance dos materiais com estrutura perovskita nessa atividade, além de estudar o efeito do método de síntese e da dopagem parcial do sítio A na obtenção de materiais com estrutura perovskita para remoção de corantes através da adsorção.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Estudar o efeito do método de síntese e da dopagem parcial do sítio A na obtenção de materiais com estrutura perovsquita para remoção de corantes através da adsorção.

### 2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar os materiais do tipo  $\text{LaMO}_3$  e  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MO}_3$  (M= Mn, Fe, Co e Ni) pelo método da moagem;
- ✓ Sintetizar os materiais  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$  pelo método proteico modificado utilizando o colágeno como agente quelante;
- ✓ Avaliar a formação da estrutura perovsquita nos materiais sintetizados pelos métodos da moagem e do método proteico modificado quando usado o colágeno como agente quelante;
- ✓ Avaliar o efeito da dopagem com cálcio dos materiais obtidos pelo método da moagem na eficiência de remoção do corante azul turquesa;
- ✓ Avaliar o efeito do método de síntese dos materiais do tipo  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$  obtidos pelos métodos da moagem e proteico modificado na eficiência de remoção do corante azul turquesa;
- ✓ Avaliar as propriedades do material  $\text{LaNiO}_3$  preparado pelo método proteico modificado para adsorção de contaminantes ambientais;
- ✓ Avaliar o potencial de reuso do material  $\text{LaNiO}_3$  preparado pelo método proteico modificado;
- ✓ Estudar o processo de decomposição do corante adsorvido;

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nos procedimentos de síntese pela mecanossíntese e pelo método proteico modificado usando o colágeno como agente quelante, bem como os reagentes utilizados nos ensaios de adsorção estão listados na Tabela 04.

**Tabela 04:** Reagentes utilizados para síntese e aplicação das perovskitas.

Reagentes	Fórmula Molecular	Marca	Pureza (%)
Óxido de lantânio(III)	$\text{La}_2\text{O}_3$	Vetec	99,9
Óxido de manganês(IV)	$\text{MnO}_2$	Vetec	99,8
Óxido de ferro(III)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Vetec	99,8
Tetróxido de cobalto	$\text{Co}_3\text{O}_4$	Vetec	-
Óxido de níquel(III)	$\text{Ni}_2\text{O}_3$	Vetec	Puríssimo
Óxido de Cálcio	$\text{CaO}$	Vetec	95,0
Oxalato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,0
Nitrato de cálcio tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Synth	99,0
Nitrato de lantânio(III) hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica	95,0
Nitrato de níquel(II) hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	97,0
Colágeno	-	Nutrigold do Brasil	-
Corante Azul Turquesa	$\text{C}_{41}\text{H}_{19}\text{N}_{14}\text{S}_5\text{O}_{14}\text{Na}_4\text{ClCu}$	-	-
Corante Violeta Genciana	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$	-	-
Corante Azul de Metileno	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	-	-
Corante Amarelo Tartrazina	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_4\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_2$	-	-

### 3.2 Síntese dos materiais

Os materiais com estrutura do tipo perovsqita foram sintetizados por dois métodos diferentes: mecanossíntese e método proteico modificado usando o colágeno como agente quelante.

A Tabela 05 define todos os materiais sintetizados, seguidos de suas siglas, de acordo com o método e condições de síntese.

**Tabela 05:** Métodos e condições de síntese para o preparo das perovsqitas.

<b>Amostra</b>	<b>Sigla</b>	<b>Método de síntese</b>	<b>Temperatura de calcinação (°C)</b>
LaMnO <sub>3</sub>	LM-M9	Mecanossíntese	900
LaFeO <sub>3</sub>	LF-M9	Mecanossíntese	900
LaCoO <sub>3</sub>	LC-M9	Mecanossíntese	900
LaNiO <sub>3</sub>	LN-M9	Mecanossíntese	900
La <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> MnO <sub>3</sub>	LCM-M9	Mecanossíntese	900
La <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> FeO <sub>3</sub>	LCF-M9	Mecanossíntese	900
La <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> CoO <sub>3</sub>	LCC-M9	Mecanossíntese	900
La <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> NiO <sub>3</sub>	LCN-M9	Mecanossíntese	900
LaNiO <sub>3</sub>	LN-C35	Método proteico modificado	350
LaNiO <sub>3</sub>	LN-C9	Método proteico modificado	900
La <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> NiO <sub>3</sub>	LCN-C35	Método proteico modificado	350
La <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> NiO <sub>3</sub>	LCN-C9	Método proteico modificado	900

### 3.2.1 Mecanossíntese

O preparo dos óxidos tipo perovsqita pelo método da mecanossíntese foi realizado utilizando um moinho de esferas da marca Retsch, modelo PM 100 com três esferas com composição de carbeto de tungstênio, diâmetro de 15 mm e massa média de 26 g. Foi utilizado vaso porta amostra composto de carbeto de tungstênio e capacidade para 50 mL. A metodologia de síntese foi adaptada de trabalhos da literatura [116,117].

Para a síntese das perovsqitas tipo  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaNiO}_3$ , foram utilizados respectivamente o  $\text{La}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o  $\text{La}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e o  $\text{La}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  como materiais de partida. Pesaram-se massas em quantidades estequiométricas, a fim de obter 4,0 g de produto final. O procedimento consistiu em adicionar as massas pesadas no vaso de moagem, tendo a proporção mássica pó/esferas de 1:20. O sistema vaso/esferas/pó foi submetido à rotação de 400 rpm durante 6 horas, de modo que a cada 1,5 horas de moagem havia uma pausa de 3 minutos e em seguida a inversão de sentido. Ao término das 6 horas, parte do material foi retirada do moinho e transferida para um cadinho de porcelana e submetido à calcinação a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  até chegar a  $900^\circ\text{C}$ , permanecendo por 2 horas. O restante do material foi armazenado em um frasco para análises posteriores.

Os mesmos procedimentos descritos acima foram utilizados para a síntese da perovsqita tipo  $\text{LaMnO}_3$ , porém os materiais de partida foram  $\text{MnO}_2$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Especificamente neste caso, foi necessário adicionar 10 gotas de uma solução na concentração de 1% (m/v) de oxalato de amônio na mistura dos pós para promover a redução do  $\text{Mn}^{4+}$  para o  $\text{Mn}^{3+}$ .

Os materiais  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaNiO}_3$  foram nomeados como LM-M9, LF-M9, LC-M9 e LN-M9, nessa ordem.

Já para a síntese dos materiais dopados  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{FeO}_3$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoO}_3$  e  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$  o procedimento foi semelhante ao dos materiais sem dopagem, porém com o acréscimo de quantidades estequiométricas do CaO no sítio A. Esses materiais foram nomeados como LCM-M9, LCF-M9, LCC-M9 e LCN-M9, respectivamente. A Figura 08 mostra as etapas realizadas durante a síntese dos materiais por meio da mecanossíntese.

**Figura 08:** Etapas realizadas para obtenção dos materiais LM-M9, LCM-M9, LF-M9, LCF-M9, LC-M9, LCC-M9, LN-M9 e LCN-M9 a partir do método mecanossíntese.



**Fonte:** Autoria própria, 2022.

### 3.2.2 Método proteico modificado

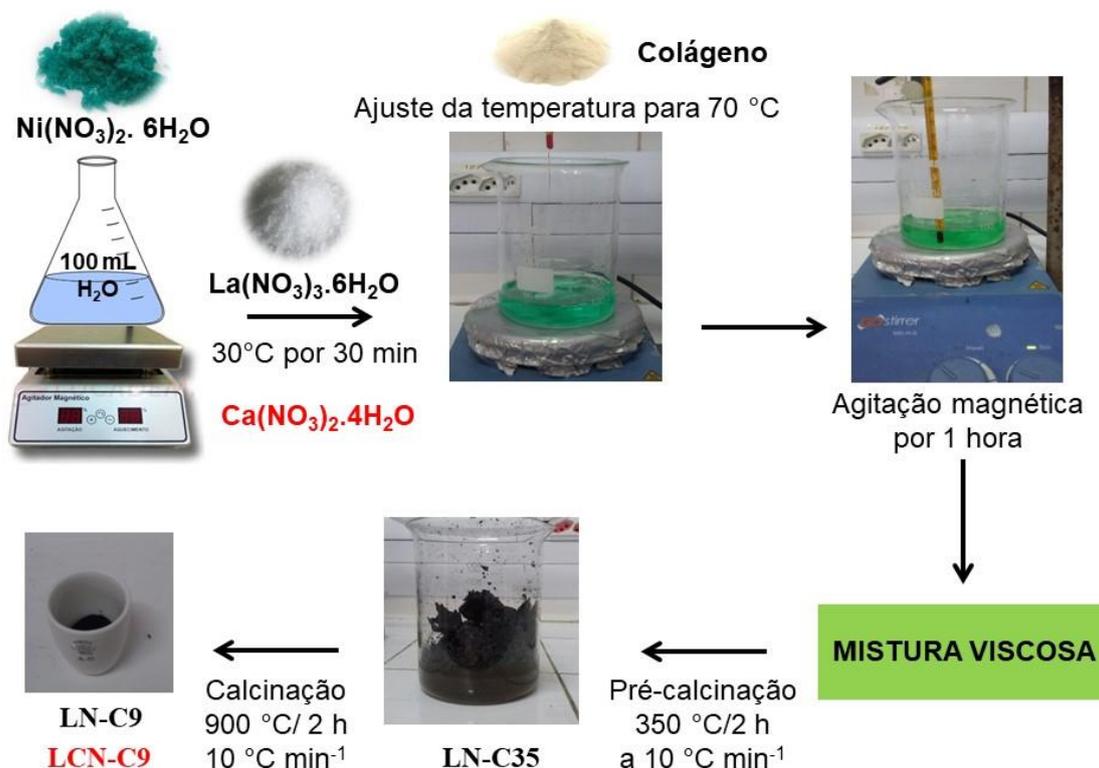
Este método utilizou o colágeno como agente quelante com uma razão metal/ligante na proporção 1:1 em massa. O método foi adaptado de trabalhos da literatura [97,100].

Para a síntese do material do tipo  $\text{LaNiO}_3$ , inicialmente, 4,8767 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi dissolvido em 100 mL de água destilada a 30°C e mantido sob agitação magnética durante 30 minutos. Posteriormente, foi adicionado 7,4055 g de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mantendo a agitação por mais 30 minutos a 30°C. Após esse tempo, o sistema foi submetido a uma elevação de temperatura até estabilizar em 70°C, quando foi adicionado 4,8776 g de colágeno e mantido sob agitação durante 1 hora. Observou-se aumento da viscosidade do sistema aquoso e o mesmo foi submetido à etapa de pré-calcinação com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> até chegar à temperatura de 350°C na qual

permaneceu durante 2 horas, formando o pó precursor [100]. Uma parte do pó precursor foi calcinada a uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até alcançar  $900^{\circ}\text{C}$ , permanecendo por 2 horas. O restante foi armazenado para análises posteriores.

Para a síntese do material do tipo  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$  foram repetidos exatamente os mesmos procedimentos descritos acima, porém adicionando 2,5032 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , o qual foi adicionado junto aos 4,6379 g de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , de modo que os demais reagentes foram mantidos, mudando-se apenas as massas: 6,1076 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 6,1071 g de colágeno. . A Figura 09 mostra as etapas realizadas durante a síntese dos materiais por meio do método proteico modificado.

**Figura 09:** Etapas realizadas para obtenção dos materiais LN-C9 e LCN-M9 a partir do método proteico modificado.



**Fonte:** Autoria própria, 2022.

### 3.3 Caracterização dos materiais

#### 3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro Varian 640-IR FT-IR, localizado no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia da Universidade Federal de Sergipe, *campus* de São Cristóvão. As análises foram realizadas na faixa de número de onda entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando o método do preparo de pastilhas de KBr. No qual, para visualizar o espectro referente a cada amostra, foi subtraído espectro do KBr.

#### 3.3.2 Difractometria de raios X pelo método do pó

As análises por difração de raios X foram realizadas utilizando o difratômetro D8 Advance Bruker, localizado no Núcleo de Petróleo e Gás (NUPEG) da Universidade Federal de Sergipe, *Campus São Cristóvão*. Operando na faixa de 10 a 60° e varredura 0,020°  $\text{min}^{-1}$  com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). O difratômetro Panalytical EMPYREAN configurado com geometria Bragg Brentano, radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ),  $2\theta$  na faixa de 10 a 65°, tamanho de passo de 0,02° e uma velocidade de varredura de 0,5°  $\text{min}^{-1}$ , localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, *Campus Itabaiana*, também foi utilizado. Os padrões de difração foram analisados pelo refinamento de Rietveld [118]. A identificação das fases presentes também foi realizada por comparação com os dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

O tamanho médio do cristalito foi calculado através da equação de Scherrer [119,120], utilizando-se os três picos principais da fase perovskita e calculando-se a média.

### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias dos materiais sintetizados foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram depositadas sob uma fita de cobre, devido os materiais sintetizados possuírem condutividade elétrica, não foi necessário metalizar os materiais. As amostras foram analisadas por meio do uso de um feixe de elétrons, gerados a partir de um filamento de tungstênio. As respostas referentes às interações do feixe com as amostras foram coletadas pelos detectores de elétrons secundários, resultando assim, nas imagens obtidas. O equipamento utilizado foi o MEV de marca HITACHI modelo TM 3000 localizado no Laboratório Multiusuário I da Universidade Federal de Sergipe, *campus* São Cristóvão.

### 3.3.4 Adsorção de nitrogênio a 77K

As amostras calcinadas a 900 °C foram submetidas à técnica de adsorção de nitrogênio gasoso a 77 K para a determinação da área superficial específica pelo método BET. As amostras foram submetidas à degaseificação a 300 °C por 1 hora e em seguida uma isoterma com sete pontos de adsorção foi obtida em equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1200e, localizado no Laboratório Multiusuário I da Universidade Federal de Sergipe, *campus* São Cristóvão.

### 3.3.5 Determinação do pH do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) foi determinado utilizando o método de equilíbrio em sistema de batelada [121]. Em béquers de 50 mL foram adicionados 0,05 g do material e 20 mL de solução de NaCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> com valores de pH ajustados de 3, 5, 7, 9 e 11 com soluções de NaOH e HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>. As misturas foram agitadas por 30 minutos a temperatura ambiente. Logo após, os sistemas foram filtrados e realizou-se a medida do pH final das soluções.

### 3.3.6 Análise térmica

As curvas termogravimétricas dos materiais sintetizados pelo método da moagem e proteico modificados foram obtidas em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, na faixa de temperatura de 20 °C a 1000 °C, em cadinho de platina, do laboratório multiusuário I da Universidade Federal de Sergipe, *campus* São Cristóvão.

Para o estudo cinético de pirólise térmica e catalítica do corante azul turquesa foram obtidas curvas termogravimétricas nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/mim em um equipamento TA Q500 sob atmosfera inerte e dinâmica de nitrogênio de 100 mL min<sup>-1</sup>, na faixa de temperatura de 30 °C a 900 °C, utilizando aproximadamente 5 mg de amostra.

### 3.3.7 Estudo da degradação do corante Azul Turquesa e da mistura (corante + perovsquita LN-C9)

O estudo da degradação dos materiais foi realizado utilizando uma mufla da marca *Quimis*, onde foram analisados o corante Azul Turquesa sólido e uma mistura do corante sólido + a perovsquita LN-C9 na proporção em massa de 2:1. Inicialmente em um cadinho de porcelana foram pesados 0,2 g de corante e em outro foi colocado uma mistura composta por 0,2 g do corante e 0,1 g do material LN-C9. Logo em seguida os cadinhos foram colocados na mufla em temperaturas predefinidas por 30 min. Após a retirada da mufla, as amostras ficaram esfriando em dessecador e logo depois foram pesadas. Com as massas determinadas foi possível determinar a perda de massa dos materiais para cada temperatura. As temperaturas utilizadas foram de 250, 500, 750 e 1000°C.

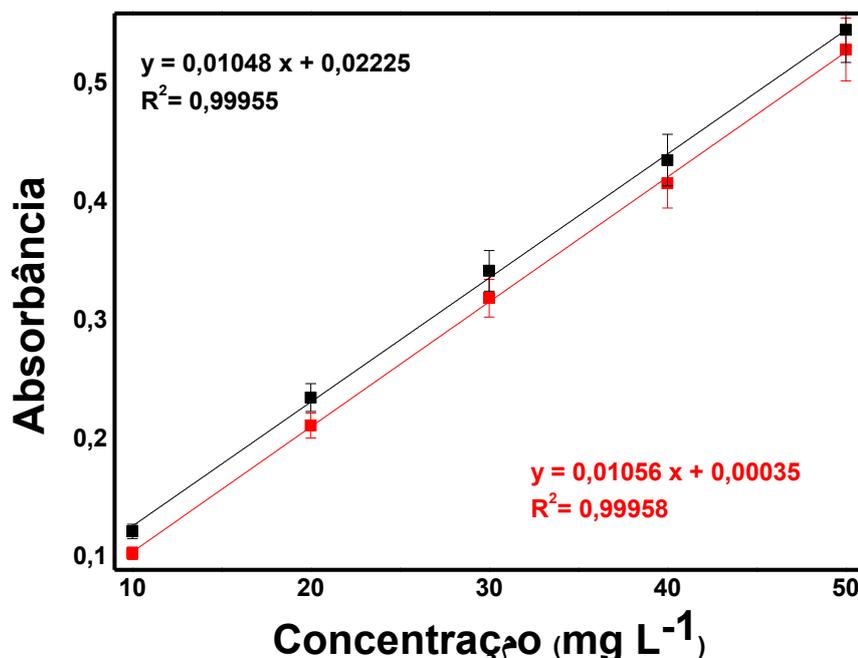
## 3.4 Estudos de Adsorção do corante Azul Turquesa

### 3.4.1 Preparo da solução referência e obtenção do espectro de absorção e da curva de calibração

Para os ensaios de adsorção foram preparados 250 mL de uma solução aquosa do corante Azul Turquesa com concentração de 30 mg L<sup>-1</sup> e pH inicial igual a 3,0, no qual foi analisado em espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis da Shimadzu UV-1800, utilizando cubetas de quartzo de 3,5 mL, com caminho óptico de 1,0 cm, localizado no laboratório Multiusuário II da Universidade Federal de Sergipe, *campus* São Cristóvão. A varredura foi aplicada no intervalo de comprimento de onda entre 200 e 700 nm. O espectro de adsorção revelou que o comprimento de onda máximo de absorção para o corante estudado com aferição (pH 3,0) de 628 nm, valor este confirmado na literatura [122].

A curva de calibração (Figura 10) foi obtida a partir de soluções do corante Azul Turquesa com concentrações de 10, 20, 30, 50, 70 e 90 mg L<sup>-1</sup>. Estas soluções foram preparadas em triplicata. Os experimentos foram realizados sem aferição de pH, onde o pH natural do corante (pH=6,0) foi utilizado e com aferição de pH ao valor 3,0 com o auxílio da solução de HCl.

**Figura 10:** Curva de calibração para soluções do corante Azul Turquesa em pH 6,0 (preto) e em pH 3,0 (vermelho).



Fonte: Produção própria, 2019.

Com a construção da curva de calibração e o uso da equação da reta, foi possível determinar a concentração real do corante Azul Turquesa utilizado nos experimentos desse trabalho.

#### *3.4.2 Estudo do efeito do pH do meio na remoção do corante Azul Turquesa*

O estudo do efeito do pH do meio na remoção do corante pelos materiais foi realizado por processos em batelada a temperatura ambiente. Alíquotas de 50 mL do efluente sintéticos sofreram ajustes de pH, variação de 1 a 9, com auxílio de soluções de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, a cada solução, inseriu-se 0,05 g do adsorvente e deixou o sistema sob agitação por 30 min. Após o tempo pré-estabelecido, ocorreu à filtração simples e uma porção sobrenadante foi analisada por espectroscopia UV/Vis para quantificação [17].

#### *3.4.3 Estudo do efeito da massa do adsorvente na remoção do corante Azul Turquesa*

Inicialmente 250 mL de uma solução com concentração de 30 mg L<sup>-1</sup> do corante azul turquesa foi colocada em um béquer, a temperatura ambiente, sob agitação e aferiu-se o pH para 3,0. Após 5 minutos, foi adicionada a massa do material LaNiO<sub>3</sub> obtida pelo método do gel protéico modificado. O material foi previamente seco a 60°C por 30 min. Posteriormente, o sistema manteve-se sob agitação magnética e nos tempos determinados de 5, 15, 30, 60 e 90 minutos, retirava-se uma alíquota de 4,0 mL, submetendo à filtração em papel filtro, a fim de separar o material da solução. Para cada alíquota, o filtrado foi analisado por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis, aplicando-se as mesmas condições utilizadas na análise da solução referência. As massas utilizadas no estudo foram de 50, 100 e 150 mg.

#### *3.4.4 Testes de adsorção em meio líquido e fotodegradação do corante*

Para os testes de adsorção, foi preparado 1L de uma solução aquosa do corante azul turquesa com concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>. Foram transferidos 250

mL da solução referência para um béquer, aferiu-se o pH para o que apresentou melhor remoção (pH = 3,0) e em seguida adicionou-se 0,05g do adsorvente. O material foi previamente seco a 60°C por 30 min. Este sistema foi mantido sob agitação e por intervalos de tempo de 5, 15, 30, 60 e 90, alíquota de 4,0 mL foi coletada e filtrada com auxílio de papel filtro para separar o material da solução. Para cada alíquota, o sobrenadante era analisado por espectrofotometria de absorção na região UV-visível nas mesmas condições usadas na análise da solução de referência. Os testes foram feitos em triplicata para o material LN-C9.

De forma semelhante o experimento foi realizado sem a adição de material adsorvente, apenas com a solução do corante Azul Turquesa e o papel de filtro, no qual as alíquotas passavam, a fim de avaliar a fotodegradação do corante estudado e a possível interação do corante com o papel.

Os valores de eficiência de adsorção (E) foram calculados com base na Equação 2.

$$E = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

C é a concentração final da solução em determinado tempo;

C<sub>0</sub> é a concentração inicial da solução.

Os valores das quantidades de corante adsorvido (q) em miligrama por grama de adsorvente foram calculados com base na Equação 3.

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3)$$

Onde:

V é o volume da solução, em L;

C<sub>0</sub> é a concentração inicial da solução, em mg L<sup>-1</sup>;

C<sub>t</sub> é a concentração da solução no tempo t, em mg L<sup>-1</sup>;

m é a massa do adsorvente, em g.

Os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO) e das constantes variáveis (CV) foram utilizados para o estudo cinético de adsorção, como mostram as Equações 4, 5 e 6 respectivamente [123].

$$q_t = q_e [1 - e^{(-k_1 t)}] \quad (4)$$

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (5)$$

$$q_t = q_{AV} [1 - e^{(-k_{AV} t)^n}] \quad (6)$$

Onde:  $q(t)$  = capacidade de adsorção,  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_{av}$  = capacidades máximas de adsorção,  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_{AV}$  = constantes de velocidade de adsorção e  $n$  = parâmetro de ajuste.

#### 3.4.5 Estudos de recuperação e reuso dos materiais

Após os testes de adsorção, o processo de recuperação dos adsorventes foi realizado. Os sistemas de adsorvente/adsorvato foram secos na estufa a 60°C por 30 min, calcinados a 900 ° C por 2 h a uma taxa de 10 ° C min<sup>-1</sup> e em seguida aplicados em novos testes de adsorção com redução proporcional de volume do corante e massa do adsorvente. Para fins comparativos alguns desses materiais foram caracterizados pelas técnicas de FTIR e DRX.

#### 3.4.6 Estudo da utilização em ciclos do mesmo adsorvente

Inicialmente 250 mL de uma solução do corante Azul Turquesa na concentração de 30 mg.L<sup>-1</sup> foi preparada, acidificada a pH 3,0 e em seguida foi adicionado 0,5 mg do material LN-C9. O sistema permaneceu sob agitação constante por 90 min e posteriormente foi filtrado com o auxílio do funil e do papel de filtro. O filtrado resultante foi seco na estufa a 60°C por 30 min e logo em seguida a massa obtida foi aplicada novamente em uma nova solução do corante

com as mesmas características da solução anterior. Esse mesmo procedimento foi repetido por 6 vezes com o mesmo material.

### **3.5. Estudo de adsorção com outros corantes**

Inicialmente 250 mL de uma solução com concentração de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  do corante analisado foi colocada em um béquer, a temperatura ambiente, sob agitação e aferiu-se ao pH 3,0 para o corante alimentício amarelo de tartrazina e pH 10,0 para o corante violeta genciana e o azul de metileno. Além disso, também foi realizado o teste no pH natural da solução de cada corante. Após 5 minutos, foi adicionada a massa de 50 mg do material  $\text{LaNiO}_3$  obtido pelo método do gel protéico modificado. O material foi previamente seco a  $60^\circ\text{C}$  por 30 min. Posteriormente, o sistema manteve-se sob agitação magnética e no tempo determinado de 90 minutos, retirava-se uma alíquota e submetendo à separação e para cada alíquota, o filtrado foi analisado por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis, utilizando para o corante amarelo de tartrazina o comprimento de onda de 425 nm, o violeta genciana 583 nm e o azul de metileno 664 nm.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

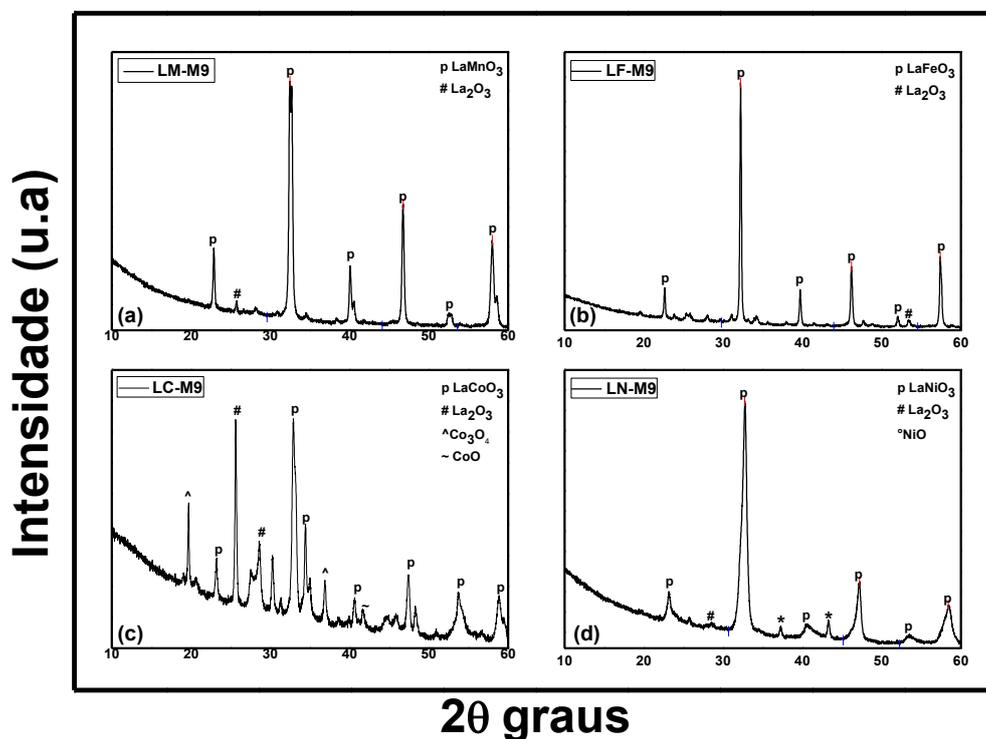
Os métodos de síntese empregados nesse trabalho, os quais estão entre os principais métodos sintéticos utilizados na obtenção de óxidos mistos do tipo perovskita foram escolhidos pelas vantagens que os mesmos apresentam e a fim de se obter um novo material com propriedades e aplicações que pudessem aumentar os estudos desse tipo de material [125-127].

O método da moagem (mecanossíntese), apresenta algumas vantagens como o fato de não haver produção de resíduos em suas sínteses, ser um método simples e que necessita de poucas etapas. Já o método proteico modificado é capaz de obter um produto final sólido a partir de um precursor quimicamente homogêneo, permite maior controle sobre a morfologia e tamanho de partículas [125-127].

### 4.1 Síntese de materiais do tipo $\text{LaMO}_3$ (M= Mn, Fe, Co e Ni) pelo método da moagem e avaliação do uso como adsorvente

Os materiais do tipo  $\text{LaMO}_3$  (M= Mn, Fe, Co e Ni) foram sintetizados pelo método da moagem e avaliado o uso como adsorvente na remoção do corante azul turquesa, visando avaliar o efeito do metal no sítio A na eficiência de remoção. A Figura 11 mostra os difratogramas de raios X para os materiais (a) LM-M9, (b) LF-M9, (c) LC-M9 e (d) LN-M9.

**Figura 11:** Difratogramas de raios X dos materiais (a) LM-M9, (b) LF-M9, (c) LC-M9 e (d) LN-M9. (#)  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (^)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (~)  $\text{CoO}$  e (°)  $\text{NiO}$ .



**Fonte:** Produção própria, 2020.

O difratograma demonstrado na Figura 11(a) exibiu um pico de elevada intensidade de  $2\theta$  em  $32,61^\circ$  e outros picos menos intensos de  $2\theta$  em  $22,85^\circ$ ,  $40,07^\circ$ ,  $46,66^\circ$ ,  $52,56^\circ$  e  $58,00^\circ$ , indicando a formação da fase  $\text{LaMnO}_3$  com estrutura perovskita de geometria ortorrômbica, conforme carta ICSD nº 16-1928.

O material LM-M9 também apresentou um pico de fase secundária de  $2\theta$  em  $25,72^\circ$  referente a de óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), de acordo com a carta ICSD nº 25-7585.

Segundo a literatura, o material  $\text{LaMnO}_3$  apresenta seis picos característicos da estrutura perovskita com picos em  $2\theta$   $22,80^\circ$ ,  $32,40^\circ$ ,  $39,90^\circ$ ,  $46,50^\circ$ ,  $52,30^\circ$  e  $57,70^\circ$ , esse resultado foi confirmado ao realizar o difratograma do material com estrutura igual ou semelhante a estudada [128,129].

O difratograma apresentado na Figura 11(b) exibiu um pico de elevada intensidade de  $2\theta$  em  $32,17^\circ$  e outros picos menos intensos de  $2\theta$  em  $22,57^\circ$ ,  $39,75^\circ$ ,  $46,25^\circ$ ,  $52,01^\circ$  e  $57,40^\circ$ , indicando a formação da fase  $\text{LaFeO}_3$  com

estrutura perovskita de geometria ortorrômbica, conforme carta ICSD nº 19-4609. O material LF-M9 também apresentou um pico de fase secundária de  $2\theta$  em  $53,43^\circ$  referente a de óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), de acordo com a carta ICSD nº 25-7585.

De acordo com a literatura, o material  $\text{LaFeO}_3$  com estrutura perovskita apresenta seis picos característicos de  $2\theta$  em  $22,60^\circ$ ,  $32,20^\circ$ ,  $39,70^\circ$ ,  $46,20^\circ$ ,  $52,10^\circ$  e  $57,50^\circ$ , esse resultado foi confirmado ao realizar o difratograma do material com estrutura igual ou semelhante a estudada [130,131].

O difratograma retratado na Figura 11(c) revelou um pico de elevada intensidade de  $2\theta$  em  $32,83^\circ$  e outros picos, menos intensos, em  $23,17^\circ$ ,  $34,32^\circ$ ,  $40,57^\circ$ ,  $47,44^\circ$ ,  $53,67^\circ$  e  $58,86^\circ$ , indicando a formação da fase  $\text{LaCoO}_3$  com estrutura perovskita de geometria ortorrômbica, conforme carta ICSD nº 23-0644. O material LC-M9 também apresentou algumas fases secundárias, tais como:  $2\theta$  em  $19,64^\circ$  e  $36,82^\circ$ , que de acordo com a carta ICSD nº 29-0720 é referente a estrutura espinélica do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , um pico em  $41,72^\circ$  ligado ao óxido de cobalto, conforme carta ICSD nº 24-5319, enquanto os picos  $2\theta$  em  $25,63^\circ$  e  $28,52^\circ$ , de acordo com a carta ICSD nº 25-7585 são associados ao óxido de lantânio (III) ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ).

Conforme a literatura, o material  $\text{LaCoO}_3$  com a estrutura perovskita apresenta sete picos característicos de  $2\theta$  em  $23,30^\circ$ ,  $32,90^\circ$ ,  $33,30^\circ$ ,  $40,70^\circ$ ,  $47,50^\circ$ ,  $53,80^\circ$  e  $59,00^\circ$ , esse resultado foi confirmado ao fazer o difratograma do material com estrutura igual ou semelhante a estudada [132,133].

O difratograma retratado na Figura 11(d) revelou um pico de elevada intensidade de  $2\theta$  em  $32,75^\circ$  e outros picos, menos intensos, em  $23,13^\circ$ ,  $40,64^\circ$ ,  $47,24^\circ$ ,  $53,55^\circ$  e  $58,44^\circ$ , indicando a formação da fase  $\text{LaNiO}_3$  com estrutura perovskita de geometria romboédrica, conforme carta JCPDS 33-0711. O material LN-M9 também apontou algumas fases secundárias, tais como:  $2\theta$  em  $28,59^\circ$ , que de acordo com a carta ICSD nº 25-7585 é referente ao óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), enquanto os picos  $2\theta$  em  $37,20^\circ$  e  $43,22^\circ$ , de acordo com a carta ICSD nº 25-9699 são associados ao óxido de níquel (NiO).

Observando os difratogramas dos materiais sintetizados, nota-se que a maioria dos óxidos mistos apresentaram estruturas perovskitas com geometria ortorrômbica, com exceção do  $\text{LaNiO}_3$ , que apresentou geometria romboédrica. Salienta-se que a distorção na estrutura da perovskita  $\text{ABO}_3$  é bastante comum

e geralmente está associado ao fator de tolerância ( $t$ ). A estrutura cúbica ideal é formada para  $t = 1$ , quando os íons  $A^{3+}$  e  $O^{2-}$  estão combinando em tamanho para formar camadas cúbicas compactadas, enquanto os cátions  $B^{3+}$  se encaixam nos interstícios formados pelos íons  $O^{2-}$  para dar uma matriz octaédrica de  $BO_6$ . Para  $t < 1$ , o octaedro  $BO_6$  inclina-se cooperativamente para acomodar a incompatibilidade, formando estruturas ortorrômbicas menos simétricas [134,135].

Quando analisada a formação de fases secundárias nos materiais obtidos, todos eles apresentaram picos referentes às mesmas.

A formação de fases secundárias em materiais com estrutura perovskita aplicados na adsorção, segundo a literatura geralmente faz com que a remoção do adsorbato diminua, visto que a formação das mesmas impede e/ou dificulta a interação com o adsorvente [136].

Os resultados de DRX também possibilitaram o cálculo do tamanho do cristalito (segundo Equação de Scherrer) para os materiais sintetizados. A Tabela 06 mostra o tamanho médio do cristalito para os materiais LM-M9, LF-M9, LC-M9 e LN-M9.

Os materiais LM-M9 e LF-M9 apresentaram tamanhos de cristalitos com valores de 18 e 32 nm, respectivamente. Esses valores estão de acordo com dados reportados na literatura para materiais com esse tipo de estrutura sintetizados pelo método sol-gel [137,138].

Os valores de tamanho de cristalito para materiais com estrutura perovskita com cobalto no sítio B obtidas pelo método da mistura estequiométrica de óxidos foram similares [139] ao encontrado neste trabalho, cujo valor foi de 9 nm, para o material LC-M9. Por outro lado, o material LN-M9 apontou tamanho de cristalitos de 7 nm. Comportamento semelhante foi relatado anteriormente para perovskita  $LaNiO_3$  sintetizada pelo método da mecanossíntese [55].

**Tabela 06:** Dados do tamanho médio do cristalito (D) e  $pH_{PCZ}$  para os materiais sintetizados.

<b>Material</b>	<b>D (nm)</b>	<b><math>pH_{PCZ}</math></b>
LM-M9	18	7,2
LF-M9	32	4,4
LC-M9	9	6,2
LN-M9	7	7,2

Quando analisados os tamanhos dos cristalitos dos materiais sintetizados, percebe-se que o material LN-M9 é o que apresenta menor valor, tal fato pode estar relacionado ao tamanho dos íons que compõem o sítio B da estrutura perovskita, visto que o níquel é o menor dos íons estudados.

Segundo a literatura, de modo geral, o tamanho médio dos cristalitos das perovskitas está no intervalo entre 13 nm e 40 nm [119], sendo assim há uma coerência e proximidade entre os resultados.

Os processos adsorptivos dependem de alguns fatores, dentre eles encontram-se o pH da solução e a afinidade do adsorvente com o adsorbato. As cargas superficiais do adsorvente que dependem do pH, podem ser facilmente manipuladas com tratamentos ácidos ou básicos. Vale-se ressaltar que o conhecimento das cargas superficiais é essencial para saber o melhor pH para uma maior interação do resíduo na superfície do material. O pH do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) é o ponto em que o pH da superfície do material encontra-se neutro (carga zero). A determinação do mesmo é uma característica bastante importante para conhecer o comportamento do material de acordo com a quantidade de  $H^+$  e  $OH^-$  presentes na solução [117].

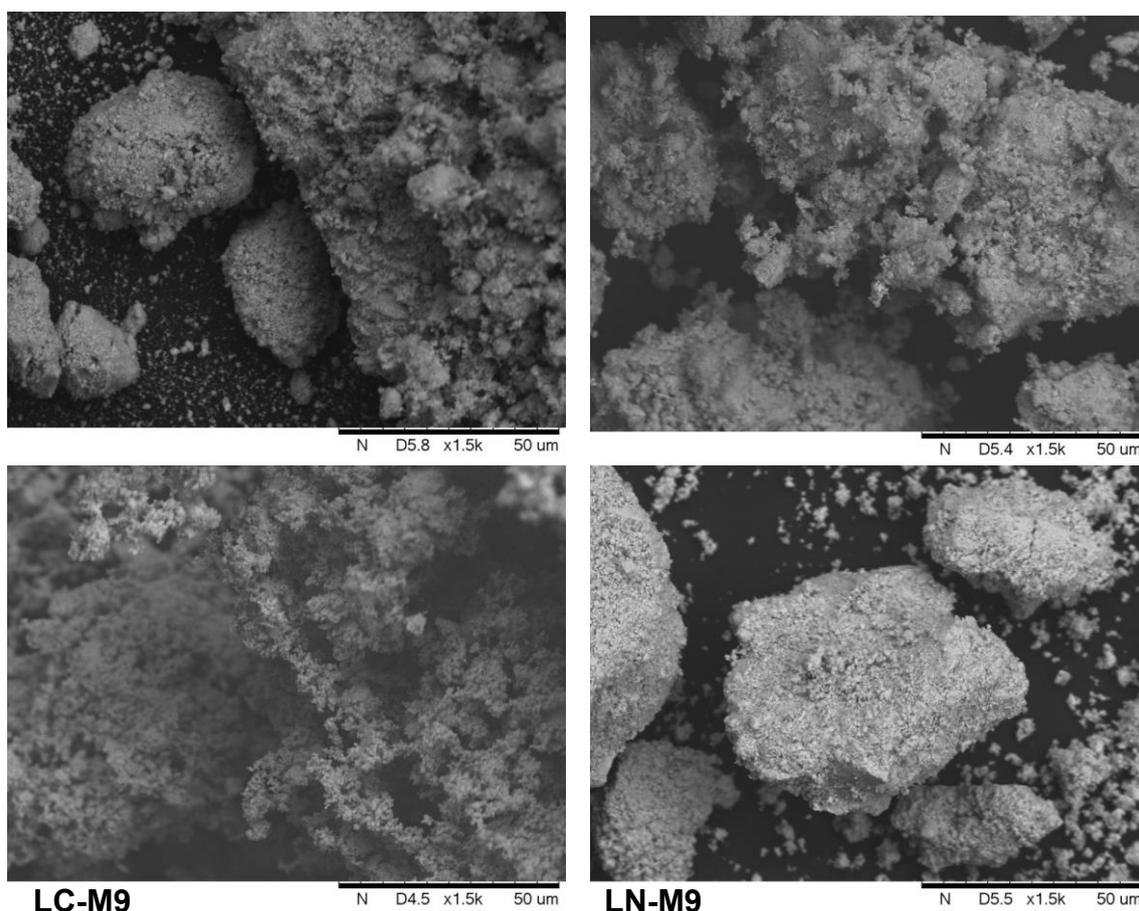
Os materiais LM-M9, LF-M9, LC-M9 e LN-M9 apresentam ponto de carga zero igual a 7,19, 4,38, 6,17 e 7,23, nessa ordem como ilustrado na Tabela 06, esses valores se assemelham com dados da literatura que apresenta  $pH_{PCZ}$  na faixa de 6,22 a 10,90 com o lantânio no sítio A, com exceção do material com ferro na estrutura [140-143].

Diante dos valores obtidos para o ponto de carga zero dos materiais sintetizados, pode-se afirmar que se o pH da solução estiver acima do  $pH_{PCZ}$ , a superfície do material estará carregada negativamente e este terá maior afinidade em adsorver cátions. Por outro lado, se o pH do meio reacional estiver

abaixo do  $pH_{PCZ}$  do material a superfície estará carregada positivamente e a este tenderá a adsorver ânions, conforme relatado na literatura [144]. Dessa forma, como o corante Azul Turquesa é um corante aniônico, o pH da solução do corante deve apresentar um valor menor que  $pH_{PCZ}$ , para que a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato seja maximizada e consequentemente a eficiência de remoção seja maior.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para visualizar a análise microestrutural dos materiais sintetizados. Analisando as imagens do MEV (Figura 12) é possível observar que todos os quatro materiais sintetizados apresentam uma superfície assimétrica, esponjosa e com bastante porosidade. Além disso, as partículas exibem dimensões e modelos diferentes.

**Figura 12:** Micrografias para os materiais LM-M9, LF-M9, LC-M9 e LN-M9.



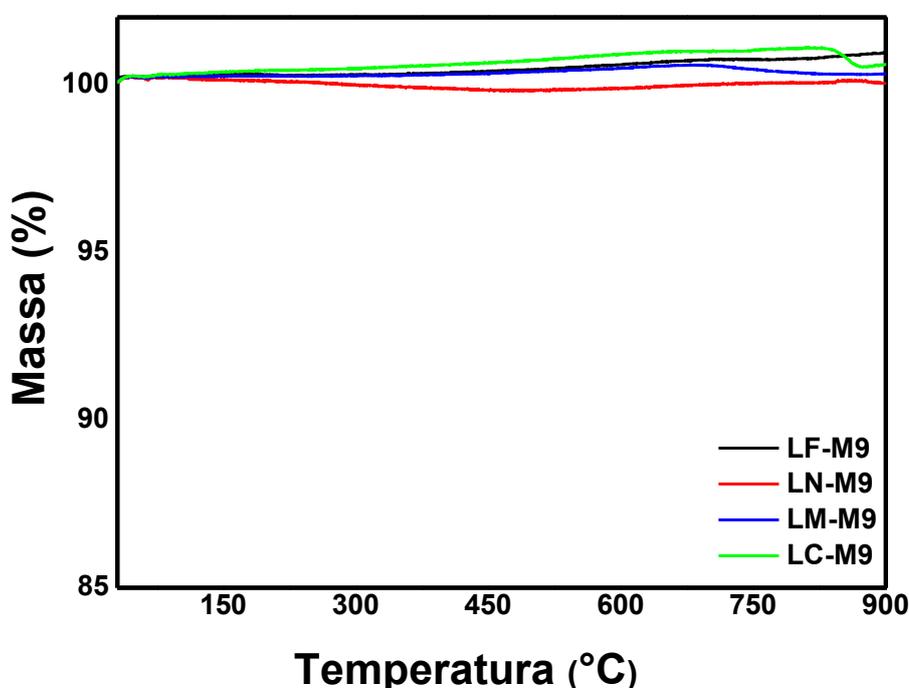
**Fonte:** Produção própria, 2020.

Essas características são almejadas em um material adsorvente e é de extrema relevância, pois é através dos poros que ocorre o mecanismo de

adsorção, para que ocorram as reações sobre a superfície dos adsorventes. Comportamento análogo foi visto em trabalhos da literatura utilizando a perovskita do tipo  $\text{LaNiO}_3$  sintetizada pelo método da auto-combustão [145].

As análises de TG foram realizadas com a finalidade de observar as variações que ocorrem com as massas das amostras, as quais são causadas por transformações químicas e/ou físicas mediante aquecimento. A Figura 13 mostra as curvas de TG para os materiais LF-M9, LN-M9, LM-M9 e LC-M9 sintetizados pelo método da moagem.

**Figura 13:** Curvas de TG para os materiais LF-M9, LN-M9, LM-M9 e LC-M9.



**Fonte:** Produção própria, 2021.

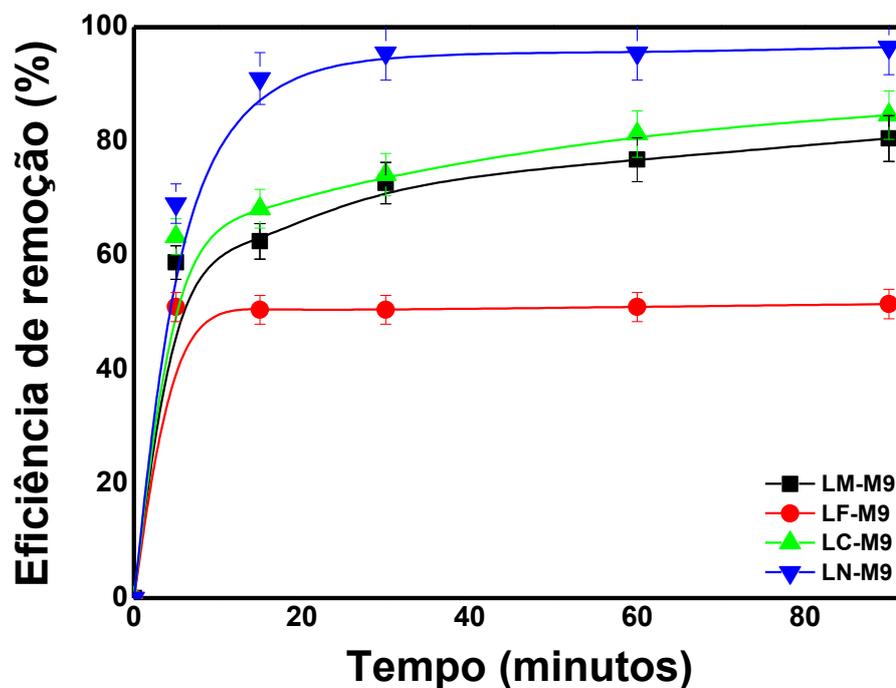
Observando as curvas de TG mostradas na Figura 13, nota-se que praticamente não ocorreu perda de massa para os materiais estudados, isso está relacionado a estabilidade térmica do material que suporta altas temperaturas, vista que os mesmos são óxidos bastantes resistentes a elevadas temperaturas.

A performance da adsorção pode ser expressa pela eficiência de adsorção,  $E$  (%) e pela quantidade de corante adsorvido ( $q$ ). No que diz respeito à eficiência, a mesma torna-se maior à medida que há transferência de massa

da solução do corante para o material adsorvente, diminuindo assim a sua concentração [136].

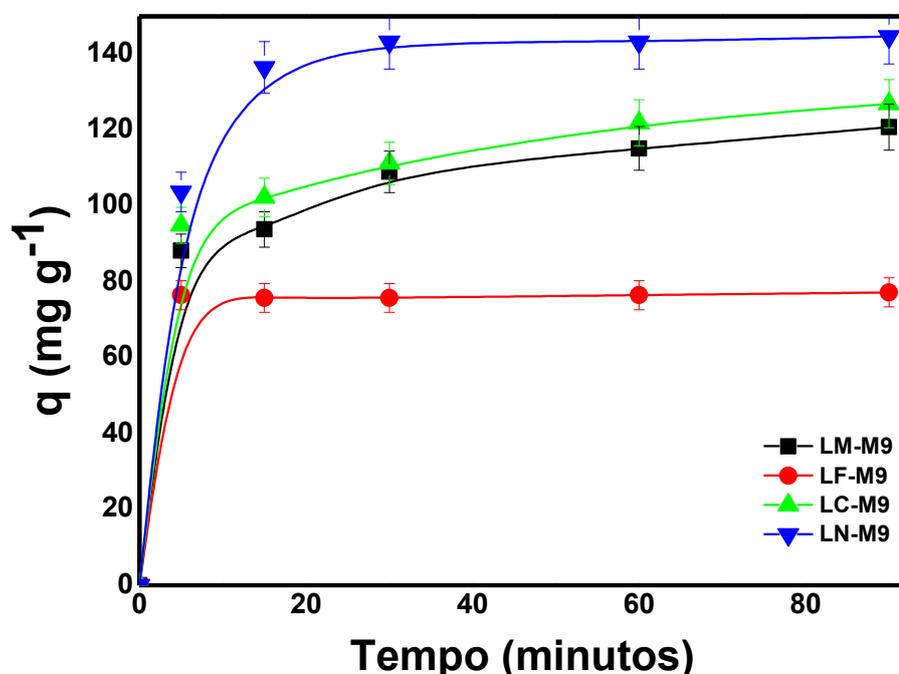
As Figuras 14 e 15 mostram a eficiência de remoção e a quantidade de corante adsorvido ( $q$ ) nos materiais sintetizados, sob a solução do corante Azul Turquesa em diferentes tempos. Observou-se que com o passar do tempo, a concentração de corante na solução diminui e conseqüentemente os valores da eficiência de remoção do corante Azul Turquesa em função do tempo utilizando os materiais eficiência de adsorção ( $E$ ) aumentam.

**Figura 14:** Eficiência dos materiais LM-M9, LF-M9, LC-M9 e LN-M9, em pH 3,0, a 25°C, na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup> do corante Azul Turquesa.



Fonte: Produção própria, 2020.

**Figura 15:** Quantidade de corante Azul Turquesa adsorvido em função do tempo utilizando os diferentes materiais LM-M9, LF-M9, LC-M9 e LN-M9, em pH 3,0, a 25°C, na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>.



**Fonte:** Produção própria, 2020.

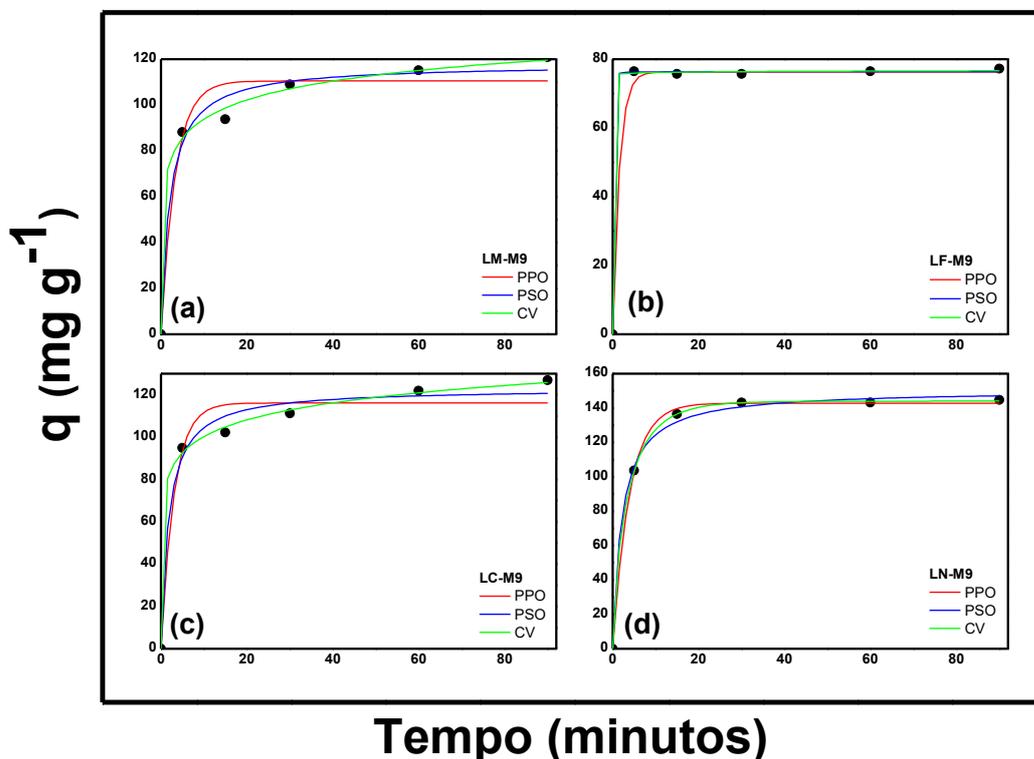
Sabe-se que na adsorção química, geralmente, as moléculas do adsorvato se fragmentam perdendo sua estrutura original, dividindo-se em radicais os quais são ligados à superfície do adsorvente [146]. Pode-se então considerar uma possível coordenação entre os cátions do sítio B dos materiais com estrutura perovskita com grupos doadores de densidade eletrônica presentes na estrutura do Azul Turquesa, tais como (SO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, cujos pontos de coordenação são os oxigênios, além dos grupos (NH<sub>2</sub>) e (N=N), em que os pontos de coordenação são os átomos de nitrogênio [146,147].

Os resultados de maior percentual de remoção, após 30 minutos de reação para maioria dos materiais, podem ser explicados pela especificidade de reação, ou seja, se a adsorção ocorre com maior eficiência na superfície de um dado adsorvente, isso não significa que um mesmo resultado seja encontrado para outro adsorvente [146,148].

Quando comparados os materiais sintetizados percebe-se que a eficiência de remoção segue a seguinte ordem: LN-M9 > LC-M9 > LM-M9 > LF-M9, tal fato pode estar relacionado ao tamanho médio do cristalito (Tabela 06), visto que quanto menor esse tamanho, maior a eficiência de adsorção [146].

O estudo cinético foi realizado aplicando os modelos de pseudo primeira ordem (PPO), de pseudo segunda ordem (PSO) e das constantes variáveis. A Figura 16 mostra o estudo da cinética de adsorção aplicando três modelos para os materiais LM-M9, LF-M9, LC-M9 e LN-M9. Além disso, a Tabela 09 mostra as quantidades de corante adsorvido no equilíbrio, as constantes de velocidade e os coeficientes de correlação de cada modelo.

**Figura 16:** Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre o material (a) LM-M9, (b) LF-M9, (c) LC-M9 e (d) LN-M9, PPO= pseudo primeira ordem, PSO = pseudo segunda ordem e constantes variáveis.



Fonte: Produção própria, 2020.

Analisando a Figura 16, nota-se que os três modelos aplicados são bastante parecidos quando comparados em relação às quantidades do corante adsorvido apresentadas por cada modelo com aos dados experimentais. Dessa forma, a Tabela 07 mostra as quantidades de corante adsorvido, as constantes de velocidade e os fatores de correção dos modelos, a fim de verificar qual o modelo que melhor descreve o processo apresentado pelos dados experimentais.

**Tabela 07:** Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos PPO, PSO e CV para a cinética de adsorção do corante azul turquesa sob os materiais sintetizados.

<b>Pseudo Primeira Ordem</b>				
<b>Amostras</b>	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	
LM-M9	0,30051	110,49137	0,96269	
LF-M9	0,65336	76,25618	0,99765	
LC-M9	0,32651	116,13722	0,96868	
LN-M9	0,25499	142,87235	0,99909	
<b>Pseudo Segunda Ordem</b>				
<b>Amostras</b>	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	
LM-M9	0,00413	117,86806	0,98477	
LF-M9	1,43009	76,38378	0,99968	
LC-M9	0,00457	123,05533	0,98668	
LN-M9	0,00317	150,54816	0,99739	
<b>Constantes Variáveis</b>				
<b>Amostras</b>	$k_{AV}$ (min <sup>-1</sup> )	$q_{AV}$ (mg g <sup>-1</sup> )	N	$R^2$
LM-M9	0,07652	153,60409	0,21315	0,99639
LF-M9	0,06908	120,54802	0,00524	0,99974
LC-M9	0,01065	199,80455	0,16120	0,99849
LN-M9	0,27389	144,04481	0,76654	0,99994

Analisando a Tabela 07 nota-se que os três modelos cinéticos apresentaram altos valores de coeficientes lineares, porém o modelo cinético das constantes variáveis apresentou coeficientes de determinação mais próximos de 1. Ou seja, para cada amostra, esse modelo possibilita que a

variável dependente explique uma maior porcentagem da variação correspondente à variável independente [149]. Fora isso, os valores de  $q_{av}$  são mais próximos dos valores experimentais,  $q$  [150,151]. Desse modo, considera-se então que este modelo se ajusta melhor à reação de adsorção estudada.

Vale ressaltar que além do coeficiente de determinação, é importante analisar a constante da taxa de adsorção ( $k$ ), a fim de saber em que proporção de velocidade a reação ocorre. Observando os valores de  $k$  é possível verificar que não há uma relação direta entre os valores de cada modelo em relação às amostras, sendo que para alguns materiais o modelo cinético de constantes variáveis ofereceu maiores constantes de velocidade, já em outros as velocidades foram maiores para os modelos de pseudo primeira ordem ou pseudo segunda ordem.

De acordo com a literatura, a equação de pseudo primeira ordem de Lagergren propõe que a adsorção ocorre por meio do mecanismo controlado por difusão, já a equação de pseudo segunda ordem mostra que a remoção envolve o compartilhamento e a transferência de elétrons. Quando analisada a equação das constantes variáveis, autores sugerem que os processos de interação sofrem alterações no mecanismo e na velocidade de reação durante o tempo analisado [152-154].

Quando comparadas as eficiências de remoção dos óxidos do tipo perovskita LM-M9, LF-M9, LC-M9 e LN-M9 com trabalhos da literatura, nota-se que quase todos os materiais sintetizados nesse trabalho, com exceção do material LF-M9, apresentaram resultados semelhantes ou maiores que as eficiências de remoção do corante Azul Turquesa utilizando o  $TiO_2$ , a zeólita MTW e carvão ativado com cloreto de zinco [17,23,26].

#### **4.1.1 Conclusões parciais**

Os resultados obtidos mostraram que é possível preparar materiais com estrutura perovskita do tipo  $LaMnO_3$ ,  $LaFeO_3$ ,  $LaCoO_3$ , e  $LaNiO_3$  pelo método da mecanossíntese. A obtenção dos materiais desejados foi confirmada para todas as amostras, mesmo havendo o aparecimento de algumas fases secundárias.

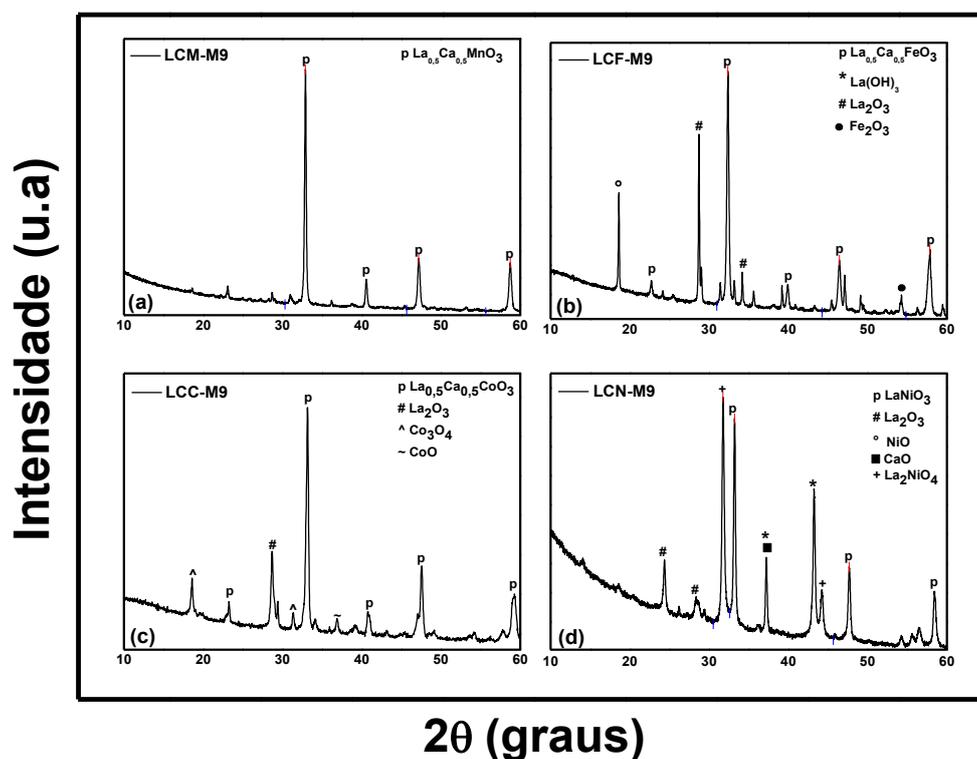
Aa análises por MEV revelaram que os quatro materiais sintetizados apresentaram propriedades como porosidade e homogeneidade. O ponto de carga zero mostrou valores que variam de 4,4 a 7,2.

Com relação à aplicação dos materiais como adsorventes, verificou-se que os materiais sintetizados apresentaram eficiências de remoção de 51 a 97% para a remoção do corante Azul Turquesa em solução aquosa, onde o material com níquel no sítio B (LN-M9) atingiu uma adsorção de 97%. Dentre os modelos cinéticos estudados, o de constantes variáveis foi o que melhor se ajustou aos valores experimentais, visto que exibiu valores de  $R^2$  mais próximos de 1.

## 4.2 Efeito da dopagem com cálcio em materiais $\text{LaMO}_3$ (M= Mn, Fe, Co e Ni) obtidos pelo método da moagem na eficiência de remoção de corante

Considerando que a dopagem do sítio A de materiais do tipo  $\text{LaMO}_3$  (M= Mn, Fe, Co e Ni) pode afetar as características estruturais, de textura, e na aplicação do material, estes foram sintetizados e avaliados para remoção do corante azul turquesa. A Figura 17 mostra os difratogramas de raios X para os materiais (a) LCM-M9, (b) LCF-M9, (c) LCC-M9 e (d) LCN-M9.

**Figura 17:** Difratogramas de raios X dos materiais (a) LCM-M9, (b) LCF-M9, (c) LCC-M9 e (d) LCN-M9. (\*)  $\text{La}(\text{OH})_3$ , (#)  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (●)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (^)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , (~)  $\text{CoO}$ , (°)  $\text{NiO}$ , (■)  $\text{CaO}$  e (+)  $\text{La}_2\text{NiO}_4$



**Fonte:** Produção própria, 2020.

O difratograma exposto na Figura 17(a) exibiu um pico de alta intensidade de  $2\theta$  em  $32,89^\circ$  e mais outros três picos com intensidades menores de  $2\theta$  em  $40,49^\circ$ ,  $47,09^\circ$  e  $58,72^\circ$ , indicando a formação da fase  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  com estrutura perovskita com geometria ortorrômbica, conforme carta ICSD n° 29-

0914. Vale ressaltar que o material sintetizado não apresentou picos de fases secundárias.

Segundo a literatura, o material  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  apresenta quatro picos de  $2\theta$  em  $33,10^\circ$ ,  $40,80^\circ$ ,  $47,40^\circ$ ,  $59,00^\circ$ , esses resultados foram confirmados ao fazer o difratograma do material com estrutura igual ou semelhante a estudada [128,129].

O difratograma mostrado na Figura 17(b) apontou um pico de alta intensidade de  $2\theta$  em  $32,32^\circ$  e mais outros quatro picos com intensidades menores de  $2\theta$  em  $22,71^\circ$ ,  $39,92^\circ$ ,  $46,3^\circ$  e  $57,87^\circ$ , indicando a formação da fase  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{FeO}_3$  com estrutura perovskita com geometria ortorrômbica, conforme carta ICSD nº 16096. O material LCF-M9 também apresentou picos de fase secundária de  $2\theta$  em  $18,55^\circ$  referente ao  $\text{La}(\text{OH})_3$  de acordo com a carta JCPDS 36-1481, de  $2\theta$  em  $28,73^\circ$  e  $34,19^\circ$  referente a de óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) conforme a carta ICSD nº 25-7585 e de  $2\theta$  em  $54,28^\circ$  segundo carta ICSD nº 7797.

De acordo com a literatura, o material  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{FeO}_3$  apresenta cinco picos de  $2\theta$  em  $22,80^\circ$ ,  $32,60^\circ$ ,  $40,10^\circ$ ,  $46,70^\circ$ ,  $58,20^\circ$ , esses resultados foram confirmados ao realizar o difratograma do material com estrutura igual ou semelhante a estudada [130,131].

O difratograma mostrado na Figura 17(c) mostrou um pico de alta intensidade de  $2\theta$  em  $33,18^\circ$  e mais outros quatro picos com intensidades menores de  $2\theta$  em  $23,30^\circ$ ,  $40,82^\circ$ ,  $47,53^\circ$  e  $59,14^\circ$ , indicando a formação da fase  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoO}_3$  com estrutura perovskita com geometria romboédrica, conforme carta ICSD nº 26-2749. O material LCC-M9 também apresentou algumas fases secundárias, tais como:  $2\theta$  em  $18,64^\circ$  e  $31,35^\circ$ , que de acordo com a carta ICSD nº 29-0720 é referente a estrutura espinélica do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , um pico em  $36,83^\circ$  ligado ao óxido de cobalto, conforme carta ICSD nº 24-5319 e pico de  $2\theta$  em  $28,69^\circ$ , de acordo com a carta ICSD nº 25-7585 são associados ao óxido de lantânio (III) ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ).

Conforme a literatura, o material  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoO}_3$  apresenta cinco picos de  $2\theta$  em  $23,30^\circ$ ,  $33,00^\circ$ ,  $40,70^\circ$ ,  $47,53^\circ$ ,  $59,19^\circ$ , esses resultados foram confirmados ao fazer o difratograma do material com estrutura igual ou semelhante a estudada [132,133].

O difratograma exibido na Figura 17(d) apresentou um pico de elevada intensidade em  $2\theta$   $33,18^\circ$ , porém outros picos também foram observados em  $2\theta$  iguais a  $47,62^\circ$  e  $58,40^\circ$ , que confirmam a formação do óxido misto com estrutura perovsqita romboédrica, conforme carta JCPDS nº 33-0711. Além disso, o difratograma apontou um pico de alta intensidade a  $2\theta=31,81^\circ$  e outro menos intenso a  $2\theta$  em  $44,20^\circ$  referentes a fase espinélica tipo  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  de acordo com a carta nº ICSD 23-0389 [155].

Picos de baixa intensidade referentes a outras fases secundárias também são observados com valores de  $2\theta$  em  $24,40^\circ$  e  $28,42^\circ$  referentes ao  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ICSD nº 25-7585),  $37,20^\circ$  e  $43,23^\circ$  referentes ao  $\text{NiO}$  (ICSD nº 25-9699), enquanto o pico de  $2\theta$  em  $37,20$  pode também está relacionado ao  $\text{CaO}$  (ICSD nº 26-1847).

A presença da fase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  juntamente com a família dos óxidos tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  não é surpresa, pois os óxidos de lantânio e níquel tendem a produzir materiais com estrutura perovsqita deficientes em oxigênio. Tal fato pode estar relacionado ao grau de desequilíbrio, devido à substituição parcial do  $\text{La}^{3+}$  [0,122 nm] por  $\text{Ca}^{2+}$  [0,106 nm], o qual é um elemento de menor carga, alterando assim a estequiometria do óxido que é causada pelo desequilíbrio de cargas [156].

Observando os difratogramas dos materiais sintetizados, nota-se que os óxidos mistos apresentaram estruturas perovsqitas com geometria ortorrômbica e romboédrica.

Quando analisada a formação de fases secundárias nos materiais obtidos, a maioria deles apresentaram picos referentes às mesmas, com exceção do material LCM-M9 o que pode está o relacionado à quantidade da solução de oxalato de amônio adicionada na síntese como agente redutor com a finalidade de permitir que o  $\text{Mn}^{4+}$ , do precursor utilizado,  $\text{MnO}_2$ , mudasse seu estado de oxidação para  $\text{Mn}^{3+}$ , possibilitando a formação da fase perovsqita. Comportamento semelhante foi visto para o material LM-M9 que também utilizou o oxalato e apresentou apenas um pico referente à fase secundária.

Os resultados de DRX também permitiram o cálculo do tamanho do cristalito (segundo Equação de Scherrer) para os materiais sintetizados. A Tabela 08 mostra o tamanho médio do cristalito para os materiais LCM-M9, LCF-M9, LCC-M9 e LCN-M9.

Os materiais LCM-M9, LCF-M9, LCC-M9 e LCN-M9 apresentaram tamanhos de cristalitos com valores de 25, 15, 7 e 19 nm, respectivamente. Esses valores estão de acordo com dados reportados na literatura para materiais com esse tipo de estrutura sintetizados pelo método do citrato, sol-gel, da mistura estequiométrica e o método do precursor orgânico utilizando a gelatina, nessa ordem [138,139,151 e 157].

**Tabela 08:** Dados do tamanho médio do cristalito (D) e  $pH_{PCZ}$  para os materiais sintetizados.

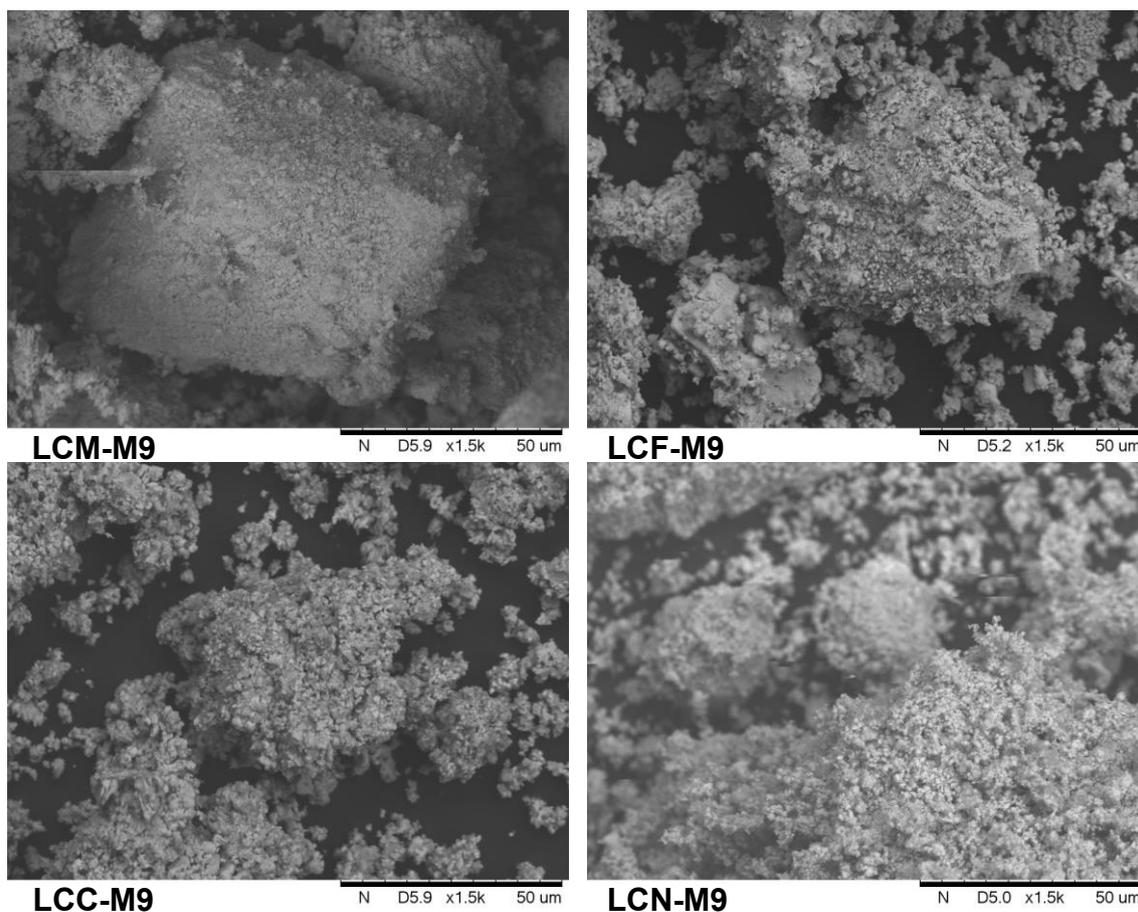
<b>Material</b>	<b>D (nm)</b>	<b><math>pH_{PCZ}</math></b>
LCM-M9	25	7,1
LCF-M9	15	6,3
LCC-M9	7	7,2
LCN-M9	19	10,8

Quando analisados os tamanhos dos cristalitos dos materiais sintetizados, o material LCM-M9 é o que apresenta maior valor, tal fato pode estar relacionado ao tamanho dos íons que compõem o sítio B da estrutura perovskita, visto que o manganês é o maior dos íons estudados.

Os materiais LCM-M9, LCF-M9, LCC-M9 e LCN-M9 apresentam ponto de carga zero igual a 7,09, 6,33, 7,21 e 10,78, respectivamente conforme ilustrado na Tabela 08.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para visualizar a morfologia dos materiais sintetizados. Analisando as imagens (Figura 18) é possível perceber a presença de partículas porosas e com tamanhos diferentes, as quais estão uniformemente aglomeradas com tamanhos de poros distintos para os quatro materiais sintetizados.

**Figura 18:** Micrografias dos materiais LCM-M9, LCF-M9, LCC-M9 e LCN-M9.

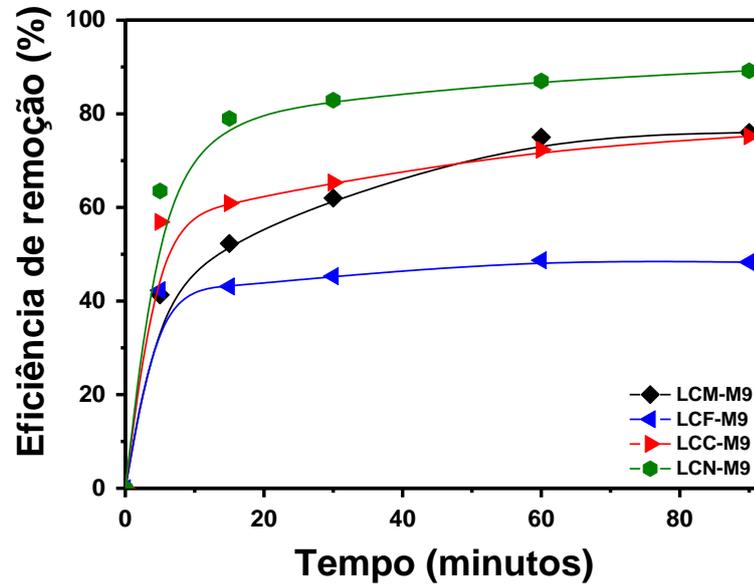


**Fonte:** Produção própria, 2020.

Características como essas apresentadas pelos materiais sintetizados são esperadas e desejadas em um material adsorvente, pois é por meio dos poros que acontecem o mecanismo de adsorção. Comportamento semelhante foi visto em trabalhos da literatura utilizando perovskitas do tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  sintetizada pelo método sol-gel [158].

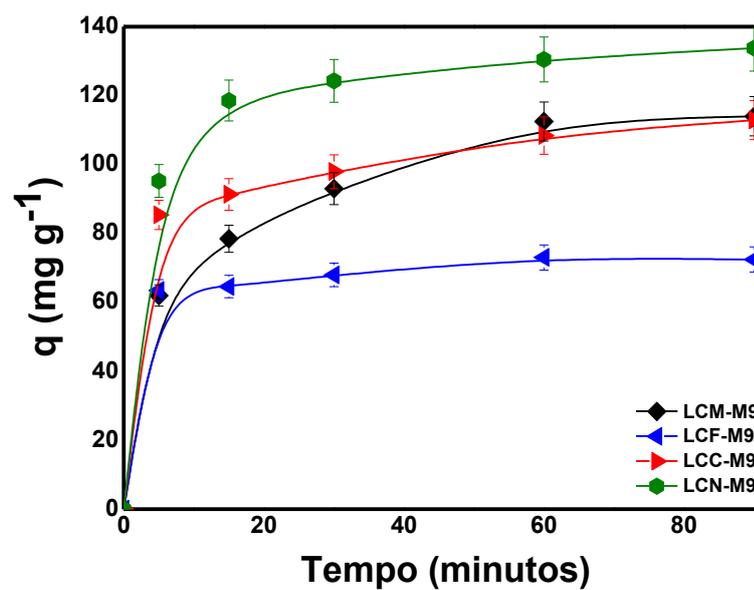
As Figuras 19 e 20 mostram a eficiência de remoção e a quantidade de corante adsorvido ( $q$ ) nos materiais sintetizados com dopagem parcial com o cálcio no sítio A, sob a solução do corante Azul Turquesa em diferentes tempos. Observou-se que com o aumento do tempo em minutos, a concentração de corante na solução decaiu e como resultado os valores da eficiência de remoção (E) sobem.

**Figura 19:** Eficiência de remoção do corante Azul Turquesa em função do tempo utilizando os materiais LCM-M9, LCF-M9, LCC-M9 e LCN-M9, em pH 3,0, a 25°C, na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>.



Fonte: Produção própria, 2020.

**Figura 20:** Quantidade de corante Azul Turquesa adsorvido em função do tempo utilizando os materiais LCM-M9, LCF-M9, LCC-M9 e LCN-M9, em pH 3,0, a 25°C, na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>.

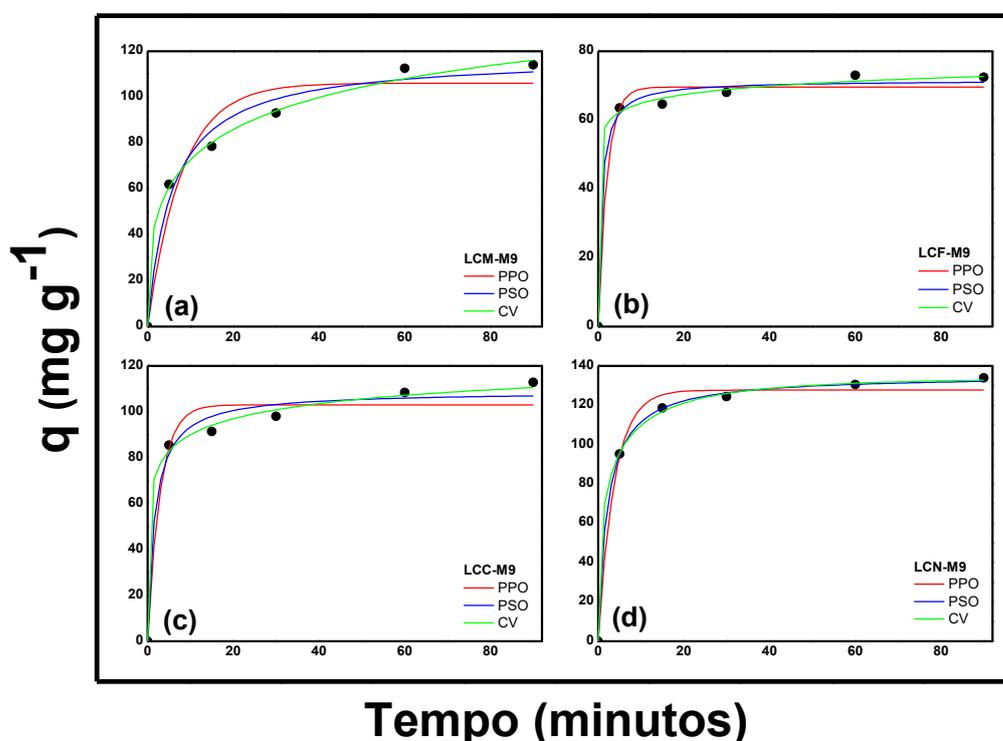


Fonte: Produção própria, 2020.

Quando verificados os materiais sintetizados percebe-se que a eficiência de remoção segue a seguinte ordem: LCN-M9 > LCM-M9 > LCC-M9 > LCF-M9, a qual pode estar relacionada aos valores de  $pH_{PCZ}$ , onde valores de  $pH_{PCZ}$  maiores geram uma maior diferença entre às cargas do material adsorvente e às cargas da solução do corante, aumentando as interações eletrostáticas entre ambos [144].

O estudo cinético foi realizado aplicando os modelos de pseudo primeira ordem (PPO), de pseudo segunda ordem (PSO) e das constantes variáveis. A Figura 21 mostra o estudo da cinética de adsorção aplicando três modelos para os materiais LCM-M9, LCF-M9, LCC-M9 e LCN-M9. Além disso, a Tabela 09 mostra as quantidades de corante adsorvido no equilíbrio, as constantes de velocidade e os coeficientes de correlação de cada modelo.

**Figura 21:** Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre o material (a) LCM-M9, (b) LCF-M9, (c) LCC-M9 e (d) LCN-M9, PPO= pseudo primeira ordem, PSO = pseudo segunda ordem e constantes variáveis.



Fonte: Produção própria, 2020.

Analisando a Figura 21, observa-se que os três modelos aplicados são muito semelhantes em relação às quantidades do corante adsorvido e aos dados experimentais. Dessa forma, a Tabela 09 mostra as quantidades de corante adsorvido, as constantes de velocidade e os fatores de correção dos modelos, a fim de investigar qual o modelo que melhor descreve o processo exibido pelos dados experimentais.

**Tabela 09:** Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos PPO, PSO e CV para a cinética de adsorção do corante azul turquesa sob os materiais sintetizados.

<b>Pseudo Primeira Ordem</b>				
<b>Amostras</b>	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_1$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	
LCM-M9	0,12592	106,08134	0,94403	
LCF-M9	0,48358	69,56224	0,98814	
LCC-M9	0,34084	103,04317	0,96843	
LCN-M9	0,26526	127,69283	0,99203	
<b>Pseudo Segunda Ordem</b>				
<b>Amostras</b>	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$q_2$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	
LCM-M9	0,00149	118,00273	0,98167	
LCF-M9	0,01829	71,55781	0,99363	
LCC-M9	0,00552	108,90986	0,98544	
LCN-M9	0,00347	135,25421	0,99946	
<b>Constantes Variáveis</b>				
<b>Amostras</b>	$k_{AV}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{AV}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	N	$R^2$
LCM-M9	0,02478	158,26731	0,34841	0,99664
LCF-M9	0,48757	93,33279	0,10863	0,99792
LCC-M9	0,21183	130,2957	0,21527	0,99660
LCN-M9	0,32893	134,11772	0,44935	0,99942

Analisando a Tabela 09 nota-se que os três modelos cinéticos apresentaram altos valores de coeficientes lineares, porém o modelo cinético das constantes variáveis apontou coeficientes de determinação mais próximos da unidade (1), além de mostrar dados de  $q_{av}$  mais próximos dos dados experimentais, q [146, 150 e 151].

Quando comparadas as eficiências de remoção dos óxidos do tipo perovsqita LCM-M9, LCF-M9, LCC-M9 e LCN-M9 com trabalhos da literatura, nota-se que quase todos os materiais sintetizados nesse trabalho, com exceção do material LCF-M9, apresentaram resultados semelhantes ou maiores que as eficiências de remoção do corante Azul Turquesa utilizando a diatomita, a lacase reticulada com quitosana e com o bagaçu de caju [34,25, 27].

#### 4.2.1 Conclusões parciais

Os resultados obtidos mostraram que é possível preparar materiais com estrutura perovsqita do tipo  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{FeO}_3$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoO}_3$ , e  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$  pelo método da mecanossíntese. A obtenção dos materiais desejados foi confirmada para todas as amostras, mesmo havendo o aparecimento de algumas fases secundárias.

A Microscopia Eletrônica de Varredura revelou que os quatro materiais sintetizados mostraram a presença de partículas porosas e com diferentes tamanhos, as quais apresentam-se uniformemente aglomeradas.

O ponto de carga zero dos materiais obtidos apresentaram os valores de 7,1, 6,3, 7,2 e 10,8 para os materiais  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{FeO}_3$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoO}_3$ , e  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$ , respectivamente.

Com relação à aplicação dos materiais como adsorventes, verificou-se que os materiais sintetizados apresentaram eficiências de 49 a 89% para a remoção do corante Azul Turquesa em solução aquosa, onde o material com níquel no sítio B (LCN-M9) atingiu uma adsorção de 89%. Dentre os modelos cinéticos estudados, o de constantes variáveis foi o que melhor se ajustou aos valores experimentais, visto que exibiu valores de  $R^2$  mais próximos da unidade.

#### 4. 3 Efeito do método de síntese de materiais do tipo $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$ nas propriedades adsorptivas para remoção do corante azul turquesa

Vários parâmetros podem afetar o desempenho do óxido misto com estrutura perovskita para remoção do corante. Neste tópico o foco é avaliar o efeito da mecanossíntese e do método proteico modificado, de materiais do tipo  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$  nas propriedades adsorptivas para remoção do corante azul turquesa.

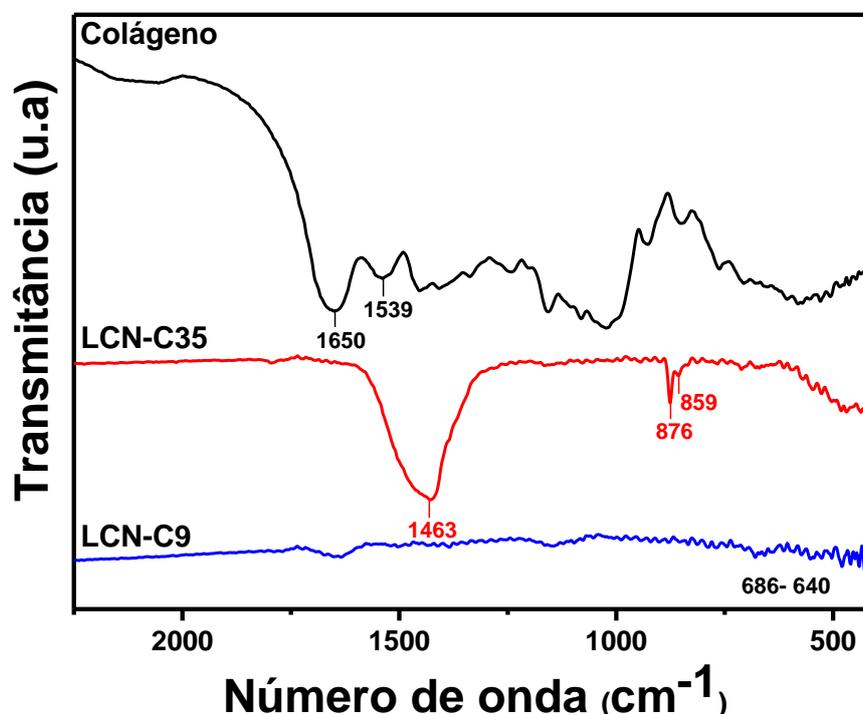
Os espectros FTIR mostrados na Figura 22 são da amostra sintetizada pelo método proteico modificado e para o colágeno. Desse modo, as amostras analisadas foram: o colágeno, o pó precursor LCN-C35 e o material  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$  calcinado a  $900^\circ\text{C}$  (LCN-C9), respectivamente.

O espectro FTIR do colágeno mostra as principais bandas características em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , típica de amida I, devido ao estiramento da carbonila [159]; em  $1539\text{ cm}^{-1}$ , relacionado à amida II, devido às vibrações no plano da ligação N-H e ao estiramento C-N [156]; em  $1240\text{ cm}^{-1}$ , correspondem às vibrações no plano da amida III, devido ao estiramento C-N e a deformação N-H; em  $1450\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a estereoquímica dos anéis pirrolidínicos [160].

No espectro do pó precursor LCN-C35 pode-se observar bandas características de compostos que apresentam grupos aminoácidos em sua composição. Assim como na amostra do colágeno puro, o espectro também apresenta bandas características do material remanescente da síntese. Observa-se uma banda intensa em  $1463\text{ cm}^{-1}$  deslocada para números de onda menores que é característica de uma sobreposição de bandas atribuídas aos estiramentos dos grupos carboxílicos e aminos do agente complexante. As bandas atribuídas à possível coordenação dos grupos carboxilatos com os metais presentes apareceram em  $876$  e  $859\text{ cm}^{-1}$  [161].

No espectro FTIR do material calcinado a  $900^\circ\text{C}$  (amostra LCN-C9) observa-se o desaparecimento da banda sugerida como sendo da coordenação do metal com grupos carboxílicos e aminos do colágeno. Bandas observadas na faixa  $686\text{-}640\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à ligação metal-oxigênio [162,163].

**Figura 22:** Espectros de FTIR em KBr para o colágeno, o material tratado termicamente (LCN-C35) e o material calcinado (LCN-C9).

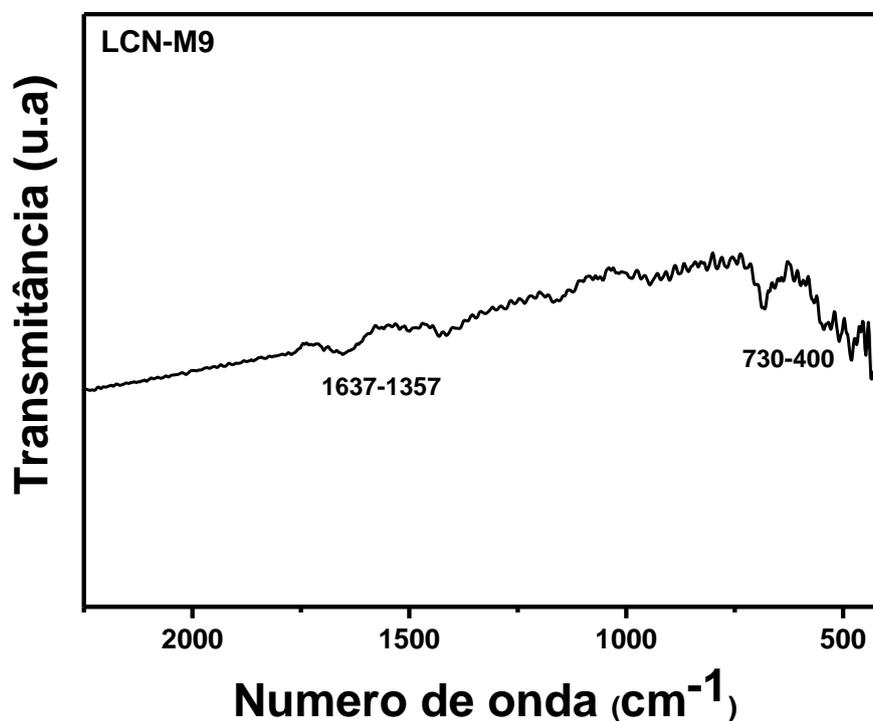


**Fonte:** Produção própria, 2019.

O espectro da Figura 23, refere-se à análise na região do infravermelho da amostra sintetizada pelo método da moagem para o material  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$  (LCN-M9), submetido a rotação de 400 rpm.

No espectro de FTIR do material resultante da moagem calcinado a 900 °C observa-se bandas na região de 1637-1357  $\text{cm}^{-1}$  que foram atribuídas aos desdobramentos angulares das ligações M-O-H (M=metal), de modo que o metal referido provavelmente é o lantânio do  $\text{La}(\text{OH})_3$  [164]. Bandas referentes ao estiramento da ligação metal-oxigênio são observadas na região entre 730-400  $\text{cm}^{-1}$  [100,164].

**Figura 23:** Espectros de FTIR em KBr para o material LCN-M9.

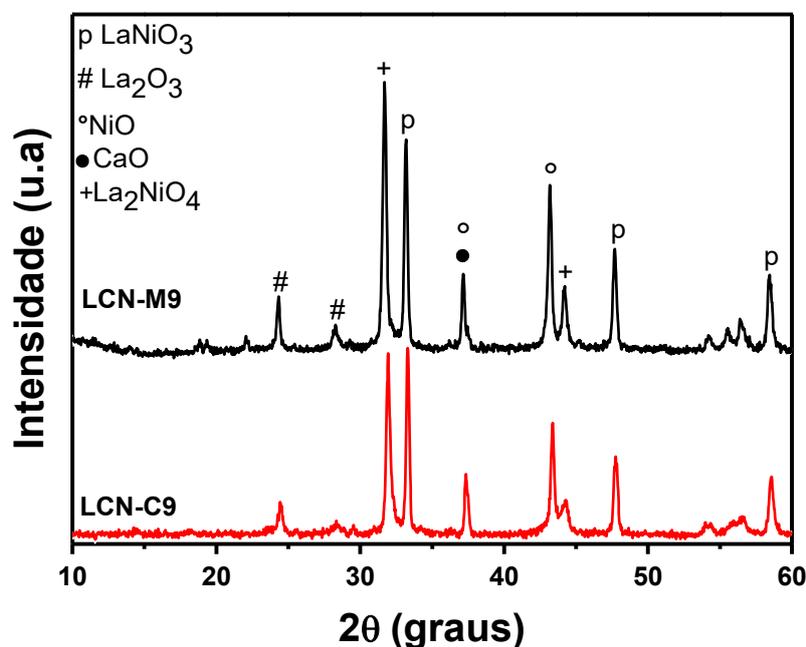


**Fonte:** Produção própria, 2019.

A Figura 24 mostra os difratogramas para os materiais LCN-M9 e LCN-C9, correspondente ao material  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$  sintetizada pelo método da moagem e do gel proteico modificado, respectivamente. A estrutura perovskita desses materiais foi caracterizada por um pico de intensidade elevada a  $2\theta=33,17^\circ$ , porém outros picos também foram observados em  $2\theta$  iguais a  $47,62^\circ$  e  $58,43^\circ$ , que confirmam a formação do óxido misto (ICSD nº 43-4014). Além disso, os difratogramas mostraram um pico de alta intensidade a  $2\theta=31,78^\circ$  e outro menos intenso a  $2\theta$  em  $44,20^\circ$  referentes a fase espinélica tipo  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (ICSD 23-0389) [155].

Picos de baixa intensidade referentes a outras fases secundárias também são observados com valores de  $2\theta$  em  $24,30^\circ$  e  $28,32^\circ$  referentes ao  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ICSD nº 25-7585),  $37,15^\circ$  e  $43,20^\circ$  referentes ao  $\text{NiO}$  (ICSD nº 25-9699), enquanto o pico de  $2\theta$  em  $37,15$  pode também está relacionado ao  $\text{CaO}$  (ICSD nº 26-1847).

**Figura 24:** Difratogramas dos materiais  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$  sintetizados pelo método da moagem (LCN-M9) e pelo método proteico modificado (LCN-C9).  $\text{LaNiO}_3$  (p),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (#),  $\text{NiO}$  (°),  $\text{CaO}$  (●) e  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (+).



**Fonte:** Produção própria, 2019.

Analisando a Figura 24 é possível observar que as linhas de difração referentes à fase espinélica tipo  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  são observadas juntamente com a fase  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$  com estrutura perovquita, o que é observado com bastante frequência na família dos óxidos tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ , em razão da deficiência de oxigênio que os óxidos La-Ni tendem a produzir. Além disso, observa-se também a presença das fases secundárias de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  [155].

As amostras LCN-M9 e LCN-C9 apresentaram tamanhos de cristalitos 31 e 32 nm, nesta ordem. Tais valores foram similares com aqueles verificados para perovsquitas de La com dopagem com cálcio no sítio A utilizando a gelatina como precursor orgânico [151]. Já os valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  são superiores a 10, o que pode estar relacionado com a presença do íon cálcio na estrutura dos materiais sintetizados [143].

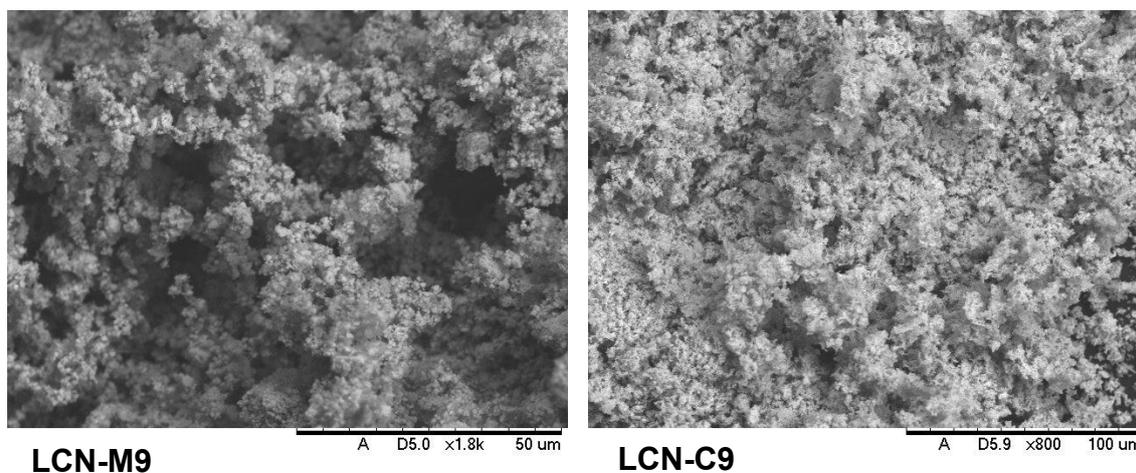
**Tabela 10:** Dados do tamanho médio do cristalito (D), da área superficial e do  $pH_{PCZ}$  para o material  $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$  por método de síntese.

Método de síntese	Amostra	D (nm)	Área total ( $m^2g^{-1}$ ) <sup>1)</sup>	$pH_{PCZ}$
Gel proteico modificado	LCN-C9	32	33	10,92
Moagem	LCN-M9	31	32	10,78

Quanto aos métodos de síntese utilizados, nota-se que os materiais sintetizados via moagem apresentam menores tamanhos de cristalitos em relação ao método proteico modificado. Isso ocorre em consequência do atrito entre as esferas e os pós, os quais são comprimidos e fragmentados durante a moagem [104].

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos materiais LCN-C9 e LCN-N9 conforme observados na Figura 25, mostraram uma morfologia uniformemente distribuída, bastante homogênea e com diferentes dimensões dos poros.

**Figura 25:** Micrografias para os materiais LCN-C9 e LCN-M9.

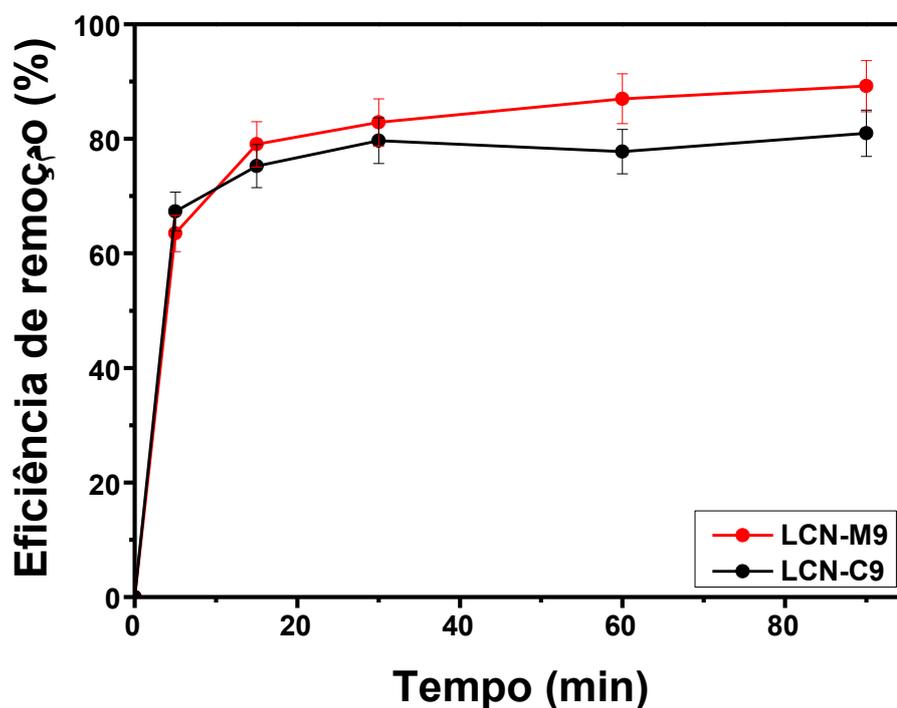


**Fonte:** Produção própria, 2020.

Quando se comparam os materiais sintetizados pelo método da moagem e do gel proteico modificado, nota-se uma superfície um pouco mais homogênea para as amostras do método proteico modificado. Isso pode estar associado ao fato de o colágeno fornecer ao sistema uma grande quantidade de matéria orgânica, a qual é eliminada durante a calcinação, favorecendo o surgimento de poros no material [165].

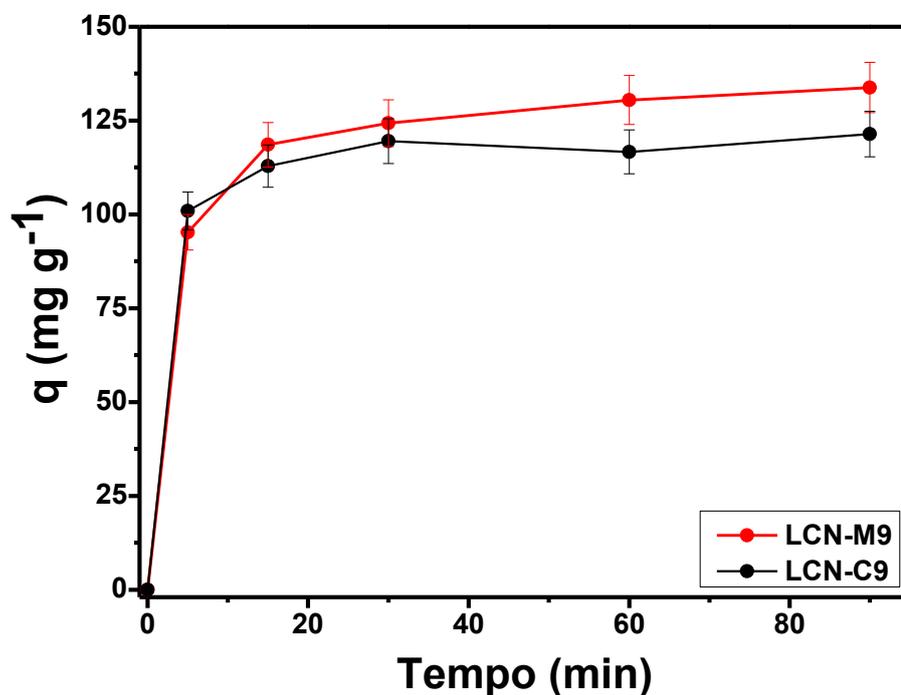
As Figuras 26 e 27 mostram a eficiência de adsorção e a quantidade de corante adsorvido ( $q$ ) nos materiais LCN-M9 e LCN-C9, sob a solução do corante Azul Turquesa em diferentes tempos. Constatou-se que com o decorrer do tempo, a concentração de corante na solução decai e como resultado os valores da eficiência de adsorção ( $E$ ) aumentam, estes foram calculados com base na Equação 2 [147].

**Figura 26:** Eficiência de adsorção ( $E$ ) dos materiais estudados, em pH 3,0, a 25°C, na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup> do corante Azul Turquesa.



**Fonte:** Produção própria, 2019.

**Figura 27:** Quantidade de corante Azul Turquesa adsorvido ( $q$ ) nos materiais estudados em pH 3,0, a 25°C, na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>.

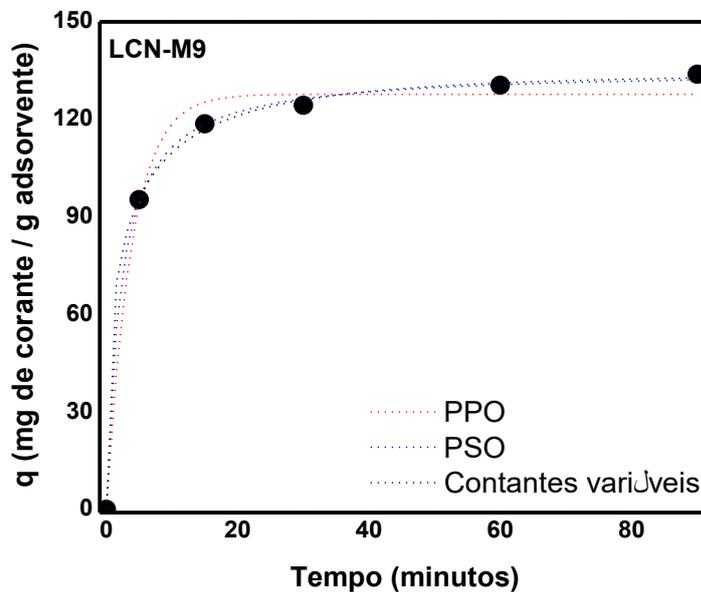


**Fonte:** Produção própria, 2019.

Observando as Figuras 26 e 27, notou-se que o maior percentual de remoção foi do material sintetizado pelo método da moagem, isso pode estar relacionado ao tamanho do cristalito, conforme visto na Tabela 10, onde o material sintetizado através da moagem obteve menor tamanho do cristalito em relação ao método do gel proteico modificado. Nesse caso, tal resultado fortalece a ideia de que a adsorção depende do tamanho das partículas e em geral, quanto menor esse tamanho, maior a eficiência de adsorção [146].

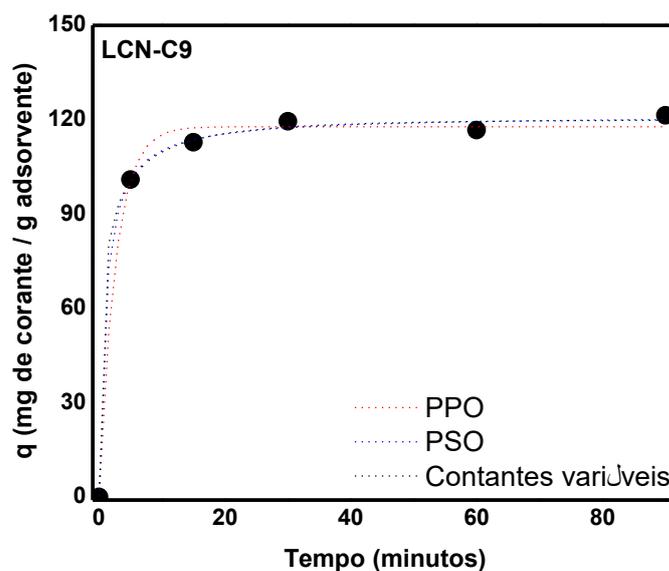
O estudo cinético foi realizado para todos os materiais calcinados que foram submetidos aos ensaios de adsorção, aplicando-se os modelos de pseudo primeira ordem (PFO), pseudo segunda ordem (PSO) e o das constantes variáveis (CV). As Figuras 28 e 29 mostram o estudo da cinética de adsorção aplicando os três modelos para os materiais LCN-M9 e LCN-C9, respectivamente. Além disso, a Tabela 11 mostra as quantidades de corante adsorvido no equilíbrio, as constantes de velocidade e os coeficientes de correlação de cada modelo.

**Figura 28:** Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre o material LCN-M9, PPO= pseudo primeira ordem, PSO = pseudo segunda ordem e constantes variáveis.



**Fonte:** Produção própria, 2019.

**Figura 29:** Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre o material LCN-C9, PPO= pseudo primeira ordem, PSO = pseudo segunda ordem e constantes variáveis.



**Fonte:** Produção própria, 2019.

Analisando os gráficos, nota-se que os três modelos aplicados se assemelham bastante aos dados experimentais, apresentando quantidades do corante adsorvido próximas, mas devido a esta semelhança, estes dados são insuficientes para apontar qual o modelo mais adequado para avaliação da cinética de adsorção. Dessa forma, a Tabela 11 mostra as quantidades de corante adsorvido, as constantes de velocidade e os fatores de correção dos modelos a fim de verificar qual o modelo que se descreve melhor aos dados experimentais.

**Tabela 11:** Parâmetros obtidos com os modelos PPO, PSO E CV para o material LCN-C9.

<b>Pseudo Primeira Ordem</b>				
<b>Amostras</b>	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_1$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	
LCN-M9	0,2653±0,0328	127,6918±2,6712	0,99203	
LCN-C9	0,3858±0,0401	117,7751±1,5728	0,99655	
<b>Pseudo Segunda Ordem</b>				
<b>Amostras</b>	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$q_2$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	
LCN-M9	0,0035±0,0002	135,2542±0,9434	0,99946	
LCN-C9	0,0081±0,0012	121,4174±1,2490	0,99871	
<b>Constantes Variáveis</b>				
<b>Amostras</b>	$k_{AV}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{AV}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	N	$R^2$
LCN-M9	0,3289±0,0322	134,1177±2,1557	0,4493±0,05371	0,99942
LCN-C9	0,8394±0,3833	120,1074±2,1010	0,4218±0,1312	0,99873

Os três modelos cinéticos apresentaram altos valores de coeficientes lineares, indicando a eficácia da aplicação dos modelos para os estudos dos ensaios, porém o modelo cinético das constantes variáveis apresentou maior valor do fator de correlação e quantidades de corantes mais próximas dos valores experimentais [166].

### 4.3.1 Conclusões parciais

Materiais do tipo  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$  podem ser preparadas pelo método da moagem e o pelo método proteico modifica utilizando o colágeno como agente quelante. A obtenção dos materiais desejados foi confirmada para todas as amostras, mesmo com o aparecimento de algumas fases secundárias. A superfície muito porosa do adsorventes podem ser confirmados por microscopia eletrônica de varredura. Com relação à aplicação de perovsquitas como adsorventes, verificou-se que a amostra LCN-M9 e LCN-C9 apresentaram eficiência de remoção de 89 e 81%, respectivamente, para a remoção do Corante Azul Turquesa em solução aquosa. Assim, o material sintetizado pelo método da moagem (LCN-M9) apresentou melhor eficiência de adsorção em comparação ao sintetizado pelo método proteico modificado (LCN-C9). Os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e das constantes variáveis apresentaram valores elevados de coeficientes lineares, indicando a eficácia da aplicação dos modelos para o estudo dos testes.

#### **4. 4 Avaliação das propriedades do material $\text{LaNiO}_3$ preparado pelo método proteico modificado para adsorção de contaminantes ambientais**

Quando analisados os resultados apresentados nos tópicos 4.1 (materiais do tipo  $\text{LaMO}_3$  (M= Mn, Fe, Co e Ni) e 4.2 (Efeito da dopagem com cálcio em materiais  $\text{LaMO}_3$  (M= Mn, Fe, Co e Ni) na remoção do corante Azul Turquesa, percebeu-se que os materiais que apresentavam níquel na sua estrutura obtiveram resultados bastante promissores. Dessa forma, um estudo mais detalhado foi realizado utilizando o material  $\text{LaNiO}_3$ .

O material  $\text{LaNiO}_3$  com estrutura perovskita, segundo dados da literatura, apresenta uma ampla gama de aplicações, variando seu método de síntese e condições experimentais, como, por exemplo, temperatura e tempo de calcinação. A Tabela 12 lista trabalhos científicos com diferentes rotas de síntese, características e aplicações do material  $\text{LaNiO}_3$ .

**Tabela 12:** Diferentes rotas de síntese, características e aplicações do material  $\text{LaNiO}_3$ .

Condições de síntese		Principais características			Aplicação	Referência
Método de síntese	Temperatura/Tempo de calcinação	Estrutura cristalina	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho cristalito		
Sol gel de ácido cítrico	700 °C/ 4h	Perovsqita hexagonal	21,3	12	Catalisador para hidrólise do picolinato de p-nitrofenil	167
Autocombustão	700 °C/ 4h	Perovsqita romboédrica	9,0	-	Catalisador de reforma a seco de metano em gás de síntese Eletrodos para supercapacitor	168
Sol-Gel	700 °C/ 5h	Perovsqita romboédrica	7,9	-	de alto desempenho e ânodos e bateria de íon lítio	169
Hidrotérmico	650 °C/ 2h	-	-	-	Ensaio biomédicos	170
Eletrofiliação	700 °C/ 2h	Perovsqita romboédrica	12,0	-	Catalisadores para baterias recarregáveis de Zinco-Ar	171
Autocombustão	800 °C/ 3h	Perovsqita romboédrica	-	-	Adsorção de corantes	114
Proteico modificado	700 °C/ 2h	Perovsqita romboédrica	82,0	-	Adsorção de corantes	107
	900 °C/ 2h		90,0			
Mecrossíntese	700 °C/ 2h	Perovsqita romboédrica	44,0	6	Adsorção de corantes	111
	900 °C/ 2h		32,0	6		
Citrato assistido por microondas	900 °C/ 10h	Perovsqita romboédrica	-	-	Eletrocatalisador para oxidação de glicerol	172
Hidrotérmico	600 °C/ 2h	Perovsqita romboédrica	-	14,2	Absorvedor de microondas	173
	700 °C/ 2h			17,9		
	800 °C/ 2h			20,9		

De acordo com a Tabela 12, nota-se que a maioria dos materiais sintetizados possui uma estrutura cristalina romboédrica, que é uma das mais comuns em relação à distorção das estruturas cúbicas perfeitas das perovsquitas. Além disso, é possível perceber a variedade de aplicações desse

tipo de material que engloba diferentes propriedades, incluindo catálise, adsorção, testes biomédicos, entre outras [107,111,114,167-172].

O tratamento da água para remoção de corantes pode ser realizado por alguns processos físicos, químicos e/ou biológicos. Recentemente, foi reportada a degradação do corante Reactive Black 5 através do processo de oxidação catalítica utilizando o material  $\text{LaNiO}_3$  como catalisador. Em tal trabalho foi obtida uma degradação de 65% em um tempo de 120 min [106].

Nota-se que além do desenvolvimento de materiais adequados para remoção de corantes do ambiente aquático, também é imprescindível dar um destino correto ao material gerado após o processo de adsorção. Uma estratégia apropriada neste cenário envolveria tanto a eliminação de um resíduo e a possível recuperação dos adsorventes para uma possível reutilização.

Neste tópico, de forma similar ao que foi feito nos tópicos anteriores, primeiro será avaliado a formação da fase perovskita  $\text{LaNiO}_3$ , em seguida será discutida a caracterização do material e por último os estudos de adsorção, de recuperação e reuso do adsorvente, citando uma proposta de destino final para o corante após os ensaios.

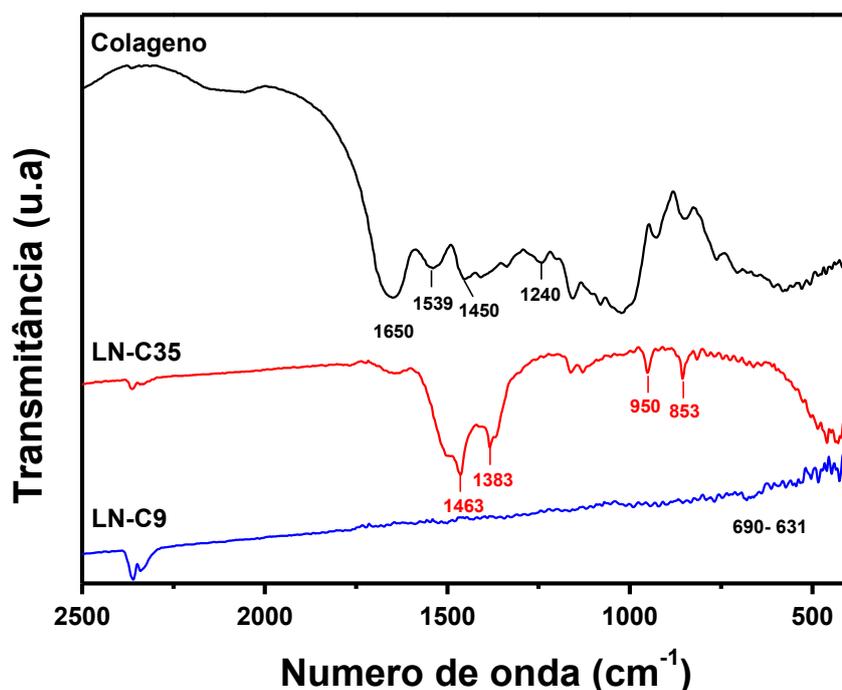
Os espectros de FTIR mostrados na Figura 30 são do material  $\text{LaNiO}_3$  sintetizado pelo método protéico modificado e para colágeno. As amostras analisadas foram: colágeno, pó precursor (LN-C35) e material calcinado a  $900^\circ\text{C}$  (LN-C9).

O espectro FTIR do colágeno mostra as principais bandas características em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , típicas da amida I, devido ao estiramento da carbonila; [159] em  $1539\text{ cm}^{-1}$ , referente à amida II, devido a vibrações no plano da ligação N-H e do estiramento C-N; [161] em  $1240\text{ cm}^{-1}$ , correspondem às vibrações no plano da amida III, devido ao estiramento C-N e à deformação N-H; a  $1450\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo à estereoquímica dos anéis de pirrolidina. [160].

No espectro do pó precursor LN-C35, pode-se observar uma banda larga em  $1463\text{ cm}^{-1}$ , característica da sobreposição das bandas atribuídas aos trechos dos grupos carboxílico e amino do agente complexante. Observa-se que esta banda aparece deslocada para números de onda menores, o que provavelmente ocorre devido à coordenação dos cátions metálicos com os grupos amino e carboxilato pertencentes ao agente complexante. Na faixa de  $895\text{-}820\text{ cm}^{-1}$

surgiram duas bandas que, segundo a literatura, podem ser atribuídas à possível coordenação dos grupos carboxilato com os metais presentes [161].

**Figura 30:** Espectros de FTIR em KBr para o colágeno, o material tratado termicamente a 350°C (LN-C35) e o material calcinado a 900°C (LN-C9).



**Fonte:** Produção própria, 2020.

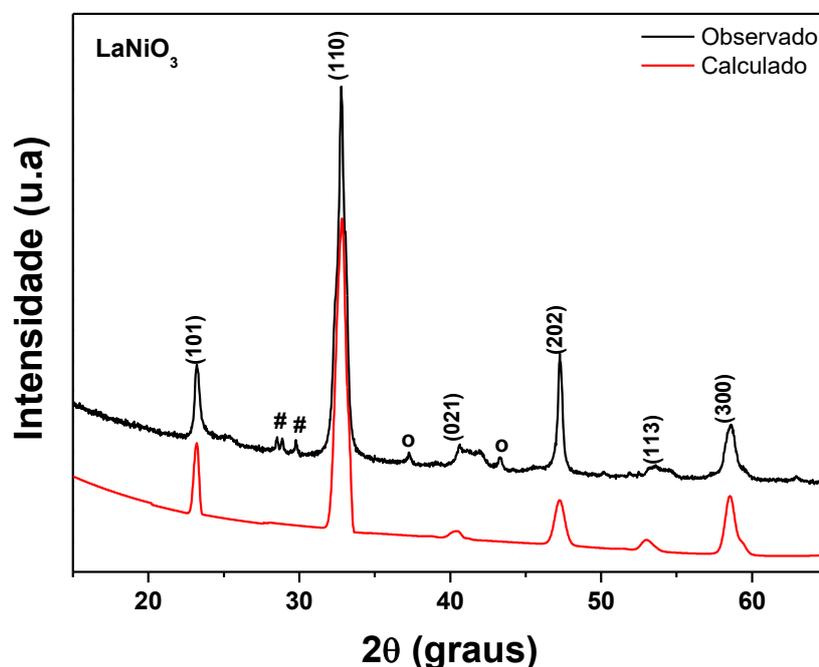
No espectro FTIR do material calcinado a 900°C (amostra LN-C9) observa-se o desaparecimento da banda sugerida como sendo a coordenação do metal com os grupos carboxílicos e amino do colágeno. As bandas observadas na faixa de 686-640 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas à ligação metal-oxigênio, evidenciando a ideia de formação do óxido misto de perovskita, no qual os metais são coordenados com os átomos de oxigênio. [84,156].

A confirmação da fase óxido formada foi obtida através do padrão de difração de raios X da amostra LN-C9. A Figura 31 mostra o padrão de difração de raios X para o material sintetizado e calcinado a 900°C. A análise dos padrões usando o refinamento de Rietveld indica que se formou LaNiO<sub>3</sub> com estrutura perovskita e geometria romboédrica, com um grupo espacial R-3c. Os

parâmetros de rede, volume e porcentagem de fase (%) para o  $\text{LaNiO}_3$  extraído dos resultados de refinamento de Rietveld foram:  $a = b = 5,482655 \text{ \AA}$  e  $c = 13,306940 \text{ \AA}$ ; Volume ( $\text{\AA}^3$ ) = 346,410 e 93,2%. Como o valor calculado da porcentagem da fase  $\text{LaNiO}_3$  é de 93,2 %, isso indica que as fases secundárias estão em quantidades baixas.

O difratograma observado mostrou um pico de alta intensidade de  $2\theta$  a  $32,71^\circ$  e outros, picos menos intensos, a  $23,10^\circ$ ,  $40,48^\circ$ ,  $47,19^\circ$ ,  $53,36^\circ$  e  $58,41^\circ$ , que foram indexados e também confirmaram a formação da estrutura da perovskita com romboédrica geometria, conforme carta JCPDS 33-0711. O material LN-C9 também apresentou alguns picos de baixa intensidade devido às fases secundárias, com picos em:  $2\theta = 28,51^\circ$  e  $29,80^\circ$ , que segundo a carta ICSD nº 25-7585 se refere ao óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), enquanto os picos  $2\theta$  a  $37,14^\circ$  e  $43,20^\circ$ , conforme carta ICSD nº 25-9699 estão associados ao óxido de níquel (II) ( $\text{NiO}$ ).

**Figura 31:** Difratograma do material  $\text{LaNiO}_3$ . Onde:  $\text{La}_2\text{O}_3$  (#) e  $\text{NiO}$  (°).



**Fonte:** Produção própria, 2020.

Através dos picos de difração do material sintetizado, foi possível calcular o tamanho médio do cristalito, com valor de 19 nm. Um valor semelhante foi relatado anteriormente para a perovsquita  $\text{LaNiO}_3$  sintetizada pelo método proteico modificado usando a proteína de soja como agente quelante [55].

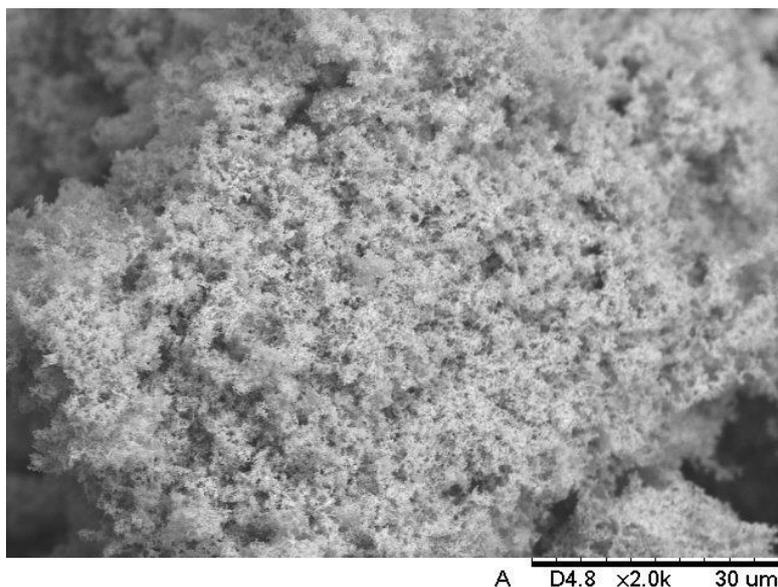
Por meio dos picos de difração também foi possível identificar o tipo de estrutura cristalina do material estudado. Observa-se a presença de uma geometria romboédrica, bastante comum para este tipo de material, segundo dados da literatura. Além disso, pode-se inferir que o tamanho do cristalito do material sintetizado neste trabalho é maior quando comparado a materiais com a mesma estrutura sintetizados pelo método de mecanossíntese e menor quando o método de síntese é hidrotérmico [111, 170].

O tamanho do cristalito influencia diretamente na área superficial específica, onde quanto menor o tamanho do cristalito, maior o valor da área superficial. Para este trabalho o valor da área superficial da amostra LN-C9 foi de  $22 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , apresentando-se de forma semelhante aos relatados na literatura, onde foram obtidos os valores de 26 e  $25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para o material com estrutura  $\text{LaNiO}_3$ , calcinados a  $700^\circ\text{C}$  pelo método da proteína modificada utilizando fibra de soja e colágeno, respectivamente [100,174]. Nota-se que o valor da área superficial obtida é semelhante ao de materiais com esse tipo de estrutura quando sintetizados pelo mesmo método ácido cítrico sol-gel [171,175]. Em geral, as áreas superficiais das perovsquitas são baixas, pois os métodos de síntese envolvem temperaturas muito altas na calcinação.

Trabalhar com colágeno em pó aumenta a superfície de contato entre os reagentes, assim, um maior volume de matéria orgânica fica impregnado na estrutura e durante a calcinação, a matéria orgânica é eliminada, proporcionando a formação de cavidades, o que pode contribuir para o desenvolvimento de poros. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi usada para visualizar a morfologia do material sintetizado. A Figura 32 mostra a presença de fragmentos finos e porosos, uniformemente unidos entre si com tamanhos de poros distintos.

A Figura 32 mostra uma superfície homogênea, isso pode estar associado ao fato de o colágeno fornecer ao sistema uma grande quantidade de matéria orgânica, que é eliminada durante a calcinação, favorecendo o aparecimento de poros no material [165].

**Figura 32:** MEV do material  $\text{LaNiO}_3$  (LN-C9).



**Fonte:** Produção própria, 2020.

Os processos adsorptivos dependem de alguns fatores, entre eles estão o pH da solução e a afinidade do adsorvente com o adsorbato. As cargas superficiais do adsorvente, que dependem do pH, podem ser manipuladas com tratamentos ácidos ou básicos. Vale ressaltar que o conhecimento das cargas superficiais é essencial para conhecer o melhor pH para uma maior retenção do resíduo na superfície do material.

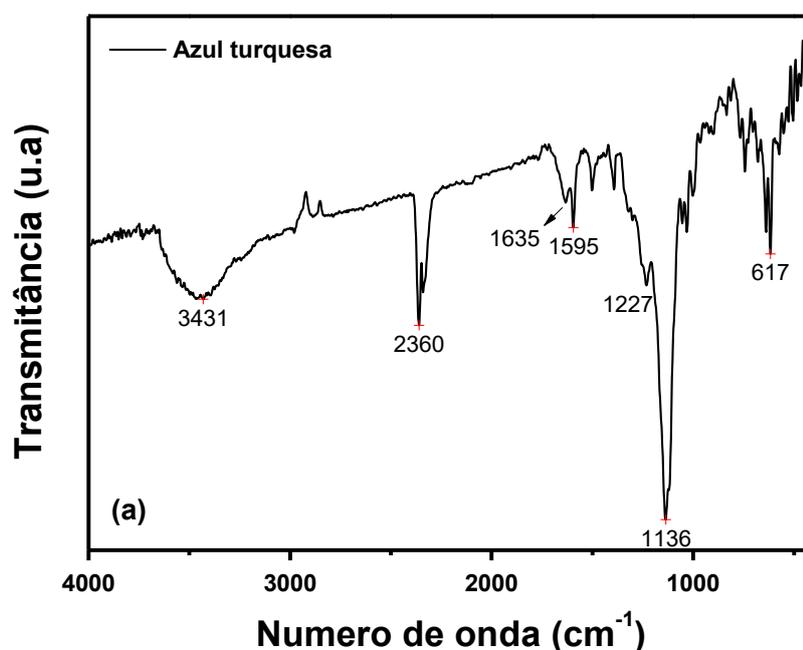
O material LN-C9 possui um ponto de carga zero igual a 7,44, dessa forma como o corante Azul Turquesa é um corante aniônico, o pH da solução do corante deve ser inferior a esse valor, para que a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato seja a maior possível e, como resultado, a eficiência de remoção seja maior.

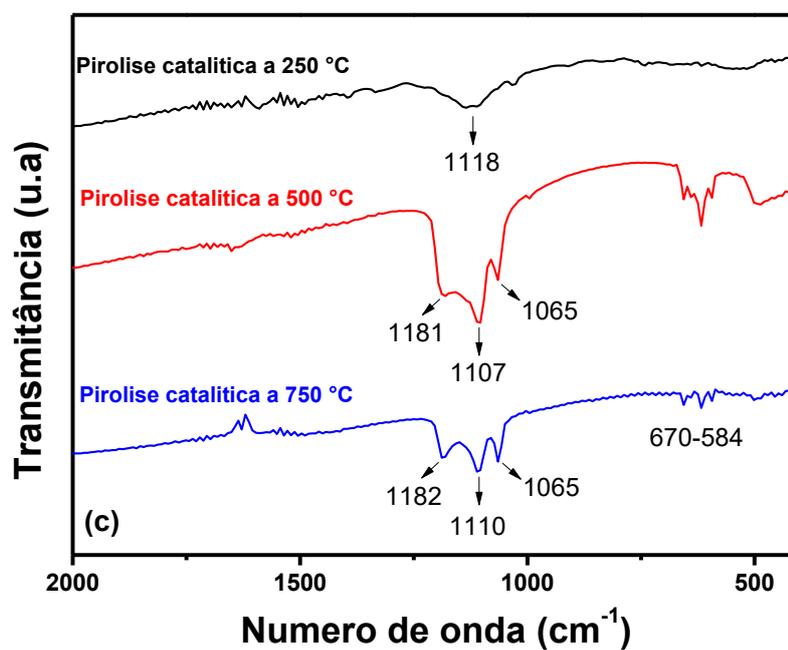
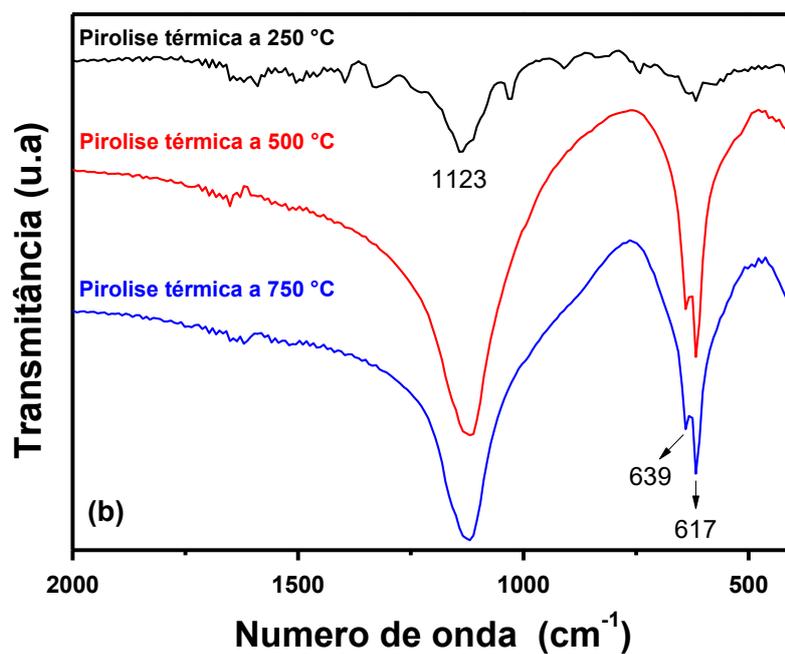
#### 4.4.1 Estudos para remoção do corante azul turquesa

##### 4.4.1.1 Caracterização do corante azul turquesa sólido e em solução

A Figura 33(a) mostra o espectro FTIR do corante Azul Turquesa. Neste espectro, observa-se uma banda larga na região de 3656-3171  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao alongamento da conexão de água O-H, provavelmente devido à umidade presente na amostra. A absorção de fragmentos da ligação C = C do anel aromático foi observada como um duplete em 1635  $\text{cm}^{-1}$  e 1595  $\text{cm}^{-1}$  e em 1227  $\text{cm}^{-1}$ , um fragmento característico da ligação C-N é característico [98, 176]. Em 1136  $\text{cm}^{-1}$  há uma banda intensa referente ao alongamento da ligação -C-N=. As bandas cujos comprimentos de onda são 617, 681, 744, 833 e 1027  $\text{cm}^{-1}$  podem ser associadas a trechos da ligação S-O [176].

**Figura 33:** Espectro de FTIR do corante azul turquesa: (a) sólido, (b) em diferentes temperaturas de pirólise térmica e (c) em diferentes temperaturas de pirólise catalítica usando LN-C9.





Fonte: Produção própria, 2020.

Observando a Figura 33(a), pode-se observar que as bandas mostradas estão de acordo com as ligações presentes na estrutura do corante. Vale ressaltar que a banda em 1136  $\text{cm}^{-1}$  provavelmente está relacionada às ligações

do grupo cromóforo do corante, ftalocianina de cobre. Dentre os grupos presentes na estrutura do corante azul turquesa, grupos doadores de densidade eletrônica como  $(\text{SO}_3)^-$ , cujos pontos de coordenação são oxigênio e grupos  $(\text{NH}_2)$ , em que os pontos de coordenação são átomos de nitrogênio, são identificados como possíveis sítios de adsorção [98].

A Figura 33(b) mostra os espectros de FTIR do corante azul turquesa submetido a diferentes temperaturas de pirólise térmica (250°C, 500°C e 750°C). Ao analisar os espectros dos materiais obtidos a partir da pirólise do corante em diferentes temperaturas, nota-se a presença de uma banda larga e forte na região de  $1123 \text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento assimétrico dos grupos  $(\text{SO}_4^{2-})$ . Bandas na região de  $639$  e  $617 \text{ cm}^{-1}$  foram observadas para todos os materiais, o que pode estar associado à flexão assimétrica dos grupos  $(\text{SO}_4^{2-})$  e aos estiramentos da ligação S-O, efeito da decomposição da matéria orgânica e da possível formação de compostos de sódio.

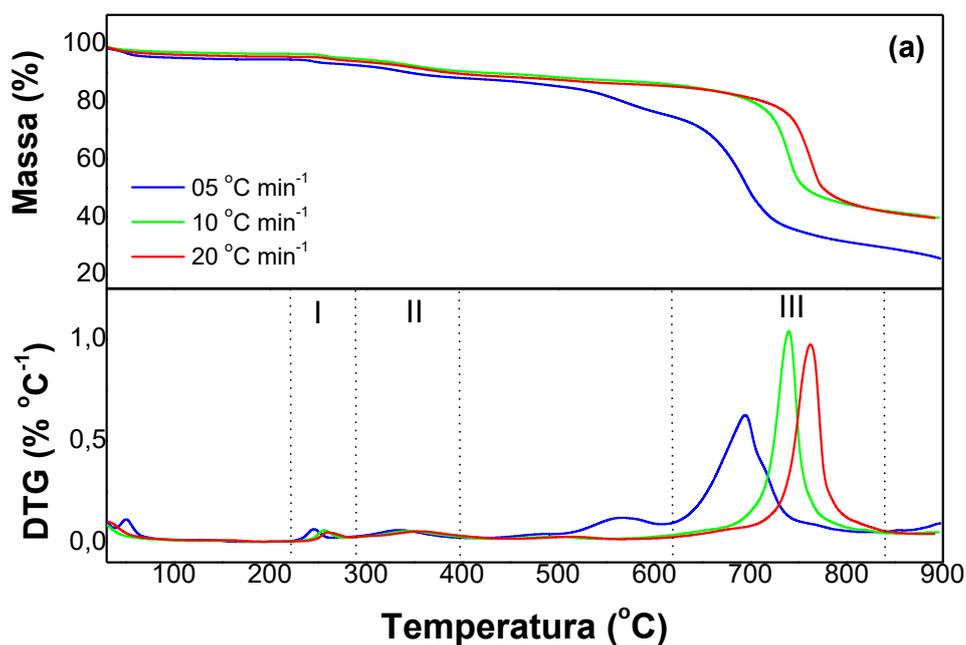
A Figura 33(c) exhibe os espectros de FTIR do corante azul turquesa misturado com a perovsquita LN-C9 submetido a diferentes temperaturas de pirólise catalítica (250°C, 500°C e 750°C). Observando os espectros resultantes da pirólise catalítica foi possível observar que a perovsquita LN-C9 pode ter funcionado como um catalizador na decomposição do corante, ficando apenas as bandas referentes aos possíveis óxidos formados.

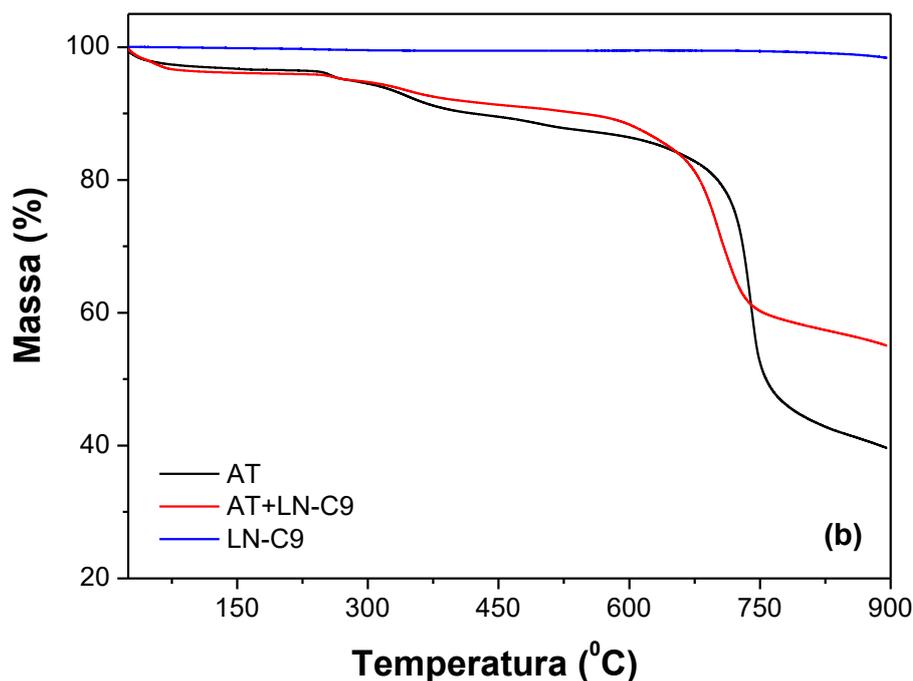
Para avaliar a estabilidade térmica do corante azul turquesa sólido, foi realizado um estudo da variação de massa em função da temperatura. A Figura 34(a) mostra as curvas TG/DTG para corante obtido em diferentes taxas de aquecimento e a Tabela 13 mostra os valores teóricos e experimentais de perdas de massa e respectivamente faixa de temperatura.

Todas as curvas TG/DTG apresentaram perda de massa inicial na faixa de 25 e 200°C devido à desidratação. A pirólise térmica do corante ocorre em dois grandes eventos de decomposição na faixa de 155 e 900°C e todo o material orgânico do corante não é decomposto a 900°C. Esses eventos estão associados a uma parte da decomposição da estrutura do corante. Os eventos que ocorrem na faixa de temperatura de 155 a 900°C correspondem a perdas de massa de cerca de 56-69% e são atribuídos à decomposição e oxidação da matéria orgânica do corante e também provavelmente devido à decomposição térmica do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , obtendo cerca de 26-40% de resíduo, provavelmente de

óxido de sódio e composto de cobre, denominados de CuZ e CuX, onde Z contém quatro nitrogênio, quatro carbonos e quatro hidrogênios e X é o fragmento de corante que contém quatro compostos com fórmula teórica  $C_4H_6N$ .

**Figura 34:** (a) Curvas TG/DTG do corante azul turquesa em diferentes taxas de aquecimento e (b) curvas TG do corante azul turquesa (AT),  $LaNiO_3$  (LN-C9) e mistura de materiais AT+LN-C9.





**Fonte:** Produção própria, 2021.

A Figura 34(b) mostra as curvas TG para o corante Azul Turquesa (AT), material LN-C9 e para a mistura composta de corante e material LN-C9 (AT+LN-C9) obtido a 10°C/min de taxa de aquecimento e a Tabela 13 mostra os valores teóricos e experimentais das perdas de massa para a análise das curvas TG. O material LN-C9 apresentou estabilidade térmica em toda a faixa de temperatura estudada e não foi observada perda de massa. Para a mistura é possível observar a primeira perda de massa referente à água na faixa de temperatura de 25 a 200°C, que corresponde à perda de 4,1%. Os eventos que ocorrem na faixa de temperatura de 200 a 900°C correspondem a perdas de massa de 40,9% e são atribuídos à decomposição e oxidação da matéria orgânica (a partir do corante), e também provavelmente pela decomposição parcial do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Embora todo o material orgânico do corante não seja decomposto a 900°C, a temperatura do evento principal de decomposição do corante ( $T_m=741^\circ\text{C}$  para corante puro) é reduzida quando o material LN-C9 é misturado com o corante ( $T_m=703^\circ\text{C}$  para corante na mistura). Os resultados sugerem que a interação com o adsorvente faz com que o corante se decomponha mais

rapidamente, sendo o material um possível catalisador para a reação de decomposição do corante. Por outro lado, o resíduo final a 900°C da Figura 34(b) contém uma porcentagem ligeiramente maior de resíduos de decomposição do corante quando comparado à decomposição do corante puro (Figura 34(a) e Tabela 13), o que sugere um mecanismo diferente para a decomposição do corante quando é misturado com o  $\text{LaNiO}_3$ , bem como pela presença desse  $\text{LaNiO}_3$  também como resíduo.

Como o óxido de  $\text{LaNiO}_3$  é um material termicamente estável em toda a faixa de temperatura estudada, ele é mantido junto com o resíduo final a 900°C, que também é composto provavelmente de óxido de sódio, sulfato e composto de cobre, denominado de CuJ, onde J contém quatro nitrogênios, dezesseis carbonos e oito hidrogênios, que são fragmentos da decomposição do corante.

Quando os espectros da Figura 33(b) são avaliados, percebe-se a presença de bandas na região de 1181-1065  $\text{cm}^{-1}$ , que estão relacionadas aos trechos simétricos e assimétricos dos grupos  $(\text{SO}_3)^-$ . Vale ressaltar que os íons sulfato inorgânico absorvem fortemente em 1125-1080  $\text{cm}^{-1}$  devido ao alongamento assimétrico de S-O, enquanto o alongamento simétrico é normalmente proibido pela simetria, mas ocasionalmente pode ser visto como uma banda muito fraca em torno de 1000  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas que aparecem na região de 670 a 584  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à ligação metal-oxigênio, bem como ao fragmento do corante após degradação com a ligação Cu-J [100].

A temperatura necessária para a decomposição do corante via pirólise térmica é afetada pela taxa de aquecimento e também a composição do resíduo final. Quando a análise é feita a 5°C  $\text{min}^{-1}$ , 69% do corante é decomposto até 900°C e o percentual de resíduo final (26%) é diferente de quando as análises são feitas a 10 ou 20°C  $\text{min}^{-1}$ , onde os resíduos finais (a 900°C) são cerca de 40%, e apenas cerca de 56,5% do corante é decomposto. Os resultados indicaram que o sistema é afetado principalmente pelas limitações de transferência de calor, e com o aumento da taxa de aquecimento ocorre um aumento da temperatura do evento devido a uma transferência de calor menos eficiente. A partir dos dados de TG/DTG foi também para determinar a pureza do corante, uma vez que temos os valores teóricos e experimentais, e o corante estudado é 96% puro.

**Tabela 13:** Dados da análise térmica do corante azul turquesa em diferentes taxas de aquecimento e da análise térmica da mistura corante+LN-C9 obtida a 10°C/min de taxa de aquecimento.

<b>Dados das curvas TG/DTG do corante azul turquesa</b>				
<b>Taxa de aquecimento</b>	<b>Faixa de temperatura (°C)</b>	<b>Massa experimental (%)</b>	<b>Massa teórica (%)</b>	<b>Atribuições</b>
<b>5°C min<sup>-1</sup></b>	25-155	5,4	5,4	4H <sub>2</sub> O
	155-900	69,0	69,8	CHSO
	900	25,7	24,8	2(Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), CuZ
<b>10°C min<sup>-1</sup></b>	25-172	3,5	2,8	2H <sub>2</sub> O
	172-900	57,1	60,2	CHSO
	900	39,6	37,0	2(Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), CuX
<b>20°C min<sup>-1</sup></b>	25-196	4,5	4,1	3H <sub>2</sub> O
	196-900	55,9	59,4	CHSO
	900	39,6	36,5	2(Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), CuX
<b>Dados das curvas TG/DTG da mistura de corante azul turquesa e material LN-C9</b>				
<b>10°C min<sup>-1</sup></b>	25-200	4,1	3,5	3H <sub>2</sub> O
	200-900	40,9	43,8	CHSO
	900	55,0	52,7	2(Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), CuJ, LaNiO <sub>3</sub> e sulfato

Nota: CHSO = matéria orgânica e sulfato, CuX, CuZ e CuJ = compostos residuais;

A Tabela 14 mostra os dados cinéticos para os principais eventos de decomposição do corante. Pode-se observar uma diminuição da energia de ativação com o aumento da T<sub>m</sub>, indicando que um aumento progressivo das temperaturas máximas da taxa de reação leva a um menor gasto de energia no processo.

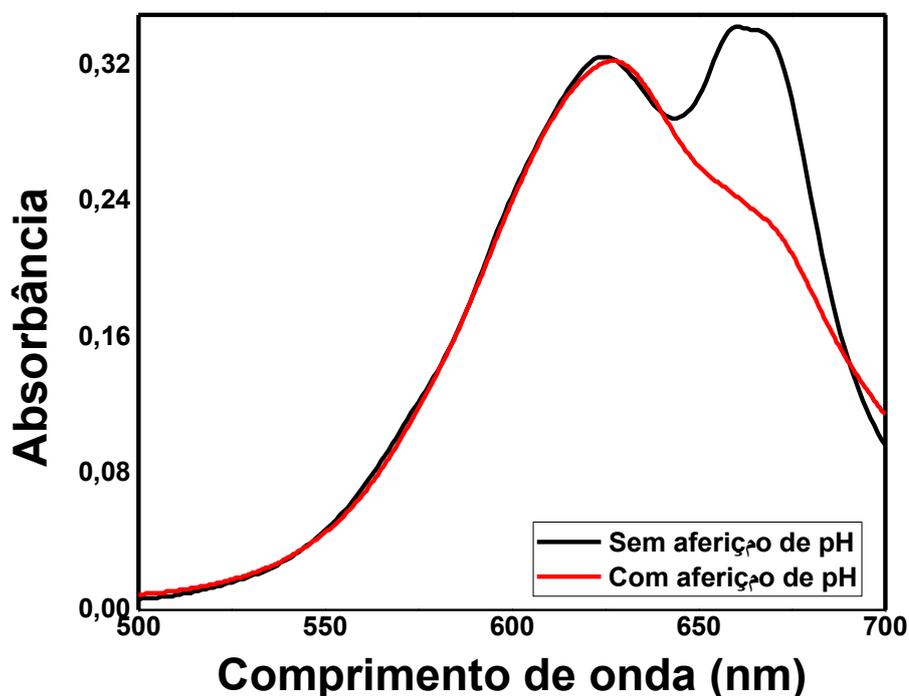
**Tabela 14:** Temperaturas máximas das taxas de reação ( $T_m$ ) em função da taxa de aquecimento para decomposição do corante

Taxa de aquecimento (°C/min)	Evento (I)	Evento (II)	Evento (III)
5	246,8	336,0	695,4
10	258,1	344,8	740,6
20	261,9	358,7	763,2
Eat (kJ/mol) <sup>a</sup>	186,93	182,98	146,63

A curva de calibração da solução aquosa do corante azul turquesa com e sem correção de pH para o valor 3,0 foi obtida para determinar a concentração real do corante utilizado nos experimentos deste trabalho, isso foi possível através da equação da linha reta obtida, conforme mostrado na Figura 10. Vale ressaltar que a leitura da solução aquosa foi realizada no comprimento de onda de 628 nm. Ao analisar a Figura 10, pode-se observar que ambas as curvas apresentaram coeficientes de correlação satisfatórios, e a curva com medida de pH apresentou o  $R^2$  mais próximo de 1.

Para entender melhor o comportamento do corante Azul Turquesa com e sem medição de pH foram obtidos os espectros Uv-Vis, como mostra a Figura 33.

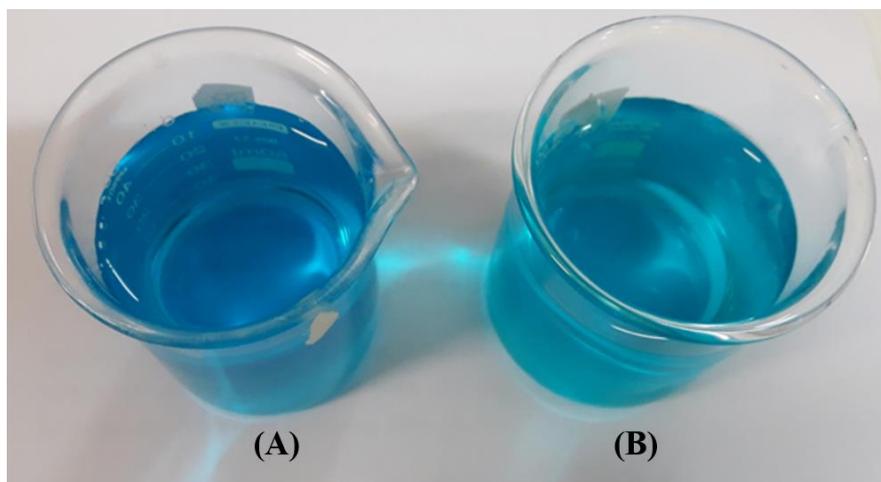
**Figura 35:** Espectros Uv-Vis da solução do corante Azul Turquesa em pH 3,0 (vermelho) e pH 6,0 (preto), C=30 mg/L.



**Fonte:** Produção própria, 2020.

Ao analisar a figura observou-se que com a adição de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> para acidificar a solução verificou-se a diminuição de uma das bandas de absorção características dos grupos cromóforos que dão a cor, na região de 665 nm, indicando uma possível alteração na estrutura do corante com a diminuição do pH. Outro fator que auxiliou esta investigação foi à mudança de cor observada na solução do corante Azul Turquesa quando houve redução do pH, passando de azul para verde, conforme exibido na Figura 36.

**Figura 36:** Solução do corante Azul Turquesa em pH 3,0 (B) e em pH 6,0 (A),  
C=30 mg/L.



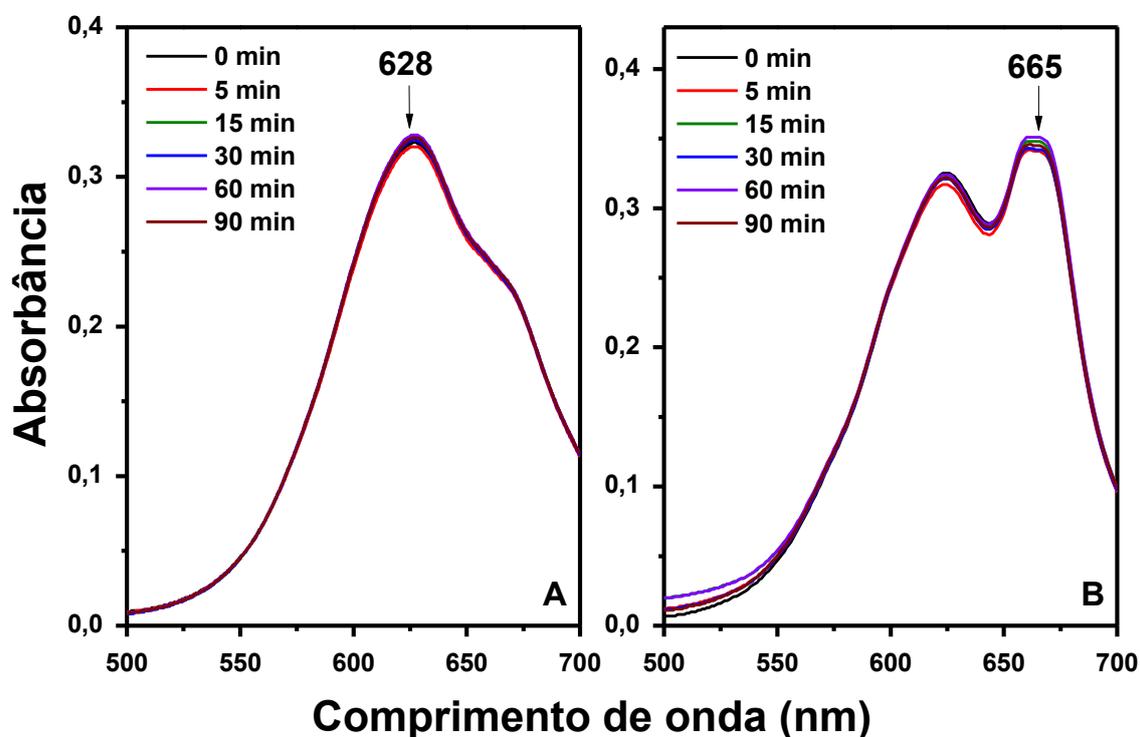
**Fonte:** Produção própria, 2019.

O corante azul turquesa é um corante reativo e seu grupo cromóforo consiste em ftalocianina de cobre. A ftalocianina de cobre azul é um complexo Cu(II) e a elevação do grau de halogenação do anel transforma gradualmente a cor azulada natural da ftalocianina em tons esverdeados, gerando verdes de ftalocianina. Este fato pode ser confirmado de acordo com a Figura 36, que mostra a mudança de cor da solução de azul para um tom mais esverdeado quando HCl é adicionado para alterar o pH.

A radiação solar é essencial para os processos ecossistêmicos, influenciando diretamente na fotossíntese, bem como na degradação de materiais orgânicos. Assim, considerando a possibilidade de degradação dos corantes na presença de luz visível, foi realizado um estudo para avaliar se o corante turquesa pode ser fotodegradado durante os experimentos de adsorção e sob luz visível. O estudo para avaliar se ocorre a fotodegradação da solução corante Azul Turquesa foi realizado sem adição de material adsorvente, sob ação da luz visível, com e sem medição do pH do meio por 90 minutos, cujos resultados podem ser vistos na Figura 37.

Após os testes de avaliação da fotodegradação do corante com e sem medição de pH, observou-se que o corante não diminui a absorvância inicial com o efeito da luz visível durante o tempo dos experimentos.

**Figura 37:** Avaliação da fotodegradação do corante Azul Turquesa em pH 3,0 (A) e em pH 6,0 (B) em função do tempo.



Fonte: Produção própria, 2019.

#### 4.4.1.2 Estudos de adsorção usando material $\text{LaNiO}_3$

A influência do pH na adsorção dos corantes indica que existe um equilíbrio entre as espécies iônicas e as interações do sistema são influenciadas pela alteração do pH do meio. A influência do pH inicial da solução corante Azul Turquesa na adsorção pela perovskita sintetizada é mostrada na Figura 38(a) através dos valores da eficiência de remoção do corante, E (%).

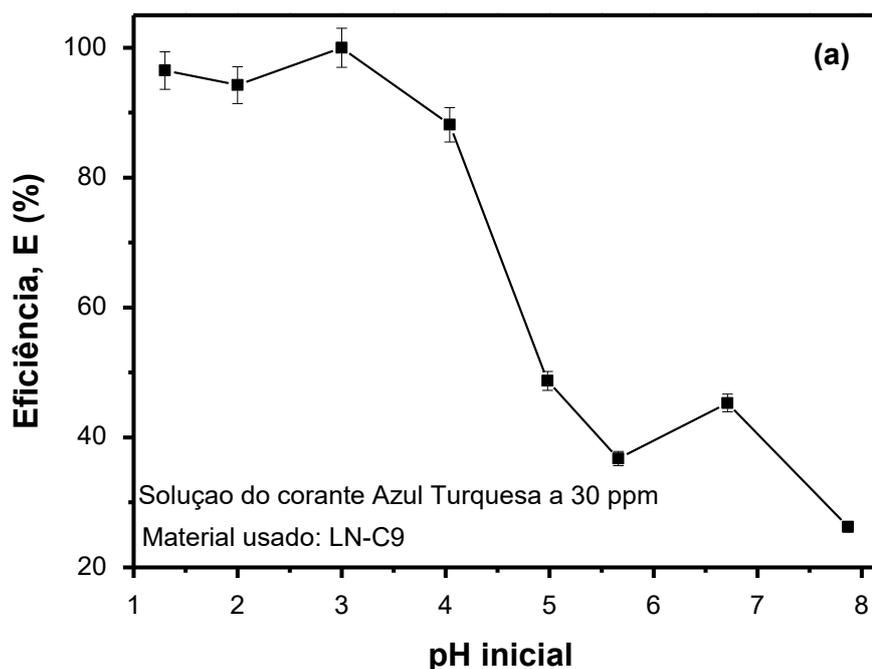
O material sintetizado ( $\text{LaNiO}_3$ ) apresentou maior remoção do corante em pH 3,0, sugerindo que a principal interação envolvida é a interação eletrostática, pois sem aferição do pH da solução aquosa do corante, que é igual a 6,0 a adsorção é baixa, pois também observado por outros trabalhos [17].

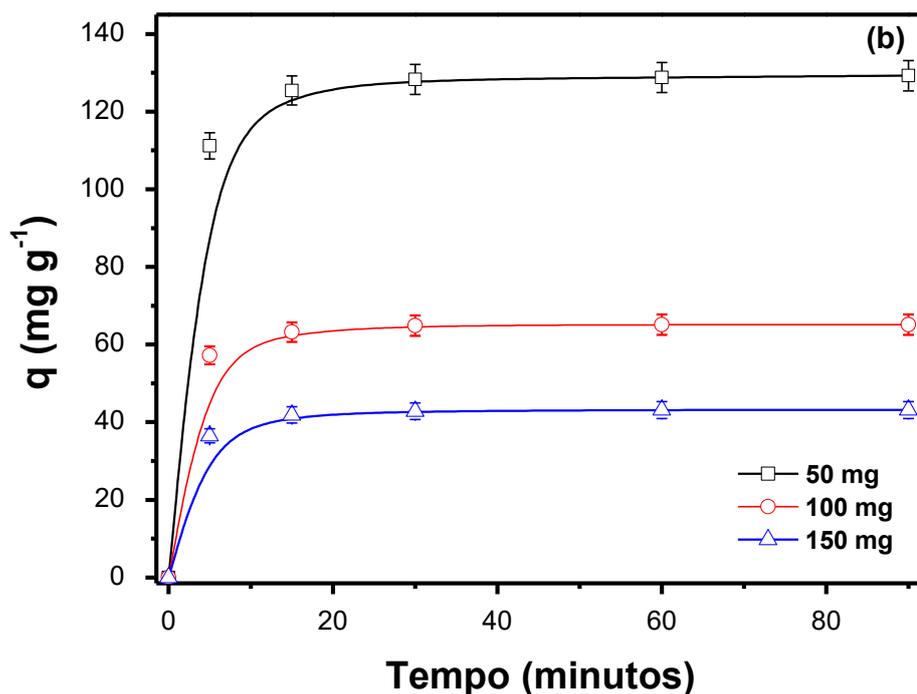
Observa-se que o material sintetizado apresentou melhor remoção do corante em valores de pH ácido. Esses valores estão de acordo com trabalhos da literatura que estudaram a remoção do corante Azul Turquesa, encontrando

pH 1,0 como o melhor pH utilizando zeólita como adsorvente e pH 2,0 utilizando carvão ativado comercial [17, 22]. Além disso, os valores obtidos a partir do ponto de carga zero indicam melhor remoção de corantes aniônicos em valores de pH abaixo do ponto de carga zero, pois em valores de pH menores que  $pH_{PCZ}$  a superfície do material será carregada positivamente e a partícula tenderá a adsorver ânions. Assim, em pH ácido (menor que  $pH_{PCZ}$ ) a interação entre adsorvente e adsorbato é maior, pois o corante azul turquesa possui grupos sulfonatos, responsáveis pelo seu caráter aniônico, possuindo, portanto, carga superficial negativa.

Além de conhecer a influência do pH do meio reacional no processo de adsorção, também é necessário entender como a massa do adsorvente pode interferir neste procedimento, a fim de otimizar as melhores condições experimentais. A influência da massa adsorvente é expressa na Figura 38(b). Vale ressaltar que este estudo foi realizado com o material sintetizado em contato com a solução corante em pH 3,0.

**Figura 38:** Eficiência de remoção do corante Azul Turquesa em função do pH inicial (a) e quantidade de corante Azul Turquesa removido por massa de adsorvente em pH 3,0 (b).





**Fonte:** Produção própria, 2019.

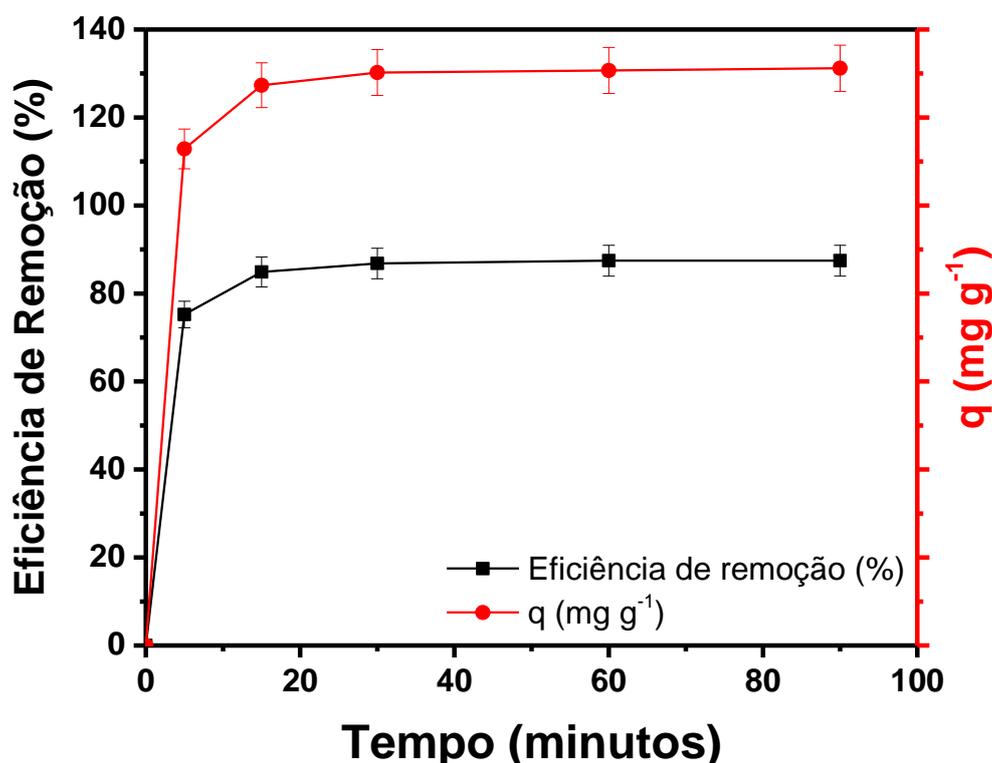
De acordo com a Figura 38(b), nota-se que a massa de 50 mg foi a que apresentou o melhor resultado, este fato já era esperado uma vez que a quantidade de corante adsorvido é inversamente proporcional à massa de adsorvente utilizada [177]. Vale ressaltar que para ambos os valores de massa a eficiência de remoção foi praticamente a mesma, em torno de 90%, sugerindo que após certa quantidade de massa, o equilíbrio entre as fases líquida e sólida é obtido, ou seja, não haverá mais remoção do composto mesmo se a quantidade do adsorvente for aumentada. Possivelmente se a massa do adsorvente fosse reduzida, haveria menos remoção do corante.

O desempenho de adsorção pode ser expresso pela eficiência de adsorção,  $E(\%)$  e pela quantidade de corante adsorvido ( $q$ ). No que diz respeito à eficiência, ela se torna maior à medida que ocorre a transferência de massa da solução corante para o material adsorvente, diminuindo assim sua concentração.

O material sintetizado e calcinado ( $\text{LaNiO}_3$ ) foi aplicado em testes de adsorção a fim de verificar a capacidade de adsorver o corante Azul Turquesa do meio aquoso. A Figura 39 mostra a eficiência de adsorção e a quantidade de corante azul turquesa adsorvido ( $q$ ) no material LN-C9 em tempos diferentes.

Observou-se que ao longo do tempo, a concentração de corante na solução diminui e conseqüentemente os valores da eficiência de adsorção (E) aumentam [98].

**Figura 39:** Eficiência de remoção e quantidade de corante azul turquesa adsorvido (q) quando utilizado o adsorvente LN-C9, em pH 3,0, a 25°C, na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>.



Fonte: Produção própria, 2020.

Observa-se que os valores aumentam rapidamente nos primeiros 5 minutos de contato entre o adsorvente e o corante azul turquesa e iniciam a estabilização em torno de 15 minutos e permanecem constantes em 30 minutos até o final do experimento com valores máximos de E% e q de aproximadamente 88% e 131 mg g<sup>-1</sup>.

Como pode ser visto na Figura 39, o equilíbrio de adsorção é alcançado em 30 min, uma vez que nenhuma adsorção adicional é observada com a continuidade do tempo. Isso se deve à alta afinidade entre a superfície do

adsorvente com grupos ou moléculas do corante, a transferência de massa da solução do corante para o adsorvente atinge o equilíbrio nesse intervalo de tempo [136].

Nos processos de adsorção, as moléculas do adsorvente podem se fragmentar, perdendo sua estrutura original, dividindo-se em radicais que ficam aderidos à superfície do adsorvente. Pode-se então considerar uma possível coordenação entre os cátions do sítio B da perovskita com grupos doadores de densidade eletrônica presentes na estrutura do corante azul turquesa como ( $\text{SO}_3^-$ ), cujos pontos de coordenação são o oxigênio, além dos grupos ( $\text{NH}_2$ ) e ( $\text{N}=\text{N}$ ), onde os pontos de coordenação são os átomos de nitrogênio [98].

O estudo cinético foi realizado utilizando os modelos de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO) e das constantes variáveis (CV). A Tabela 15 apresenta os resultados do estudo da cinética de adsorção utilizando três modelos para o material LN-C9. Além disso, a Tabela 15 mostra as quantidades de corante adsorvidas no equilíbrio, as constantes de velocidade, os coeficientes de correlação,  $\chi^2$  e desvio padrão de cada modelo.

**Tabela 15:** Parâmetros obtidos pela pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e variáveis constantes para a cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sob o material LN-C9.

<b>Pseudo Primeira Ordem</b>					
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_1$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	S.D	
$0.4041 \pm 0.0177$	$129,4508 \pm 0,6949$	0,99944	0,1608	0,0191	
<b>Pseudo Segunda Ordem</b>					
$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$q_2$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	S.D	
$0.0086 \pm 0.0007$	$132,7751 \pm 0,6390$	0,99972	0,0325	0,0081	
<b>Constantes Variáveis</b>					
$k_{AV}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{AV}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	N	$R^2$	$\chi^2$	S.D
$0.7113 \pm 0,0251$	$130,4692 \pm 0,1204$	$0,5375 \pm 0,0144$	0,99999	0,0280	0,0078

Analisando os resultados, pode-se observar que os três modelos aplicados são muito semelhantes aos dados experimentais, apresentando quantidades próximas do corante adsorvido, mas devido a essa semelhança, esses dados são insuficientes para indicar qual modelo é mais adequado para avaliar a adsorção cinética. Assim, a Tabela 16 mostra as quantidades de corante adsorvido, as constantes de velocidade, os fatores de correção dos

modelos, o  $\chi^2$  e o desvio padrão (S.D) para verificar qual modelo melhor descreve os dados experimentais.

Os três modelos cinéticos apresentaram altos valores de coeficientes lineares, indicando a eficácia da aplicação dos modelos para os estudos dos testes, porém o modelo cinético das constantes variáveis apresentou maior valor do fator de correlação, quantidades de corantes mais próximas dos valores experimentais, bem como menores valores de  $\chi^2$  e desvio padrão [154].

É possível verificar que os dados experimentais são mais adequados ao modelo cinético de constantes variáveis. Este resultado pode ser confirmado pela observação dos fatores de correlação  $R^2$ ,  $\chi^2$  e S.D (Tabela 15). Desta forma, pode-se observar que os fatores de correlação estão mais próximos de 1 para o modelo de constantes variáveis, portanto, considera-se que este modelo se ajusta melhor à adsorção estudada. Supõe-se que a interação entre o corante e o material adsorvente ocorra devido a uma alta atração eletrostática entre a superfície carregada positivamente do adsorvente, devido aos cátions e a superfície carregada negativamente o corante Azul Turquesa, adquirido pela presença do sulfonato grupos.

Para tentar entender a interação do adsorvente  $\text{LaNiO}_3$  com o corante Azul Turquesa, foram realizados testes nas mesmas condições para fins comparativos com outros materiais e os resultados são apresentados na Tabela 16.

**Tabela 16:** Eficiência de remoção (E%) e quantidade de corante adsorvido (q) para material  $\text{LaNiO}_3$  (LN-C9) e outros materiais com e sem ajuste de pH

Material	pH <sub>PCZ</sub>	Sem ajuste de pH		Com ajuste de pH	
		E(%)	q (mg g <sup>-1</sup> )	E(%)	q (mg g <sup>-1</sup> )
LN-C9	7,4	36	53,7	88	131,2
Silica gel	6,6	0,5	0,8	49	73,2
Sílica fummed	5,5	0,3	0,4	51	76,7
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0	57	85,6	88	132,0
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,6	70	104,9	87	131,0
Carvão ativado	8,3	85	127,3	91	136,2

pH<sub>PCZ</sub> = pH do ponto de carga zero; E(%) = Eficiência de remoção; q = quantidade de corante adsorvido.

Nota-se inicialmente que a medição do pH inicial em pH 3,0 melhora a eficiência de remoção dos materiais analisados, este fato pode estar associado a interações eletrostáticas entre as cargas do corante e os materiais analisados, uma vez que os valores do ponto de carga zero dos materiais estudados indicam melhor remoção do corante aniônico em valores de pH mais baixos do que  $pH_{PCZ}$ , resultados semelhantes também foram observados.

Ao comparar os materiais sintetizados neste trabalho com as sílicas, percebe-se que há uma maior eficiência de remoção para os materiais  $LaNiO_3$  com estrutura perovskita, isso provavelmente ocorre devido à suposta interação entre os pontos de coordenação do corante com os metais que ocupam o sítio B da perovskita, uma vez que as sílicas estudadas não contêm metais em sua composição.

Ao analisar os óxidos utilizados como material de partida para a síntese na remoção do corante azul turquesa, nota-se que eles apresentam uma boa eficiência de remoção com e sem medição de pH. Para resultados sem medição de pH isso era de se esperar, uma vez que o  $pH_{PCZ}$  desses materiais é superior ao do material sintetizado neste trabalho, sugerindo que no pH natural do corante (pH 6,0) já existe uma boa interação entre o corante e o adsorvente. Com a medição de pH, os resultados são semelhantes ao do material  $LaNiO_3$  com estrutura perovskita, porém o uso de óxidos mistos é capaz de reduzir o custo do material adsorvente e gerar um material menos impactante ao meio ambiente.

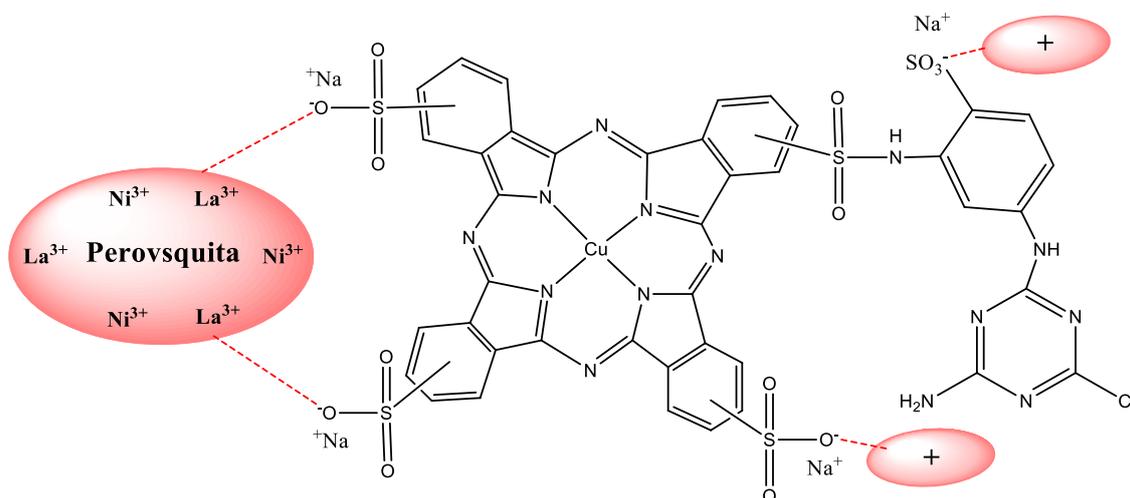
Observando os resultados da remoção do corante azul turquesa quando o carvão ativado comercial é utilizado como adsorvente, verifica-se que os dados são maiores que os do material sintetizado, este fato pode estar relacionado a uma possível área superficial maior que este tipo de material presente. No entanto, as ineficiências em alguns tipos de corantes e o alto custo nos processos de aquisição, operação e regeneração inviabilizam o uso do carvão ativado, principalmente em países com baixa condição financeira [51].

Com base na Tabela 16, o material sintetizado neste trabalho apresenta eficiência de remoção e/ou quantidade favorável de corante adsorvido quando comparado a trabalhos da literatura que utilizam o corante Azul Turquesa como adsorbato em condições semelhantes a este trabalho.

A Figura 40 mostra a possível interação entre o corante Azul Turquesa e o material  $LaNiO_3$  com estrutura perovskita. Observa-se que o processo de

adsorção é governado por interações eletrostáticas entre os grupos aniônicos do corante e os metais do sítio B da perovsquita.

**Figura 40:** Modelo de interação proposto entre o corante Azul Turquesa e o material  $\text{LaNiO}_3$  com estrutura perovsquita.



**Fonte:** Produção própria, 2021 [178].

Analisando a Figura 40, é possível confirmar a natureza aniônica do corante, através dos grupos sulfônicos ( $\text{SO}_3^-$ ), que são responsáveis por interagir com os metais  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{3+}$  presentes na estrutura da perovsquita. Além disso, destaca-se a influência da medida de  $\text{pH} = 3,0$ , que é inferior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  favorecendo uma maior interação eletrostática entre o adsorvente e o adsorbente.

Ao final do processo de adsorção, é necessário fornecer um destino adequado para o material formado, que é composto pelo sistema adsorvente/adsorbato. Assim, propõe-se que tal sistema seja submetido à calcinação, a fim de promover a decomposição da matéria orgânica, oriunda do corante (adsorbato). Diante do exposto, o sistema adsorvente//adsorbato foi submetido à análise de FTIR e DRX, para analisar os possíveis grupos presentes e se a estrutura adsorvente é mantida. O material LN-C9/T foi submetido à análise, que vem da amostra LN-C9 após adsorção do corante azul turquesa e seco a  $60^\circ\text{C}$  por 30 min. Além disso, foi realizada a caracterização do material

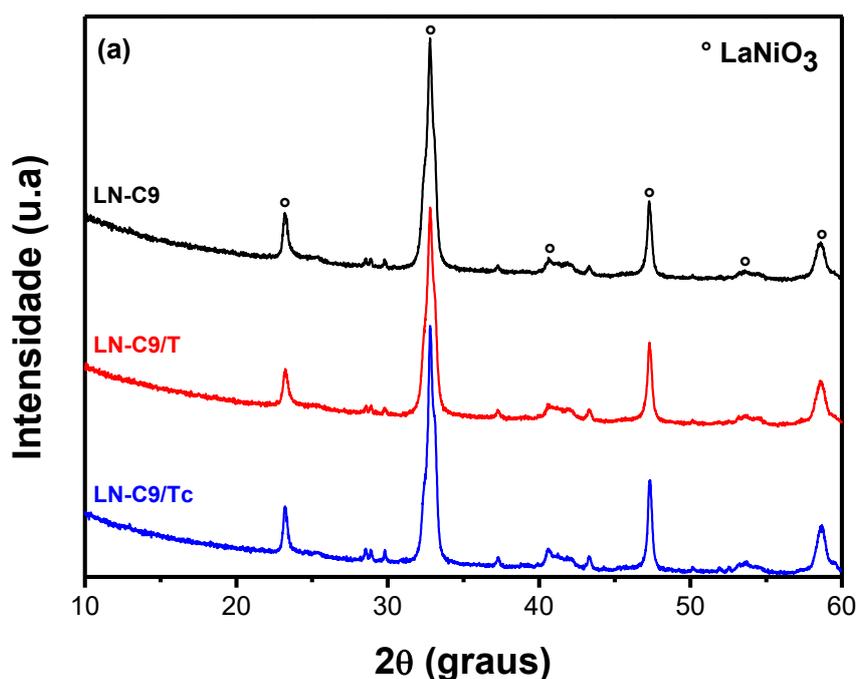
calcinado após adsorção (LN-C9/Tc) a 900°C por 2 horas para verificar se mantinha sua estrutura inicial.

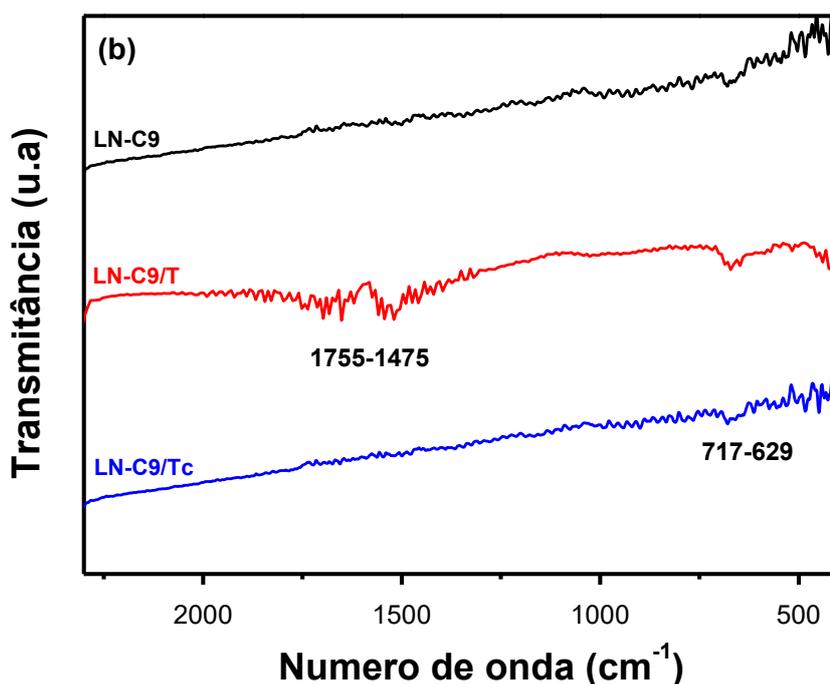
Para comprovar que a estrutura da perovsquita foi mantida após os testes de adsorção e posterior recuperação, foram realizadas análises de DRX para as amostras obtidas. O difratograma é mostrado na Figura 41(a) e mostra os picos para a fase perovsquita com  $2\theta$  a 23,21°; 32,82°; 40,56°; 47,28°; 53,42° 58,62°, conforme norma JCPDS nº 33-0711, com geometria romboédrica.

Nota-se que os materiais após adsorção (LN-C9/T) e calcinados após adsorção (LN-C9/Tc) mantiveram os picos de perovsquita  $\text{LaNiO}_3$ , indicando que a estrutura não foi comprometida com o processo e que pode ser utilizada novamente.

A Figura 41(b) mostra os espectros de FTIR das amostras antes do teste de adsorção, após o teste de adsorção e secas a 60°C por 30 min, e calcinadas a 900°C por 2 horas após o teste de adsorção, tais espectros serão comparados com os da amostra pura corante (Figura 33a).

**Figura 41:** Padrão de difração de raios X (a) e espectros de FTIR (b) do material  $\text{LaNiO}_3$  antes (LN-C9), seco após adsorção com o corante Azul Turquesa (LN-C9/T) e após calcinação (LN-C9 /Tc).





Fonte: Produção própria, 2020.

Observe que no espectro do material seco após adsorção (LN-C9/T) há o aparecimento de bandas na região de  $1755 \text{ cm}^{-1}$  a  $1475 \text{ cm}^{-1}$  correspondentes ao alongamento da ligação C=C do anel aromático, isso sugere um indício de que houve adsorção do corante Azul Turquesa no material  $\text{LaNiO}_3$  com estrutura perovskita, uma vez que essas bandas são características de grupos presentes no corante. Ao analisar o espectro do material calcinado após adsorção, percebe-se a eficiência da calcinação, uma vez que os grupos característicos do corante praticamente não aparecem, indicando que houve decomposição dos grupos orgânicos.

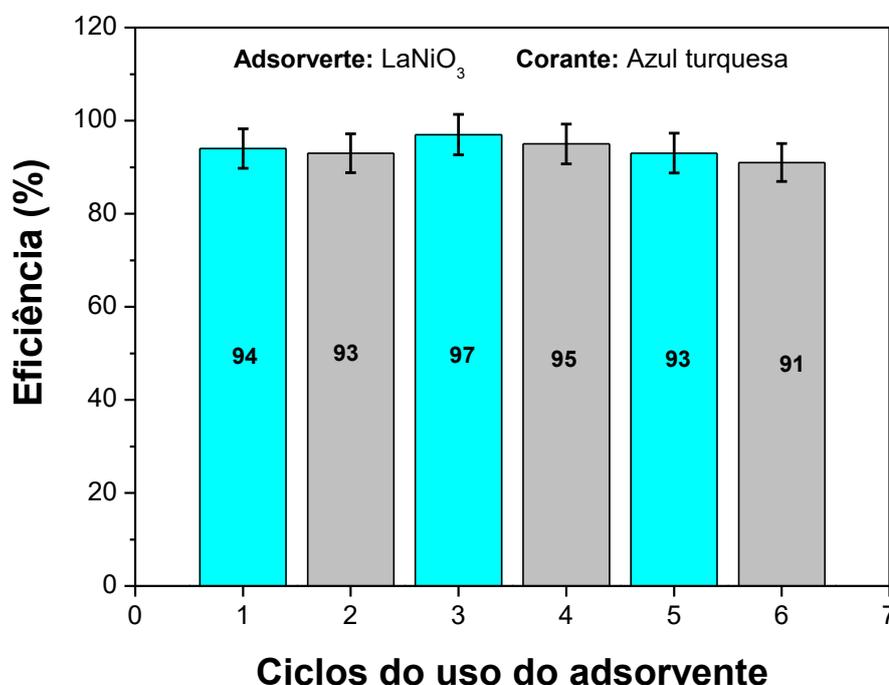
As demais bandas que estão na região entre  $717$  e  $629 \text{ cm}^{-1}$  para todos os materiais são evidências de que a estrutura da perovskita não foi destruída, pois são atribuídas ao estiramento das ligações metal-oxigênio [162].

Ao comparar os espectros do material LN-C9 e LN-C9/Tc, pode-se observar que a estrutura parece ser praticamente a mesma, sugerindo que a temperatura de calcinação utilizada para degradar o corante impregnado foi eficiente. Assim, assume-se que o material obtido ao final da calcinação é a perovskita recuperada, que pode ser testada em outros ensaios de adsorção.

Para avaliar a vida útil do adsorvente na remoção do corante Azul Turquesa, foi utilizado o material LN-C9 em ciclos sem calcinação após análise. Com este estudo foi possível perceber que o mesmo material conseguiu ser utilizado 6 vezes mantendo uma excelente eficiência de remoção, conforme os dados da Figura 42.

Diante da Figura 42, nota-se que o material estudado pode ser utilizado eficientemente na adsorção em ciclos do corante Azul Turquesa com eficiências superiores a 90% para todos os ciclos.

**Figura 42:** Eficiência da remoção do corante Azul Turquesa pelo material LN-C9 em ciclos.



**Fonte:** Produção própria, 2020.

Um estudo semelhante da literatura utilizando cinza de casca de arroz como adsorvente foi realizado em ciclos contínuos de reutilização em um banho de tingimento têxtil residual contendo os corantes Amarelo de remazol ultra RBG e Vermelho de remazol RGB gran, onde os 5 ciclos realizados no trabalho foram

diminuindo sua remoção eficiências para aproximadamente 46% no último ciclo [179].

Ao comparar o estudo citado acima com o realizado neste trabalho, nota-se que a eficiência de remoção do material estudado ( $\text{LaNiO}_3$ ) praticamente não perde sua eficiência ao longo dos ciclos, chegando a 91% em seu 6º ciclo, o que pode prometendo o uso destes como materiais adsorventes na remoção de corantes.

Estudos sobre a utilização do material  $\text{LaNiO}_3$  sintetizado pelo método proteico modificado na remoção de outros corantes também foram realizados. A Tabela 17 mostra os resultados da eficiência de remoção em pH natural e em pH otimizado para os corantes Azul Turquesa, Amarelo de Tartrazina, Azul de Metileno, Violeta Genciana e Vermelho do Congo.

**Tabela 17:** Eficiências de remoção de alguns corantes sobre o material com estrutura perovsquita  $\text{LaNiO}_3$ .

Corante	pH natural		pH aferido		Referência
	E%	q (mg. g <sup>-1</sup> )	E%	q (mg. g <sup>-1</sup> )	
Azul Turquesa	35,1	52,7	88,0	131,2	Este trabalho
Amarelo de Tartrazina	32,7	49,1	92,5	138,7	Este trabalho
Azul de Metileno	0,1	0,2	0,5	0,71	Este trabalho
Violeta Genciana	19,9	29,9	52,0	78	Este trabalho
Vermelho do Congo	32	-	-	-	104

Diante dos resultados da Tabela 17, é possível verificar que o material  $\text{LaNiO}_3$  com estrutura perovsquita exibe uma eficiência de remoção maior quando avaliados nos valores de pH aferidos, sendo o pH 3,0 para o corante Azul Turquesa e Amarelo de Tartrazina e pH 10,0 para o Azul de Metileno e Violeta Genciana. Esses resultados satisfatórios podem ser explicados pelas

interações eletrostáticas entre o corante e a perovskita. Dessa forma, sugere-se que o material em estudo também apresenta resultados satisfatórios para remoção de corantes catiônicos, aniônicos e neutros.

#### 4.4.2 Conclusões parciais

O material  $\text{LaNiO}_3$  pode ser preparado pelo método proteico modificado usando colágeno como agente quelante. O material apresentou a fase  $\text{LaNiO}_3$  com estrutura perovskita e geometria romboédrica. Este material apresenta a presença de fragmentos finos e porosos, uniformemente unidos entre si com tamanhos de poros distintos, área superficial de  $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e valor de  $\text{pH} = 7,44$  do ponto de carga zero. Na otimização das melhores condições para remoção do corante azul turquesa, a massa de 50 mg de adsorvente e o  $\text{pH}$  ácido = 3,0 foram os que apresentaram maior eficiência de remoção do corante azul turquesa. Com relação à aplicação do material  $\text{LaNiO}_3$  como adsorvente, verificou-se que o material apresentou eficiência de remoção superior a 88% para a remoção do corante Azul Turquesa em solução aquosa. Entre os modelos cinéticos estudados, os valores experimentais se ajustaram melhor ao modelo de constantes variáveis, sugerindo que os processos de interação sofrem mudanças no mecanismo de reação e velocidade durante o tempo analisado, com a atração eletrostática entre o corante e os sítios do adsorvente superfície sendo o mecanismo predominante. A estrutura da perovskita resistiu às condições de adsorção do corante em meio aquoso, além de suportar a alta temperatura de calcinação utilizada na recuperação do adsorvente. A aplicação de adsorção em ciclos revelou a possibilidade de o material adsorvente LN-C9 ser aplicado por 6 vezes consecutivas sem perder sua eficácia de remoção de corante, mantendo valores de remoção de aproximadamente 93%. O corante é decomposto durante a recuperação do adsorvente.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que é possível preparar materiais com estrutura perovskita pelo método da mecanossíntese e do método proteico modificado utilizando o colágeno como agente quelante. A obtenção dos materiais desejados foi confirmada para todas as amostras, mesmo havendo o aparecimento de algumas fases secundárias. A Microscopia Eletrônica de Varredura revelou que os materiais sintetizados apresentaram propriedades como porosidade e homogeneidade. Os valores do pH do ponto de carga zero dos materiais estudados revelou que o pH ácido (pH=3,0) era o mais indicado para uma maior eficiência de remoção, visto que esses valores estavam abaixo do  $pH_{PCZ}$ . Com relação à aplicação dos materiais como adsorventes, verificou-se que os materiais sintetizados apresentaram eficiências de remoção maiores que 49% para a remoção do corante Azul Turquesa em solução aquosa, onde os materiais com níquel no sítio B (LN-M9 e LCN-M9) sintetizados pelo método da mecanossíntese atingiram uma adsorção de 97 e 89%, respectivamente. Entre os modelos cinéticos estudados, os valores experimentais se ajustaram melhor ao modelo de constantes variáveis, sugerindo que os processos de interação sofrem mudanças no mecanismo de reação e velocidade durante o tempo analisado. A estrutura da perovskita após a adsorção do corante em meio aquoso pôde ser regenerada através da calcinação, sem alteração da sua estrutura química inicial, além de poder ser reutilizada. A aplicação na adsorção em ciclos revelou a perspectiva de o material adsorvente LN-C9 ser reaplicado sem perder sua eficiência de remoção do corante.

## 6 REFERÊNCIAS

- [1] Martins, N.; Roriz, C. L.; Morales, P.; Barros, L.; Ferreira, I. C. F. R. Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agro-industries to ensure consumer expectations and regulatory practices. *Trends Food Sci Technol.* **2016**, 52, 1-15.
- [2] Guerra, E.; Rivera, G. A.; Lompart, M.; Jares, C. G. Simultaneous determination of preservatives and synthetic dyes in cosmetics by single-step vortex extraction and clean-up followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Talanta* **2018**, 188, 251-258.
- [3] Paz, A.; Carballo, J.; Pérez, M. J.; Domínguez, J. M. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. *Chemosphere* **2017**, 181, 168-177.
- [4] Holkar, C. R.; Jadhav, A. J.; Pinjari, D. V.; Mahamuni, N. M.; Pandi,t A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *J. Environ. Manage* **2016**, 182, 351-366.
- [5] Chhabra, M.; Mishra, S.; Sreekrishnan, T. R. Combination of chemical and enzymatic treatment for efficient decolorization/degradation of textile effluent: High operational stability of the continuous process. *Biochem. Eng. J.* **2015**, 93, 17-24.
- [6] Salem, V. *Tingimento têxtil: fibras, coneitos e tecnologias*. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, **2010**.
- [7] López, M. J.; Guisado, G.; García, M. C. V.; Estrella F. S.; Moreno, J. Decolorization of industrial dyes by ligninolytic microorganisms isolated from composting environment. *Enzyme Microb. Technol.* **2006**, 40(1), 42-45.
- [8] Peixoto, F. P.; Marinho, G.; Rodrigues, K. Corantes Têxteis: Uma Revisão. *Holos* **2013**, 5, 98.

- [9] Kunz, A.; Zamora, P. P.; Moraes, S. G.; Durán, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim. Nova.* **2002**, 25(1), 78-82.
- [10] Podgornik, H.; Poljanšek I, Perdih A. Transformation of Indigo carmine by *Phanerochaete chrysosporium* ligninolytic enzymes. *Enzyme Microb Technol.* **2001**, 29(2-3), 166-172.
- [11] Acemioğlu, B. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *J Colloid Interface Sci.* **2004**, 274(2), 371-379.
- [12] Vanhulle, S.; Trovaslet, M.; Enaud, E.; et al. Decolorization, cytotoxicity, and genotoxicity reduction during a combined ozonation/fungal treatment of dye-contaminated wastewater. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42(2), 584-589.
- [13] Paulino, A. T.; Guilherme, M. R.; Reis, A. V.; Campese, G. M.; Muniz, E. C.; Nozaki, J. Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 301(1),55-62.
- [14] Kadirvelu, K. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresour. Technol.* **2003**, 87, 129-132.
- [15] Forgacs, E.; Cserhádi, T.; Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environ. Int.* **2004**, 30(7), 953-971.
- [16] Yagub, M. T.; Sen, T. K; Afroze, S.; Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, 209, 172-184.
- [17] Machado, S. W. M; Santos, M. J. B; Pedrosa, A. M. G. Estudo da remoção do corante têxtil turquesa de efluentes industriais utilizando peneiras moleculares zeolíticas sintéticas. *Scientia Plena.* **2015**, 11, 077201.

- [18] Qi, Y.; Yang, M.; Xu, W.; He, S.; Men, Y. Natural polysaccharides-modified graphene oxide for adsorption of organic dyes from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 486, 84-96.
- [19] Zhang, B.; Dong, Z.; Sun, D.; Wu, T.; Li, Y. Enhanced adsorption capacity of dyes by surfactant-modified layered double hydroxides from aqueous solution. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, 49(2016), 208-218.
- [20] Ghaly, A. E.; Ananthashankar, R.; Alhattab, M. R. V. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. *J. Chem. Eng. Process Technol.* **2013**, 05(01), 1-18.
- [21] Jianga D, Yangb Y, Huangc C, Huangd M, Chenc J, Raoa T, Rana X. Removal of the heavy metal ion nickel (II) via an adsorption method using flower globular magnesium hydroxide, *J. Hazard. Mater.* **2019**, 373, 131.
- [22] Schimmel, D.; Fagnani, K. C.; Dos Santos, J. B. O.; Barros, M. A. S. D.; Da Silva, E. A. Adsorption of turquoise blue QG reactive dye on commercial activated carbon in batch reactor: kinetic and equilibrium studies. *Brazilian Journal of Chemical Engineering.* **2010**, 27, 289 – 298.
- [23] Ramesh, K.; Rajappa, A.; Nandhakumar, V. Adsorption of Turquoise Blue Dye from Aqueous Solution using Microwave Assisted Zinc Chloride Activated Carbon Prepared from Delonix Regia Pods. *Z. Phys. Chem.* **2017**; 231(5): 1057–1076.
- [24] Aguedal, H.; Iddou, A.; Locs, J. Optimization of the Adsorption Process of Bezaktiv Turquoise Blue «VG» Textile Dye onto Diatomite Using the Taguchi Method. *Key Engineering Materials.* **2018**, 762, 81-86.
- [25] Jamil. F.; Asgher, M.; Hussain, F.; Bhatti, H. N. Biodegradation of synthetic textile dyes by chitosan beads crosslinked laccase from pleurotus ostreatus IBL-02. *The Journal of Animal & Plant Sciences.* **2018**, 28, 231-243.

- [26] Pardiwala, J. M.; Patel, F. J.; Patel, S. S. Photocatalytic degradation of RB21 dye by TiO<sub>2</sub> and ZnO under natural sunlight, Microwave irradiation and Uv-reactor. *International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology*. **2017**, 8, 8-16.
- [27] Silva, N. C. G.; Souza, M. C. M.; Silva Jr, I. J.; Santos, Z. M. dos; Rocha, M. V. P. Removal of Reactive Turquoise Blue Dye from Aqueous Solution Using a Non-Conventional Natural Adsorbent. *Separation Science and Technology*. **2015**, 50, 11, 1616-1628.
- [28] Tahir, M. A.; Bhatti, H. N.; Hussain, I.; Bhatti, I. A.; Asghar, M. Sol–Gel Synthesis of Mesoporous Silica–Iron Composite: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Studies for the Adsorption of Turquoise-Blue X-GB Dye. *Z. Phys. Chem*. **2019**, 2, 234.
- [29] Sarioglua, O. F.; Keskin, N. O. S.; Celebioglua, A.; Tekinayc, T.; Uyara, T. Bacteria immobilized electrospun polycaprolactone and polylactic acid fibrous webs for remediation of textile dyes in water. *Chemosphere*. **2017**, 184.
- [30] Mohanty, S.; Moullick, S.; Maji, S.K. Adsorption/photodegradation of crystal violet (basic dye) from aqueous solution by hydrothermally synthesized titanate nanotube (TNT). *Journal of Water Process Engineering*, **2020**. 37,101428.
- [31] Ficha de Segurança. De acordo com a norma NBR 14725-4/2012. **Sigma Aldrich**, **2022**. Disponível em: <[https://www.metaquimica.com/amfilerating/file/download/file\\_id/5789/](https://www.metaquimica.com/amfilerating/file/download/file_id/5789/)>. Acesso em: 10 novembro de 2022.
- [32] Xi, Y.; Zhang, Y.; Zhu, S.; Luo, Y.; Xu, P.; Huang. Z. PPAR-mediated toxicology and applied pharmacology. *Cells*, **2020**, v. 9, n. 2, p. 352.

[33] Oliveira, S. P; Silva, W. L. L; Viana, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica* 59, **2013**.

[34] KHAN, Idrees et al. Review on Methylene Blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, **2022**, v. 14, n. 2, p. 242.

[35] Rafatullah, Mohd. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal Of Hazardous Materials*, **2010**, v. 177, n. 1-3, p. 70-80.

[36] Dotto, G. L. Biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de *Spirulina platensis*. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de alimentos da Universidade Federal do Rio Grande Sul. Rio Grande do Sul, **2012**.

[37] Rheinheimer, D. S.; Anghinoni, I.; Conte, E. Sorção de fósforo em função do teor inicial e de sistemas de manejo de solos. *Rev. Bras. Ciência do Solo* **2003**, 27(1),41-49.

[38] Santos, V. C. G; Grassi, M. T.; Abate, G. Sorption of Hg(II) by modified K10 montmorillonite: Influence of pH, ionic strength and the treatment with different cations. *Geoderma* **2015**, 237, 129-136.

[39] Lima, C. R. M. Estudos de adsorção de tetraciclina e cromoglicato em partículas de quitosana. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, **2013**.

[40] Dehghani, M. H.; Ghadermazi, M.; Bhatnagar, A.; et al. Adsorptive removal of endocrine disrupting bisphenol A from aqueous solution using chitosan. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, 4(3), 2647-2655.

- [41] Guo, C.; Zhou, L.; Lv, J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polym. Compos.* **2013**, 21(7), 449-456.
- [42] Koumanova, B.; Allen, S. J. Decolourisation of Water / Wastewater Using Adsorption (Review). *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* **2005**, 40, 175-192.
- [43] Anjos F. S. C.; Vieira, E. F. S, Cestari, A. R. Interaction of indigo carmine dye with chitosan evaluated by adsorption and thermochemical data. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 253(2), 243-246.
- [44] Mahmoodi, N. M.; Khorramfar, S.; Najafi, F. Amine-functionalized silica nanoparticle: Preparation, characterization and anionic dye removal ability. *Desalination.* **2011**, 279(1-3), 61-68.
- [45] Pathania, D; Sharma, S.; Singh, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast. *Arab. J. Chem.* **2017**, 10, 1445-1451.
- [46] Ngah, W. S. W.; Teong, L. C.; Hanafiah, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydr. Polym.* **2011**, 83(4), 1446-1456.
- [47] Banaei, A.; Samadi, S.; Karimi, S.; Vojoudi, H.; Pourbasheer, E; Badiei, A. Synthesis of silica gel modified with 2,2'-(hexane-1,6-diylbis(oxy)) dibenzaldehyde as a new adsorbent for the removal of Reactive Yellow 84 and Reactive Blue 19 dyes from aqueous solutions: Equilibrium and thermodynamic studies. *Powder Technol.* **2017**, 319, 60-70.
- [48] Gemeay, A. H.; Aboelfetoh, E. F.; Sharkawy, R. G. E. I. Immobilization of Green Synthesized Silver Nanoparticles onto Amino-Functionalized Silica and Their Application for Indigo Carmine Dye Removal. *Water Air Soil Pollut.* **2018**, 229 (16).

- [49] Banaei, A.; Ebrahimi, S.; Vojoudi, H.; Karimi, S.; Badiei, A.; Pourbasheer, E. Adsorption equilibrium and thermodynamics of anionic reactive dyes from aqueous solutions by using a new modified silica gel with 2,2''-(pentane-1,5-diylbis(oxy))dibenzaldehyde. *Chem. Eng. Res. Des.* **2017**, 123, 50-62.
- [50] Aljeboree, A. M.; Alshirifi, A. N.; Alkaim, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arab. J. Chem.* **2017**, 10, 3381-3393.
- [51] Coelho G. F.; Celso Júnior, A. C. G.; Sousa R. F. B.; Schwantes, D.; Miola, A. J.; Domingues C. V. R. Uso De Técnicas De Adsorção Utilizando Resíduos Agroindustriais Na Remoção De Contaminantes Em Águas. *J. Agron. Sci.* **2014**, 3, 291-317.
- [52] Tsai, B.; Valdez, O. G.; Champagne, P; Cunningham, M. Poly(Poly(Ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylate) Grafted Chitosan for Dye Removal from Water. *Processes.* **2017**, 5, 12.
- [53] Pereira, K. A. A.; Osório, L. R.; Silva, M. P.; Sousa, K. S.; Filho, E. C. S. Chemical modification of chitosan in the absence of solvent for diclofenac sodium removal: pH and kinetics studies. *Mater. Res.* **2014**, 17, 141-145.
- [54] Caroni, A. L. P. F; Lima, C. R. M.; Pereira, M. R.; Fonseca, J. L. C. The kinetics of adsorption of tetracycline on chitosan particles. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 340, 182-191.
- [55] Dos Santos, A. G. Efeito do método de síntese e do tipo de metal na obtenção de perovskitas para aplicação na remoção de corantes. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, SE, **2017**.
- [56] Leite, J. O. Materiais com estrutura perovskita: síntese e aplicação na adsorção em fase líquida. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, SE, **2017**.

- [57] Liu, R.; Fu, H.; Yin, H.; Wang, P.; Lu, L.; Tao, Y. A facile sol combustion and calcination process for the preparation of magnetic  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanopowders and their adsorption behaviors of Congo red. *Powder Technol.* **2015**, 274, 418-425.
- [58] Margellou, A. G.; Papadas, I. T.; Petrakis, D. E.; Armatas, G. S. Development of enhanced surface area  $\text{LaFeO}_3$  perovskites using amino acids as templating agents. *Mater. Res. Bull.* **2016**, 83, 491-501.
- [59] Ponce, S.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of SR-substituted lanthanum manganites. *Appl. Catal. B. Environ.* **2000**, 24, 193-205.
- [60] Leontiou, A. A.; Ladavos, A. K.; Giannakas, A. E.; Bakas, T. V.; Pomonis, P. J. A comparative study of substituted perovskite-type solids of oxidic  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$  and chlorinated  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}\text{Cl}_\sigma$  form: Catalytic performance for  $\text{CH}_4$  oxidation by  $\text{O}_2$  or  $\text{N}_2\text{O}$ . *J. Catal.* **2007**, 251, 103-112.
- [61] Melo, D. S.; Marinho, É. P.; Soledade, L. E. B.; et al. Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method. *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 551-556.
- [62] Li, J.; Smith, A. E.; Kwong, K. S.; Powell, C.; Sleight, A. W.; Subramanian, M. A. Lattice crossover and mixed valency in the  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$  solid solution. *J. Solid State Chem.* **2010**, 183, 1388-1393.
- [63] Alifanti, M.; Blangenois, N.; Florea, M.; Delmon, B. Supported Co-based perovskites as catalysts for total oxidation of methane. *Appl. Catal. A. Gen.* **2005**, 280, 255-265.
- [64] Moure, C.; Peña, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Prog. Solid State Chem.* **2015**, 43, 123-148.

- [65] Toniolo, F. S.; Magalhães, R. N. S. H.; Perez, C. A. C, Schmal M. Structural investigation of  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{LaCoCuO}_3$  perovskite-type oxides and the effect of Cu on coke deposition in the partial oxidation of methane. *Appl. Catal. B. Environ.* **2012**, 117-118, 156-166.
- [66] Dos Santos, J. C. Desenvolvimento de catalisadores a base de níquel com estrutura perovskita para a utilização na produção de gás de síntese. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, SE, **2011**.
- [67] Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1981-2017.
- [68] Guarín, M. E. B. Estudo das propriedades estruturais e magnéticas em compostos multiferroicos do tipo  $\text{Yb}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$  e  $1$ ). Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, MG, **2013**.
- [69] Sunarso, J.; Hashim, S. S.; Zhu, N.; Zhou, W. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, 61, 57-77.
- [70] Dos Santos, J. C.; Pedrosa, A. M. G.; Mesquita, M. E.; De Souza, M. J. B. Síntese da perovskita do tipo  $\text{LaNiO}_3$  através do método dos precursores quelantes usando edta: otimização do teor de agente quelante. *Quim. Nova.* **2011**, 34, 1339-1342.
- [71] Zhu, J.; Li, H.; Zhong, L.; et al. Perovskite oxides: Preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. *A. C. S. Catal.* **2014**, 4, 2917-2940.
- [72] Thao, N. T. Development of perovskite catalysts for the synthesis of higher alcohols from syngas. Tese de Doutorado, Université Laval Québec, Canadá, **2007**.

- [73] Santos, H. C. F. Propriedades de catalisadores oriundos de perovskitas baseadas em ferro e cobalto. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, BA, **2011**.
- [74] Stolen, S.; Bakken, E.; Mohn, C. E. Oxygen-deficient perovskites: Linking structure, energetics and ion transport. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 429-447.
- [75] Markandeya, Y.; Suresh, K.; Bhikshamaiah, G. Strong correlation between structural , magnetic and transport properties of. *J. Alloys Compd.* **2011**, 509, 9598-9603.
- [76] Barbero, B. P.; Gamboa, J. A.; Cadús, L. E. Synthesis and characterisation of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds. *Appl. Catal. B. Environ.* **2006**, 65, 21-30.
- [77] Imanieh, M. H.; Rad, M. H.; Nadarajah, A.; Platas, J. G; López, F. R.; Martín, I. R. Novel perovskite ceramics for chemical looping combustion application. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2016**, 13, 95-104.
- [78] Magalhães, R. N. S. H.; Toniolo, F. S.; Da Silva, V. T.; Schmal, M. Selective CO oxidation reaction (SELOX) over cerium-doped  $\text{LaCoO}_3$  perovskite catalysts. *Appl. Catal. A. Gen.* **2010**, 388, 216-224.
- [79] Silva, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. *Quim. Nova.* **2004**, 27, 35-41.
- [80] Tanabe, E. Y.; Assaf, E. M. Óxidos do tipo Perovskitas para reações de redução de NO com CO. *Quim. Nova.* **2009**, 1129-1142.
- [81] Santos, H.; De Silva, L. P. C.; Passos, F. B. Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano. *Rev. Virtual Quim.* **2015**, 7, 1441-1468.

- [82] Guo, C.; Zhou, L.; Lv, J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polym. and Polym. Compos.* **2013**, 21, 449-456.
- [83] Stoerzinger, K. A.; Hong, W. T.; Wang, X. R.; et al. Decreasing the Hydroxylation Affinity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  Perovskites to Promote Oxygen Reduction Electrocatalysis. *Chem. Mater.* **2017**, 29, 9990-9997.
- [84] Fendler, A. G.; Fortunato, M. A.; Richard, M.; et al. Synthesis of oxide supported  $\text{LaMnO}_3$  perovskites to enhance yields in toluene combustion. *Appl. Catal. B. Environ.* **2016**, 180, 29-37.
- [85] Soares, A. B.; Da Silva, P.R. N.; Freitas, J.C. C.; De Almeida, C. M. Estudo da oxidação total do etanol usando óxidos tipo Perovskita  $\text{LaBO}_3$  (B=Mn, Ni, Fe). *Química Nova* **2007**, 30, 1061-1066.
- [86] Guo, Y.; Moon, B. K.; Park, S H.; et al. A red-emitting perovskite-type  $\text{SrLa}(1-x)\text{MgTaO}_6:x\text{Eu}^{3+}$  for white LED application Yue. *J. Lumin.* **2015**, 167, 381-385.
- [87] Cheng, L. Q.; Li, J. F. A review on one dimensional perovskite nanocrystals for piezoelectric applications. *J. Mater.* **2016**, 2, 25-36.
- [88] Kesić, Z.; Lukić, I.; Zdujić, M.; Jovalekić, C.; Veljković, V.; Skala D. Assessment of  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$  and  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  perovskites as heterogeneous base catalysts for biodiesel synthesis. *Fuel Process Technol.* **2016**, 143, 162-168.
- [89] Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature.* **2014**, 517, 476-480.

- [90] Lima, S. M.; Assaf, J. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Structural features of  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$  mixed oxides and performance for the dry reforming of methane. *Appl. Catal. A. Gen.* **2006**, 311, 94-104.
- [91] Luo, Y.; Wang, X.; Qian, Q.; Chen, Q. Studies on B sites in Fe-doped  $\text{LaNiO}_3$  perovskite for SCR of  $\text{NO}_x$  with  $\text{H}_2$ . *Int. J. Hydrogen Energy.* **2014**, 39, 15836-15843.
- [92] Siqueira, J. R. R.; Simões, A. Z.; Stojanovic, B. D; et al. Influence of milling time on mechanically assisted synthesis of  $\text{Pb}_{0.91}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$  powders. *Ceram. Int.* **2007**, 33, 937-941.
- [93] Cristóbal, A. A.; Botta, P. M.; Bercoff, P. G.; López, J. M. P. Mechano-synthesis and magnetic properties of nanocrystalline  $\text{LaFeO}_3$  using different iron oxides. *Mater. Res. Bull.* **2009**, 44, 1036-1040.
- [94] Bolarín, A. M.; Sánchez, F.; Ponce, A.; Martínez, E. E. Mechano-synthesis of lanthanum manganite. *Mater. Sci. Eng. A.* **2007**, 454-455, 69-74.
- [95] Schubert, U.; Husing, N. *Synthesis of Inorganic Material*. 3rd ed. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2012**.
- [96] Menezes, J. C. A.; Macêdo, M. A. Filmes Finos de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  via Processo Sol-Gel Protéico. *Sci. Plena.* **2005**, 1, 23-29.
- [97] Santos, J. C.; Souza, M. J. B.; Mesquita, M. E.; Pedrosa, A. M. G. Synthesis of  $\text{LaNiO}_3$  perovskite by the proteic gel modified method using collagen. *Sci. Plena.* **2012**, 8, 1-6.
- [98] Braga, T. P.; Dias, D. F.; De Sousa, M. F.; Soares, J. M.; Sasaki, J. M. Synthesis of air stable FeCo alloy nanocrystallite by proteic sol-gel method using a rotary oven. *J. Alloys Compd.* **2015**, 622, 408-417.

- [99] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*, 8<sup>o</sup>ed.; Cengage Learning: São Paulo, **2008**.
- [100] 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<sub>3</sub> perovskite by the modified proteic gel method and study of catalytic properties in the syngas production. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, 23, 1858-1862.
- [101] Silva, M. S.; Naves, M. M. V.; Oliveira, R. B.; Leite, O. S. M. Composição química e valor proteico do resíduo de soja em relação ao grão de soja. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2006**, 26, 571-576.
- [102] Paganini, P. P.; Rodrigues, L. C. V.; Brito, H. F.; Holsa, J.; Nunes, L. A. O.; Felinto, M. C. F. C. Síntese e caracterização do óxido misto estanho/titânio dopado com térbio para utilização em biomarcadores. In: 5<sup>o</sup> Encontro Nacional Sobre Terras Raras, **2012**, João Pessoa.
- [103] Paesano, A.; Zanatta, S. C.; Medeiros, S. N. de; Cótica, L. F.; Da Cunha, J. B. M. Mechano-synthesis of YIG and GdIG: A structural and Mössbauer study. *Hyperfine Interact.* **2006**, 161, 211-220.
- [104] Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, 46, 1-184.
- [105] Moure, A.; Castro, A.; Tartaj, J.; Moure, C. Mechano-synthesis of perovskite LaGaO<sub>3</sub> and its effect on the sintering of ceramics. *Ceram. Int.* **2009**, 35, 2659-2665.
- [106] Burcu Palas, B.; Ersoz, G.; Atalay, S. Catalytic wet air oxidation of Reactive Black 5 in the presence of LaNiO<sub>3</sub> perovskite catalyst as a green process for azo dye removal. *Chemosphere.* **2018**, 209, 823-830.

- [107] A.G. Santos, J.O. Leite, M.J.B. Souza, I.F. Gimenez, A.M.G. Pedrosa, Effect of the metal type in perovskites prepared by modified protein method in dye adsorption from aqueous medium, *Ceram. Int.* **44** (2018) 5743-5750.
- [108] Karamia, M.; Ghanbaria, M.; Amirib, O.; Salavati-Niasari, M. Enhanced antibacterial activity and photocatalytic degradation of organic dyes under visible light using cesium lead iodide perovskite nanostructures prepared by hydrothermal method. *Separation and Purification Technology*. **2020**, 253, 117526.
- [109] Phana, T. T. N.; Nikoloskia, A. N.; Bahria, P. A.; L, D. Facile fabrication of perovskite-incorporated hierarchically mesoporous/macroporous silica for efficient photoassisted-Fenton degradation of dye. *Applied Surface Science*. **2019**, 491, 488–496.
- [110] Tavakoli-Azara, T.; Mahjoubb, A. R.; Sadjadia, M. S.; Farhadyarc, N.; Sadr, M. H. Improving the photocatalytic performance of a perovskite ZnTiO<sub>3</sub> through ZnTiO<sub>3</sub>@S nanocomposites for degradation of Crystal violet and Rhodamine B pollutants under sunlight. *Inorganic Chemistry Communications*. **2020**, 119, 108091.
- [111] Santos, A. G.; Leite, J. O.; Gimenez, I. F.; Souza, M. J. B.; Pedrosa, A. M. G. Effect of the B-site cation from LaBO<sub>3</sub> and LaBO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (B = Mn or Ni) perovskites prepared by mechanosynthesis in adsorption of Congo red dye from aqueous médium. *Materials Research Express*. **2019**, 6, 10, 105065.
- [112] Manjunathaa, C. R.; Nagabhushanaa, B. M.; Raghub, M. S.; Pratibhac, S.; Dhananjayac, N.; Narayana, A. Perovskite lanthanum aluminate nanoparticles applications in antimicrobial activity, adsorptive removal of Direct Blue 53 dye and fluoride. *Materials Science & Engineering C*. **2019**, 101, 674–685.
- [113] Denga, H.; Maa, Z.; Xua, H.; Zhanga, L.; Zhonga, Y.; Sui, X. Synthesis of fibrous LaFeO<sub>3</sub> perovskite oxide for adsorption of Rhodamine B. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2019**, 168, 35–44.

[114] Farhadi, S.; Mahmoudi, F.; Amini, M. M.; Dusek, M.; Jarosova, M. Synthesis and characterization of a series of novel perovskite-type  $\text{LaMnO}_3$ /Keggin-type polyoxometalate hybrid nanomaterials for fast and selective removal of cationic dyes from aqueous solution. *Dalton Transactions*. **2017**, 46(10):3252-3264.

[115] Huerta-Flores, A. M.; Sánchez-Martínez, D.; Hernández-Romero, M. R.; Zarazúa-Morín, M. E.; Torres-Martínez, L. M. Visible-light-driven  $\text{BaBiO}_3$  perovskite photocatalysts: Effect of physicochemical properties on the photoactivity towards water splitting and the removal of rhodamine B from aqueous systems. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*. **2019**, 368, 70–77.

[116] Cristóbal, A. A.; Botta, P. M.; Bercoff, P. G.; Porto López, J. M. Mechano-synthesis and magnetic properties of nanocrystalline  $\text{LaFeO}_3$  using different iron oxides. *Materials Research Bulletin*. **2009**, 44, 1036-1040.

[117] Bolarín, A. M.; Sánchez, F.; Ponce, A.; Martínez, E. E. Mechano-synthesis of lanthanum manganite. *Materials Science and Engineering A*. **2007**, 454-455, 69-74.

[118] A. Larson, R. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Report LAUR 86-748; Los Alamos National Laboratory. Rietveld, H.; *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.

[119] Scherrer, P.; *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen*, 1918, 98-100.

[120] Karthikeyan, C.; Thamima, M.; Karuppuchamy, S. Dye Removal Efficiency of Perovskite Structured  $\text{CaTiO}_3$  Nanospheres Prepared by Microwave Assisted Method. *Mater. Today Proc.* **2019**.

[121] Smičiklas, I. D.; Milonjić, S. K.; Pfendt, P.; Raičević, S. The Point of Zero Charge and Sorption of Cadmium (II) and Strontium (II) Ions on Synthetic Hydroxyapatite. *Sep. Purif. Technol.*, **2000**, 18, 185–194.

[122] Ferreira, R. C. Aplicação de Argila Maranhense como adsorvente para corantes têxteis violeta cristal e azul turquesa em sistema aquoso. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, **2014**.

[123] Simonin, J. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* **2016**, 300, 254-263.

[124] Lemos, J. A. S.; Ribeiro, I. A.; Souza, M. J. B.; Pedrosa, A. M. G. Evaluation of the Properties of LaNiO<sub>3</sub> Material Prepared by the Modified Pechini Method for Adsorption of Environmental Contaminants. *J. Braz. Chem. Soc.* 2022, Vol. 00, No. 00, 1-18.

[125] Fernandes, J. D. G.; Melo, D. M. A.; Ziner, L. B.; Salustiano, C. M.; Silva, Z. R.; Martinelli, A. E.; Cerqueira, M.; Alves Júnior, C.; Longo, E.; Bernardi, M. I. B. Lowtemperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO<sub>3</sub> perovskite via Pechini method. *Materials Letters* **2002**, 53, 122-125.

[126] Shetkar, R. G.; Salker, A. V. Electrical, magnetic and catalytic investigations on some manganite perovskites prepared by combustion method. *J. Mater. Sci. Technol.* **2010**, 26, 1098 -1102.

[127] Zhang, Q-L.; Wu, F.; Yang, H.; Li, J-F. Low-temperature synthesis and characterization of complex perovskite (Ca<sub>0.61</sub>, Nd<sub>0.26</sub>)TiO<sub>3</sub>-(Nd<sub>0.55</sub>, Li<sub>0.35</sub>)TiO<sub>3</sub> nanopowders and ceramics by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 508, 610-615.

[128] Dyakonov, V.; Bukhanko, F. N.; Kamenev, V. I.; Zubov, E. E.; Arciszewska, M.; Dobrowolski, et. al. Lattice distortion effect on structure and on spin ordering of Mn ions in La<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>MnO<sub>3+δ</sub> manganites. *Physical review B.* **2008**, 77, 214428.

[129] Siruguri, V.; Babu, P. D.; Kaushik, S D.; Biswas, A; Sarkar, S. K.; Krishnan, M.; Chaddah, P. Neutron diffraction evidence for kinetic arrest of first order

magneto-structural phase transitions in some functional magnetic materials. *Journal of physics: condensed matter*. **2013**, 25, 496011.

[130] Bhargav, K. K.; Ram, S.; Majumder, S. B. Small polaron conduction in lead modified lanthanum ferrite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. **2015**, 638, 334–343.

[131] Song, J.; Ningb, D.; Bouwmeester, H. J. M. Influence of alkaline-earth metal substitution on structure, electrical conductivity and oxygen transport properties of perovskite-type oxides  $\text{La}_{0.6}\text{A}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  (A = Ca, Sr and Ba). *Journal Physical chemistry chemical physics*. **2020**, 22, 11984-11995.

[132] Panfilov, A.S.; Grechnev, G.E.; Lyogenkaya, A.A.; Pashchenko, V.A.; Zhuravleva, I.P.; Vasylechko, L.O.; Hreb, V.M.; Turchenko, V.A.; Novoselov, D. Magnetic properties of  $\text{RCoO}_3$  cobaltites (R=La, Pr, Nd, Sm, Eu). Effects of hydrostatic and chemical pressure. *Physica B: Condensed Matter* 553, **2019**, 80–87.

[133] Taguchi, H.; Matsu-ura, K.; Takada, M.; Hirota, K. Effect of the A-site cation on methane oxidation of perovskite-type  $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)\text{CoO}_3$  (M=Ca, Sr and Ba). *Journal of Solid State Chemistry* 190 (**2012**) 157–161

[134] Goodenough, J. B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Reports on Progress in Physics*. **2004**, 67, 1915–1993.

[135] Atfield, J. P. Structure–property relations in doped perovskite oxides. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 1147–1152.

[136] Zhao, M.; Yuan, Q.; Zhang, H.; Li, C.; Wang, Y.; Wang, W. Synergy of Adsorption and Photocatalysis on Removal of High-Concentration Dye by  $\text{Ag/AgCl/Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Nanocomposite Using  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$  as Bismuth Source. *J. Alloys Compd.* **2019**, 782, 1049–1057.

- [137] Özkan, D. Ç.; Türk, A; Celik, E. Synthesis and Characterizations of LaMnO<sub>3</sub> Perovskite Powders Using Sol-Gel Method. *Research Square*, **2021**.
- [138] Rao, M. P.; Musthafa, S.; Wu, J. J.; Anandan, S. Facile synthesis of perovskite LaFeO<sub>3</sub> ferroelectric nanostructures for heavy metal ion removal applications. *Materials Chemistry and Physics*. **2019**, 232, 200–204.
- [139] Wang, S.; Yoon, J.; Kim, G.; Huang, D.; Wang, H.; Jacobson, A. J. Electrochemical Properties of Nanocrystalline La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-x</sub> Thin Films. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 776–782.
- [140] Haron, W.; Wisitsoraat, A.; Sirimahachai, U.; Wongnawa, S. A Simple Synthesis and Characterization of LaMo<sub>3</sub> (M=Al, Co, Fe, Gd) Perovskites via Chemical Co-Precipitation Method. *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, **2018**, 40 (3), 484–491.
- [141] Pang, X.; Guo, Y.; Zhang, Y.; Xu, B.; Qi, F. LaCoO<sub>3</sub> Perovskite Oxide Activation of Peroxymonosulfate for Aqueous 2-Phenyl-5-Sulfobenzimidazole Degradation: Effect of Synthetic Method and the Reaction Mechanism. *Chem. Eng. J.*, **2016**, 304, 897–907.
- [142] Solís, R. R.; Rivas, F. J.; Gimeno, O.; Pérez-Bote, J. L. Synergism between Peroxymonosulfate and LaCoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> photocatalysis for Oxidation of Herbicides. Operational Variables and Catalyst Characterization Assessment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2017**, 92, 2159–2170.
- [143] Germiniano, T. O. Avaliação de titanatos e zirconatos de cálcio (Ca(Ti<sub>(1-x)</sub>Zr<sub>(x)</sub>O<sub>3</sub>) como catalisadores para o tratamento de efluente de lavanderia e curtume por fotocatalise heterogênea. Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, **2017**.
- [144] Ferrari-Lima, A. M. Fotodegradação de efluente de terminal de combustível com catalisadores dopados. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, **2013**.

- [145] Farhadi, S. & Mahmoudi, F. Improving the adsorption ability of perovskite-type  $\text{LaNiO}_3$  nanomaterial towards organic dyes by hybridizing with phosphotungstic acid. *Polyedron*. **2019**, 169, 39–50.
- [146] Ciola, R. *Fundamentos de Catálise*. 1<sup>a</sup> ed. Editora Moderna: São Paulo, SP, **1981**.
- [147] Bradha, M.; Vijayaraghavan, T.; Suriyaraj, S. P.; Selvakumar, R.; Ashok, A, M. Synthesis of photocatalytic  $\text{La}_{(1-x)}\text{AxTiO}_{3.5-\delta}$  (A=Ba, Sr, Ca) nano perovskites and their application for photocatalytic oxidation of congo red dye in aqueous solution, *Journal of Rare Earths*. **2015**, 33, 160-167.
- [148] Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry*. 5rd ed. Pearson: New York, **2014**.
- [149] Martins, G. A.; Domingues, O. *Estatística Geral e Aplicada*. 4<sup>a</sup> ed. Atlas: São Paulo, SP, **2011**.
- [150] Schmal, M. *Catálise Heterogênea*. *Synergia*: Rio de Janeiro, **2011**.
- [151] Wanderley, J. B. M.; Borges, F. M. M.; Ribeiro, J. P.; Pimentel, P. M.; Melo, D. M. A. Síntese e estudo microestrutural de perovskita do tipo  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$  (M = Co ou Mn) com gelatina como precursor orgânico para aplicação em catálise automotiva. *Cerâmica*, **2013**, 59, 156-159.
- [152] Zakhama, S.; Dhaouadi, H.; M'Henni, F. Nonlinear modelisation of heavy metal removal from aqueous solution using *Ulva lactuca* algae. *Bioresource Technology*. **2011**, 102, 786-796.
- [153] Dotto, G. L.; Pinto, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*. **2011**, 197, 164-170.

- [154] Oliveira, S. P.; Silva, W. L. L.; Viana, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica*. **2013**, 59, 338-344.
- [155] Lima, S. M.; Peñab, M. A.; Fierrob, J. L. G.; Assafa, J. M. Perovskites as catalyst precursors: partial oxidation of methane on  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ . *Elsevier B. V.* **2007**, 481-486.
- [156] Anderson M. T.; Vaughey, J. T.; Poeppelmeier, K. R. Structural similarities among oxygen-deficient perovskites, *Chem. of Mater.* **1993**, 5, 151.
- [157] Kekade, S. S.; Devan, R. S.; Deshmukh, A. V.; Phase, D. M.; Choudhary, R. J.; Patil, S. I. Electron transport behavior and charge ordering phenomena in  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ . *Journal of Alloys and Compounds*. **2016**, 682, 447-453.
- [158] Mo, H., Nan, H., Lang, X., Liu, S., Qiao, L., Hu, X. & Tian, H. Influence of calcium doping on performance of  $\text{LaMnO}_3$  supercapacitors. *Ceram. Int.* **2018**, 44 (8), 9733–9741.
- [159] Wang, L; Li, J.; Wang, Y.; Zhao, L. Preparation of nanocrystalline  $\text{Fe}_{3-x}\text{La}_x\text{O}_4$  ferrite and their adsorption capability for Congo red. *Journal of Hazardous Materials*. **2011**, 196, 342– 349.
- [160] Riaz, T.; Zeeshan, R.; Zarif, F.; Ilyas, K.; Muhammad, N.; Safi, S. Z.; Rahim, A.; Rizvi, S. A. A.; Rehman, I. U. FTIR analysis of natural and synthetic collagen. *Applied Spectroscopy Reviews*, **2018**, 703-746.
- [161] Aquino, F. M.; Melo; D. M. A.; Pimentel, P. M.; Braga, R. M.; Melo, M. A. F.; Martinelli, A. E.; Costa, A. F. Characterization and thermal behavior of  $\text{PrMO}_3$  (M = Co or Ni) ceramic materials obtained from gelatin. *Materials Research Bulletin*. **2012**, 47, 2605– 2609.
- [162] Santos, J. C.; Souza, M. J. B.; Ruiz, J. A. C.; Melo, D. M. A.; Mesquita, M. E.; Pedrosa, A. M. G. Synthesis of  $\text{LaNiO}_3$  perovskite by the modified proteic gel

method and study of catalytic properties in the syngas production. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, 23, 1858-1862.

[163] Garba, Z. N.; Zhou, W.; Zhang, M.; Yuan, Z. A review on the preparation, characterization and potential application of perovskites as adsorbents for wastewater treatment. *Chemosphere* **2020**, 244, 125474.

[164] Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 3<sup>a</sup> ed. John Wiley and sons: New York, **1977**.

[165] 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 crystals synthesized using gelatin as organic precursor. *Materials Letters*. **2010**, 64, 2700-2703.

[166] Alfredo, A. P. C.; Gonçalves, G. C.; Lobo, V. S.; Montanher, S. F. Adsorção de azul de Metileno em casca de batata utilizando sistemas em batelada e coluna de leito fixo. *Revista Virtual de Química* **2015**, 7, 1909-1920.

[167] Ye, C.; Wang, R.; Wang, H.; Zhang, H.; Jiang, F. Kinetic Study on the Hydrolysis of p-nitrophenyl picolinate Catalyzed by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LaNiO<sub>3</sub>-Perovskite-type Oxides. *Research Square*. **2020**.

[168] Sellam, D.; Ikkour, K.; Dekkar, S.; Messaoudi, H.; Belaid, T.; Roger, A. C. CO<sub>2</sub> Reforming of Methane over LaNiO<sub>3</sub> Perovskite Supported Catalysts: Influence of Silica Support. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. **2019**, 14, 3, 568-578.

[169] Hu, Q.; Yue, B.; Shao, H.; Yang, F.; Wang, J.; Wang, Y.; Liu, J. Facile syntheses of perovskite type LaMO<sub>3</sub> (M=Fe, Co, Ni) nanofibers for high performance supercapacitor electrodes and lithium-ion battery anodes. *Journal of Alloys and Compounds*. **2021**, 852, 157002.

[170] Wang, X.; Cao, W.; Qin, L.; Lin, T.; Chen, W.; Lin, S.; Yao, J.; Zhao, X.; Zhou, M.; Hang, C.; Wei, H. Boosting the Peroxidase-Like Activity of Nanostructured Nickel by Inducing Its 3+ Oxidation State in LaNiO<sub>3</sub> Perovskite and Its Application for Biomedical Assays. *Theranostics*. **2017**, 7, 2277-2286.

[171] Bian, J.; Su, R.; Yao, Y.; Wang, J.; Zhou, J.; Li, F.; Wang, Z. L.; Sun, C. Mg Doped Perovskite LaNiO<sub>3</sub> Nanofibers as an Efficient Bifunctional Catalyst for Rechargeable Zinc–Air Batteries. *ACS Appl. Energy Materials*. **2019**, 2, 923-931.

[172] Santiago, P.; Lima, C. C.; Bott-Neto, J. L.; Fernández, P.; Angelucci, C. A.; Garcia, J. S. Perovskite Oxides as Electrocatalyst for Glycerol Oxidation. *ChemRxiv*. **2020**.

[173] Hu, K.; Ding, W.; Wang, S.; Li, Q.; Zhang, M.; Huang, F.; Kong, X.; Liu, Q. Facile synthesis of LaNiO<sub>3</sub> microspheres with efficient broad band microwave absorption performance. *Journal of Alloys and Compounds*. **2020**, 848, 156579.

[174] Júnior, E. O. M.; Leite, J. O.; Santos, A. G.; Souza, M. J. B.; Pedrosa, A. M. G. Nickel-based perovskite catalysts: synthesis and catalytic tests in the production of syngas. *Cerâmica*. **2018**, 64, 436-442.

[175] Jadhav, A. L.; Khetre, S. M.; *International Nano Letters* **2020**, 10, 23.

[176] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R., **2010**. Introdução à Espectroscopia. 4ª ed. Cengage Learning: São Paulo, SP.

[177] Lemos, J. A. S.; Souza, V. M. S.C.; Ribeiro, I. A.; Souza, M. J. B.; Pedrosa, A. M. G.; *Study of the influence of perovskite structure site A metals on the adsorptive properties in liquid medium*; Anais do 13th Brazilian Meeting on Adsorption: Fortaleza/CE/Brazil, 59, **2021**.

[178] Lemos, J. A. S.; Ribeiro, I. A.; Souza, M. J. B.; Pedrosa, A. M. G. Evaluation of the Properties of LaNiO<sub>3</sub> Material Prepared by the Modified Proteic Method for

Adsorption of Environmental Contaminants. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2022**, Vol. 00, No. 00, 1-18.

[179] Barcellos, I. O.; De Lima, T.; Blosfeld, A. M. Determinação do número de ciclos de reuso do adsorvente cinza de casca de arroz no tratamento de um banho residual de tingimento têxtil. *Eclética Química*. **2013**, 38, 176-186.