

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS GRADUAÇÃO E PESQUISA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JULI EVELYN NASCIMENTO COUTO

**SÍNTESE DE PEROVSKITAS  $\text{LaCoO}_3$  E  $\text{LaFeO}_3$  PARA APLICAÇÃO NA  
REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS VIA ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA**

São Cristóvão - SE

(2020)

JULI EVELYN NASCIMENTO COUTO

**SÍNTESE DE PEROVSKITAS  $\text{LaCoO}_3$  E  $\text{LaFeO}_3$  PARA APLICAÇÃO NA  
REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS VIA ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza

São Cristóvão (SE)

(2020)

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

C871s Couto, Juli Evelyn Nascimento  
Síntese de perovskitas  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaFeO}_3$  para aplicação na remoção de corantes têxteis via adsorção em fase líquida / Juli Evelyn Nascimento Couto ; orientador Marcelo José Barros de Souza. – São Cristóvão, SE, 2020.  
83 f.: il.

Dissertação (mestrado em Engenharia química) – Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Engenharia química. 2. Perovskita. 3. Adsorção. 4. Águas residuais - Purificação - Remoção de cor. I. Souza, Marcelo José Barros de, orient. II. Título.

CDU 66.0

JULI EVELYN NASCIMENTO COUTO

**SÍNTESE DE PEROVSKITAS  $\text{LaCoO}_3$  E  $\text{LaFeO}_3$  PARA APLICAÇÃO NA  
REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS VIA ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA**

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-graduação em Engenharia  
Química da Universidade Federal de Sergipe em 21 de fevereiro de 2020.

BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza  
Orientador (DEQ/UFS)



---

Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela  
Membro Interno (DEQ/UFS)



---

Profa. Dra. Anne Michelle Garrido Pedrosa  
Membro Externo (DQI/UFS)

## RESUMO

Os impactos ambientais causados pela emissão de efluentes têxteis nos corpos hídricos têm atraído atenção devido à toxicidade e dificuldade de tratamento para remoção de compostos presentes em águas residuais de tingimento, em especial os corantes. Entre as técnicas empregadas no tratamento de águas residuais de tingimento, a tecnologia de adsorção é uma das mais eficientes na remoção de corantes de meios aquosos. Diversos materiais têm sido utilizados como adsorventes e estudos recentes vêm mostrando o promissor uso de materiais com estrutura perovskita na remoção de corantes têxteis. Perovskitas são óxidos mistos altamente versáteis exibindo propriedades magnéticas, elétricas, ópticas, catalíticas e adsorptivas. No presente trabalho, os materiais  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaFeO}_3$  foram sintetizados, caracterizados e estudados como adsorventes com o objetivo de remoção do corante vermelho Congo em meio aquoso, tendo como proposta a regeneração dos adsorventes, a qual torna o uso de perovskitas uma alternativa promissora frente a adsorventes clássicos. Os materiais foram sintetizados via método proteico modificado e os pós precursores da fase perovskita foram analisados via análise termogravimétrica (TG/DTG) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). A formação da estrutura perovskita foi comprovada através dos difratogramas de raios X, obtendo-se as fases cristalinas dos óxidos mistos  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaFeO}_3$ . O material LCO-C obteve maior área superficial específica comparado ao LFO-C. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicaram que os materiais LCO-C e LFO-C apresentam uma estrutura de partícula porosa. O ponto de carga zero de ambos os adsorventes ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) foi estimado em 6,6. As amostras de perovskita estudadas foram aplicadas para remover o corante vermelho Congo nas concentrações de 10, 30 e 50 ppm. A melhor eficiência de remoção ocorreu na concentração de 10 ppm, denotando uma eficiência de 82% para LCO-C e 71% para o adsorvente LFO-C. Entre os modelos cinéticos estudados, o de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou quando aplicados usando ambos materiais. A aplicação dos modelos de equilíbrio de adsorção de Freundlich e Langmuir para os dados de adsorção usando as amostras de LCO-C e LFO-C mostrou-se satisfatória em função do bom ajuste com os dados experimentais. Os adsorventes pós etapa de adsorção foram recuperados e utilizados em novos ciclos de adsorção mantendo eficiências semelhantes. Os resultados obtidos sugerem que os adsorventes desenvolvidos são promissores na remoção de corantes descartados pela indústria têxtil, indicando potencial aplicabilidade para o tratamento desses efluentes.

PALAVRAS-CHAVE: perovskitas; adsorção; remoção de corantes.

## ABSTRACT

The environmental impacts caused by the emission of textile effluents in water bodies have attracted attention due to the toxicity and difficulty of treatment to remove these compounds present in dyeing wastewater, in particular, dyes. Among the techniques employed in the treatment of dyeing wastewater, the adsorption technology is one of the most efficient in to remove dyes from aqueous media. Several materials have been used as adsorbents and recent studies have shown the promising use of materials with perovskite structure in the removal of textile dyes. Perovskites are highly versatile mixed oxides exhibiting magnetic, electrical, optical, catalytic and adsorptive properties. In the present work, the materials  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{LaFeO}_3$  were synthesized, characterized and studied as adsorbents in order to remove a textile dye in aqueous medium, with the proposal of regenerating the adsorbents, in which makes the use of perovskites a promising alternative to classic adsorbents. The materials were synthesized using a modified protein method and the precursor powders of the perovskite phase were analyzed via thermogravimetric analysis (TG/DTG) and infrared spectroscopy (FTIR). The formation of the perovskite structure was proven by X-ray diffraction, obtaining the crystalline phase of the mixed oxides  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{LaFeO}_3$ . The LCO-C material obtained a greater specific surface area compared to the LFO-C. The images obtained by scanning electron microscopy indicated that the materials LCO-C and LFO-C present a uniform particle structure. The zero charge point ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) was estimated at 6.6. The perovskite samples studied were applied to remove Congo red dye at concentrations of 10, 30 and 50 ppm. The best removal efficiency occurred at a concentration of 10 ppm, showing an efficiency of 82% for LCO-C and 71% for the LFO-C adsorbent. Among the kinetic models studied, the pseudo-second order was the one that best fit when applied using both materials. The application of the Freundlich and Langmuir adsorption equilibrium models for the adsorption data using the LCO-C and LFO-C samples was satisfactory due to the good fit with the experimental data. The adsorbents after the adsorption stage were recovered and used in new adsorption cycles maintaining similar efficiencies. The results obtained suggest the adsorbents developed are promising in the removal of dyes discarded by the textile industry, indicating potential applicability for the treatment of these effluents.

**KEYWORDS:** perovskites; adsorption; dye removal.

“E não sabendo que era impossível, foi lá e fez”

*Jean Cocteau*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, por tudo que fez e permite que aconteça em minha vida, por todas as bênçãos e ensinamentos, sem Ti nada sou.

Aos meus pais Américo e Eliete, pela dedicação, amor e por todo o esforço que fizeram e ainda fazem por mim.

As minhas irmãs Délis e Débora, pelo apoio, carinho e amizade.

Ao meu noivo Antonio Paulo pelo amor, companheirismo e suporte nessa jornada.

Aos colegas do SINCAT e LABCAT pela ajuda com equipamentos e conversas amistosas.

Ao professor Marcelo e a professora Anne Michelle pelos ensinamentos e orientações ao longo desses anos.

A CAPES por possibilitar a realização de minha pesquisa através da concessão da bolsa. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Etapas do processo produtivo têxtil simplificado.....	4
<b>Figura 2</b> – Estrutura química do corante vermelho do Congo.....	9
<b>Figura 3</b> – Estrutura ideal da perovskita $ABO_3$ com cátion A no centro da célula unitária (a) e cátion B no centro do octaedro (b) .....	11
<b>Figura 4</b> - Estrutura cristalina romboédrica do $LaCoO_3$ .....	13
<b>Figura 5</b> - Representação da quelação de íons metálicos pelo ácido cítrico com formação de um polímero.....	17
<b>Figura 6</b> – Ilustração das fases de adsorção sobre metais.....	20
<b>Figura 7</b> – Principais etapas envolvidas na síntese dos adsorventes.....	30
<b>Figura 8</b> – Curvas de TG/DTG para a amostra LCO-P.....	36
<b>Figura 9</b> – Curvas de TG/DTG para a amostra LFO-P.....	37
<b>Figura 10</b> – Espectros de FTIR para o colágeno.....	38
<b>Figura 11</b> – Espectros de FTIR para a amostra LCO-P.....	39
<b>Figura 12</b> – Espectros de FTIR para a amostra LFO-P .....	40
<b>Figura 13</b> – Difratoograma de raios-X para as amostras LCO-C.....	41
<b>Figura 14</b> – Difratoograma de raios-X para as amostras LCO-C.....	42
<b>Figura 15</b> – Curva para determinação do ponto de carga zero para ( $pH_{PCZ}$ ) para as amostras LCO-C e LFO-C.....	45
<b>Figura 16</b> – Micrografia eletrônica de varredura para a amostra LCO-C.....	46
<b>Figura 17</b> – Micrografia eletrônica de varredura para a amostra LFO-C.....	47
<b>Figura 18</b> – Eficiência de remoção nas concentrações de 10, 20 e 30 ppm para a amostra LCO-C.....	49
<b>Figura 19</b> – Eficiência de remoção nas concentrações de 10, 20 e 30 ppm para a amostra LFO-C.....	49
<b>Figura 20</b> – Cinética de adsorção do corante vermelho Congo nas concentrações de 10,30 e 50 ppm para o adsorvente LCO-C.....	52
<b>Figura 21</b> – Cinética de adsorção do corante vermelho Congo nas concentrações de 10,30 e 50 ppm para o adsorvente LFO-C .....	53
<b>Figura 22</b> – Difratoograma de raios-X para os adsorventes recuperados LCO-C e LCO-R...	56
<b>Figura 23</b> – Difratoograma de raio-X para os adsorventes LFO-C e LFO-R.....	56
<b>Figura 24</b> – Eficiência de remoção após ciclos reuso dos adsorventes LCO-R e LFO-R .....	58

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Características dos efluentes gerados nas etapas do processo têxtil.....	<b>5</b>
<b>Tabela 2</b> – Exemplos de perovskitas e os tipos de estrutura assumidas .....	<b>12</b>
<b>Tabela 3</b> – Reagentes utilizados para síntese e aplicação do adsorvente .....	<b>29</b>
<b>Tabela 4</b> – Codificação das amostras do trabalho .....	<b>31</b>
<b>Tabela 5</b> – Área superficial específica e tamanho médio do cristalito .....	<b>43</b>
<b>Tabela 6</b> – Ponto de carga zero para as amostras LCO - C e LFO - C.....	<b>45</b>
<b>Tabela 7</b> – Quantidade de corante adsorvido (q) no tempo de 90 minutos para os materiais LCO-C e LFO-C.....	<b>51</b>
<b>Tabela 8</b> – Capacidade de adsorção do corante vermelho Congo sob adsorventes tipo óxidos mistos.....	<b>51</b>
<b>Tabela 9</b> – Parâmetros obtidos através dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os adsorventes em diferentes concentrações .....	<b>54</b>
<b>Tabela 10</b> – Parâmetros obtidos para as isotermas de Freundlich e Lagmuir.....	<b>55</b>
<b>Tabela 11</b> – Dados comparativos sobre eficiência de remoção do corante VC (%) e a capacidade de adsorção dos adsorventes antes e após o 1º ciclo de reuso a 10, 30 e 50 ppm.....	<b>57</b>
<b>Tabela 12</b> – Dados de eficiência de remoção e capacidade de adsorção após três ciclos de reuso a 30 ppm durante 90 minutos.....	<b>58</b>

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
	2.1 Objetivo Geral.....	3
	2.2 Objetivos Específicos.....	3
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>4</b>
	3.1 Indústria Têxtil e seus Efluentes.....	4
	3.2 Corantes.....	6
	3.2.1 Corante vermelho Congo .....	8
	3.3 Óxidos tipo perovskita.....	10
	3.3.1 Estrutura cristalina das perovskitas.....	12
	3.3.2 Propriedades das perovskitas .....	13
	3.3.2.1 Propriedades adsorptivas dos óxidos perovskitas.....	14
	3.3.2.2 Defeitos estruturais.....	15
	3.3.3 Síntese dos óxidos mistos do tipo perovskita.....	16
	3.3.3.1 Método dos precursores poliméricos .....	16
	3.3.3.2 Método dos precursores quelantes.....	18
	3.3.3.3 Método proteico modificado .....	18
	3.4 Adsorção.....	19
	3.4.1 Adsorção em metais e óxidos metálicos .....	20
	3.4.2 Tratamento de efluentes por adsorção .....	21
	3.4.3 Adsorção de corantes .....	21
	3.5 Processo de adsorção .....	22
	3.5.1 Isoterma de adsorção.....	22
	3.5.2 Cinética de adsorção.....	24
	3.5.3 Fatores que influenciam na adsorção .....	27
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>29</b>
	4.1 Reagentes utilizados .....	29
	4.2 Síntese dos adsorventes .....	29
	4.3 Caracterização dos adsorventes .....	31
	4.3.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	31
	4.3.2 Difractometria de raios X (DRX).....	31

4.3.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	32
4.3.4 Área superficial específica (ASE) .....	32
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	32
4.3.6 Determinação do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ).....	33
4.4 Ensaio de adsorção em fase líquida .....	33
4.5 Recuperação dos adsorventes e testes de reuso.....	34
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>35</b>
5.1 Caracterização dos pós precursores .....	335
5.1.1 Análise Termogravimétrica.. .....	35
5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	37
5.2 Caracterização dos adsorventes .....	40
5.2.1 Difratomia de raio-X.....	40
5.2.2 Área Superficial específica e tamanho médio do cristalito.....	43
5.2.3 Ponto de Carga Zero ( $pH_{PCZ}$ ).....	44
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
5.3 Eficiência de remoção do corante.....	47
5.4 Cinética e Equilíbrio de adsorção .....	52
5.5 Recuperação do adsorvente e estudos de reuso .....	55
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>59</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>60</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>72</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos os problemas ambientais vêm crescendo exponencialmente e se tornado cada vez mais frequentes e preocupantes. Neste sentido, tem se buscado formas de reduzir a poluição para que seja possível manter a qualidade de vida em nosso planeta. Dentre as fontes emissoras de resíduos, as indústrias são uma das principais poluidoras do meio ambiente.

A indústria têxtil é considerada um importante setor da economia brasileira, o que faz do Brasil o terceiro maior produtor de tecidos de algodão no mundo e um dos dez maiores produtores de fios, tecidos e malhas. A indústria têxtil encerrou 2018 com crescimento de 5,7% na produção de vestuário, alcançando 8,9 bilhões de peças. Entretanto, apesar desse setor ser bastante promissor no país, as indústrias têxteis produzem resíduos que se não tratados podem trazer danos para o meio ambiente. (ABIT, 2019; ALMEIDA *et al.*, 2004).

Os corantes são compostos orgânicos aromáticos com estrutura complexa formada por vários grupos funcionais cujo objetivo principal é dar cor a um material. Mais de 10.000 tipos de corantes e pigmentos estão sendo usados pelas indústrias e aproximadamente 0,7 milhão de tons desses compostos são sintetizados a cada ano. Os corantes podem ser de origem natural ou sintética e podem ser classificados em corantes ácidos, básicos, azo, bem como corantes pertencentes à classe de complexos metálicos. (BHATNAGAR e JAIN, 2005; OGUGBUE, 2011; ARSLAN *et al.* 2008; ASKU, 2005).

Com o intuito de tratar efluentes têxteis, uma ampla gama de processos vem sendo empregados aos quais pode-se ressaltar o uso de técnicas físicas, químicas e biológicas. Coagulação química (KIM *et al.* ,2004), oxidação química e eletroquímica (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001), ozonização (MAHMOODI, 2011), ultrafiltração de superfície (AHMAD,2006) e adsorção (SANTOS *et al.*, 2018; ARABI *et al.* 2018; SHU *et al.* 2015) podem ser aplicadas como exemplo. No entanto, a adsorção vem sendo bastante empregada devido à simplicidade da operação, custo satisfatório e alta eficiência de remoção de resíduos indesejados (ARABI, *et al.* 2018, SHU *et al.* 2015).

Muitos materiais têm sido utilizados como adsorventes para remover corantes, como exemplo, carvão ativado, zeólitas, cascas de frutas e óxidos metálicos. Entre esses adsorventes, o carvão ativado é o mais utilizado nos processos de remoção de corantes devido à sua alta eficiência. No entanto, este material apresenta algumas desvantagens, como alto custo, difícil descarte e regeneração. Além disso, há casos em que o carvão ativado tem a limitação de ser

seletivo para alguns corantes. Sendo assim, há uma crescente busca por materiais que visem vencer essas possíveis limitações dos adsorventes clássicos (DENIZ e KEPERCI, 2016; PURKAIT, *et al.* 2007).

Perovskitas são materiais cerâmicos classificados como óxidos mistos com uma fórmula geral  $ABO_3$ . Nesta estrutura, a posição A é ocupada por íons metálicos com grandes raios atômicos, como aqueles do bloco 1, bloco 2 e terras raras, enquanto a posição B geralmente compreende cátions com raios atômicos menores, como metais de transição (ZHU, 2015; GRABOWSKA, 2016). Óxidos perovskitas são materiais que possuem propriedades magnéticas, elétricas, ópticas, térmicas, catalíticas e adsorptivas. Estas características tornam este material altamente versátil. (SANTOS *et al.*,2017; SHU *et al.* 2015, MOURE e PEÑA,2015).

A descoberta recente do uso de perovskitas como adsorventes expande ainda mais o uso desses materiais. O desenvolvimento de novos adsorventes como as perovskitas, por exemplo, possibilita a escolha do adsorvente mais adequado a cada processo, não limitando somente aos que já são empregados. Nesse contexto, as perovskitas são uma alternativa aos adsorventes clássicos por ser um material de baixo custo, implementação simples e de fácil recuperação e reutilização (SANTOS *et al.*,2017; SHU *et al.* 2015).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Estudar a adsorção em fase líquida do corante vermelho Congo sobre materiais adsorventes  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaFeO}_3$ .

### 2.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar os materiais  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaFeO}_3$  através do método protéico modificado;
2. Caracterizar os materiais sintetizados por difratometria de raios X, adsorção de nitrogênio à 77K, análise térmica via TG/DTG, espectroscopia de infravermelho, ponto de carga zero e microscopia eletrônica de varredura;
3. Investigar a adsorção em fase líquida sobre o corante vermelho Congo nas concentrações de 10, 30 e 50 ppm e estabelecer curvas de eficiência e capacidade de adsorção em função do tempo;
4. Avaliar comparativamente o desempenho dos adsorventes quanto a cinética de adsorção de acordo com os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem
5. Correlacionar os dados de equilíbrio adsorção com modelos da literatura de Freundlich e Langmuir;
6. Realizar teste de recuperação e reuso dos adsorventes.

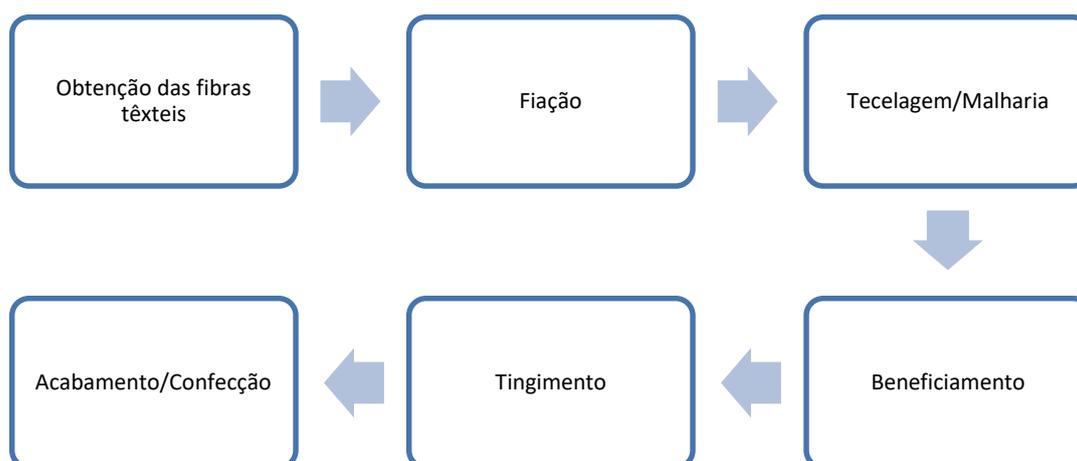
### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Indústria Têxtil e seus Efluentes

A indústria têxtil compreende um dos setores de maior destaque no cenário socioeconômico do Brasil, englobando 30 mil empresas e 1,7 milhão de empregos diretos, é o segundo maior empregador da indústria de transformação. Além disso, o Brasil abriga o quinto maior parque têxtil do mundo, com uma produção anual de 9 bilhões de peças (ABIT, 2019).

O processo produtivo têxtil engloba diversas etapas, as quais podem ser representadas de forma simplificada no fluxograma da Figura 1:

**Figura 1** – Etapas do processo produtivo têxtil simplificado



**Fonte:** Adaptado de CHAIM, 2013.

Dentre as etapas envolvidas para a fabricação dos tecidos tem-se primeiramente a obtenção das fibras têxteis seguido pela fiação, onde ocorre a obtenção do fio, tendo como matéria-prima fibras naturais e/ou manufaturadas. Em seguida, o fio pode ser enviado para o beneficiamento ou diretamente para as etapas de enobrecimento (passando pela tecelagem e/ou malharia) e confecções. O beneficiamento envolve tingimento, engomagem, retorção e tratamentos especiais. Na tecelagem e/ou malharia faz-se a elaboração do tecido plano. No enobrecimento faz-se o preparo, o tingimento, a estamparia e o acabamento dos tecidos, malhas ou artigos confeccionados. Na confecção aplica-se as diversas tecnologias sobre os produtos têxteis, bem como faz-se o acréscimo dos acessórios nas peças (BASTIAN e ROCCO, 2009).

A produção total de corantes no mundo é elevada e a estimativa é de 800.000 toneladas por ano. Estima-se que cerca de 10-15% da produção total de corantes no mundo entrem no meio ambiente através dos efluentes. Os efluentes têxteis tipicamente são bastante coloridos, devido principalmente aos corantes não utilizados durante o processo de tingimento (KUNZ *et al.* 2002; GANODERMAIERI *et al.*, 2005).

Os corantes têxteis são diariamente descartados em grande quantidade em águas naturais no mundo todo. Quando expostos de forma indevida os corantes exibem sua toxicidade ao meio ambiente como por exemplo, a diminuição na penetração de luz, alterações na cor e turbidez da água, bem como diminuição na concentração de oxigênio dissolvido e mudanças na biota e na sobrevivência da fauna aquática. (CAMPOS, 2006; PAVAN, *et al.* 2007).

Outro grande problema está relacionado com a não biodegradabilidade dos efluentes devido a presença dos corantes, e de outros componentes adicionados aos processos como surfactantes e aditivos. Tipicamente os efluentes oriundos do processo de tingimento contêm corantes hidrolisados, substanciais quantidades de álcalis e alta concentração de cloreto de sódio (GANODERMAIERI *et al.*, 2005). A Tabela 1 mostra as principais características dos efluentes gerados na indústria têxtil.

**Tabela 1** – Características dos efluentes gerados nas etapas do processo têxtil

<b>Processo</b>	<b>DQO (g/L)</b>	<b>DBO (g/L)</b>	<b>pH</b>	<b>Volume de água usado (L/Kg)</b>
Engomagem	4,6 – 4,9	1,7 – 5,2	–	3 – 9
Desemulsificação	8,0	0,1 – 2,9	10 – 13	26 – 43
Branqueamento	6,7 – 13,5	0,1 – 1,7	8,5 – 9,6	3 – 124
Mercerização	1,6	0,05 – 0,1	5,5 – 9,5	232 – 308
Tingimento	1,1 – 4,6	0,01 – 1,8	5 – 10	8 – 300

**Fonte:** Dos Santos *et al.*, 2007.

Ao analisar os dados expostos na Tabela 1 pode-se citar que as etapas que demandam maior quantidade de água e geram efluentes com altas taxas de DBO, DQO e cor são as etapas finais do processo correspondentes as operações de branqueamento, mercerização e tingimento.

O que determina um dos principais problemas enfrentados hoje pelas indústrias têxteis referente ao descarte adequado destes efluentes (CAMPOS, 2006; DOS SANTOS *et al.*, 2007).

Portanto, a necessidade de cumprimento a legislação e fiscalização ambiental, por parte das indústrias têxteis torna a busca por tecnologias eficientes e acessíveis de tratamento destes efluentes uma prioridade (ROYER, 2008; GUARANTINI e ZANONI, 2000).

### 3.2 Corantes

De acordo com a INDEX 2019, estão catalogados mais de oito mil corantes sintéticos sendo aplicados na indústria têxtil. Os corantes são definidos como compostos orgânicos aromáticos formados por diversos grupos funcionais, cujo principal objetivo é conferir cor a determinado material. Os corantes podem ser de origem natural ou sintética, possuindo os sintéticos, estruturas mais estáveis e de baixa degradabilidade. Estes últimos apresentam em comum dois grupamentos que irão caracterizar majoritariamente a estrutura do corante. O grupo cromóforo que confere a cor específica do material devido a absorção luminosa, e o grupo funcional que permite a fixação do corante na fibra a ser tingida (INDEX, 2019; ASKU, 2005, BHATNAGAR e JAIN, 2005; CALVETE, 2011).

A classificação do corante deve-se a presença de grupamentos químicos em comum (antraquinona, azo, diazo, etc) ou referente a metodologia de fixação destes materiais à fibra têxtil, que classificam-os em corantes ácidos, básicos, reativos, entre outros (GUARANTINI e ZANONI, 2000). Além disso, existe uma série de outras particularidades na constituição química dos corantes, que conferem diferenças em sua estrutura, e são importantes na utilização em processos industriais como as interações intermoleculares, tamanho da molécula, difusão e número de grupos iônicos (SALEM, 2010).

A molécula do corante utilizada para o tingimento da fibra têxtil pode ser classificada: quanto ao grupo cromóforo ou quanto a estrutura responsável pela fixação à fibra (GUARANTINI e ZANONI, 2000).

I). Quanto ao grupo cromóforo: Existem vários cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes. No entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence ao grupamento azo. Os integrantes desta família caracterizam-se por apresentarem um ou mais grupamentos (-N=N-) ligados a anéis aromáticos. Os azocorantes representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis (GUARANTINI e ZANONI, 2000).

II). Quanto a estrutura responsável pela sua fixação: Dentre esta classificação destacam-se os corantes reativos, diretos, ácidos e de enxofre (GUARANTINI e ZANONI, 2000).

**Corantes Reativos:** são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxilas das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os primeiros contêm o grupamento azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazina e sulfatoetilsulfonila (vinilsulfona) como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose;

**Corantes Diretos:** Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou pela dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo e etc.) ou prétransformados em complexos metálicos. O corante vermelho congo se enquadra nesta classe;

**Corantes Ácidos:** O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água e têm importância fundamental no método de aplicação do corante em fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato, etc.) se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras proteicas, na forma não protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, quetonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação;

**Corantes de Enxofre:** É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (-Sn-), os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de

sódio que lhes confere a forma solúvel, são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores preta, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos.

Dentre os tipos de corantes existentes, os corantes azóicos são amplamente utilizados e facilmente sintetizados. Estes possuem amplo espectro de cores, sendo desta forma o que correspondem ao maior e mais diversificado grupo de corantes sintéticos utilizados na indústria (GENG et al., 2015).

Os corantes que são utilizados na indústria têxtil são caracterizados pela sua estabilidade química, pela resistência a luz e a agentes oxidantes moderados, sendo assim se a degradação quando realizada de maneira incompleta pode acarretar na geração de subprodutos altamente tóxicos ao homem e aos organismos aquáticos, podendo causar grande impacto ambiental (ALMEIDA; CORSO, 2014). Logo, o tratamento de efluentes contaminados por corantes têxteis é um grande problema e deve ser encarado como uma necessidade emergente.

### **3.2.1 Corante vermelho Congo**

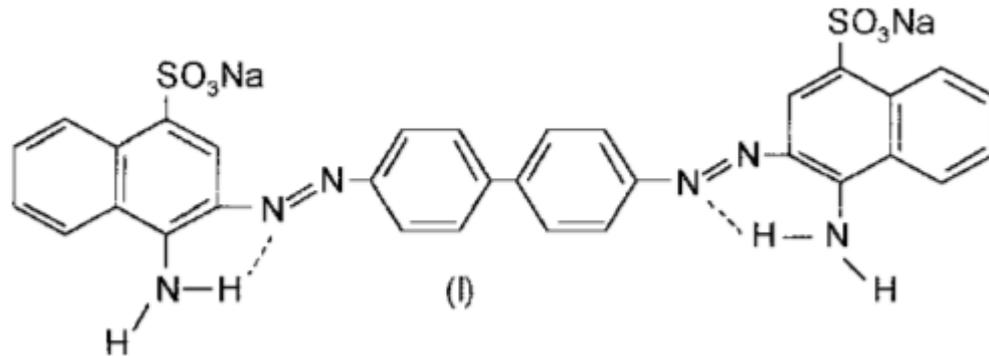
O corante vermelho Congo (sal de sódio do ácido benzidino-diazobis-1-naftilamino-4-sulfônico) corresponde a um tipo de corante sintético pertencente ao grupo azo pois apresenta o cromóforo (-N=N-). Este composto é metabolizado em benzidina, um conhecido carcinógeno humano e a exposição a esse corante pode causar algumas reações alérgicas. O tratamento deste material, como já citado anteriormente, é difícil porque o corante está geralmente presente na forma de sal de sódio dando-lhe uma boa solubilidade em água. Os corantes sintéticos, em especial o vermelho do Congo, são difíceis de biodegradar devido às suas complexas estruturas aromáticas, que lhes conferem estabilidade físico-química, térmica e óptica (CHATTERJEE, 2009; WANG, 2011). O corante possui propriedades espectrométricas, onde seu espectro de absorção UV-visível possui um alto valor de absorbância em torno de 490 nm em solução aquosa, em baixas concentrações de corante, tendendo ao vermelho no espectro de absorção (GURR, 1971).

Se por um lado estas características são consideradas excelentes para as indústrias têxteis, alimentícias, produção de tintas, cosmética e etc, por outro, o vermelho Congo traz

sérios problemas relacionadas ao descarte e contaminação de solos e afluentes (JALIFE-JACOBO, *et al.*, 2016).

A Figura 2 mostra a estrutura química do corante vermelho Congo contendo grupos azo.

**Figura 2** – Estrutura molecular do corante vermelho Congo



**Fonte:** GUARANTINI & ZANONI, 2000.

Diversos materiais como carvão ativado, cascas de frutas, zeólitas, e óxidos vem sendo utilizados como adsorventes na remoção do corante vermelho Congo em soluções aquosas. Alguns estudos mostram a utilização da via biológica na remoção do corante vermelho Congo no qual obteve-se bons resultados e algumas limitações quanto ao controle das variáveis do processo como na concentração de oxigênio, carbono e nitrogênio, temperatura e pH. (SARATELE, *et al.*, 2011)

Outras técnicas vêm sendo usadas como a oxidação eletroquímica e fotocatalise. Jalife-Jacobo *et al* (2016), em seu estudo, mostra a degradação do corante vermelho Congo em meio aquoso ao utilizar eletrólitos. Já Bradha *et al.*, 2015, conseguiu bons resultados com perovskitas na forma não estequiométrica e dopadas  $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,2}\text{TiO}_{3,5-\delta}$ , (A= Ba, Sr, Ca) sendo usadas como fotocatalisadores.

Desta maneira, o desenvolvimento e aplicação de novos materiais e técnicas consiste de uma busca continua afim de garantir a remoção efetiva dos corantes e em meios aquosos tendo em vista sua alta toxicidade, vasto uso e alta solubilidade.

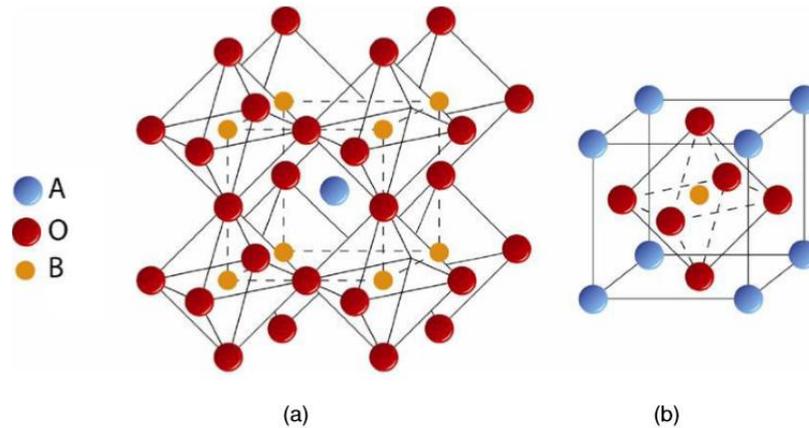
### 3.3 Óxidos tipo perovskita

As perovskitas são caracterizadas como óxidos mistos, mas comumente conhecida na forma  $ABO_3$ . O arranjo atômico desse tipo de estrutura foi primeiro identificado para o mineral  $CaTiO_3$ , descoberto nos montes Urais da Rússia e nomeado em homenagem ao mineralogista russo L.A. Perovski (1792-1856) como perovskita (tanto o arranjo cristalino como o mineral  $CaTiO_3$  receberam essa denominação). Essas estruturas foram inicialmente estudadas devido a suas propriedades excepcionais, tais como ferroeletricidade, piezoeletricidade piroeletricidade e efeitos magnéticos (MELO, 2007; PEÑA e FIERRO, 2001).

Perovskitas também podem apresentar-se no formato  $ABX_3$ , no qual o ânion X na maioria das vezes é  $O^{2-}$ , embora possam ser sintetizadas também perovskitas contendo nitreto e hidreto, como por exemplo a  $LiSrH_3$ . Alguns estudos mostram perovskitas de metal halogenado  $ABX_6$ , em que X é um halogênio (F, Cl ou I) (PONCE, *et al.*, 2000; MOURE, PEÑA, 2015). Os elementos que ocupam as posições A, possuem raios atômicos maiores e podem ser ocupados por um metal alcalino, alcalino terroso ou de terra rara com uma estrutura eletrônica inerte  $d^0$  ou  $f^0$  e atuam como estabilizadores estruturais. De acordo com PEÑA e FIERRO (2001) o átomo menor (B) pode ser elementos de metal de transição 3d, 4d ou 5d e funcionam como os principais sítios ativos, devido à sua capacidade de oxidação, sem a destruição da estrutura ordenada.

Cada cátion A é cercado por doze ânions X em uma coordenação cúbico-octaédrica, e cada cátion B é cercado por seis ânions X em uma coordenação octaédrica. Cada ânion X é rodeado por dois cátions do sítio B (TONIOLO, *et al.* 2012; SILVA, 2004). Diversos fatores na obtenção das perovskitas podem promover diferenças significativas na obtenção de uma elevada área superficial nas mesmas aos quais pode-se citar: rotas de síntese, temperatura, tempo de calcinação, uso de suporte ou promotores, entre outros, o que influencia diretamente no direcionamento e funcionalidade desses materiais, podendo ser utilizados como catalisadores ou adsorventes (MELO *et al.*, 2008). A Figura 3 mostra a estrutura geral da perovskita.

**Figura 3** – Estrutura ideal da perovskita  $ABO_3$  com o cátion A no centro da célula unitária (a) e o cátion B no centro do octaedro (b)



**Fonte:** CHRONEOS *et al.*, 2010.

Perovskitas são formadas seguindo alguns critérios que devem ser respeitados, para isso tem-se o fator de tolerância ( $t$ ), exposto através da equação 1, onde estabelece uma relação entre os raios iônicos dos átomos ligantes. Nesta relação, o fator de tolerância ( $t$ ) deve estar entre 0,8 a 1,0. Na equação 1,  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_O$  são respectivamente, os raios dos íons A, B e do oxigênio. Nos casos onde o fator de tolerância se aproxima de 1, equivale a uma perovskita com estrutura cúbica ideal. Entretanto, quando este fator é extrapolado do intervalo considerado, a estrutura estável deixa de ser perovskita e passa a ser outros óxidos mistos, como por exemplo, ilmenita ( $FeTiO_3$ ) e polimorfo de  $CaCO_3$  (calcita e aragonita) (PEÑA e FIERRO, 2001; GALASSO,1990).

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

Se o fator de tolerância está fora do intervalo previsto, a estrutura cúbica será distorcida, fazendo com que o cristal desenvolva uma polarização elétrica global permanente como resultado do deslocamento de íons e assumirá uma estrutura cristalina diferente (MOURE E PEÑA, 2015).

A estabilidade da estrutura perovskita é devido à energia eletrostática da ligação de cristais iônicos. Devido às cargas opostas, cátions e ânions se atraem mutuamente, resultando em uma energia de ligação. Para isso, é necessário que os cátions A e B apresentem um tamanho adequado para garantir a formação de um composto estável (TWU e GALLAGHER, 1993).

### 3.3.1 Estrutura cristalina das perovskitas

A estrutura cristalina das perovskitas permite que elas se organizem em diferentes tipos de geometria a depender do metal ocupado pelo sítio A ou B. A Tabela 2 mostra algumas das possíveis estruturas cristalinas que a perovskita pode assumir.

A energia eletrostática é o fator determinante por garantir a estabilidade das estruturas do tipo perovskitas  $ABO_3$  por isso é importante determinar a contribuição do potencial eletrostático na energia de ligação dos cristais iônicos das fases perovskitas do material. A atração das cargas opostas de cátions e ânions, gera uma energia de ligação. Esta energia de ligação garante a estabilidade do composto. Para isso, é necessário que os cátions A e B apresentem tamanhos adequados de raios atômicos (TWU E GALLAGHER, 1993).

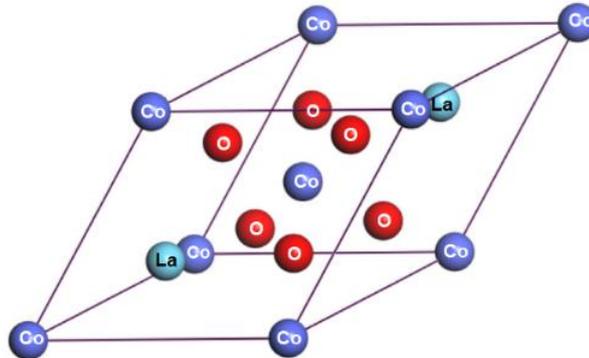
**Tabela 2** – Exemplos de perovskitas e os tipos de estrutura assumidas

<b>Estrutura cristalina</b>	<b>Exemplos</b>
Cúbica	CaRbF <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub>
Tetragonal	BaTiO <sub>3</sub>
Romboédrica	LaAlO <sub>3</sub>
Ortorrômbica	GdFeO <sub>3</sub>
Monoclínica	CaTiO <sub>3</sub>
Triclínica	BiMnO <sub>3</sub>

**Fonte:** Adaptada Moure e Peña, 2015.

As perovskitas LaCoO<sub>3</sub> LaFeO<sub>3</sub> por exemplo possuem tipicamente estrutura cristalina romboédrica e ortorrômbica respectivamente. Na Figura 4 pode ser observado a representação geométrica da perovskita do tipo LaCoO<sub>3</sub>.

**Figura 4** - Estrutura cristalina romboédrica do  $\text{LaCoO}_3$



**Fonte:** Adaptada de ISHIMOTO *et al.*, 2016.

O sistema  $\text{LaCoO}_3$  conhecido como cobaltato de lantânio é um óxido ternário, onde o cobalto assume um estado de valência com carga +3 no qual possui propriedades catalíticas, oxidativas, adsorptivas entre outras (ISHIMOTO *et al.*, 2016).

A perovskita  $\text{LaFeO}_3$  também chamada de ferrita de lantânio é um óxido misto no qual observa-se um estado de oxidação que varia entre +3 e +2, assim como outras perovskitas possuem propriedades catalíticas, oxidativas e magnéticas (SPINICCI *et al.*, 2002).

### 3.3.2 Propriedades das perovskitas

Os óxidos com estrutura perovskita são materiais versáteis pois possuem diversas propriedades de interesse tecnológico. Dentre elas as principais são: atividade catalítica, dispersão metálica, defeitos estruturais, capacidade redox, adsorção e condutividade (PEÑA e FIERRO, 2001).

As perovskitas  $\text{ABO}_3$  podem possuir propriedades dielétricas, enquanto outras podem apresentar condutividade metálica, no entanto, maioria é classificada como semicondutores (PEÑA e FIERRO, 2001; LEITE, 2017). Com relação aos óxidos semicondutores, sabe-se que estes possuem condutividade na ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-8} \Omega/\text{cm}$  e nos casos em que se utiliza dopantes, há alterações nas propriedades eletrônicas do sólido, fazendo com que a afinidade com os elétrons das moléculas seja modificada, podendo aumentar ou diminuir a seletividade dos semicondutores catalíticos (SCHMAL, 2011).

Dentre as aplicações na catálise heterogênea, óxidos do tipo perovskitas vêm sendo utilizados como catalisadores e têm sido testados na combustão de metano e gás natural, redução do óxido de nitrogênio pelo monóxido de carbono, entre outros. O viés catalítico destes óxidos está relacionado com a existência de diversos estados de oxidação dos metais de transição bem como a alta mobilidade dos íons oxigênio e a presença de defeitos estruturais no composto (TANABE e ASSAF 2009; TONIOLLO *et al.*, 2008).

Estudos recentes vêm demonstrando um novo potencial das perovskitas, podendo estes óxidos serem usados como adsorventes em fase líquida. Leite (2017) mostrou que a perovskita  $\text{LaNiO}_3$  pode ser utilizada como adsorvente em fase líquida para remoção de corantes. Em seu trabalho obteve uma elevada eficiência (> 98%) para a remoção do corante vermelho Congo. Santos *et al.* (2017) comprova também as propriedades adsorptivas das perovskitas. Em seus estudos, dois tipos de adsorventes,  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{LaMnO}_3$ , foram sintetizados por diferentes métodos com a finalidade de remoção de corantes em meios aquosos. Como resultado, obtiveram uma eficiência de adsorção superior a 60% para adsorventes do tipo  $\text{LaMnO}_3$ .

### 3.3.2.1 Propriedades adsorptivas dos óxidos perovskitas

A capacidade dos óxidos perovskita em adsorver moléculas, em especial o oxigênio, tem sido alvo de intenso estudo, devido à importância desses compostos como catalisadores de oxirredução. Num primeiro instante a adsorção do oxigênio molecular ocorre por um rápido processo, seguido por uma cinética de adsorção muito mais lenta, a qual está associada à formação de espécies  $\text{O}^{2-}$ . Como as propriedades de adsorção de oxigênio afetam diretamente a atividade catalítica desses óxidos para reações de oxidação, o interesse em entender os fundamentos que permeiam esse tipo de material motiva o seu estudo (AU *et al.*, 1998).

Em relação ao uso de perovskitas em processos de adsorção em fase líquida, os estudos são poucos e recentes, porém com resultados promissores. Tavakkoli *et al.* (2013) sintetizaram nanopartículas de  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{FeO}_3$  através da técnica sol-gel com tamanho de partícula de aproximadamente 20 nm. Eles avaliaram este óxido perovskita na remoção do corante roxo bromocresol de solução aquosa. Os resultados apontaram isoterma de adsorção do tipo Langmuir, cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem e tempo de contato ótimo de 30 minutos.

O uso de perovskitas como adsorventes não se restringe apenas à remoção de corantes. Silva *et al.* (2011) fizeram a modelagem do equilíbrio e da cinética de adsorção do ácido

naftênico em mistura modelo n-dodecano/ácido dodecanóico usando como adsorvente o  $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ . Tavakkoli e Yazdanbakhsh (2013) sintetizaram as perovskitas  $\text{LaFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$  e  $\text{LaFe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$  através do método sol-gel e as usaram na remoção do pesticida vitavax de solução aquosa, obtendo altos valores de capacidade adsortiva. Sales (2015) sintetizou os óxidos  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ ,  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiO}_3$  e  $\text{SrNiO}_3$  através do método dos precursores poliméricos visando remoção de benzotiofeno de uma mistura modelo com gasolina. Os melhores resultados foram obtidos para o  $\text{SrNiO}_3$ .

### 3.3.2.2 Defeitos estruturais

Os defeitos estruturais dos óxidos perovskitas são sítios da rede vagos, também chamados de vacâncias os quais são formados por íons localizados em sítios normalmente desocupados. Os íons intersticiais são aqueles diferentes dos presentes no composto, oriundos das impurezas ou dopantes, cujas cargas são diferentes das esperadas para balancear a estequiometria global. Os defeitos estruturais podem surgir na presença de íons com cargas distintas daquelas pertencentes aos íons da rede, ou pela transição de elétrons de níveis de energia normalmente preenchidos - geralmente a banda de valência para níveis vazios chamados de banda de condução. Nos casos onde há a inexistência ou deficiência de elétrons, da-se o nome de buraco eletrônico (GELLINGS e BOUWMEESTER., 2000).

Em materiais que possuem a ausência de campos elétricos, as redes iônicas dos óxidos tendem a ser eletronicamente neutras, havendo a necessidade da compensação dos defeitos estruturais pela presença de outros defeitos de carga oposta, a fim de se obter a condição de eletroneutralidade, tornando a estrutura mais estável. Logo, os defeitos com carga elétrica estão sempre associados com uma combinação de dois ou mais tipos de defeitos (GELLINGS e BOUWMEESTER, 2000).

Vale ressaltar que os defeitos estruturais estão diretamente relacionados à atividade catalítica, pois se acredita que eles exerçam funções dentro dos mecanismos reacionais. É interessante notar que os defeitos anteriormente citados também estão presentes na superfície dos cristais, mas suas energias são diferentes das energias associadas aos defeitos do *bulk*, pois as concentrações dos elétrons e vacâncias eletrônicas próximas à superfície são diferentes das concentrações no *bulk* (GELLINGS e BOUWMEESTER, 2000)

### 3.3.3 Síntese dos óxidos mistos do tipo perovskita

Os óxidos com estrutura perovskita do tipo  $\text{LaMO}_3$  têm sido sintetizados com bastante êxito, sendo que as propriedades desses materiais dependem fortemente do método de preparação (SILVA *et al.*, 2010).

A síntese de óxidos mistos do tipo perovskitas envolve processos químicos e físicos, mediante reações do tipo sólido-sólido e sólido-líquido. Os processos químicos envolvem técnicas e procedimentos simples, podendo originar materiais de áreas superficiais maiores. Os processos físicos como ocorre na mecanossíntese, são caracterizados pela moagem e altas energias aplicadas, ocorrendo reações no estado sólido. Tanto os processos físicos como os químicos necessitam de tratamento térmico para obtenção da estrutura cristalina monofásica da perovskita (SILVA, 2004; JÚNIOR, 2013).

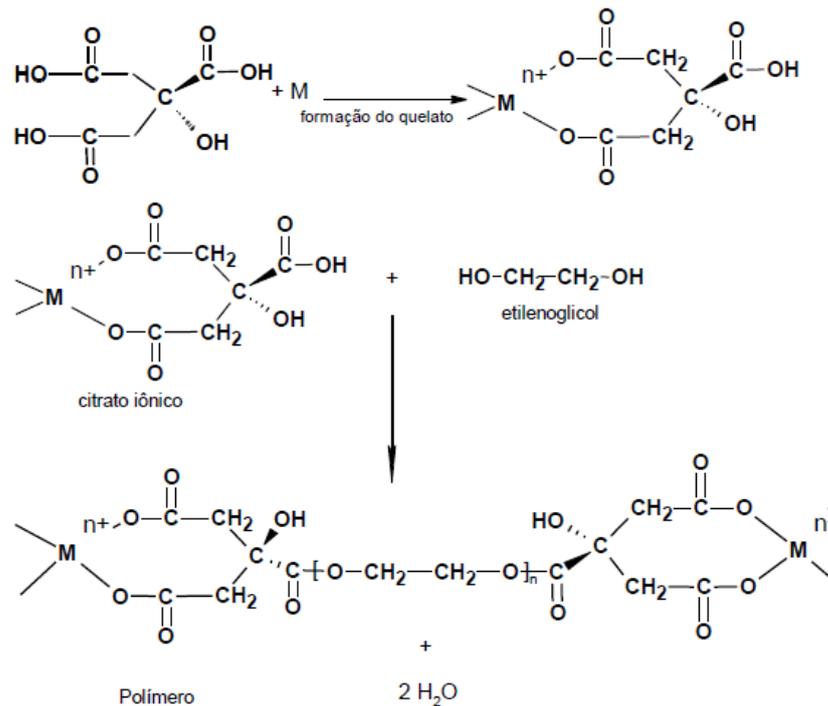
Diversas vias de síntese são propostas, visando à obtenção de materiais com cristalinidade elevada, maiores áreas superficiais e menores tamanho do cristalito, a fim de atribuir maior desempenho a esses materiais. Dentre os métodos de preparação frequentemente usados para obter esses tipos de materiais, pode-se destacar os métodos Pechini, coprecipitação, método dos precursores quelantes, método do gel protéico, síntese a alta pressão, entre outros (PECHINI, 1967; TANABE, 2010; SANTOS *et al.*, 2007; SANTOS, 2011; SILVA *et al.*, 2011, BRADHA *et al.* 2015).

#### 3.3.3.1 Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos utiliza a complexação de cátions em meio aquoso na presença de um reagente orgânico, no qual faz uso de precursores de baixo custo resultando numa distribuição iônica homogênea em nível molecular. Este método permite a obtenção de óxidos com alta pureza a baixas temperaturas. Em casos onde aplicam-se temperaturas elevadas na síntese produzem-se pós de baixa cristalinidade e presença de muitas fases secundárias. Neste método, a razão entre os reagentes e as condições de poliesterificação têm um efeito considerável na pureza e propriedades dos produtos finais. Este método permite bom controle estequiométrico, especialmente para a maioria dos óxidos de pós complexos, além de reprodutibilidade e homogeneidade dos produtos, devido a formação do poliéster durante a síntese e a não segregação dos cátions durante a decomposição térmica da matéria orgânica (PECHINI, 1967; GAKI *et al.*, 2008).

A Figura 5 ilustra uma reação de quelação entre o ácido cítrico e um cátion metálico. Como fonte deste cátion podem ser usados acetatos, carbonatos, nitratos e hidróxidos, porém, os nitratos são preferidos pela eliminação relativamente fácil durante a calcinação (PECHINI, 1967).

**Figura 5** - Representação da quelação de íons metálicos pelo ácido cítrico com formação de um polímero



**Fonte:** adaptado de PECHINI, 1967.

Na obtenção de óxidos com estrutura perovskita, o método tem por finalidade manter a estequiometria dos íons metálicos na resina polimérica, garantindo que a ruptura da rede polimérica não afete a distribuição homogênea destes íons metálicos, fator determinante na homogeneidade do óxido final. Este método normalmente envolve três reações sequenciais: complexação entre os cátions metálicos na solução aquosa, polimerização através da poliesterificação entre os quelatos formados com um poliálcool (etilenoglicol) resultando em uma rede polimérica estável e pirólise da rede orgânica para produzir um pó precursor (GAKI *et al.*, 2008; MELO *et al.*, 2008).

### 3.3.3.2 Método dos precursores quelantes

Nos últimos anos, uma rota usada na síntese de óxidos com estrutura perovskita do tipo  $\text{LaMO}_3$  é via método dos precursores quelantes, que utiliza EDTA como agente quelante. (SILVA *et al.*, 2010)

Neste método são utilizados geralmente o ácido cítrico e o etilenoglicol com o objetivo de complexar os cátions metálicos. A distribuição destes cátions na matriz polimérica se dá pela substituição destes pelo ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) reduzindo assim a quantidade de reagente utilizado na síntese de óxidos tipo perovskita. (SHAO *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2010).

O EDTA é um ligante quelante polidentado que contém grupos carboxilatos e amino alifáticos, que são essenciais na síntese de um material precursor complexo solúvel em água. A escolha desse método se dá pela possibilidade da obtenção um material com distribuição uniforme dos cátions na estrutura e boa homogeneidade, bem como devido à capacidade do EDTA de ligar-se ao íon metálico valendo-se de mais de um átomo ligante, fazendo ligações através de quatro átomos de oxigênio e dois de átomos de nitrogênio (HARRIS, 2001; SHAO *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2010)

### 3.3.3.3 Método proteico modificado

O método protéico modificado é uma alternativa eficiente e de baixo custo, no qual utiliza-se o colágeno como agente complexante para obtenção dos óxidos perovskita. Este método deriva-se do método sol-gel protéico, sendo uma alternativa para a síntese de óxidos diversos. Além disso, este método trata-se de um processo de fácil sintetização ao qual confere materiais cristalinos de alta pureza (MENEZES e MACEDO, 2005; BRAGA *et al.*, 2015; SANTOS, 2011).

O colágeno é uma proteína estrutural básica chamada de escleroproteína, formada por uma cadeia de polipeptídeos que compreende vários aminoácidos. Numa proteína os aminoácidos se unem por meio de ligações peptídicas derivadas da reação do grupo amina ( $\text{NH}_2$ ) de um aminoácido com o grupo carboxílico ( $\text{COOH}$ ) de outro aminoácido. Um terço dos aminoácidos do colágeno é formado por glicina; outros 22% de prolina e hidroxiprolina e os 45% restantes são distribuídos por 17 aminoácidos diferentes (LEHNINGER, 1986). Desta

forma, as proteínas são consideradas excelentes doadores de elétrons, pois apresentam inúmeros sítios disponíveis para formação de ligações metal-ligante.

O colágeno, bem como outros agentes orgânicos é considerado importante devido à capacidade de seletividade ao reagir com íons metálicos. Esses reagentes são úteis na precipitação de metais pois previnem possíveis interferências, bem como são capazes formar complexos ao extrair os metais do solvente. Estes complexos são formados pela união de reagentes orgânicos com os metais, chamados de quelatos. Um quelato é produzido na coordenação de um íon metálico com dois ou mais grupos doadores de um mesmo ligante (SKOOG *et al.*, 2008). Estes complexos contribuem na ligação efetiva dos íons dos metais e formação da nova estrutura.

Diversos estudos comprovam a eficiência da utilização deste método de síntese na obtenção de perovskitas com estrutura monofásica e cristalina. Soares *et al.* (2007) avaliaram o método do gel proteico na formação da fase perovskita obtiveram um material monofásico com estrutura perovskita a partir de 800°C por duas horas de calcinação. Já Santos (2012) verificou em seu estudo a razão ótima metal B: colágeno de 1:1 e a temperatura ótima de obtenção da monofase perovskita de 900°C, também com duas horas de calcinação. O trabalho de Leite (2017) mostra a síntese de perovskitas com estrutura cristalina utilizando o método do gel proteico.

### 3.4 Adsorção

A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa sólido-fluido na qual a fase sólida, denominada adsorvente, tem capacidade de atrair seletivamente e acumular em sua superfície determinados compostos oriundos da corrente fluida, chamados de adsorvato (SCHMAL, 2011; DABROWSKI, 2001). A intensidade da força de atração que mantêm o adsorvato ligado à superfície do adsorvente depende de fatores como as características do adsorvente, do adsorvato e das condições do processo. Estes aspectos presentes nos processos adsorptivos, permite classificá-lo em duas classes distintas, a adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção) (TREYBAL, 1981; SCHMAL, 2011).

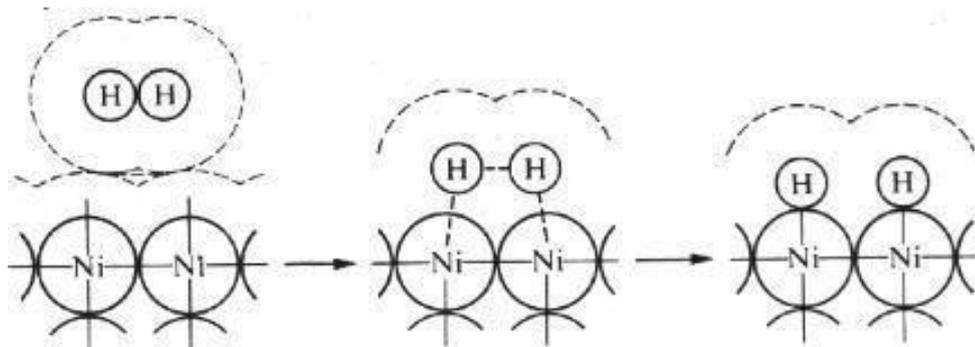
A adsorção física, é caracterizada por possuir interações relativamente fracas entre a superfície do sólido e a substância adsorvida. Os processos adsorptivos de fisissorção são geralmente reversíveis justamente devido as interações menos intensas entre o adsorbato e adsorvente (SCHMAL, 2011; FENG *et al.*, 2012). A adsorção química é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida. Na quimissorção as forças de

interação adsorvato-adsorvente são relativamente superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física. Neste tipo, há a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente o que torna muitas vezes o processo irreversível (SCHMAL, 2011; INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006).

### 3.4.1 Adsorção em metais e óxidos metálicos

O estudo do fenômeno da adsorção sobre a superfície cristalina de óxidos metálicos fornece informações importantes para compreender como ocorre a interação das moléculas do corante com as superfícies de metais presentes no adsorvente. Neste sentido, a adsorção de moléculas sobre metais é composta basicamente por três etapas apresentadas na Figura 6. Nesta Figura tem-se a adsorção dissociativa de uma molécula de hidrogênio sobre átomos de níquel. No tempo zero, as nuvens eletrônicas, tanto do hidrogênio como do metal, são independentes e não se superpõem, indicando uma fraca atração, característica de adsorção física. Em um tempo posterior surge uma fase de transição, seguida de superposição das nuvens eletrônicas e ligação direta dos íons hidrogênio com os átomos de níquel. Neste caso tem-se uma ligação mais forte, chamada de quimissorção (SCHMAL, 2011).

**Figura 6** – Ilustração das fases de adsorção sobre metais.



Fonte: Adaptado de SCHMAL, 2011.

Diversos trabalhos da literatura relatam que os óxidos metálicos têm a capacidade de adsorver moléculas, especialmente, em especial o oxigênio, e tal propriedade tem sido alvo de muitos estudos, por tratar-se de óxidos versáteis utilizados não somente como adsorventes de baixo custo e também, em uma elevada gama de outras aplicações, como por exemplo, catalisadores de oxirredução (TONIOLO *et al.*, 2012; WANG, *et al.* 2011).

A capacidade de óxidos metálicos em adsorver os mais diversos compostos vem sendo objeto de estudo de alguns autores. Wang *et al.* (2011) investigaram o potencial do óxido  $\text{Fe}_{3x}\text{La}_x\text{O}_4$  em adsorver o corante vermelho Congo de uma solução aquosa no qual obtiveram uma alta capacidade de remoção de 3904 mg/g. Santos *et al.* (2018) também mostraram em seus estudos uma rota promissora ao utilizar diferentes óxidos mistos do tipo perovskita na remoção do corante vermelho Congo por adsorção em fase líquida.

### **3.4.2 Tratamento de efluentes por adsorção**

Existem inúmeros métodos para o tratamento de efluentes têxteis, dentre eles, os tratamentos biológicos e os físico-químicos. O método biológico é o mais vastamente utilizado pelas indústrias, porém este, apresenta baixo potencial de remoção da cor o que o torna muitas vezes inadequado para ser utilizado quando se objetiva a remoção de coloração destes resíduos (ROYER, 2008).

Neste contexto, os métodos físico-químicos ganham destaque, em evidência a adsorção, pois trata-se de um processo acessível, de baixo custo e que oferece elevada eficiência na descoloração dos efluentes têxteis, sendo possível em alguns casos a recuperação do corante sem perda da identidade química (SHU *et al.*, 2015; DALLAGO e SMANIOTTO, 2005).

A remoção de corantes do meio por adsorção tem sido considerada superior frente a outras técnicas, pois este permite tanto a possibilidade de reuso dos adsorventes, bem como reutilização de águas a depender do processo (ROYER, 2008).

### **3.4.3 Adsorção de corantes**

Estudos indicam que o carvão ativado é geralmente o adsorvente mais utilizado para remoção de corantes, pois apresenta elevada eficiência de remoção devido a sua alta capacidade de adsorção (OGUZ *et al.*, 2005, RAJKUMAR, *et al.*, 2007). A alta capacidade de adsorção está relacionada com sua característica estrutural e estrutura dos poros, e grande área superficial. Apesar destas vantagens, o carvão ativado apresenta desvantagens como alto custo, ineficiência com alguns tipos de corantes e certa dificuldade no processo de regeneração com provável perda de adsorvente (ROYER, 2008 apud CHUN, 1999).

Estes inconvenientes encontrados no uso do carvão ativado têm motivado, nos últimos anos, uma busca em produzir adsorventes alternativos para substituir o uso deste adsorvente. Neste cenário, a utilização de óxidos metálicos vem surgindo como uma alternativa acessível e promissora na remoção de corantes sintéticos com estruturas mais complexas, como a do corante vermelho Congo (ROYER, 2008; LEITE, 2017 SANTOS *et al.*, 2018).

### 3.5 Processo de Adsorção

#### 3.5.1. Isoterma de adsorção

Segundo Ruthven (1984), as isotermas de adsorção indicam primeiramente como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida; em segundo lugar uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá; e também informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido. Vários modelos de adsorção têm sido propostos, uns gerais e outros específicos ao par adsorbato/adsorvente. Os cinco modelos mais importantes para isotermas de adsorção são: Isoterma de Henry (ou linear), Isoterma de Freundlich, Isoterma de Langmuir, Isoterma de BET e Isoterma de Radke-Prausnitz. Estes seguem brevemente descritos a seguir:

##### a) Isoterma de Henry/linear:

A isoterma de Henry é o tipo mais simples de isoterma. Esta é válida apenas quando a concentração de soluto na fase fluida é baixa. Não há interação das moléculas do adsorbato umas com as outras e não há completa adsorção dos sítios (RUTHVEN, 1984). A relação entre a concentração na fase fluida e na fase sólida é descrita pela Equação 2, onde  $K_H$  é a constante de Henry,  $q_e$  é a concentração de adsorbato na fase sólida no equilíbrio e  $C_e$  é a concentração de adsorbato na fase fluida.

$$q_e = K_H \cdot C_e \quad (2)$$

b) Isoterma de Freundlich:

A isoterma de Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. Ela é particularmente útil para sistemas líquidos e segue exposta na Equação 3 (TREYBAL, 1981).

$$q_e = K_F C_e^n \quad (3)$$

Onde  $K_F$  e  $n$  são constantes e devem ser determinadas experimentalmente, sendo a dimensão de  $K_F$  dependente do valor de  $n$ , este sendo adimensional. Além disso,  $K_F$  é a constante de Freundlich característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção e  $n$  é a constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção. A isoterma de Freundlich é empregada para descrever a adsorção de gases hidrocarbonetos sobre o carvão ativado (GEANKOPLIS, 2003).

c) Isoterma de Langmuir:

A isoterma de Langmuir é uma isoterma de equilíbrio teórica. Este modelo é baseado em quatro hipóteses:

- As forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis;
- Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
- Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítio;
- A energia de adsorção é igual em todos os sítios.

Para altas concentrações de soluto, a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada. A isoterma de Langmuir pode ser vista na Equação 4:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (4)$$

Onde  $q_m$  é a capacidade de adsorção da monocamada e  $b$  é uma constante relacionada ao calor de adsorção. Quase todos os sistemas de adsorção mostram que o aumento da temperatura promove diminuição da quantidade adsorvida pelo adsorvente (RUTHVEN, 1984).

d) Isoterma de BET:

O modelo desenvolvido por Brunnauer, Emmett e Teller (BET) estende o conceito de adsorção de monocamada para a adsorção em multicamada na superfície do adsorvente, considerando que cada molécula adsorvida na superfície do adsorvente proporciona um segundo sítio para uma segunda camada de moléculas e assim sucessivamente. A forma mais utilizada da equação de BET é descrita abaixo pela Equação 5.

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{BC_e}{(C_e - C_{sol}) \cdot [1 + (B-1) \cdot \frac{C_e}{C_{sol}}]} \quad (5)$$

Onde B é uma constante característica da equação,  $q_m$  é a capacidade da monocamada e  $C_{sol}$  é a solubilidade do adsorvente em água na temperatura do sistema (RUTHVEN, 1984).

e) Isoterma de Radke-Prausnitz:

A isoterma de Radke-Prausnitz é uma relação empírica com parâmetros que descrevem a fase de equilíbrio sobre uma ampla faixa de concentração. Esta segue exposta na Equação 6.

$$q_e = \frac{K_r C_e}{1 + \left(\frac{K_r}{F_r}\right) \cdot C_e^{1-N_r}} \quad (6)$$

Onde  $K_r$ ,  $F_r$  e  $N_r$  são constantes, com  $N_r < 1$ . Embora a equação seja empírica, ela tem importantes propriedades para que seja aplicável para muitos sistemas de adsorção. Em baixas concentrações ela se reduz à isoterma de Henry, em altas concentrações toma o formato da isoterma de Freundlich e, no caso de  $N_r = 0$ , representa a isoterma de Langmuir (RUTHVEN, 1984).

### 3.5.2. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a taxa na qual as moléculas de adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Os fatores que influenciam este fenômeno podem ser descritos por modelos

difusionais e modelos cinéticos. As etapas que controlam a taxa global de adsorção em um adsorvente poroso são a transferência de massa externa, difusão intrapartícula e a adsorção nos sítios ativos dentro dos poros do adsorvente (PEREZ *et al.*, 2011). Dependendo do processo de adsorção, a cinética pode ser controlada por apenas um mecanismo ou pela combinação dos mesmos.

Os modelos cinéticos normalmente assumem que a taxa global de adsorção é controlada exclusivamente pela taxa de adsorção do soluto nos sítios ativos do adsorvente, sendo a difusão intrapartícula e transferência externa de massa negligenciáveis (PEREZ *et al.*, 2011). Dentre esses modelos cinéticos, os de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem são os mais utilizados, pois são capazes de descrever de maneira satisfatória a cinética de adsorção de diversos processos de adsorção.

O mecanismo geral de adsorção de corantes na interface sólido-líquido pode envolver quatro fases (SHAW, 1992):

- Difusão de moléculas da solução para as proximidades da superfície externa do adsorvente;
- Difusão das moléculas na interface e adsorção pelos sítios da superfície externa;
- Difusão de moléculas para o interior dos poros do adsorvente (difusão intrapartícula);
- Interação das moléculas com os sítios disponíveis na parte interna do adsorvente, ligando-a aos espaços porosos capilares.

A quantidade de corante adsorvida e a velocidade de adsorção dependem de, no mínimo, um ou mais dos estágios indicados acima e estão relacionados às interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato. A seguir será feita uma breve descrição dos modelos cinéticos de adsorção de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO).

#### a) Cinética de pseudo-primeira ordem (PPO):

Uma das primeiras equações de taxa estabelecidas para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido foi a de Lagergren, 1898, também conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem. É amplamente utilizada em processo de adsorção do soluto presente em uma solução líquida e está baseada na capacidade de adsorção do sólido (HO e MCKAY, 1999).

A equação de Lagergren é uma das mais utilizadas para avaliar a adsorção de solutos em soluções líquidas (Equação 7):

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q) \quad (7)$$

Onde  $q_e$  e  $q$  (mg/g) são as capacidades de adsorção em equilíbrio e num tempo  $t$  respectivamente e  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de taxa de adsorção de pseudo primeira ordem. A Equação 7 é de variáveis separáveis. Integrando com as condições de contorno de  $t=0$  a  $t=t$  e  $q=0$  e  $q=q$  obtém-se o perfil temporal de concentração no adsorvente, através da Equação 8.

$$q = q_e(1 - e^{-kt}) \quad (8)$$

O modelo de pseudo primeira ordem, assim como em outros modelos, possui algumas restrições. Uma delas diz respeito ao fato de que o PPO não se ajusta muito bem a toda faixa de tempo de contato, sendo geralmente mais ajustado em tempos acima de 20 ou 30 minutos após início do processo de adsorção. Outra restrição dá-se a não aplicabilidade em processos extremamente lentos. Neste caso faz-se necessária a obtenção da real capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) ou extrapolar os dados experimentais para tempo infinito ou até mesmo via método de tentativa e erro (AKSU e TEZER, 2000).

b) Cinética de pseudo-segunda ordem (PSO):

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato. É descrito através da Equação 9:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q)^2 \quad (9)$$

Onde  $k$  é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g/mg.min}$ ),  $q_e$  e  $q$  (mg/g) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e num tempo  $t$ , respectivamente. A equação acima também é de variáveis separáveis. Integrando para as condições de contorno  $t=0$  a  $t=t$  e  $q=0$  a  $q=q$  obtém-se a Equação 10:

$$q = \frac{t}{\frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}} \quad (10)$$

Os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem assumem que a diferença entre a e a concentração de adsorbato na fase sólida no equilíbrio e a concentração de adsorbato na fase sólida em qualquer tempo, seja a força motriz da adsorção, e a taxa de adsorção global ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de pseudo primeira ordem, ou é proporcional ao quadrado da força motriz, para o modelo de pseudo segunda ordem (FEBRIANTO et al., 2009).

Neste cenário o estudo da cinética de adsorção se faz importante no intuito de compreender o mecanismo de adsorção e as etapas controladores do processo adsortivo. Estas etapas incluem o fenômeno de transferência de massa e a velocidade até o equilíbrio. Além disso, a compreensão dos parâmetros cinéticos é necessária para determinar condições ótimas de um processo (FEBRIANTO et al., 2009).

### 3.5.3 Fatores que influenciam na adsorção

Quando se trata de fenômenos adsortivos é necessário assim como qualquer outro fenômeno é preciso conhecer as variáveis que influenciam no processo para que seja possível fazer o controle do mesmo. Neste sentido, os principais parâmetros que devem ser observados no processo são a temperatura, a área específica, concentração do soluto na solução bem como a interação entre as moléculas do adsorvente e do adsorbato (SCHMAL, 2011)

Dentre estes fatores, um dos que pode influenciar consideravelmente nos processos adsortivos é a área superficial. Geralmente quanto maior a área de um material, maior será o número de sítios ativos disponíveis para ocorrer mais efetivamente o fenômeno, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. No caso de partículas maiores por grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção devido ao seu maior diâmetro, menor sua área superficial. Desta maneira, quanto menor o tamanho da partícula, maior a área superficial específica e mais eficiente ocorre o processo (SEKAR et al., 2004).

A temperatura é outro fator que influencia a adsorção. Os processos de adsorção normalmente são exotérmicos, logo altas temperaturas dificultam ou retardam o processo de

adsorção. Para quase todos os sistemas de adsorção verifica-se que o aumento da temperatura leva a uma forte diminuição da quantidade adsorvida pelo adsorvente (DOGAN et al., 2006).

A temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. O aumento da temperatura eleva a taxa de difusão das moléculas do adsorbato em toda a camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. O estado de equilíbrio da adsorção também pode ser influenciado pela variação na temperatura de um processo adsorptivo (DOGAN *et al.*, 2006).

Estudos realizados por Domingues (2005) mostram que o tamanho do adsorbato é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente da difusão entre as partículas. Outra característica marcante é a polaridade do adsorbato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade dos mesmos.

Desta maneira, o entendimento da natureza físico-química do adsorvente se faz importante para qualificar e quantificar características texturais importantes como a área específica, porosidade, volume específico de poros e distribuição do tamanho de poros, pois estas podem influenciar diretamente na capacidade e taxa de adsorção dos materiais em estudo. (DOMINGUES, 2005).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados nos procedimentos experimentais estão listados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Reagentes utilizados para síntese e aplicação do adsorvente

Reagentes	Fórmula química	Fabricante	Pureza (%)
Nitrato de Lantânio	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Synth	99,9
Nitrato de Cobalto	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	Vetec	98,0
Nitrato de Ferro	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . 9H <sub>2</sub> O	Vetec	98,0
Colágeno	--	--	--
Corante vermelho Congo	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	Riedel-de Haen	--

2  
Fonte: Produção própria, 2020.

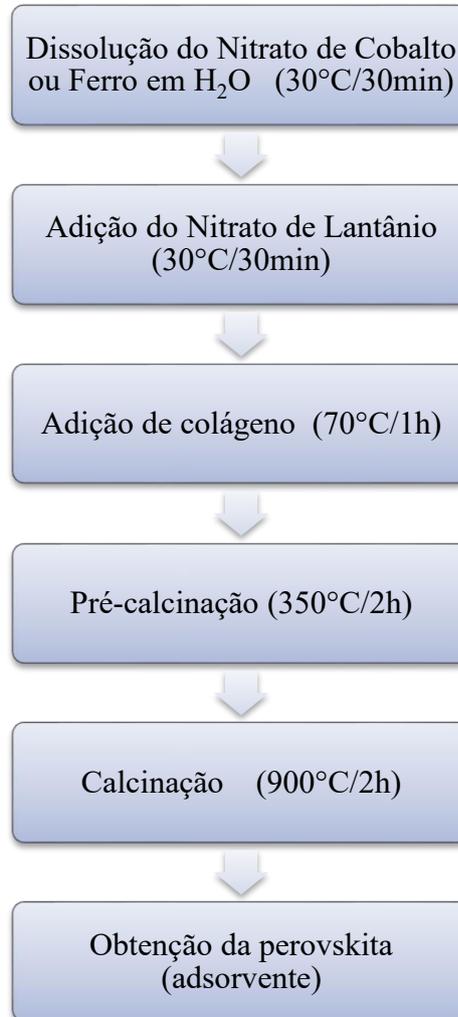
### 4.2 Síntese dos adsorventes

A síntese das perovskitas LaCoO<sub>3</sub> e LaFeO<sub>3</sub> foi realizada pelo método protéico modificado. A via de síntese escolhida é adaptada com base em outros trabalhos da literatura que utilizaram esta metodologia (SANTOS *et al.*, 2011). No procedimento pelo método protéico utilizou-se o colágeno como agente quelante na proporção mássica Metal/Colágeno de 1,0/1,0.

Para obtenção de aproximadamente 3,0 g do material primeiramente foi adicionada uma quantidade estequiométrica do nitrato de cobalto ou de ferro em 200 mL de água destilada a temperatura de 30°C. Esta solução foi submetida à agitação durante 30 minutos, até completa dissolução. Em seguida foi adicionado o nitrato de lantânio sólido ao sistema agitado a 30°C por mais 30 minutos. Após esse tempo, elevou-se a temperatura do sistema para 70 °C e em seguida foi acrescentado a massa do colágeno sólido. O sistema foi mantido a 70 °C sob agitação por 1 hora. Após este período, um gel viscoso foi obtido e submetido à tratamento térmico (pré-calcinação) no forno mufla a 350 °C durante 2 horas com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. O material obtido após essa etapa assemelha-se a uma “esponja” seca a qual foi macerada e depois 80% do material foi calcinado a 900°C por 2 horas para eliminação da

matéria orgânica e obtenção da perovskita. O fluxograma da Figura 7 ilustra o processo de síntese.

**Figura 7** – Principais etapas envolvidas na síntese dos adsorventes



**Fonte:** Produção própria, 2020.

No presente trabalho, foi adotada uma nomenclatura para os adsorventes em estudo. As amostras de LaCoO<sub>3</sub> foram denominadas LCO e LaFeO<sub>3</sub> como LFO. As amostras receberam as terminações, P para materiais pré-calcinados, C para calcinados e R para adsorventes recuperados após testes de adsorção. A Tabela 4 resume as amostras juntamente com seus códigos.

**Tabela 4** – Codificação das amostras do trabalho.

<b>Amostra</b>	<b>Código</b>	<b>Condições de síntese</b>
LaCoO <sub>3</sub>	LCO-P	Pré-calcinada a 350 °C/2 h
LaFeO <sub>3</sub>	LFO-P	Pré-calcinada a 350 °C/2h
LaCoO <sub>3</sub>	LCO-C	Calcinada a 900 °C/2h
LaFeO <sub>3</sub>	LFO-C	Calcinada a 900 °C/2h
LaCoO <sub>3</sub>	LCO-R	Recuperada a 700 °C/1h
LaFeO <sub>3</sub>	LFO-R	Recuperada a 700 °C/1h

**Fonte:** Produção própria, 2020.

### 4.3 Caracterização dos adsorventes

#### 4.3.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A estabilidade térmica e determinação da temperatura ideal para calcinação dos materiais intermediários foram avaliadas pela análise termogravimétrica (TG/DTG). As curvas termogravimétricas das amostras tratadas termicamente foram obtidas em equipamento Shimadzu TGA-50H, em atmosfera de nitrogênio, na faixa de temperatura de 30 a 900°C, a uma razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, em cadinho de platina, utilizando cerca de 10 mg de amostra.

#### 4.3.2 Difractometria de raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras é feita através dos difratogramas de raios X obtidos através do método de pó em um difratômetro DMAX100 da Rigaku, utilizando a radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,5406$ ) e  $2\theta$  na faixa de 10 a 60°, com passo de 0,020. A identificação das amostras é tipicamente realizada por comparação com os dados das cartas do JCPDS – International Center of Diffraction Data e ICDD.

A partir do difratograma das amostras calcinadas a 900 °C calculou-se o tamanho médio do cristalito a partir dos três picos de maior intensidade de cada amostra, usando a Equação de Scherrer (1918) (11):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (11)$$

Onde:

D = tamanho médio do cristalito (nm);

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação eletromagnética (nm), CuK $\alpha$ ;  $\theta$  = ângulo de difração (1,5406Å°);

$\beta$  = largura da meia altura (FWHM) do pico de difração.

#### **4.3.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, IRPrestige-2, na região de 4000 a 400 nm<sup>-1</sup>, utilizando pastilhas de KBr.

#### **4.3.4 Área superficial específica (ASE)**

A técnica de adsorção de nitrogênio a 77 K foi utilizada para determinar a área superficial específica dos adsorventes. A análise foi realizada no equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA aplicando-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) onde a amostra foi degaseificada a 300°C por 2h.

#### **4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o intuito de examinar a topografia da superfície dos materiais. A caracterização morfológica dos materiais calcinados foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura HITACHI modelo TM 3000. As amostras foram fixadas ao porta-amostras através de uma fita de carbono. Em seguida, foi realizada a deposição de uma camada de ouro com espessura de 0,5 nm para melhorar a condutividade elétrica e permitir aquisição de boas imagens.

#### 4.3.6 Determinação do ponto de carga zero (pH<sub>Pcz</sub>)

A metodologia empregada nessa análise foi adaptada de Fagnani, *et al.* (2017), desta maneira, foram preparadas soluções de cloreto de sódio, NaCl com 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob cinco valores iniciais diferentes de pH (3, 5, 7, 9 e 11). O pH de cada solução foi ajustado com soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio de concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Após ajuste de pH foram adicionados em um béquer 20 ml de cada solução e 20 mg do adsorvente e o sistema foi mantido sob agitação à temperatura de 25°C durante 90 minutos. Após esse período, as soluções foram filtradas em papel de filtro qualitativo e os valores finais de pH determinados em equipamento Micronal B474 devidamente calibrado.

#### 4.4. Ensaio de adsorção em fase líquida

Para os ensaios de adsorção em fase líquida foram preparadas previamente soluções aquosas do corante vermelho Congo de concentrações 10, 30 e 50 ppm.

Primeiramente foi levantado o espectro de absorção da solução aquosa do corante num espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis no intervalo de comprimento de onda entre 400 a 700 nm. A determinação do espectro de absorção se faz necessário para determinar o comprimento de onda máximo de absorção do corante que foi utilizado como o  $\lambda$  de referência em todas as soluções analisadas. O comprimento de onda de referência neste trabalho foi de 493 nm. Além disso foi levantado a curva de calibração das soluções padrões de corante utilizados partindo-se de soluções do corante (duplicata) em 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm e 50 ppm a fim de determinar a real concentração em estudo (vide apêndice).

Os testes de adsorção foram realizados em batelada e a temperatura de 25 °C, utilizando-se 20 ml das soluções de referência do corante e 0,020g do material adsorvente calcinado. O sistema (solução do corante + adsorvente) foi submetido a agitação magnética durante um tempo predefinido para cada ensaio. Os tempos dos ensaios em estudo foram: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, e 90 minutos. Ao final de cada tempo, o sistema foi centrifugado em centrífuga de bancada com rotação de 3000 rpm durante 5 minutos, a fim de garantir uma separação eficaz do adsorvente na solução. O sobrenadante foi analisado por espectroscopia de absorção UV-Vis na faixa de comprimento de onda de 700 a 400 nm. Os ensaios foram realizados em triplicata visando a determinação do erro experimental.

A eficiência de remoção do corante foi calculada utilizando a Equação 12:

$$E = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (12)$$

Onde:

C é a concentração final do corante na solução, em mg L<sup>-1</sup>;

C<sub>0</sub> a concentração inicial do corante na solução, em mg L<sup>-1</sup>;

E é a eficiência de remoção do corante em %.

Para cálculos das quantidades de corante adsorvido (q) em mg.g<sup>-1</sup> de adsorvente foi utilizado a Equação 13:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (13)$$

Onde:

V é o volume de solução em L;

C<sub>0</sub> a concentração inicial do corante na solução, em mg L<sup>-1</sup>;

C é a concentração final do corante na solução, em mg L<sup>-1</sup>;

m é a massa do adsorvente, em mg.

q é a quantidade de corante adsorvido.

#### 4.5 Recuperação dos adsorventes e testes de reuso

Ao final dos ensaios, os sistemas contendo adsorvente e solução eram filtrados num aparato de filtração simples com funil e papel de filtro. Os sólidos retidos adsorvente/corante em papel de filtro foram submetidos a aquecimento em estufa a 60°C por 30 minutos. Posteriormente este material foi calcinado a 700°C por uma hora para eliminação da matéria orgânica e recuperação do adsorvente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos pós precursores

#### 5.1.1 Análise Termogravimétrica

As análises de TG/DTG foram realizadas visando observar as variações que ocorrem com as massas das amostras, as quais são causadas por transformações químicas e/ou físicas mediante aquecimento. Desta maneira, é possível identificar a temperatura mínima necessária para calcinar os precursores, garantindo assim que os compostos orgânicos remanescentes da síntese sejam decompostos (IONASHIRO E GIOLITO, 2004).

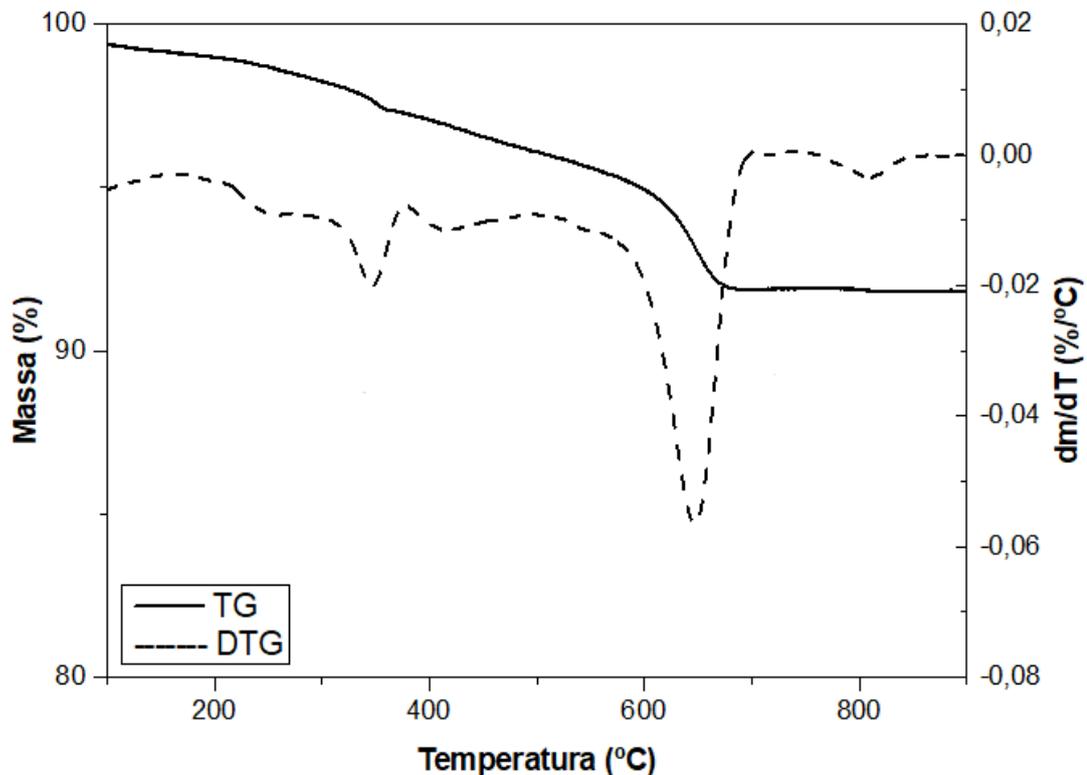
Os resultados dos testes de TG possibilitam a identificação de eventos que podem ser referentes a reações de decomposição, oxidação, desidratação, entre outros fins. Quando acompanhados de DTG, os resultados são evidenciados de forma mais completa, pois além de identificar os eventos, é possível estimar o intervalo exato de temperatura entre o início e o fim de cada um desses eventos. O gráfico de DTG equivale à primeira derivada da curva de TG, de modo que a área do pico corresponde quantitativamente à variação de massa devido à diferença de temperatura que a amostra é submetida (IONASHIRO E GIOLITO, 2004).

As amostras LCO-P e LFO-P são os pós precursores das perovskitas a serem sintetizadas na qual possuem cobalto e níquel ocupando o sítio B, respectivamente. Os materiais em estudo são resultados da primeira calcinação dos sistemas, realizadas a 350°C. Tal calcinação garante parte da liberação do material orgânico referente ao colágeno que atua como ligante, pois o mesmo apresenta pontos de coordenação, os quais interagem com os íons metálicos. Sabe-se que essa temperatura ainda não é suficiente para promover as reações no estado sólido responsáveis pela formação da fase perovskita. Dados indicam que as decomposições dos pós precursores ocorrem em temperaturas mais elevadas (Figuras 6 e 7) comparadas à decomposição do colágeno que ocorre em torno de 400 °C. Isso ocorre em virtude da formação de carboxilatos decorrentes da coordenação com os cátions metálicos na síntese via método proteico modificado (JUNIOR, 2013; MENEZES, *et al.*, 2005).

A Figura 8 mostra a curva TG / DTG para a amostra de LCO-P. É possível identificar a ocorrência do primeiro evento entre 30 e 270 ° C, em que houve perda de massa 2,44% inicialmente devido à liberação de água e a partir de 120°C pode-se atribuir ao à decomposição da matéria orgânica, na qual estão inclusos os aminoácidos oriundos do colágeno. Na faixa

correspondente a 270 e 697 °C, é registrada uma perda de massa de 5,67 % relativa à decomposição das espécies que contém aminoácido além de carboxilatos. Estes carbonatos, são decompostos totalmente em temperaturas em torno de 610 a 700°C (SILVA et al.2010; TONIOLLO et al. 2012). A partir de 697 a 900 ° C, não foi constatado mais nenhuma perda de massa.

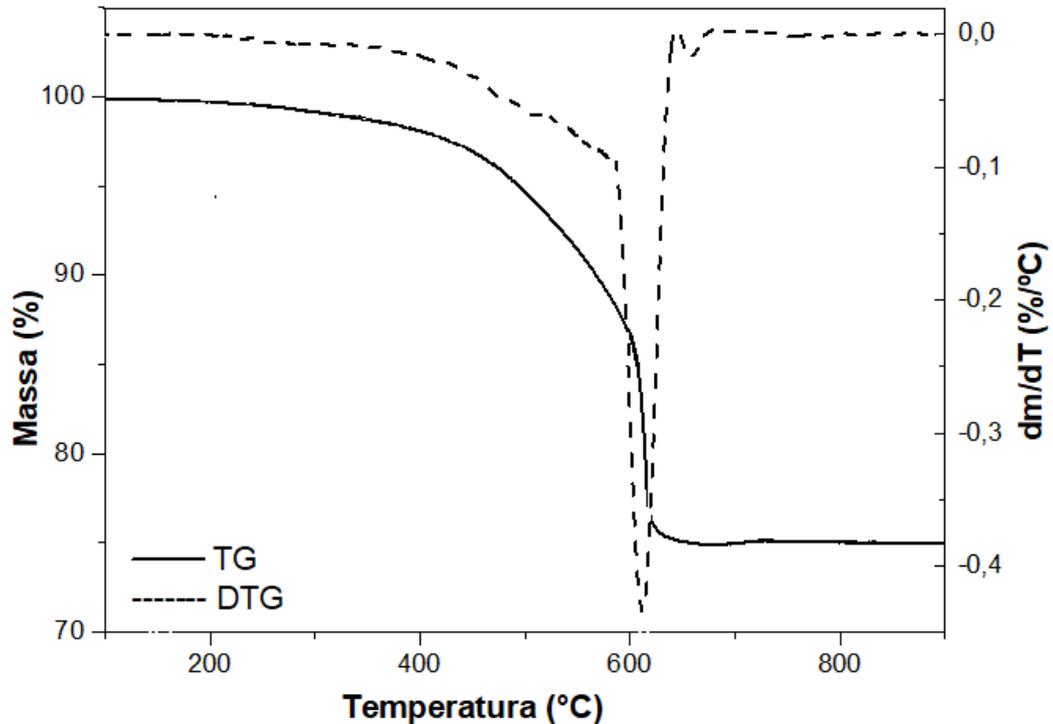
**Figura 8** – Curvas TG/DTG para a amostra LCO-P



**Fonte:** Produção própria, 2020.

As curvas de TG e DTG para a amostra LFO-P estão dispostas na Figura 9. É possível observar a ocorrência do primeiro evento iniciando em 27°C e segue até 420°C onde há perda de massa de 2,6%. Inicialmente esse decaimento mássico está possivelmente atrelado a de perda de água presente na amostra. A partir de 100°C a perda de massa provavelmente atribui-se à decomposição de uma quantidade de hidróxido de lantânio:  $\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{LaOOH} + \text{H}_2\text{O}$  (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUILTLE, 2015).

**Figura 9** – Curvas de TG/DTG para a amostra LFO-P



**Fonte:** Produção própria, 2020.

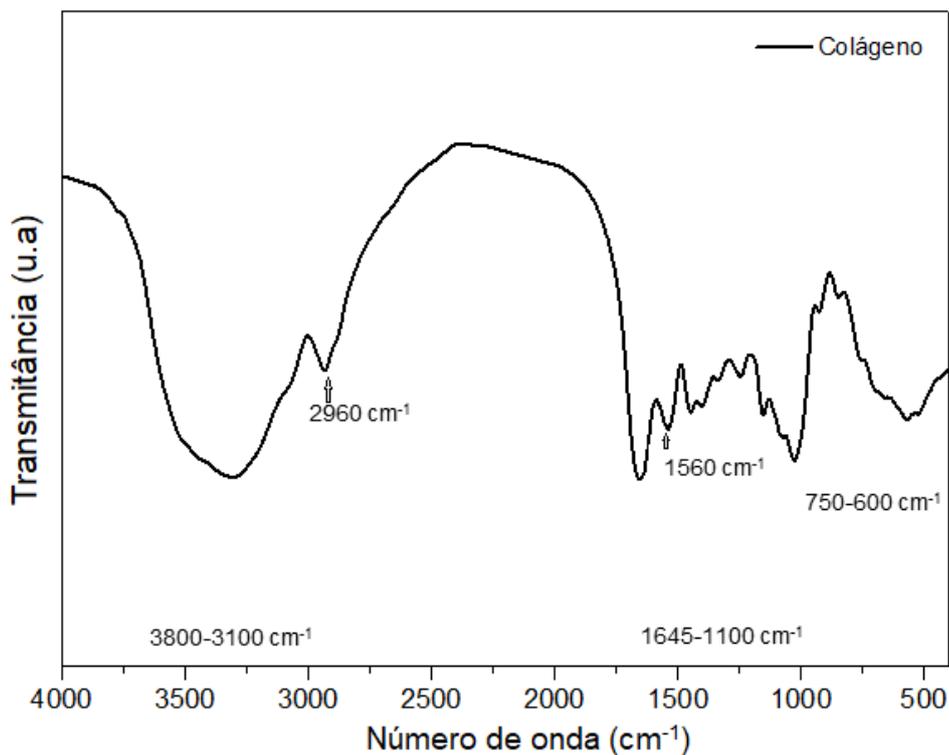
No intervalo de temperatura de 420 a 610 °C foi verificada uma perda de massa de 22,4%. Esta redução mássica pode ser proveniente a decomposição de espécies que contém aminoácidos e carboxilatos. Os carboxilatos geram carbonatos, os quais se decompõem a partir de 566 até 700°. Observa-se faixas de decomposições iniciadas a temperaturas mais elevadas, em que se sugere a formação de um composto de maior estabilidade, devido a coordenação metal-colágeno através dos seus grupos carboxilatos e amino (SOARES, *et al.*, 2007). Após essa temperatura não houve variação significativa da massa da amostra.

### 5.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

No presente trabalho a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada em Fourier (FTIR) foi utilizada para identificação dos grupos característicos presentes nas amostras de colágeno e dos pós precursores LCO-P e LFO-P.

A Figura 10 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de colágeno. É possível observar uma banda bem larga na região de  $3800-3100\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos estiramentos assimétricos O-H proveniente da água relativa a umidade da amostra (AQUINO *et al.*,2012; PAVIA *et al.* 2010). Uma banda menos intensa é constatada em  $3100\text{ cm}^{-1}$  referente a uma harmônica da banda que aparece em  $1560\text{ cm}^{-1}$ . Uma banda aparece em  $2960\text{ cm}^{-1}$  causada devido ao estiramento assimétrico da ligação C-H. O colágeno é formado pela união de aminoácidos através de ligações peptídicas e o espectro confirma isso pela presença de uma banda em  $1645-1100\text{ cm}^{-1}$ , indicando o estiramento de ligações C-N e de bandas do grupo amina N-H. Além dessas, há também as bandas que sugerem a deformação angular assimétrica da ligação N-H para amina primária em  $1560\text{ cm}^{-1}$ , bem como vibrações no plano de aminas terciárias e primárias em  $750-600\text{ cm}^{-1}$  (PAVIA, *et al.* 2010).

**Figura 10** – Espectro de FTIR para o colágeno

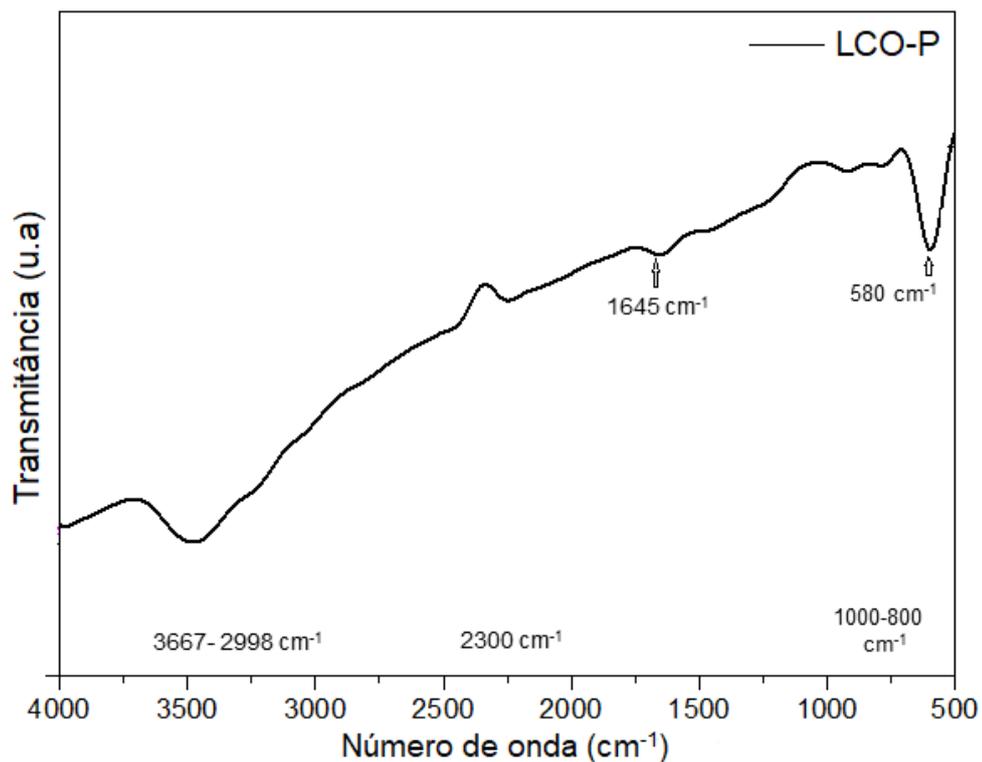


**Fonte:** Produção própria, 2020.

A Figura 11 mostra o espectro FTIR para a amostra LCO-P referente ao pó precursor. Na região entre  $3667 - 2998\text{ cm}^{-1}$  há uma banda característica do estiramento da ligação O-H referente a hidroxilas resultantes da síntese, as quais estão coordenadas na estrutura do pó

precursor (AQUINO *et al.* 2012; PAVIA, *et al.* 2010. A banda presente em  $2960\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação C-H de amina primária desaparece, confirmando a decomposição térmica desta matéria orgânica. Outra comparação que pode ser feita com a Figura 10 é a aparição menos intensa da banda a que agora pode ser vista em  $2300\text{ cm}^{-1}$  referente as deformações angulares assimétricas das ligações N-H e  $\text{COO}^-$ . Uma banda discreta pode ser observada em  $1645\text{ cm}^{-1}$  a qual indica a presença do grupo amina N-H. Na faixa entre  $1000$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  apareceram duas bandas menos intensas que são atribuídas à possível coordenação dos grupos carboxilatos com os metais presentes (AQUINO *et al.* 2012). Há ainda evidência de ligação metal-oxigênio pela presença da banda em  $580\text{ cm}^{-1}$  (SANTOS, *et al.*,2012; NAKAMOTO, 1977).

**Figura 11** – Espectros de FTIR para a amostra LCO-P

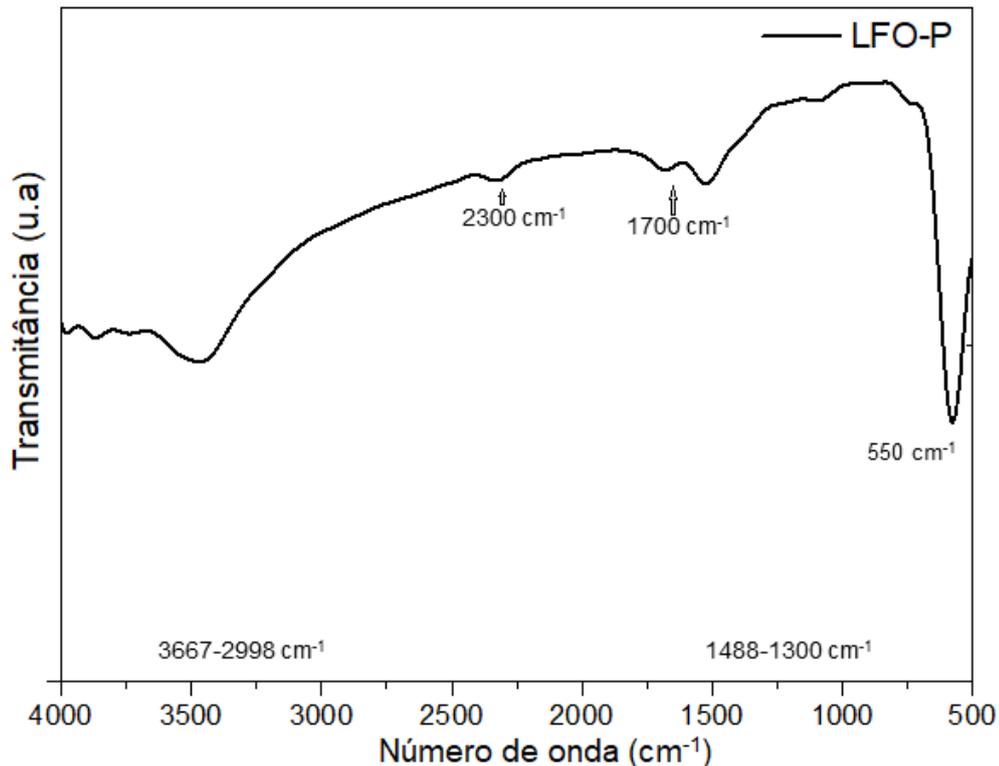


**Fonte:** Produção própria, 2020.

A Figura 12 apresenta o espectro FTIR para a amostra LFO-P calcinada a  $350^{\circ}\text{C}$ . Neste espectro assim como na Figura 10 e 11 há a presença da banda de estiramento da ligação O-H referente a hidroxilas resultantes da síntese na região de  $3667 - 2998\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda assim como evidenciado na Figura 10 aparece mais discreta (AQUINO *et al.* 2012). As bandas

sobrepostas das deformações angulares assimétricas das ligações N-H e COO<sup>-</sup> aparecem menos intensas e deslocadas para menores números de onda, referente a 2300 cm<sup>-1</sup>. Bandas referente as deformações angulares assimétricas das ligações N-H e COO<sup>-</sup> podem ser vistas com menor intensidade e 1700 cm<sup>-1</sup>.

**Figura 12** – Espectros de FTIR para a amostra LFO-P



Fonte: Produção própria, 2020.

Assim como visto na Figura 11, são observadas bandas na faixa entre 1000 e 800 cm<sup>-1</sup> onde apareceram duas bandas menos intensas que são atribuídas à possível coordenação dos grupos carboxilatos com os metais presentes (AQUINO *et al.* 2012). Há ainda evidência de ligação metal-oxigênio pela presença da banda em 550 cm<sup>-1</sup> (SANTOS, *et al.*,2012; NAKAMOTO, 1977).

## 5.2 Caracterização dos adsorventes

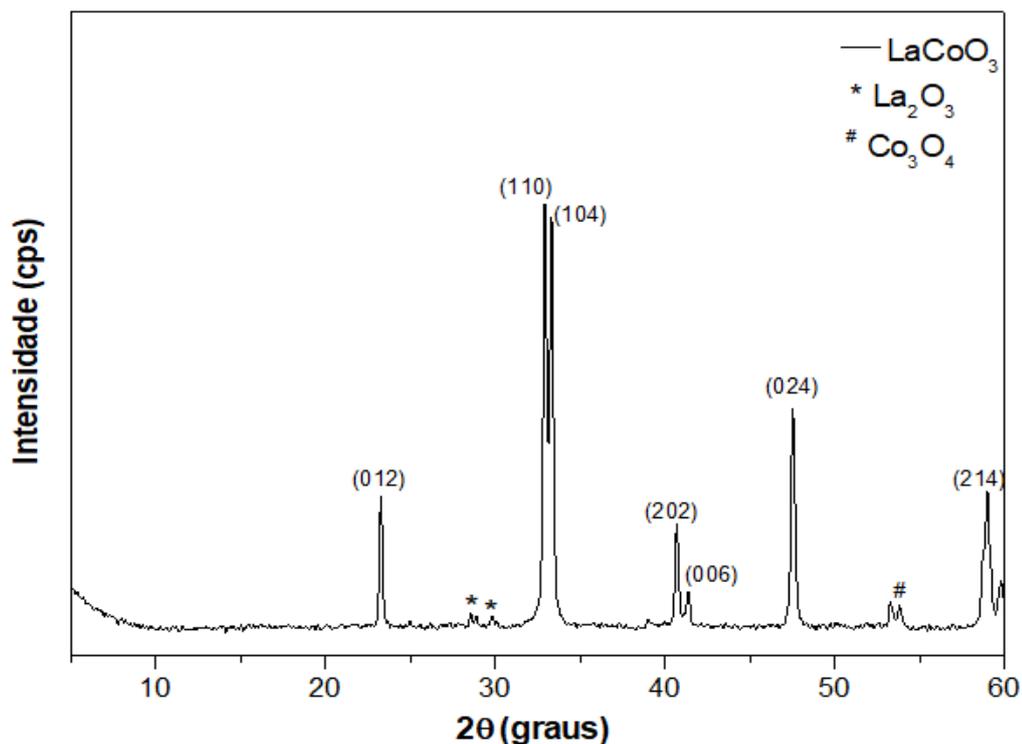
### 5.2.1 Difractometria de raios X

Os óxidos mistos são comumente materiais de elevada cristalinidade no qual o método de síntese e a temperatura de calcinação influem diretamente na formação destas estruturas cristalinas. A difratometria de raios X aplicada as perovskitas mostram em sua maioria materiais com picos bem definidos e de elevada intensidade. Tais características foram notadas em ambas amostras analisadas.

As Figuras 13 e 14 mostram os padrões de DRX para as amostras LCO-C e LFO-C obtidas através do método proteico modificado. Todos os picos de fase de perovskita  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaFeO}_3$  formados estão identificados nos gráficos através dos índices de Miller.

A Figura 13 mostra o difratograma obtido para a amostra de LCO-C, onde esta apresentou a fase perovskita na forma cristalina,  $\text{LaCoO}_3$  identificada nos picos  $2\theta = 23,26^\circ$ ,  $32,85^\circ$ ,  $33,65^\circ$ ,  $40,58^\circ$ ,  $40,70^\circ$ ,  $48,01^\circ$ ,  $59,04^\circ$ , confirmados quando comparados ao padrão de difração JCPDS-25-1060. Os dados cristalográficos e índices de Miller exibidos referem-se a carta ICDD 00-048-0123. De acordo com a carta, o LCO-C possui célula unitária romboédrica com grupo espacial R-3m (LIU e PREWITT, 1990). É possível identificar formações de fase secundária de óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) em  $2\theta = 28,41^\circ$  e  $29,75^\circ$  e também do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  vistos em  $2\theta = 53,89^\circ$  presente na carta JCPDS 65-3103.

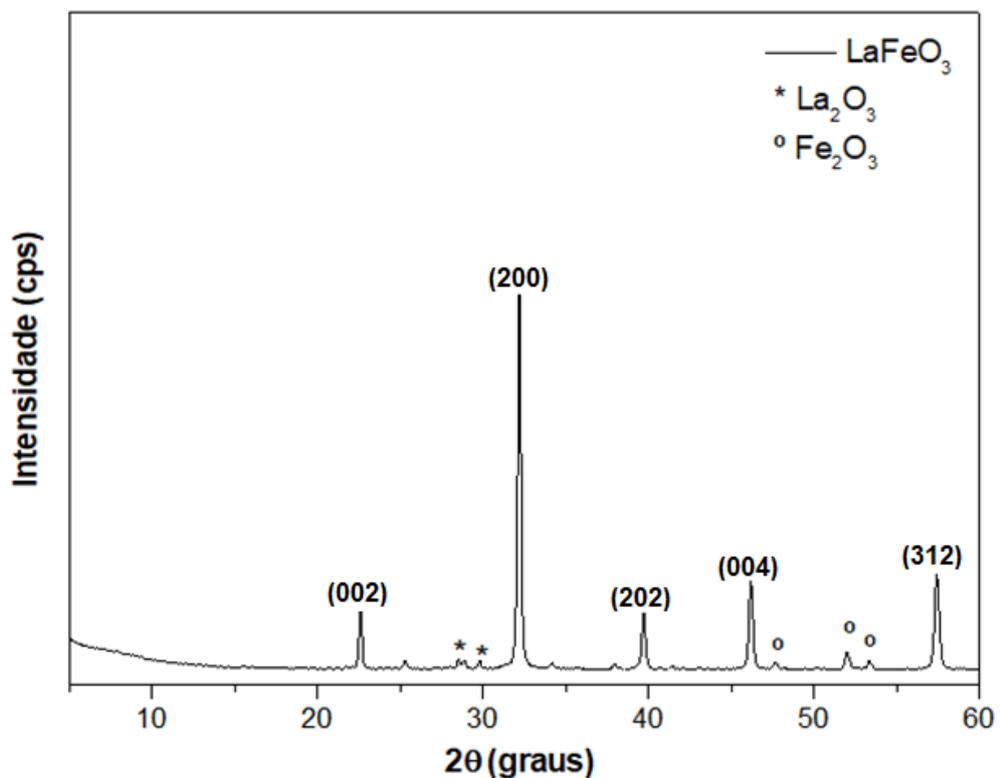
**Figura 13** – Difratograma de raios X para a amostra LCO-C



Fonte: Produção própria, 2020.

Para a amostra LFO-C, o difratograma de raios X confirma a formação da estrutura perovskita de  $\text{LaFeO}_3$  visualizado na Figura 14. Os picos localizados em  $2\theta$  são iguais a  $2\theta = 22,64^\circ, 32,33^\circ, 39,65^\circ, 46,16^\circ, 57,50^\circ$  são referentes a fase cristalina  $\text{LaFeO}_3$  confirmados pelo padrão de difração JCPDS n° 37-1493 e JCPDS de n° 88-0641. Assim como visualizado no material LCO-C é possível identificar a presença da fase secundária do óxido de lantânio,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , neste padrão visualizado em  $28,82^\circ$  e  $29,86^\circ$ . Além disso, existem picos de menor intensidade caracterizados pela fase secundária de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em  $2\theta = 47,70^\circ, 52,03^\circ$  e  $53,48^\circ$  confirmadas no padrão JCPDS de n° 65-3107. Os índices de Miller da perovskita estão sinalizados na Figura 14, verificado através do padrão ICDD de n° 01-075-0541. Este material mostra a dominância da estrutura cristalina da perovskita ortorrômbica (HIROMISHI e MUSASHI, 2009 ; MYUNG *et al.*, 2005).

**Figura 14** – Difratograma de raios-X para as amostras LFO-C



**Fonte:** Produção própria, 2020.

### 5.2.2 Área Superficial específica e tamanho médio do cristalito

A Tabela 5 mostra os dados obtidos para os adsorventes LCO-C e LFO-C para o tamanho médio de cristalito. As amostras sintetizadas pelo método proteico modificado exibiram tamanhos do cristalito de 13 e 16 nm nos materiais LCO-C e LFO-C respectivamente, mostrando-se coerentes com trabalhos anteriores, que obtiveram tamanhos entre 11 e 15 nm (JÚNIOR, 2013). O tamanho médio do cristalito depende da temperatura e do tempo de tratamento térmico (SOMPECH, *et al.*, 2012). Os resultados obtidos por Santos *et al.* (2018) confirmam que o método de síntese empregado influencia na cristalinidade e no tamanho médio do cristalino, no qual mostrou que o método da mecanossíntese exibiram menores tamanhos dos cristalitos (9nm) em relação ao método proteico modificado (16nm) para o mesmo material do tipo LaMnO<sub>3</sub>. Júnior (2013) comprova que a temperatura é outro fator influente no tamanho médio do cristalino obtidos para perovskitas. No estudo infere-se que temperaturas entre 700 a 900°C são adequadas e permitem maior pureza para formação das fases perovskitas.

**Tabela 5** – Área superficial específica e tamanho médio do cristalito para as amostras

Adsorvente	ASE (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	D (nm)
LCO-C	25	13
LFO-C	22	16

**Fonte:** Produção própria, 2020.

Apesar dos fatores citados acima influenciarem na diferença do tamanho médio do cristalito, os resultados mostram diferenças para as amostras LCO-C e LFO-C sintetizada através do mesmo método e mesma temperatura de calcinação. Entretanto, ao comparar os valores, verifica-se que a diferença não é muito significativa visto que correspondem a materiais diferentes e enquadram-se dentro da faixa estimada para perovskitas semelhantes na literatura. O maior tamanho do cristalito, culmina em um maior tamanho da partícula e nos estudos de adsorção, geralmente quanto menor o tamanho da partícula, maior a eficiência de adsorção (CIOLA, 1981) sugerindo dessa forma uma propensão do material LCO-C obter maior eficiência no processo.

Na Tabela 5 são apresentados os dados da área superficial específica para os adsorventes. Os resultados apresentados mostram valores de área superficial para os materiais LCO-C e LFO-C concordantes com o esperado ( $3-30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (OLIVEIRA *et al.*, 2016; TANABE e ASSAF, 2009). Os valores de área encontrados são decorrentes do fato da utilização durante a síntese de agentes quelantes volumosos, que por sua vez são removidos durante a calcinação e dessa forma torna há a formação de poros no material (AQUINO *et al.*, 2012).

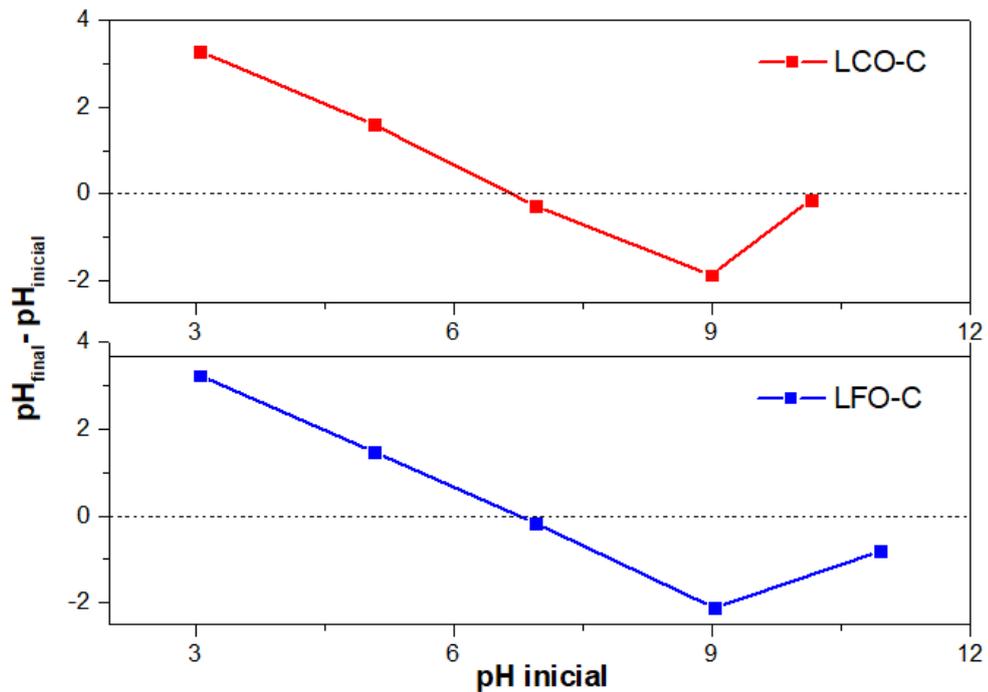
Os resultados mostraram áreas próximas entre os dois adsorventes, com o adsorvente LCO-C tendo uma área ligeiramente maior ( $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) em comparação com o LFO-C ( $22 \text{ m}^2/\text{g}$ ). A área superficial específica pode influenciar a disponibilidade de locais ativos e no processo de adsorção destes adsorventes, mas não apenas esse parâmetro deve ser considerado. A literatura mostra que a área superficial específica obtida para óxidos de perovskita está fortemente relacionada ao método de síntese empregado o que resultará a depender do método empregado, materiais com áreas menores ou maiores (SANTOS, 2011).

### 5.2.3 Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

Um fator muito importante que deve ser estudado sobre adsorventes é o ponto de carga zero. O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) é definido como o pH no qual a superfície adsorvente possui uma carga neutra. Seu conhecimento permite prever a ionização de grupos funcionais da superfície e sua interação com a estrutura química do corante (KRAGOVIT, *et al.*, 2019).

A Figura 15 mostra a curva obtida para determinação do ponto de carga zero dos adsorventes em estudo. O ponto de carga zero é determinado exatamente no cruzamento do eixo X no gráfico.

**Figura 15** – Curva para determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) para as amostras LCO-C e LFO-C



**Fonte:** Produção própria, 2020.

A Tabela 6 mostra os pontos de carga zero para ambos os adsorventes. A amostra de LCO-C adquiriu seu ponto de carga zero em pH 6,64, enquanto o LFO-C obteve pH de 6,60. Ambos os resultados mostram o pH adequado para executar os testes de adsorção. Neste estudo, foi utilizado o vermelho do Congo que é um corante aniônico. A adsorção é favorecida quando o adsorvente entra em contato com uma solução líquida com pH menor que PCZ, então a superfície do adsorvente é carregada positivamente e um grande número de ânions do corante vermelho do Congo (VC) é adsorvido para equilibrar as cargas positivas (RIBEIRO, *et al.*, 2011)

**Tabela 6** – Ponto de carga zero para as amostras LCO-C e LFO-C

Adsorvente	$\text{pH}_{\text{PCZ}}$
LCO-C	6,64
LFO-C	6,60

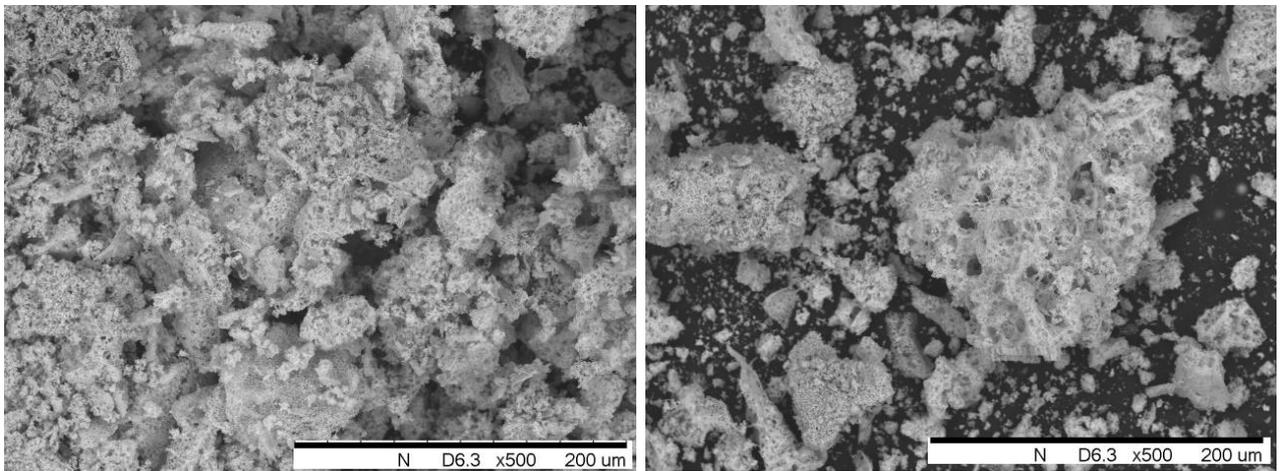
**Fonte:** Produção própria, 2020.

Dois possíveis mecanismos de adsorção do VC em perovskitas  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaFeO}_3$  podem ser considerados. O primeiro é a interação física e o segundo é a interação química entre o adsorbato e o adsorvente. O pH mais baixo do que o medido no ponto de carga zero, permite forte atração eletrostática entre os íons positivos dos metais da estrutura da perovskita e o grupo sulfônico carregado negativamente do corante vermelho Congo. (RIBEIRO, *et al.*, 2011; SHU *et al.*, 2015). No presente estudo, a adsorção do corante vermelho do Congo ocorreu em pH em torno de 5 a 6.

#### 5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de entender um pouco melhor o efeito da morfologia e tamanho da partícula na capacidade de adsorção dos adsorventes utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias dos adsorventes LCO-C e LFO-C são mostradas na Figuras 16 e 17.

**Figura 16** – Micrografia eletrônica de varredura para a amostra LCO-C



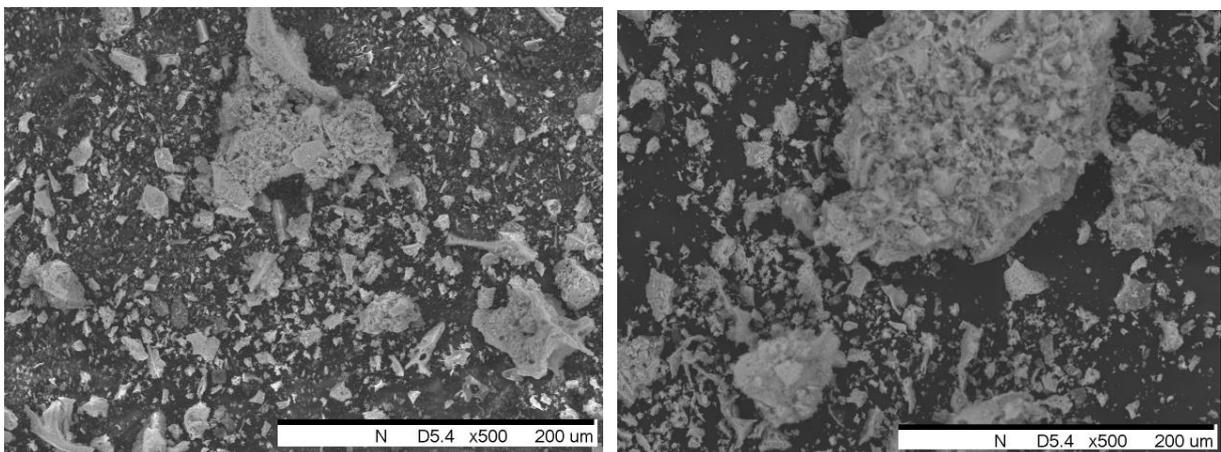
**Fonte:** Produção própria, 2020.

Na Figura 16 pode ser vista a micrografia do material  $\text{LaCoO}_3$ , na qual foi observada a formação de partículas de tamanhos variados, caracteristicamente disformes. Pode-se perceber também que o LCO-C constitui um material poroso. Justifica-se a presença de porosidade com base na evolução dos gases formados com a decomposição da matéria orgânica durante a etapa de calcinação (PAIVA, *et al.*, 2014). As imagens do MEV mostraram inclusive, a formação de

aglomerados. O aspecto poroso da amostra sugere uma possível susceptibilidade do material a adsorção (ARABI *et al.*, 2018).

A Figura 17 apresenta a micrografia eletrônica de varredura obtida para o adsorvente  $\text{LaFeO}_3$ . As imagens mostraram assim como no adsorvente  $\text{LaCoO}_3$  partículas com distribuição não uniforme de tamanhos variados. Além disso, a amostra apresentou também possíveis conglomerados. Com relação a porosidade pode-se perceber que o LFO-C constitui um material poroso assim como observado na micrografia da amostra LCO-C.

**Figura 17** – Micrografia eletrônica de varredura para a amostra LFO-C



**Fonte:** Produção própria, 2020.

Dados da literatura têm demonstrado que em óxidos mistos a capacidade de adsorção aumenta com a diminuição do tamanho da partícula, ou seja, o aumento da área superficial. Entretanto, a capacidade de adsorção pode ser aumentada a depender do metal ligado a estrutura do óxido, não somente sendo assim correlacionada com as propriedades morfológicas do material como tamanho da partícula e área superficial (WANG *et al.*, 2011).

### 5.3 Eficiência de remoção do corante

As Figuras 18 e 19 mostram as eficiências dos adsorventes LCO-C e LFO-C para remoção do corante vermelho Congo em soluções de concentrações de 10, 30 e 50 ppm. É possível verificar que a eficiência da remoção aumenta à medida que a concentração da solução do corante diminui para os dois adsorventes. Isso pode ser explicado porque a mesma massa adsorvente foi usada para todos os ensaios de adsorção em diferentes concentrações. Assim, à

medida que a concentração aumenta, mais moléculas de corante estão em solução, exigindo, assim, mais sítios disponíveis espaços vazios disponíveis do adsorvente para que a adsorção do VC ocorra com mais eficiência (WANG, *et al.*,2011).

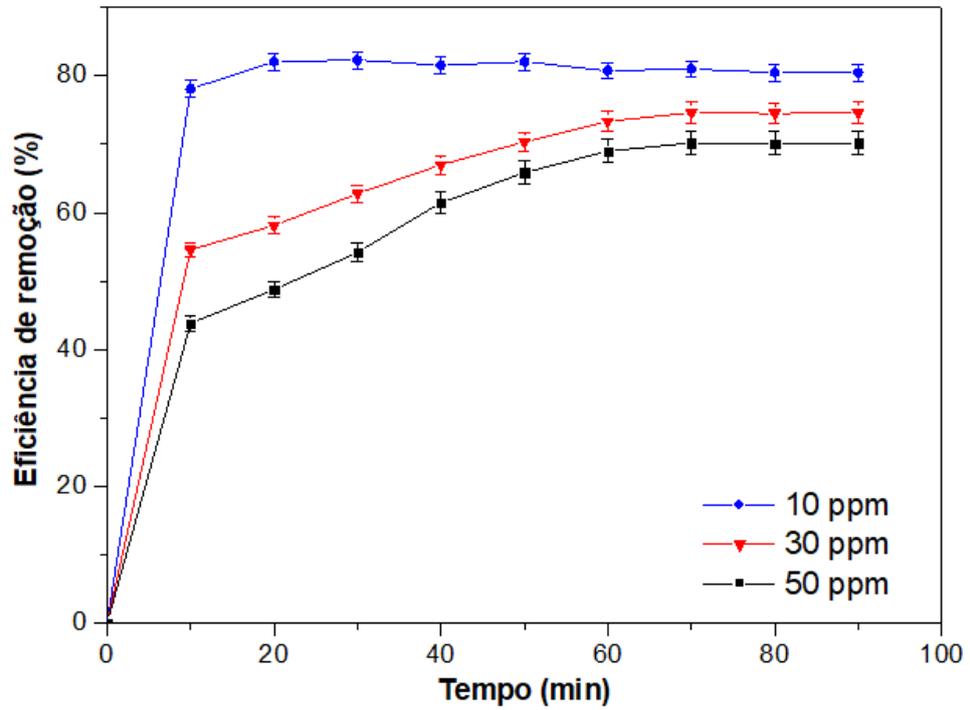
Além disso é possível observar nas figuras os tempos em que os sistemas obtiveram eficiências constantes de remoção do corante vermelho Congo. Como já esperado, as soluções de concentrações menores atingiram a estabilização da eficiência mais rapidamente nos sistemas a 10 ppm devido ao fato da menor presença de moléculas de corante em solução sendo adsorvido mais rapidamente pelos adsorventes em estudo, seguido do sistema a 30 ppm e por último a 50 ppm.

Outra informação extraída das Figuras 18 e 19 são as eficiências máximas de remoção para as três concentrações do corante em estudo. Para a amostra de LCO-C, a eficiência foi de 82% 75% 71% nas concentrações de 10, 30 e 50 ppm, respectivamente. Já nos sistemas utilizando o adsorvente LFO-C obteve-se eficiência de 71%, 67% e 60%, nas concentrações de 10, 30 e 50 ppm, respectivamente.

Em relação aos resultados da eficiência de remoção do corante, pode-se considerar satisfatórios, bem como promissores levando-se em consideração o tempo de equilíbrio. Os tempos de contato dos materiais são bastante rápidos ao que diz respeito ao alcance do equilíbrio de adsorção. Sendo em média para ambos os adsorventes de 20 minutos para a concentração de 10 ppm, 60 minutos a 30 ppm e 70 minutos para a solução a 50 ppm.

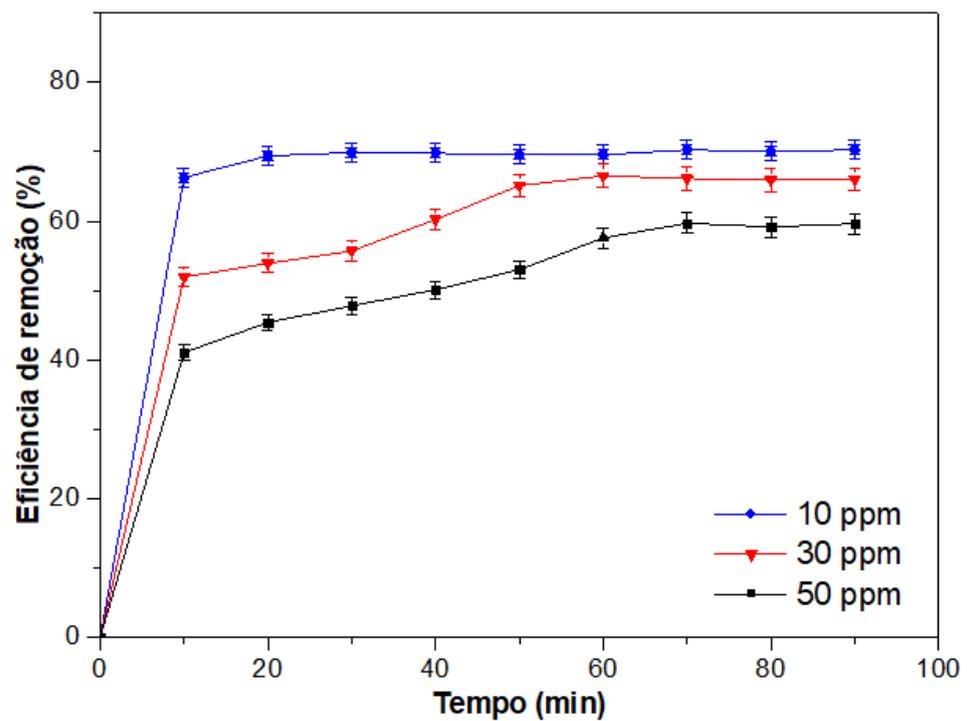
Com relação a diferença nas eficiências de remoção do corante pode justificado primeiramente devido ao material LCO-C ter uma maior área superficial adquirindo uma eficiência superior ao adsorvente LFO-C e o segundo fator pode estar relacionado ao tamanho da partícula. Como já foi discutido anteriormente o tamanho do cristalito para o material LCO-C foi menor do que para o material LFO-C, mesmo sendo sintetizado pelo mesmo método. Comprovando assim a hipótese levantada anteriormente de que o material de menor tamanho obteria maior eficiência. (CIOLA,1981).

**Figura 18** – Eficiência de remoção do VC em diferentes concentrações para a amostra LCO-C



Fonte: Produção própria, 2020.

**Figura 19** – Eficiência de remoção do VC em diferentes concentrações para a amostra LFO-C



Fonte: Produção própria, 2020.

Outra possibilidade que explicaria os resultados expostos está no fato de que no processo de adsorção, as moléculas de adsorbato podem perder sua forma original e se separar em radicais, que interagem na superfície do adsorvente (SCHMAL, 2011). Considerando essas informações, em óxidos mistos, pode haver coordenação entre o local do metal B da perovskita e as bases de Lewis presentes na estrutura do corante, como o  $(\text{SO}_3)^-$  cujos pontos de coordenação são átomos de oxigênio e até grupos azo ( $-\text{N} = \text{N} -$ ) do VC (BRADHA *et al.*, 2015). Desta forma, a diferença da eficiência de adsorção mostra que pode ser uma especificidade de adsorção relacionada ao tipo de metal, pois o processo é mais eficiente para um dos adsorventes do que para o outro. Desta maneira, o metal cobalto localizado no sítio B estaria mais disponível a ocorrência do fenômeno adsorptivo comparado ao adsorvente a base de ferro justificando assim sua maior eficiência (SANTOS, *et al.*, 2018; BRADHA *et al.*, 2015).

Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho desenvolvido por Lin *et al.* (2017) que estudou perovskitas do tipo  $\text{LaMO}_3$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}$  e  $\text{Ni}$ ) para remoção do corante RB em meio aquoso a 10 ppm. Seus estudos mostraram que aspectos como a especificidade do metal no processo adsorptivo ocorre e influencia na eficiência de remoção e capacidade adsorptiva do corante. O comparativo entre as perovskitas a base de ferro e cobalto, exibiu melhores resultados para a o material que possuía cobalto no sitio B.

A Tabela 7 mostra a quantidade máxima de corante adsorvido para amostras de LCO-C e LFO-C em diferentes concentrações durante o tempo de 90 minutos. Os resultados reafirmam o que já foi discutido anteriormente em que o material LCO-C consegue ter uma performance maior frente ao LFO-C em todas as concentrações estudadas. Ao comparar os resultados das capacidades de adsorção com outros materiais do tipo óxidos mistos da literatura vimos a utilização da ferrita,  $\text{Fe}_{3-x}\text{La}_x\text{O}_4$  ( $x = 0, 0,01, 0,05, 0,1$ ) na remoção do corante vermelho Congo em solução aquosa de concentração 30 ppm onde a quantidades de corante adsorvido variaram de 37,4 a 79,1  $\text{mg g}^{-1}$ . Outro estudo mostra o uso do óxido  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  também utilizado para remoção do corante vermelho Congo em solução sintética variando entre 10 e 60 ppm onde mostrou capacidades de adsorção entre 89,0 e 155,1  $\text{mg g}^{-1}$ . Diversos fatores podem contribuir para uma maior capacidade adsorptiva de um material, como o método de síntese, o tipo de metais ocupados pelos sítios A e B das perovskitas, bem como a concentração de íons positivos e o tamanho da partícula (WANG, *et al.* 2011; DING *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2018). Outro ponto importante é em relação ao mecanismo de adsorção. Devido as perovskitas possuírem uma configuração eletrônica complexa (BERDNORZ e MULLER, 1988; GALASSO, 1990; PEÑA e FIERRO, 2001; KUSMANOVSKI *et al.*, 2007), é provável que a

adsorção deva estar sendo controlada pela interação eletrônica entre as perovskitas e a molécula do corante.

**Tabela 7** - Quantidade de corante adsorvido (q) no tempo de 90 minutos para os materiais LCO-C e LFO-C

Amostra	q (mg g <sup>-1</sup> )		
	10 ppm	30 ppm	50 ppm
LCO-C	8,05	22,38	35,28
LFO-C	7,03	20,07	29,81

**Fonte:** Produção própria, 2020.

A Tabela 8 contém alguns resultados presentes na literatura a respeito da capacidade de adsorção de diferentes óxidos mistos na remoção do corante vermelho Congo. Além disso é importante salientar que quando comparamos capacidades de adsorção de diferentes materiais precisa-se levar em consideração a concentração inicial, bem como a massa de adsorvente utilizada. Esses dados também estão expostos na Tabela 8. A fins comparativos quase todos os adsorventes expostos (a exceção do CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) apresentaram capacidade de adsorção próximas aos resultados obtidos da capacidade de adsorção no presente trabalho, exibidos na Tabela 7. Tais resultados reforçam a viabilidade do uso de perovskitas como adsorventes na remoção de corantes, em especial o vermelho Congo.

**Tabela 8** – Capacidade de adsorção do corante vermelho Congo sob adsorventes tipo óxidos mistos

Adsorvente	q (mg.g <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> ( mg.g <sup>-1</sup> )	m adsorvente(mg)	Referência
Fe <sub>2,95</sub> La <sub>0,05</sub> O <sub>4</sub>	28,50	30	15	Wang, <i>et al.</i> 2011
LaNiO <sub>3</sub>	29,17	30	100	Leite, 2017
LaNiO <sub>3</sub> /alumina	14,67	30	100	Leite, 2017
LaMnO <sub>3</sub>	31,56	50	100	Santos <i>et al.</i> , 2018
LaNiO <sub>3</sub>	17,03	50	100	Santos <i>et al.</i> , 2018
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	89,0	50	30	Ding, <i>et al.</i> 2015

**Fonte:** Produção própria, 2020.

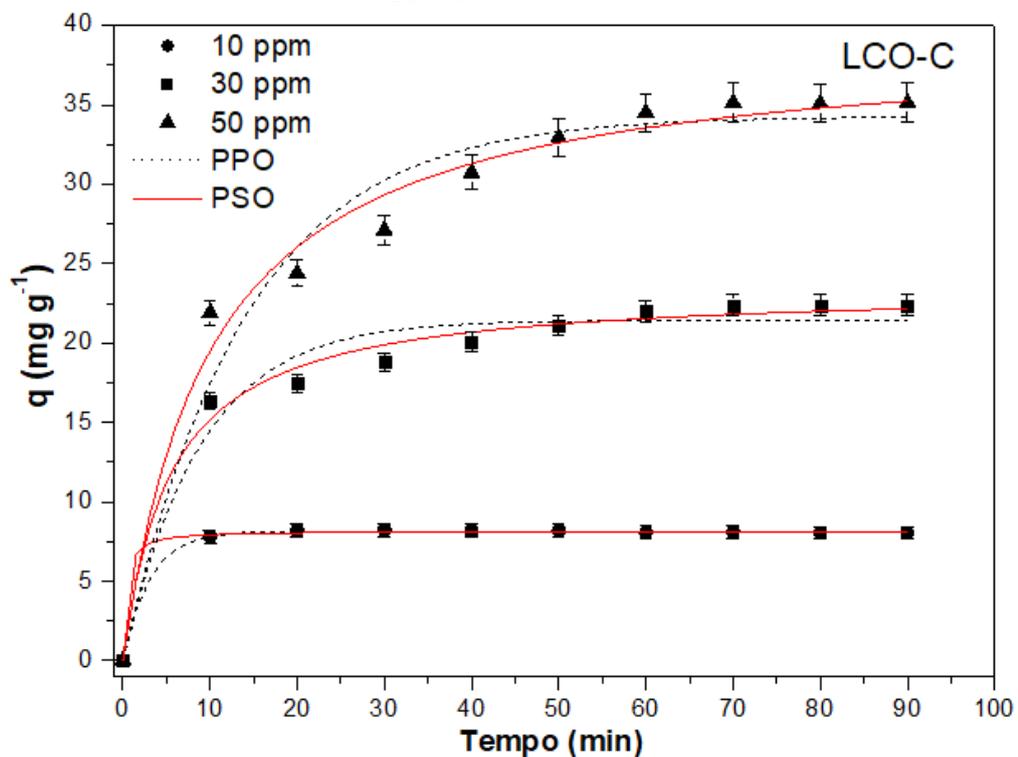
#### 5.4 Cinética e Equilíbrio de adsorção

A cinética de adsorção do corante vermelho do Congo foi estudada para os adsorventes LCO-C e LFO-C. Os modelos de Lagergren de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram utilizados para descrever a cinética de adsorção dos materiais.

As Figuras 20 e 21, mostram os dados experimentais obtidos ao longo do tempo de 90 minutos, incluindo os erros experimentais calculados, ao qual puderam ser comparadas às curvas dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para os materiais LCO-C e LFO-C nas concentrações de 10, 30 e 50 ppm a fim de verificar o melhor ajuste.

Ao analisarmos a Figura 20, nota-se que a curva em vermelho, que representa o modelo de pseudo-segunda ordem se adequa melhor aos pontos obtidos experimentalmente para as três concentrações em estudo. Na concentração a 10 ppm, é possível perceber que ela se ajusta melhor, passando por todos os pontos. No caso a 30 ppm, já se nota poucos desvios dos pontos, e no experimento a 50 ppm, um maior número de desvios ficando em alguns momentos nos limites dos erros experimentais.

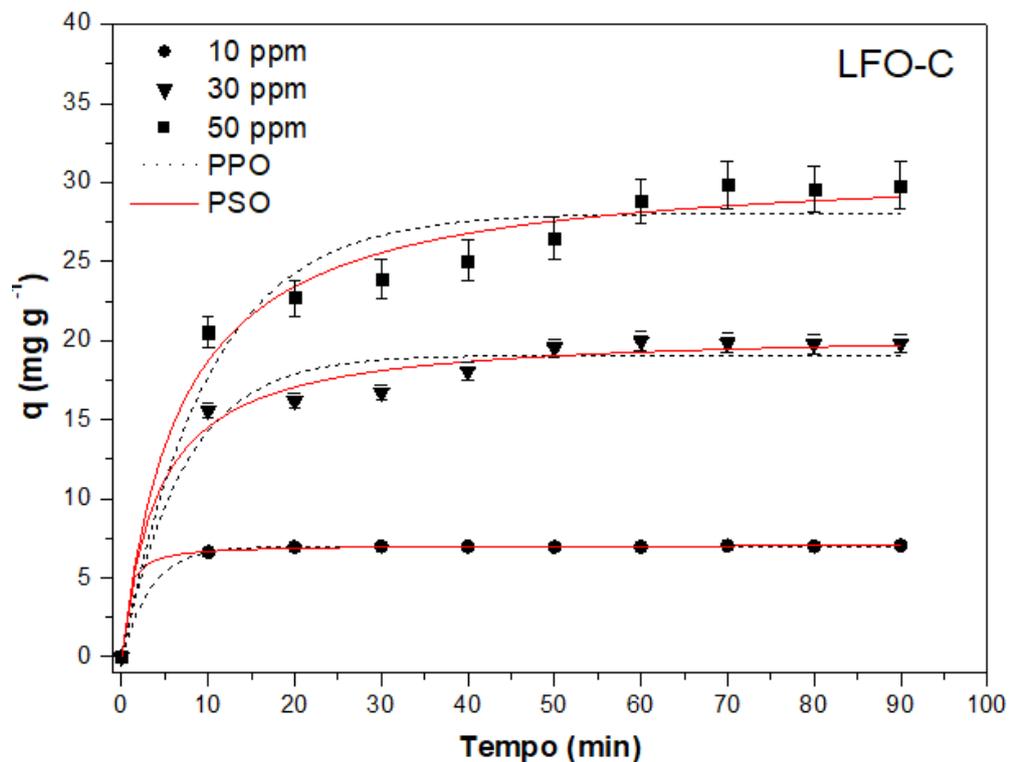
**Figura 20** – Cinética de adsorção do corante vermelho Congo nas concentrações de 10,30 e 50 ppm para o adsorvente LCO-C



Fonte: Produção própria, 2020.

Na Figura 21, tem-se o estudo cinético para o adsorvente LFO-C. É possível observa-se o mesmo comportamento descrito para a Figura 21. Em menor concentração (10ppm) o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor, seguido de 30 com poucos desvios e por último, na concetração de 50 ppm com mais desvios e ficando dentro dos erros experimentais.

**Figura 21** – Cinética de adsorção do corante vermelho Congo nas concentrações de 10,30 e 50 ppm para o adsorvente LFO-C



Fonte: Produção própria, 2020.

A fim de consolidar as considerações levantadas anteriormente, pode-se observar os parâmetros cinéticos ( $k_1$ ,  $k_2$  e  $q_e$ ) e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtido pela regressão linear, para ambos os modelos cinéticos na Tabela 9. Verifica-se que os coeficientes de regressão linear para o modelo de pseudo-segunda ordem mantem-se superior em comparação com o  $R^2$  do modelo de pseudo-primeira ordem nas concentrações em estudo. Dessa forma, pode-se concluir que o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais adequado para descrever o fenômeno de adsorção do corante vermelho Congo nos adsorventes LCO-C e LFO-C.

Ao comparar a quantidade calculada de corante absorvido,  $q_{e2}$  (Tabela 9) e o  $q$  experimental, (Tabela 7), observa-se que ambos estão próximos, para todas as concentrações em estudo dos materiais LCO-C e LFO-C. Isso indica que o modelo de pseudo-segunda ordem

foi adequado para avaliar a velocidade de adsorção, sugerindo que a velocidade da reação depende exclusivamente da concentração de adsorvido (SCHMAL, 2011). Também foi possível observar que o modelo cinético escolhido se encaixa melhor em sistemas de menor concentração, sendo que em maiores concentrações sofrem alguns desvios. Esse comportamento pode ser comprovado pelos dados do coeficiente de correlação ( $R^2$ ), onde foi observado que o  $R^2$  diminui à medida que a concentração de corante na solução aumenta. A adsorção ocorre ocupando um local ativo do adsorvente para cada molécula em interação, e quanto menor a quantidade de adsorbato presente, maior a taxa de adsorção, como pode ser visto nos valores de  $k_2$  (CIOLA, 1981).

Assim, pode-se afirmar que a taxa de adsorção depende das chances de interações entre adsorvente e adsorbato terem uma orientação adequada e energia de ativação suficiente para que uma interação ocorra (SCHMAL, 2011). Isso reforça a ideia de que o material de base cobalto tem melhor interação com as bases de Lewis presentes no corante em comparação com o material a base de ferro (BRADHA *et al.*, 2015).

O equilíbrio da adsorção é alcançado quando a quantidade de corante removida não varia mais ao longo do tempo. Modelos isotérmicos de adsorção são importantes para entender como o adsorvido interage na superfície do adsorvente (SCHMAL, 2011).

**Tabela 9** – Parâmetros obtidos através dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os adsorventes em diferentes concentrações

Adsorvente/ Concentração	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	$k_1(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e1} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$	$k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e2} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$R^2$
LCO-C / 10ppm	0,32443	8,13447	0,99928	0,38287	8,17849	0,99846
LCO-C / 30ppm	0,11325	21,42286	0,96529	0,00778	23,5015	0,98892
LCO-C / 50ppm	0,07149	34,25552	0,96399	0,00254	39,15938	0,98522
LFO-C / 10 ppm	0,29674	6,98653	0,99983	0,23448	7,07409	0,99965
LFO-C / 30 ppm	0,13858	19,0691	0,96264	0,01166	20,60717	0,9847
LFO-C / 50 ppm	0,10032	28,03557	0,95091	0,00487	31,23073	0,98075

Fonte: Produção própria, 2020.

A Tabela 10 faz um levantamento dos parâmetros calculados para o estudo do equilíbrio de adsorção de acordo com os dados experimentais obtidos. Neste caso, os modelos em estudos foram os de Freundlich e Langmuir.

A análise da adequação dos modelos foi feita através da comparação entre os coeficientes de correlação obtidos com os dados experimentais.

**Tabela 10** – Parâmetros obtidos das isotermas de Freundlich e Lagmuir.

Adsorvente	Langmuir			Freundlich		
	$1/k_aq_{AS}$	$1/q_{AS}$	$R^2$	$\log K_F$	$n$	$R^2$
LCO-C	0,3337	0,0135	0,9795	1,5979	1,3568	0,9997
LFO-C	0,3653	0,0162	0,9905	0,75	0,8598	0,9903

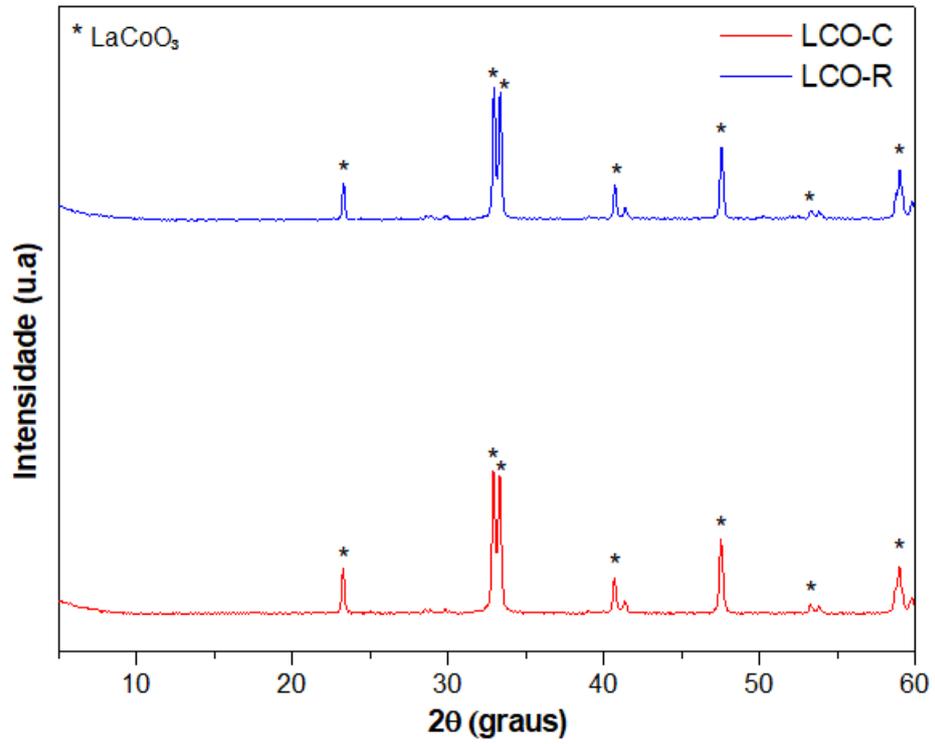
Fonte: Produção própria, 2020.

Ao utilizarmos o adsorvente LCO-C e analisarmos seu equilíbrio, vimos que o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) com valor mais próximo a unidade, 1, foi o que representa o modelo de Freundlich, com  $R^2= 0,9997$ , ao qual produz um melhor ajuste para os dados do equilíbrio experimental do que o modelo de isoterma de Langmuir ( $R^2 = 0,9997$ ). Por outro lado, para o material LFO-C, nota-se uma proximidade muito grande entre os valores obtidos do coeficiente de correlação. Onde tem-se  $R^2= 0,9903$  para o modelo de Freundlich e  $R^2= 0,9905$ , referente ao modelo de Langmuir. Neste caso, apesar de haver uma diferença na casa de  $10^{-4}$  e sendo este um valor muito pequeno, além desses materiais serem óxidos mistos semelhantes indica-se a possibilidade deste também ajustar-se mais adequadamente ao modelo de Freundlich do que ao de Langmuir. Portanto, é possível sugerir que, para ambos, o processo de adsorção ocorra em superfícies heterogêneas e multicamadas (CIOLA, 1981).

### 5.5 Recuperação do adsorvente e estudos de reuso

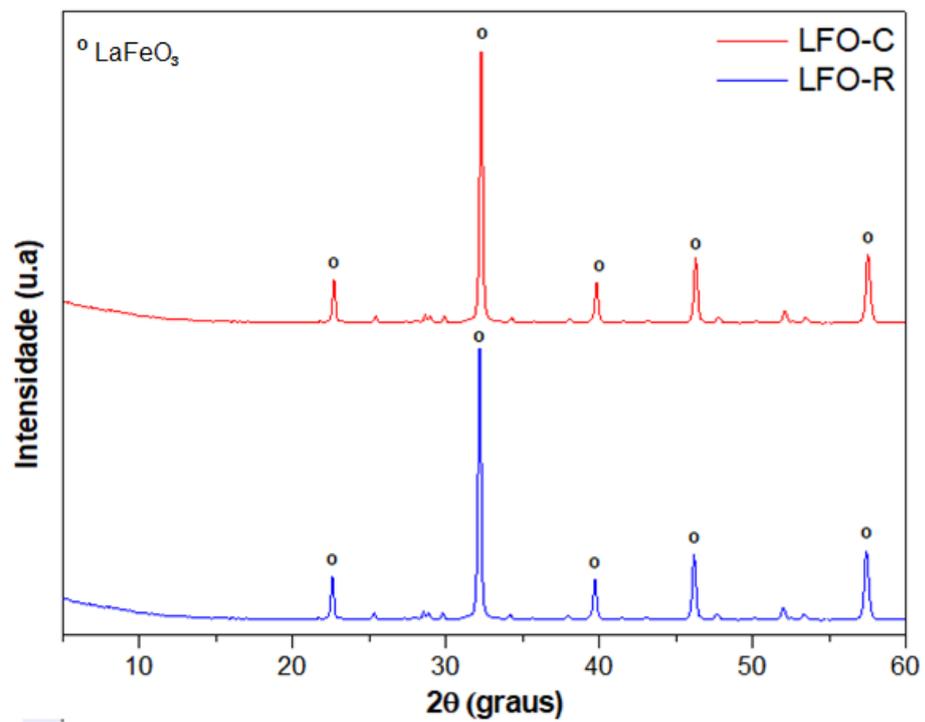
A reutilização de um adsorvente é considerada um aspecto relevante quando se refere principalmente aos custos envolvidos no processo de adsorção. Foi proposto neste trabalho recuperar os adsorventes utilizados nos primeiros ciclos de adsorção. Shu *et al.* (2015), mostraram a viabilidade de recuperação dos materiais via fotocatalise onde obtiveram resultados próximos mesmo após cinco ciclos de reuso. Desta maneira, os resultados subsequentes discutirão a respeito da possibilidade de reuso dos adsorventes em estudo.

**Figura 22** – Difratoograma de raios X para os adsorventes LCO-C e LCO-R



**Fonte:** Produção própria, 2020.

**Figura 23** – Difratoograma de raios X para os adsorventes LFO-C e LFO-R



**Fonte:** Produção própria, 2020.

Os materiais recuperados foram submetidos à análise de raios X (DRX) para verificar se os perovskitas mantiveram sua estrutura após os processos de adsorção e calcinação. As Figuras 22 e 23 mostram os padrões de difração de raios X dos materiais LCO-R e LFO-R juntamente com os difratogramas dos adsorventes iniciais. Comparando os padrões dos materiais recuperados com as amostras de LCO-C e LFO-C, observou-se que após a recuperação os adsorventes mantiveram os mesmos picos característicos que as perovskitas  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaFeO}_3$  e as fases secundárias também presentes nas primeiras amostras. Este cenário já era esperado visto que após submetida a atmosfera de calcinação a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  a matéria orgânica sofre decomposição, deixando de existir assim o corante e passando a ter somente o óxido perovskita em seu estado original.

Uma análise comparativa foi feita com o objetivo de correlacionar a eficiência de remoção de corante (E) e a capacidade de adsorção (q) antes e após o primeiro ciclo de reutilização dos adsorventes nas concentrações em estudo de 10, 30 e 50 ppm durante o tempo de 90 minutos. Os dados podem ser vistos na Tabela 11. Para ambos os materiais, pode-se perceber que a eficiência e a capacidade de adsorção permaneceram próximas, mostrando que o material pode ser reutilizado com eficiência similar.

**Tabela 11** – Dados comparativos sobre eficiência de remoção do corante VC (%) e a capacidade de adsorção dos adsorventes antes e após o 1º ciclo de reuso a 10, 30 e 50 ppm

Adsorvente/ Concentração	Adsorvente novo		Adsorvente recuperado	
	E (%)	q (mg.g <sup>-1</sup> )	E (%)	q (mg.g <sup>-1</sup> )
LCO-R / 10 ppm	82	8,05	80	7,9
LCO-R / 30 ppm	75	22,4	72	21,6
LCO-R / 50 ppm	71	35,3	69	34,4
LFO-R / 10 ppm	71	7,03	68	6,79
LFO-R / 30 ppm	67	20,1	65	19,5
LFO-R / 50 ppm	60	29,8	58	29,0

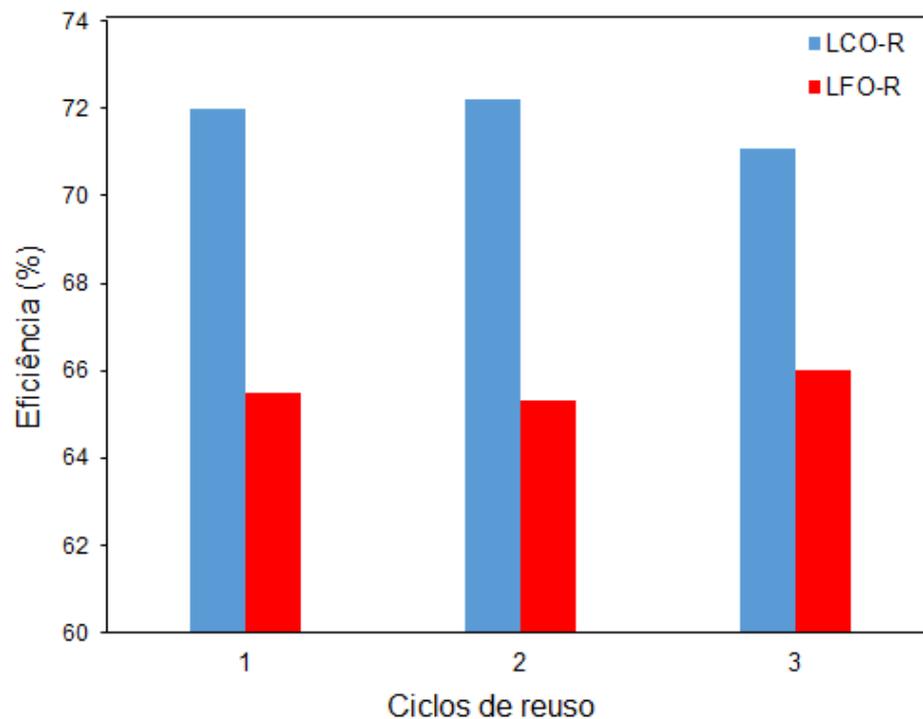
Fonte: Produção própria, 2020.

**Tabela 12** – Dados de eficiência de remoção e capacidade de adsorção (q) após três ciclos de reuso do adsorvente reutilizado a 30 ppm durante 90 minutos

Adsorvente	1º ciclo		2º ciclo		3º ciclo	
	E (%)	q (mg.g <sup>-1</sup> )	E (%)	q (mg.g <sup>-1</sup> )	E (%)	q (mg.g <sup>-1</sup> )
LCO-R	72	21,6	72,0	21,6	71	21,3
LFO-R	65	19,5	65,3	19,6	66	19,9

Fonte: Produção própria, 2020.

**Figura 24** – Eficiência de remoção após ciclos reuso dos adsorventes LCO-R e LFO-R



Fonte: Produção própria, 2020.

A Tabela 12 discrimina os dados de eficiência de remoção e capacidade de adsorção dos adsorventes após três ciclos de reutilização. Os ensaios de adsorção foram realizados para a concentração experimental de 30 ppm nos materiais LCO-R e LFO-R no tempo de 90 minutos. Ao observar a Figura 24 exibe mais claramente os resultados experimentais após três ciclos de reuso. Foi possível constatar que a proposta inicial de reutilização do adsorvente foi satisfatória visto que as eficiências de remoção do corante e a capacidade de adsorção bastante próximas ao adsorvente novo mesmo após três ciclos de reuso. Esta constatação reitera a capacidade deste material de ser utilizado como adsorvente, bem como a possibilidade de reutilização, na qual torna o uso de perovskitas uma alternativa promissora frente a adsorventes clássicos.

## 6 CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou um estudo investigativo da possibilidade de utilização de perovskitas como adsorventes na remoção de um corante bastante presente na indústria têxtil, o vermelho Congo. As perovskitas  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaFeO}_3$  foram sintetizadas com sucesso pelo método proteico modificado. Os padrões de DRX mostraram a formação de estruturas cristalinas após calcinação a  $900^\circ\text{C}$  das perovskitas com geometria romboédrica e ortorrômbica para os materiais  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaFeO}_3$  respectivamente. O tamanho médio do cristalito para a amostra LCO-C mostrou-se menor comparado ao LFO-C, enquanto que a área superficial específica se mostrou maior. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram estrutura porosa para ambos os adsorventes. O ponto de carga zero (PCZ) foi avaliado para garantir o pH adequado que os adsorventes deveriam operar, obtendo o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  em 6,6.

Os ensaios de adsorção em fase líquida revelaram resultados satisfatórios na remoção do corante vermelho Congo nas concentrações de 10, 30 e 50 ppm. A melhor eficiência de remoção ocorreu na concentração de 10 ppm, atingindo uma eficiência de 82% para LCO-C e 71% para LFO-C. Entre os modelos cinéticos estudados, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou a ambos materiais. Os modelos de equilíbrio de adsorção mostraram que os adsorventes LCO-C e LFO-C adequaram-se melhor ao modelo de Freundlich. Os adsorventes foram recuperados e as estruturas das perovskitas foram preservadas. Os adsorventes recuperados foram utilizados em novos ciclos de adsorção, mantendo eficiência semelhante.

Portanto, avalia-se que os materiais  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{LaFeO}_3$  estão aptos a serem utilizados como adsorventes de corantes têxteis. Os ensaios de adsorção mostraram uma eficiência superior do material com estrutura  $\text{LaCoO}_3$  frente ao material com estrutura  $\text{LaFeO}_3$  comprovando a existência de uma especificidade de adsorção relacionada ao tipo de metal. Por fim, ressalta-se a capacidade regeneração dos adsorventes, na qual torna o uso de perovskitas uma alternativa promissora frente a adsorventes clássicos.

## REFERÊNCIAS

AHMAD, A.; PUASA, S.; ZULKALI, M. Micellar-enhanced ultrafiltration for removal of reactive dyes from an aqueous solution, **Desalination** 2006, 191(1-3), 153.

ABIT - **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção**, 2019. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/>>. Acesso em 15 de novembro de 2019.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley, 1997.

ALMEIDA, E. J. R.; CORSO, C. R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. **Chemosphere** 2014, v. 112, p. 317–322.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova** 2004, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 818-824.

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

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, v. 47, p. 2605– 2609.

ARABI, S.M. Seyed R.S. LALEHLOO, M.R.T.B. OLYAI, G.A.M. ALI, H. SADEGH, Removal of congo red azo dye from aqueous solution by ZnO nanoparticles loaded on multiwall carbon nanotubes, **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures** 2018, v. 6(2), p. 207-215.

ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments** 2008, v. 78, p. 117-130.

ASKU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry** 2005, v. 40, n. 3/4, p. 997-1026.

ATKINS, P.W.; JONES, I. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Bookman: Porto Alegre, RS, 2006.

AU, C. T.; CHEN, K. D.; DAI, H. X. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethene over BaO- and BaBr<sub>2</sub>- modified Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Catalysis** 1998, v. 179, n. 1, p. 300-308.

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

BELTRAME, L. T. C., Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento. **Dissertação de mestrado**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

BERDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. Perovskite-type oxides – The new approach to high-T<sub>c</sub> superconductivity. **Reviews of Modern Physics** 1988, v. 60, n. 3, p. 585-600.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental** 2015, v. 166–167, p. 603–643.

BHATNAGAR, A. and JAIN, A.K. A Comparative Adsorption Study with Different Industrial Wastes as Adsorbents for the Removal of Cationic Dyes from Water. **Journal of Coloids. and Interface Sciences** 2005, v. 281, p. 49-55.

BRADHA, M.; VIJAYARAGHAVAN, T.; SURIYARAJ, S.P.; SELVAKUMAR, R. ANURADHA; SHOK, M. Synthesis of photocatalytic La(1-x)AxTiO<sub>3.5-δ</sub> (A=Ba, Sr, Ca) nano perovskites and their application for photocatalytic oxidation of Congo red dye in aqueous solution. **Journal of Rare Earths** 2015, v. 33, n. 2, p. 160.

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. **Journal of Alloys and Compounds** 2015, v. 622, p. 408-417.

CALVETE, T.; Casca de pinhão -in natura e carvão ativo -adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos. **Tese de doutorado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Porto Alegre - RS, 2011.

CAMPOS, A.C. De; De PAULA, N.M. A indústria têxtil brasileira em um contexto de transformações mundiais. **Revista Econômica do Nordeste** 2006, v. 37, n. 4, p. 593-608.

CHAIM, M. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**. Minas Gerais: Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais, 2013.

CHRONEOS, A.; VOVK, R. V.; GOULATIS, I. L.; GOULATIS, L. I. Oxygen transport in perovskite and related oxides: A brief review. **Journal of Alloys and Compounds** 2010, v. 494, p. 190–195.

CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**, Editora Moderna, São Paulo, SP, 1981.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science** 2001, v. 93, p. 135-224.

DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso, **Química Nova** 2005, v. 28, p. 433, 2005.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö.; ÖZDEMIR, Y.; ÖZMENTIN, C. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal** 2006, v. 124, n. 1-3, p. 89-101.

DELAMARE, F.; GUINEAU, B., **Colour - Making and using dyes and pigments**. Thames and Hudson, 2000.

DENIZ, F; KEPEKCI, R.A. Dye biosorption onto pistachio by-product: a green environmental engineering approach. **Journal Molecular Liquids** 2016, v. 219, p. 194-200.

DING, Z; WANG, W.; ZHANG, Y.; LI, J. PING LIU, Synthesis, characterization and adsorption capability for congo red of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles, **Journal of Alloys and Compounds** 2015, v. 640 p. 362–370.

DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. **Tese de Doutorado**. Universidade do Porto, 224 p.

DOS SANTOS, A. B., CERVANTES, F. J., VAN LIER, J. B. Review: Current Technologies for decolourization of textile wastewater: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology** 2007, v. 98, p. 2369-2385.

FAGNANI, H.M.C.; DEOLIN, M.E.; BARROS, M.A.S.D; ARROYO, P.A. Identificação dos mecanismos de sorção em zeólita NaY e sílica gel. **Revista Matéria**, 2017.

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

FENG, T.; ZHANG, F.; WANG, J.; WANG, L. Application of Chitosan-Coated Quartz Sand for Congo Red Adsorption from Aqueous Solution. **Journal of applied Polymer**, 125, 1766-1772, 2012.

FERRI, D., FORNI, L. Methane combustion on some perovskite-like mixed oxides. **Applied Catalysis B** 1998, v. 16, n. 2, p. 119-126.

FLORIO, D. Z. de. FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Materials cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica** 2004, 50, 275-290.

GALASSO, F. S. **Perovskites and high TC superconductors**. 1 ed. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1990, 293 p.

GAKI, A.; ANAGNOSTAKI, O.; KIOUPIS, D.; PERRAKI, T.; GAKIS, D.; KAKALI, G. Optimization of  $\text{LaMO}_3$  (M: Mn, Co, Fe) synthesis through the polymeric precursor route. **Journal of Alloys Compounds** 2008, v. 451, p. 305-308.

GANODERMAIERI, G., CENNAMO, G., SANNIA, G., Remazol Brilliant Blue R decolourisation by the fungus *Pleurotus ostreatus* and its oxidative enzymatic system, **Enzyme and Microbial Technology** 2005, v. 36, p. 17-24.

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

GELLINGS, P. J.; BOUWMEESTER, H. J. M. Solid state aspects of oxidation catalysis. **Catalysis Today** 2000, v. 58, n. 1, p. 1-53.

GENG, J.; DAI, Y.; QIAN H. F.; WANG, N.; HUANG, W. 2-Amino-4-chloro-5-formylthiophene-3-carbonitrile derived azo dyes. **Dyes and Pigments** 2015, v. 117, p. 133-140.

GRABOWSKA E., Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties: a review. **Applied Catalysis B Environmental** 2016, v. 186, p. 97-126.

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

GURR, E. **Synthetic dyes in biology, medicine and chemistry**. 1 ed. London: Academic Press, 1971, 814 p.

JÚNIOR, E. O. M. Desenvolvimento de catalisadores com estrutura perovskita do tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  pelo método gel proteico modificado com soja e colágeno. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Sergipe, 2013.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 5<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro, LTC, p.261-262, 2001.

HIROMISHI. A, MUSASHI. T., Y. Sadaoka. Conventional synthesis method for fine polymetallic  $\text{LaFeO}_3$  using ethylene glycol solvent addition. **Journal Ceramics Society. Jpn.** 117 (2009) 1048.

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

IONASHIRO, M. **GIOLITO: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. Giz Editorial: Araraquara, São Paulo, 2004.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. Adsorption, ion Exchange and catalysis: Design of operations and environmental applications. **Elsevier**, 6<sup>o</sup> edição, 2006.

INDEX Colour. **Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colourists**, 2019. Disponível em <<http://www.sdc.org.uk>> .Acessado em 14 de novembro de 2019.

ISHIMOTO, T., ITO, Y., TADA, T., OIKE, R., NAKAMURA, T., AMEZAWA, K., & KOYAMA, M. Theoretical study on temperature effect of electronic structure and spin state in  $\text{LaCoO}_3$  by using density functional theory. **Solid State Ionics** 2016, v. 285, p. 195–201.

JALIFE-JACOBO, H.; FERIA-REYES, R.; SERRANO-TORRES, O.; GUTIÉRREZ-GRANADOS, S.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Diazo dye Congo Red degradation using a Boron-doped diamond anode: An experimental study on the effect of supporting electrolytes. **Journal of Hazardous Materials** 2016, v. 319, p. 78-83.

JÚNIOR, E. O. M., Desenvolvimento de catalisadores com estrutura perovskita do tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  pelo método do gel proteico modificado com soja e colágeno. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Química, UFS, 2013.

KRAGOVIC, M.; STOJIMENOVIC, M; PETROVIC, J.; LOREDO, J. Influence of Alginate Encapsulation on Point of Zero Charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) and Thermodynamic Properties of the Natural and Fe(III) - Modified Zeolite. **Procedia Manufacturing** 2019, v. 32, p. 286-293.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S.G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, 2002. v.1, p. 78-82.

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

LEHNINGER, A.L. Princípios de bioquímica. **Sarvier**: São Paulo, 1986.

LEITE, J. O., **Dissertação de Mestrado**. Materiais com estrutura perovskita: Síntese e aplicação na adsorção em fase líquida. Programa de Pós-Graduação em Química, UFS, 2017.

LIN, K. Y. A.; CHEN, Y. C.; LIN, Y. F.  $\text{LaMO}_3$  perovskites (M=Co, Cu, Fe and Ni) as heterogeneous catalysts for activating peroxy monosulfate in water, **Chemical Engineering Science** 2017. v. 160, p. 96–105.

LIU X, PREWITT CT. Hightemperature X-ray diffraction study of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : Transition from normal to disordered spinel. **Physics and Chemistry of Minerals** 1990, v.17(2), p.168-172.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO C.; KAUL, S.N. A Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent, **Water Resources** 2001, v. 35(9) p. 2129.

MARTINELLI, D. M. H. Síntese e caracterização de catalisadores de  $\text{LaNiO}_3$  não suportados e suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_3$  para a reforma a vapor do metano. **Dissertação de Mestrado** Programa de pós-graduação em ciências e engenharia de materiais. UFRN. 2007.

MARTINELLI, D. M. H. Síntese de catalisadores do tipo  $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  como precursores catalíticos para reação de oxidação parcial do metano. **Tese de Doutorado**. Programa de pós-graduação em ciências e engenharia de materiais. UFRN. 2011.

MELO, D. S. Pigmentos pretos à base de cobaltitas de lantânio. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

MELO,D.;MARINHO,E.P.;SOLEDADE,L.E.B. ;MELO,D.A.M.;LIMA,S.J.G ;LONGO,E. ; SOUZA, A.G., ; SANTOS, I. M. G. . Lanthanum-based perovskites obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Materials Science** 2008, v.43, p.551-556.

MENEZES, A. S.; REMÉDIOS, C. M. R.; SASAKI, J. M.; SILVA, L. R. D.; GÓES, J. C.; JARDIM, P. M.; MIRANDA, M. A. R. Sintering of nanoparticles of  $\alpha$ -FeO<sub>3</sub> using gelatin. **Journal of Non-Crystalline solids** 2005, v.353, p.1091-1096.

MENEZES, J. C. A.; MACÊDO, M. A. Filmes Finos de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via processo sol-gel proteico. **Scientia Plena** 2005, v.1, p.23-29.

MORADI, G.; HEMMATI, H.; RAHMANZADEH, M. Preparation of a LaNiO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst and its Performance in Dry Reforming of Methane. **Chemical Engineering Technology** 2013, v.36, p.575–580.

MOURE, C.; PEÑA, O.; Recent advances in perovskites: processing and properties. **Progress in Solid State Chemistry** 2015, v.43, p.123-148.

MYUNG J.L, JONG, H. J, JIN-SEUNG J., YONG-ROK K., SUNG-HAN L.. Catalytic Activities of Perovskite-type LaBO<sub>3</sub> (B = Fe, Co, Ni) Oxides for Partial Oxidation of Methane. **Bull. Korean Chemical Society** 2005, v. 26, No. 10, p.1591-1596.

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

N.M. Mahmoodi, Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite nanoparticle prepared by co-precipitation method, **Desalination** 2011, v.279(1).

NOWICK, A.S.; DU, Y. High-temperature protonic conductors with perovskite- related structures. **Solid State Ionics** 1995, v.77, p.137-146.

OGUGBUE, C.J., SAWIDIS, T., 2011. Bioremediation and detoxification of synthetic wastewater containing Triarylmethane dyes by aeromonas hydrophila isolated from industrial effluent. **Biotechnology Resources. International** 2011, 11p.

OGUZ, E.; KESKINLER, B.; CELIK, Z.; **Dyes and Pigments** 2005, v. 64, p.101-108.

OLIVEIRA, S. G.; GARRIDO, P. A.; MELO, A. D. Preparação de catalisadores do tipo perovskita via método dos precursores quelantes para reforma a vapor do gás natural. In: **Rio Oil & Gas Expo and Conference**, 2006. Anais. Rio de Janeiro, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, p. 1-5.

PAIVA, A. K. O.; BATISTA, J. J. S.; WANDERLEY, J. B. M.; BORGES, F. M. M.; MELO D. M. A. Estudo comparativo de perovskitas  $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$  obtidas pelo método dos precursores poliméricos para utilização em catálise de combustão. **Cerâmica** 2014, v.60, p.144-148.

PAVAN, F.A.; GUSHIKEM, Y.; MAZZOCATO, A.S.; DIAS, S.L.P.; LIMA, E.C.; **Dyes and Pigments** 2007, v.72, p.256-266.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4ª ed. Cengage Learning: São Paulo, SP, 2010.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. / **US Patent** n. 3.330.697, 07.11.67.

PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical Structures Performance of Perovskite Oxides. **Chemical Reviews** 2001, v. 101, p. 1981-2017.

PEREZ, R.O.; RAMOS, R.L.; BARRON, J.M.; CORONADO, R.M.G. Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobennite: Surface diffusion and kinetic models. **Journal of Colloid and Interface Science** 2011, v. 364, p. 195-204, 2011.

PONCE, S.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites. **Applied Catalysis B: Environmental** 2000. 24(3-4):193-205

PURKAIT, M.K; MAITI A.S; DASGUPTA, S.D. Removal of Congo red using activated carbon and its regeneration. **Journal of Hazards Materials**, 2007, v.147, p. 287-295.

RAJKUMAR, D.; SONG, B.J.; KIM, J.G.; Electrochemical Degradation of Reactive Blue 19 in Chloride Medium for the Treatment of Textile Dyeing Wastewater with Identification of Intermediate Compounds, **Dyes and Pigments** 2007, v.72, p.1-7.

Ribeiro, G. A. C.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S.; Vieira, A. P. Casca de arroz in natura e tratada com ácido nítrico como adsorventes para remoção do corante têxtil violeta brilhante remazol. In: **51º Congresso Brasileiro de Química**. São Luís, 2011.

ROYER, B.; Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária Angustifolia como bioissorvente. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Química. UFRS. 2008.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption & Adsorption Processes**. 1 ed. New York: John Wiley & Sons, 1984, 433 p.

SALEM, V.; **Tingimento Têxtil Fibras, Conceitos e Tecnologias**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2010.

SANTOS, L. F. Perovskitas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , suportadas em alumina e zircônia, aplicadas à combustão do metano. **Dissertação de Mestrado**. UFSCar, 2007.

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**: Programa de pós-graduação em Química. UFS. 2011.

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. **Scientia Plena** 2012, V. 8, n° 3.

SANTOS, L. P. S.; SIQUEIRA, J. R. R.; SIMOES, A.; STOJANOVIC, B. D.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of milling time on mechanically assisted synthesis of  $\text{Pb}_{0,91}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3$  powders. **Ceramics International** 2007, v.33, p.937-941.

SANTOS, A. G.; LEITE J.O.; SOUZA M.J.B.; GIMENEZ I.F, GARRIDO P. A.M. Effect of the metal type in perovskites prepared by modified proteic method in dye adsorption from aqueous medium. **Ceramics International** 2018, v. 44, p.5743–5750.

SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers** 2011, v. 42, p. 138-157.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of Colloid and Interface Science** 2004, v. 279, n. 2, p.307-313.

SCHUBERT, U.; HUSING, N. **Synthesis of Inorganic Material**. 3rd ed. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2012.

CHATTERJEE, S.; M.W. LEE; S.H. WOOA. Adsorption of Congo red by chitosan hydro- gel beads impregnated with carbon nanotubes, **Bioresource. Technology** 2009, v.100, p.3862–3868.

SALES, P. B. P. Desenvolvimento de adsorventes para remoção de benzotiofeno. 2015. 105 f. **Tese de Doutorado em Engenharia Química – PPEQ**, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SCHERRER, P. **Nachr. Ges Wiss Gottingen**, p 98-100, 1918.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea; **Synergia**, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. Bookman: Porto Alegre, RS, 2008.

SHU, J.; WANG, Z.; HUANG, Y.; HUANG, N.; REN, C.; ZHANG, W. Adsorption removal of Congo red from aqueous solution by polyhedral Cu<sub>2</sub>O nanoparticles: Kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism analysis. **Journal of Alloys and Compounds** 2015, v.633, p.338-346.

SHAO, J.; TAO, Y.; WANG, J.; XU, C.; WANG, W. G. Investigation of precursors in the preparation of nanostructured La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> via a modified combined complexing method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, p. 263-267, 2009.

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid & Surface Chemistry**. 4 ed. London: Butterworth Heinemann, 1992, 320 p.

SILVA, C. R. B.; CONCEIÇÃO, L.; NIELSON, F. P.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M. Partial oxidation of methane over Ni-Co perovskite catalysis. **Catalysis Communications**. v. 12, p. 665-668, 2011.

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.

SILVA, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. **Química Nova** 2004, v.27, p.35-41.

SILVA, G. R. O.; SANTOS, J. C.; MARTINELLI, D. M. H.; GARRIDO PEDROSA, A. M.; SOUZA, M. J. B.; MELO, D. M. A. Synthesis and characterization of  $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  perovskites via complex precursor methods. **Materials Sciences and Applications** 2010, v. 1, p. 39-45.

SOARES, A.B.; SILVA, P. R. N.; FREITAS, J. C. C.; ALMEIDA, C. M. Estudo da oxidação total do etanol usando óxidos tipo perovskita  $\text{LaBO}_3$  (B=Mn, Ni e Fe). **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1061-1066, 2007.

SOMPECH, S., SRION, A., & NUNTIYA, A.. The Effect of Ultrasonic Treatment on the Particle Size and Specific Surface Area of  $\text{LaCoO}_3$ . **Procedia Engineering** 2012, v.32, p. 1012–1018.

SPINICCI, R.; TOFANARI, A.; FATICANTI, M.; PETTITI, I.; PORTA, P. (2002) Hexane total oxidation on  $\text{LaMO}_3$  (M= Mn, Co, Fe) perovskite-type oxides; **Jornal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.176, p.247-252.

TAVAKKOLI, H.; YAZDANBAKHS, M. Fabrication of two perovskite-type oxide nanoparticles as the new adsorbents in efficient removal of a pesticide from aqueous solutions: Kinetic, thermodynamic and adsorption studies. **Microporous and Mesoporous Materials** 2013, v. 176, p. 86-94, 2013.

TANABE, E.Y.; ASSAF, E.M. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de NO e CO. **Química Nova** 2009, v.32, p.1129-1133.

TANABE, E. Y. Catalisadores de níquel e cobalto obtidos a partir de óxidos do tipo perovskita para reação de reforma a vapor do etanol. **Tese de Doutorado**. Instituto de Química de São Paulo. 2010.

KIM, T.-H., C. PARK, J. YANG, S. KIM, Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation, **Journal of Hazard Materials** 2004, v. 112(1-2) p. 95.

LIU T., XU Y. Synthesis of nanocrystalline  $\text{LaFeO}_3$  powders via glucose sol-gel route. **Materials Chemistry and Physics**, 2011, v.129, p.1047–1050.

TAVAKKOLI, H.; YAZDANBAKHSI, M. Fabrication of two perovskite-type oxide nanoparticles as the new adsorbents in efficient removal of a pesticide from aqueous solutions: Kinetic, thermodynamic and adsorption studies. **Microporous and Mesoporous Materials** 2013, v. 176, p. 86-94.

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. **Applied Catalysis B**. 2012, v.117-118, p.156-166.

TREYBAL, R. **Mass-transfer operations**, 1981, McGraw-Hill, 3ª edição 767 p.

Twu, J.; Gallagher, P.K. **Properties and applications of perovskite-type oxides**. Marcel Dekker 1993, inc., 1-2.

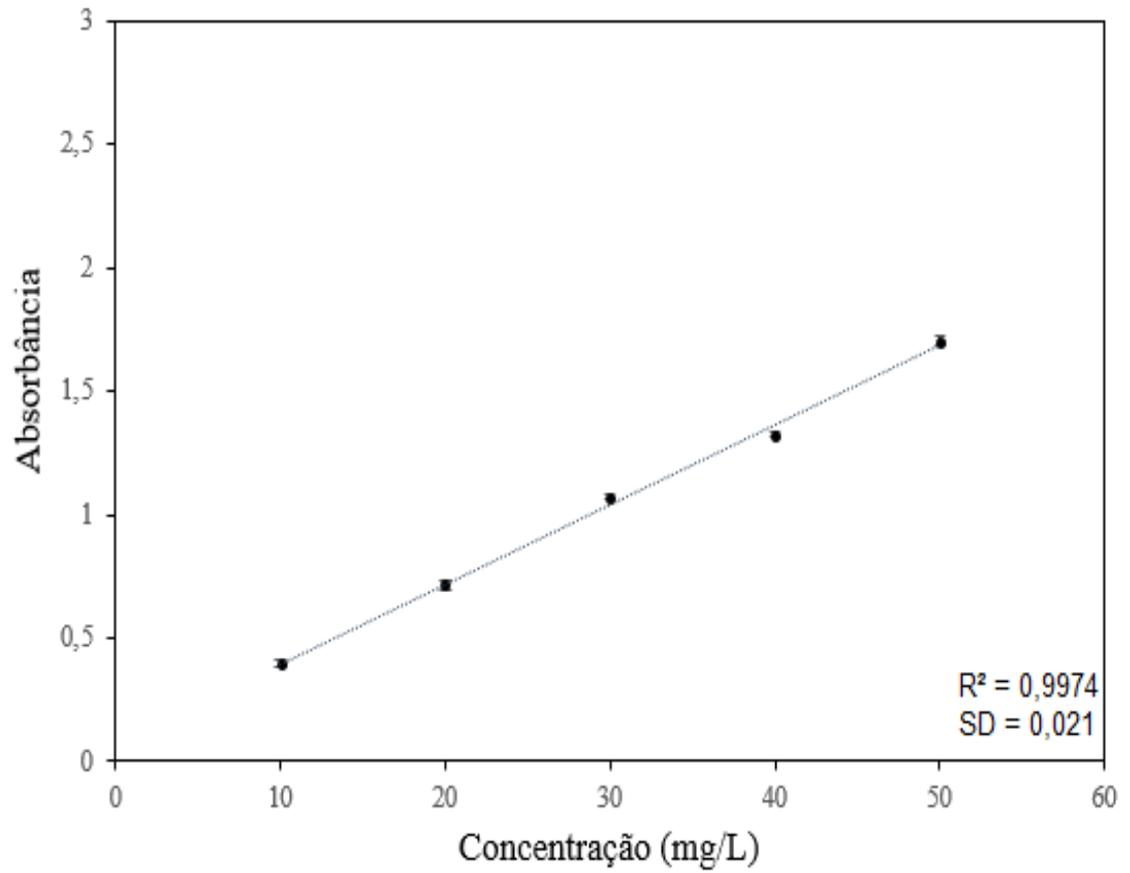
WANG, L; Li, J.; WANG, Y.; ZHAO, L. Preparation of nanocrystalline  $\text{Fe}_{3-x}\text{La}_x\text{O}_4$  ferrite and their adsorption capability for Congo red. **Journal of Hazardous Materials**, 2011, v.196, p.342– 349.

ZHU, H.; FU, Y.; MENG, F.; WU, X.; GONG, Z.; DING, Q. Lead halide perovskite nanowire lasers with low lasing thresholds and high quality factors. **Nature Materials** 2015, v.14(6), p.636–642.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science** 2014, v.209, p.172-184.

**APÊNDICE**

Curva de calibração para o corante vermelho Congo



**Fonte:** Produção própria (2020).