



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

JÚLIA BOTTI RODRIGUES FERNANDES

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
SUPERFICIAIS DE ÓXIDOS MISTOS A BASE DE FERRO,
LANTÂNIO, CÁLCIO E ZIRCÔNIO**

***SYNTHESIS AND EVALUATION OF THE SURFACE
PROPERTIES OF IRON, LANTHANUM, CALCIUM AND
ZIRCONIUM MIXED OXIDES***





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

JÚLIA BOTTI RODRIGUES FERNANDES

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DE
ÓXIDOS MISTOS A BASE DE FERRO, LANTÂNIO, CÁLCIO E ZIRCÔNIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza

***SYNTHESIS AND EVALUATION OF THE SURFACE PROPERTIES OF
IRON, LANTHANUM, CALCIUM AND ZIRCONIUM MIXED OXIDES***

Dissertation presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. In Chemistry.



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

F363i Fernandes, Júlia Botti Rodrigues
Síntese e avaliação das propriedades superficiais de óxidos mistos a base de ferro, lantânio, cálcio e zircônio / Júlia Botti Rodrigues Fernandes ; orientadora Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza - São Cristóvão, 2024.
102 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2024.

1. Perovsquita (Mineral). 2. Terras-raras. 3. Adsorção. I. Souza, Anne Michelle Garrido Pedrosa de orient. II. Título.

CDU 546.65

COMISSÃO EXAMINADORA:

ORIENTADORA: Prof. Dr. Anne Michelle Garrido
Pedrosa de Souza

1º MEMBRO TIT.: Prof. Dr. José Diôgo de Lisboa
Dutra

2º MEMBRO TIT.: Prof. Dr. Cristiano Teles de
Meneses

SÃO CRISTÓVÃO - SE

Fevereiro, 2024

RESUMO

Óxidos mistos com estrutura perovskita (ABO_3) e pirocloro ($A_2B_2O_7$) são materiais promissores por possuírem propriedades interessantes à indústria, na qual existe a busca por redução de custos e maior eficiência em seus processos, além do interesse em minimizar os impactos ambientais provocados principalmente por contaminantes. O método de síntese, escolha dos metais, dopagem e a temperatura de calcinação são alguns dos principais fatores que podem ser determinantes na formação da fase desejada. Os materiais LZ-9C ($La_2Zr_2O_7$), LFZ-9C ($La_2Fe_{0,3}Zr_{1,7}O_7$), LF-9C ($LaFeO_3$), L3C7F-9C ($La_{0,3}Ca_{0,7}FeO_3$) e L7C3F-9C ($La_{0,7}Ca_{0,3}FeO_3$) foram sintetizados pelo método proteico modificado usando colágeno como agente complexante, seguido de tratamento térmico a 350 °C por 2 horas e finalização com calcinação a 900 °C por 2 horas. As diferentes técnicas empregadas mostraram que os materiais calcinados obtidos contêm as fases desejadas. Uma outra característica observada é que não houve uniformidade na superfície das partículas. Além disso, os espectros de infravermelho das amostras não calcinadas apresentaram bandas referentes ao agente complexante, o que não ocorreu com as amostras calcinadas, uma vez que os componentes orgânicos foram eliminados e bandas de ligação metal-oxigênio foram identificadas. A área superficial específica revelou valores relativamente baixos para ambas classes de óxidos mistos devido à alta temperatura de calcinação envolvida durante a síntese. Todos os materiais também foram preparados sem a adição do agente complexante e as análises indicaram características semelhantes às amostras que incluíram esse componente na síntese. O pH no ponto de carga zero diminui quando o ferro(III) está presente na estrutura do óxido e aumenta quando o cálcio faz parte da composição. Esse evento pode estar relacionado com as vacâncias provocadas pelos dopantes. Os estudos preliminares indicaram que a adsorção do corante Azul Turquesa (AT) é mais eficaz quando o pH do meio está abaixo de 5 e quando a quantidade utilizada de massa de adsorvente é 30 mg. No estudo cinético de remoção do corante AT a 30 °C, a eficiência máxima dos adsorventes foram: LZ-9C (68%), LFZ-9C (87%), LF-9C (98%), L3C7F-9C (36%) e L7C3F-9C (47%) e os dados cinéticos se adequaram mais ao modelo de Pseudo Segunda Ordem. O reuso dos adsorventes após secagem do pó e após calcinação,

tiveram resultados positivos, com ênfase no desempenho das amostras LF-9C e LFZ-9C. A partir da água residual coletada de um fábrica têxtil local, os adsorventes preparados e comerciais foram testados e o desempenho de eficiência de remoção do corante do meio apresentou os resultados: Carvão ativo (25%), L3C7F-9C (13%), LF-9C (12%), L7C3F-9C (11%), Sílica gel (11%), LFZ-9C (9%) e LZ-9C (7%). Em ciclo de regeneração por calcinação, os adsorventes preparados tiveram bom desempenho em todos os ciclos de remoção estudados, exceto o carvão ativo que sofreu decomposição.

Palavras-chave: Perovskita. Pirocloro. Óxidos mistos. Adsorção. Método proteico modificado.

ABSTRACT

Mixed oxides with perovskite structure (ABO_3) and pyrochlore ($A_2B_2O_7$) are promising materials as they have interesting properties for the industry, in which there is a search for cost reduction and greater efficiency in its processes, in addition to the interest in minimizing environmental impacts caused mainly by contaminants. The synthesis method, choice of metals, doping and calcination temperature are some of the main factors that can determine the formation of the desired phase. The materials LZ-9C ($La_2Zr_2O_7$), LFZ-9C ($La_2Fe_{0.3}Zr_{1.7}O_7$), LF-9C ($LaFeO_3$), L3C7F-9C ($La_{0.3}Ca_{0.7}FeO_3$) and L7C3F-9C ($La_{0.7}Ca_{0.3}FeO_3$) were synthesized by the modified proteic method using collagen as a complexing agent, followed by heat treatment at 350 °C for 2 hours and finishing with calcination at 900 °C for 2 hours. The different techniques used showed that the calcined materials obtained contain the desired phases. Another characteristic observed is that there was no uniformity on the surface of the particles. Furthermore, the infrared spectra of the non-calcined samples showed bands related to the complexing agent, which does not occur with the calcined samples, since the organic components were eliminated and metal-oxygen bond bands were identified. The specific surface area revealed relatively low values for both classes of mixed oxides due to the high calcination temperature involved during the synthesis. All materials were also prepared without the addition of a complexing agent and the analyzes indicated similar characteristics to the samples that included this component in the synthesis. The pH at the point of zero charge decreases when iron(III) is present in the oxide structure and increases when calcium is part of the composition. This event may be related to vacancies caused by dopants. Preliminary studies indicated that the adsorption of the turquoise blue (AT) dye is more effective when the pH of the medium is below 5 and when the amount of adsorbent mass used is 30 mg. In the kinetic study of AT dye removal at 30°C, the maximum efficiency of the adsorbents were: LZ-9C (68%), LFZ-9C (87%), LF-9C (98%), L3C7F-9C (36%) and L7C3F-9C (47%) and the data best suited the Pseudo Second Order model. The reuse of adsorbents after powder drying and after calcination had positive results, with emphasis on the performance of samples LF-9C and LFZ-9C. From the waste water collected from a local textile factory, the prepared and commercial

adsorbents were tested and the performance of dye removal efficiency from the medium showed the results: Activated carbon (25%), L3C7F-9C (13%), LF -9C (12%), L7C3F-9C (11%), Silica gel (11%), LFZ-9C (9%) and LZ-9C (7%). In a calcination regeneration cycle, the prepared adsorbents performed well in all removal cycles studied, except for active carbon, which underwent decomposition.

Keywords: *Perovskite. Pyrochlore. Mixed oxides. Adsorption. Modified proteic method.*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Óxidos mistos com estrutura perovskita	2
1.1.1	Propriedades e aplicações de óxidos mistos tipo perovskita.....	3
1.2	Óxidos mistos com estrutura pirocloro	6
1.2.1	Propriedades e aplicações de óxidos mistos tipo pirocloro	6
1.3	Métodos de síntese	8
1.3.1	Método Proteico modificado	9
1.3.2	Outros métodos de preparo de óxidos mistos	13
1.4	Corantes têxteis	14
1.4.1	Corante Azul Turquesa.....	15
1.5	Adsorção	16
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1	Síntese dos óxidos mistos do tipo perovskita e pirocloro.....	22
3.2	Caracterizações	23
3.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	23
3.2.2	Difratometria de raios X (DRX)	24
3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	24
3.2.4	Medidas de adsorção de nitrogênio a 77 K	24
3.2.5	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	24
3.3	Testes preliminares de adsorção do corante Azul Turquesa	25
3.3.1	Obtenção da curva de calibração	25
3.3.2	Estudo do pH com massa e tempo fixos	26
3.3.3	Estudo da massa do adsorvente com tempo fixo	26
3.4	Estudo da eficiência de remoção do corante	26
3.4.1	Estudo com o corante Azul Turquesa (AT).....	26
3.4.1	Estudo com efluente real	41
3.4.2	Estudo de ciclos de reuso dos adsorventes	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	Síntese de materiais com estrutura pirocloro do tipo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$	42

4.2	Avaliação do efeito da dopagem de cálcio em materiais com estrutura perovsqita do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,3$ ou $0,7$)	48
4.3	Síntese dos óxidos mistos sem a presença do agente complexante ..	55
4.4	Estudo dos óxidos mistos tipo perovsqita e pirocloro como adsorventes de corantes.....	60
4.4.1	Testes preliminares: Estudo do efeito da massa e do pH do meio na adsorção do corante Azul Turquesa	60
4.4.2	Estudo da eficiência da remoção do corante	64
4.4.3	Estudo de reuso dos materiais	69
5	CONCLUSÕES.....	76
6	PERSPECTIVAS DO TRABALHO.....	78
7	REFERÊNCIAS	79
8	ANEXO	93

*Dedico este trabalho a quem compartilho
respeito, valores, tristezas e alegrias desde
a infância, minha irmã Luíza Botti.*

“Às vezes esquecemos que, embora os dados devam ser puros e diretos, a ciência é feita por pessoas que nunca o são.”

(Adam Rutherford)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares, especialmente ao meu amado pai Eduardo Fernandes e à minha querida irmã Luíza Botti que tanto me apoiaram nessa fase acadêmica. Ao meu namorado Dayrlan Brenno e sua família, pelo carinho e incentivo em todas as minhas escolhas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) e corpo docente envolvido, especialmente à minha orientadora Dra. Anne Michelle pela oportunidade, conhecimento compartilhado e admirável orientação dada ao longo desse período.

À banca examinadora pelas ricas contribuições visando a melhoria do trabalho.

Às amigas que cultivei no mestrado, principalmente Tayssa, Maria Andrea e Camila. Agradeço também as amigas que perduraram da graduação, como Roberta, Victória e Francielly.

Ao grupo de pesquisa de Síntese de Catalisadores e Adsorventes (SinCat), especialmente aos meus amigos Jéssica, Valber e Iasmin pela parceria, amizade e auxílio no desenvolvimento da pesquisa.

À Roberta Menezes por toda generosidade, sempre solícita e disposta em ajudar nas análises feitas nos equipamentos dos Multiusuários I e II.

Ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) pelo acesso aos equipamentos disponíveis.

Ao professor Cristiano e seus orientandos, pelas análises de DRX feitas no laboratório de Difração de Materiais e Magnetismo da Universidade Federal de Sergipe, campus Itabaiana.

À Capes pelo apoio financeiro.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Disposição dos átomos de um óxido misto genérico com estrutura perovsqita, quando ela está na sua forma perfeita e cúbica	3
Figura 2 - Estrutura cristalina de um óxido misto genérico do tipo pirocloro	6
Figura 3 - Estrutura química do corante Azul de Turquesa interagindo com óxido misto com estrutura perovsqita LaNiO_3	15
Figura 4 - Curva de calibração das soluções do corante Azul Turquesa.	25
Figura 5 - Espectro FT-IR do colágeno usado nas sínteses.....	42
Figura 6 - Espectros FT-IR dos materiais $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ sintetizados e tratados termicamente a 350°C	43
Figura 7 - Espectros FT-IR dos materiais $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ sintetizados e calcinados a 900°C	44
Figura 8 - Padrão de difração de raios X dos materiais LZ-9C e LFZ-9C.	45
Figura 9 - Valores do pH no ponto de carga zero para os materiais LZ-9C (a) e LFZ-9C (b).....	46
Figura 10 - MEV das amostras LZ-9C (a, b) e LFZ-9C (c, d) em aproximação em 1000 e 2000 vezes.....	48
Figura 11 - Espectros FT-IR dos materiais ABO_3 sintetizados e calcinados a 350°C	49
Figura 12 - Espectros FT-IR dos materiais ABO_3 sintetizados e calcinados a 900°C	50
Figura 13 - Padrão de difração de raios X dos materiais LF-9C, L7C3F-9C e L3C7F-9C.....	51
Figura 14 - Valores do pH no ponto de carga zero das amostras LF-9C, L7C3F-9C e L3C7F-9C.	52
Figura 15 - MEV das amostras LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C.....	54
Figura 16 - Padrão de difração de raios X dos materiais tipo pirocloro LZ-9 e LFZ-9.	56
Figura 17 – MEV das amostras do tipo pirocloro sem a adição do agente complexante LZ-9 (a,b) e LFZ-9 (c, d).....	57
Figura 18 - Padrão de difração de raios X das amostras do tipo perovsqita LF-9, L3C7F-9 e L7C3F-9.	58

Figura 19 - MEV das amostras do tipo perovskita sem a adição do agente complexante LF-9 (a,b), L3C7F-9 (c,d) e L7C3F-9 (e,f).	59
Figura 20 - Estudo da fotoestabilidade do corante Azul Turquesa em meio aquoso a 30 ppm.....	60
Figura 21 - Relação dos diferentes pHs com a eficiência de remoção do corante usando os adsorventes LZ-9C e LFZ-9C.	61
Figura 22 - Relação dos diferentes pHs com a eficiência de remoção do corante usando os adsorvente LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C.	62
Figura 23 - Relação da eficiência de adsorção com diferentes massas dos adsorventes (a) amostras LZ-9C e LFZ-9C e (b) LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C.	63
Figura 24 - Eficiência de remoção do corante Azul Turquesa em função do tempo usando os materiais LZ-9C e LFZ-9C nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.....	64
Figura 25 - Eficiência de remoção do corante Azul Turquesa em função do tempo usando os materiais LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.	65
Figura 26 - Eficiência de remoção do corante Azul Turquesa durante os ciclos de reuso dos adsorventes LZ-9C e LFZ-9C aplicando a metodologia 1 de recuperação dos adsorventes.	69
Figura 27 - Eficiência de remoção do corante Azul Turquesa durante os ciclos de reuso dos adsorventes LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C aplicando a metodologia 1 de recuperação dos adsorventes.....	70
Figura 28 - Eficiência de remoção do Azul Turquesa durante os ciclos de reuso dos materiais adsorventes utilizando metodologia 2 de recuperação dos adsorventes.....	71
Figura 29 - Padrão de difração de raios X das amostras LZ-9C (a) e LFZ-9C (b) virgem, após adsorção do corante AT e calcinados após da adsorção.	72
Figura 30 - Padrão de difração de raios X dos materiais LF-9C, L2C7F-9C e L7C3F-9C virgem, com corante adsorvido e após ensaios de adsorção do AT.	72
Figura 31 - Eficiência de remoção do corante proveniente do efluente têxtil com os adsorventes sintetizados (LZ-9C, LFZ-9C, LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C) e comerciais (CA e SG).....	74

Figura 32 - Eficiência de remoção do corante de efluente industrial durante os ciclos de reuso dos materiais adsorventes utilizando metodologia 2 de recuperação dos adsorventes.	75
Figura 33 - Espectro de UV-Vis do corante Azul Turquesa com ajuste dos valores de pHs.	93
Figura 34 - Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre os materiais LZ-9C e LFZ-9C usando modelo de PPO.	93
Figura 35 - Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre os materiais LZ-9C e LFZ-9C usando modelo de PSO.	94
Figura 36 - Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre os materiais LZ-9C e LFZ-9C usando modelo de CV.	94
Figura 37 - Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre os materiais LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C usando modelo de PPO.	95
Figura 38 - Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre os materiais LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C usando modelo de PSO.	95
Figura 39 - Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre os materiais LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C usando modelo de CV.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicação de óxidos mistos do tipo perovskita.	5
Tabela 2 - Algumas aplicações e propriedades dadas ao óxido misto tipo pirocloro.....	8
Tabela 3 - Agentes complexantes empregados em pesquisas diversas.	11
Tabela 4 - Agentes complexantes usados no preparo de óxidos mistos.....	13
Tabela 5 - Estudos que buscaram a remoção do corante Azul Turquesa em meio aquoso.	16
Tabela 6 - Óxidos mistos estudados como adsorventes e os corantes explorados.	18
Tabela 7 - Relação de reagentes utilizados com fórmula e pureza.	21
Tabela 8 - Materiais sintetizados e suas respectivas temperaturas de calcinação	21
Tabela 9 - Área superficial específica, ponto de carga zero e tamanho do cristalito das amostras do tipo pirocloro.	47
Tabela 10 - Área superficial específica, ponto de carga zero e tamanho do cristalito das amostras do tipo perovskita.	53
Tabela 11 - Eficiência de remoção e quantidade de corante AT adsorvida usando os óxidos mistos com estrutura pirocloro e perovskita em diferentes temperaturas no tempo de 150 minutos.	66
Tabela 12 - Quantidade de corante adsorvido, constante de velocidade e o fator de correlação dos três modelos cinéticos.	67
Tabela 13 - Eficiência de remoção do corante Azul Turquesa em diferentes tempos estudados utilizando as amostras preparadas sem o agente quelante.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$A_2B_2O_7$	Fórmula estrutural para óxidos mistos do tipo pirocloro
ABO_3	Fórmula estrutural para óxidos mistos do tipo perovskita
AC	Agente complexante
ACS	Carvão Ativado preparado a partir de resíduo agrícola específico
ASE	Área Superficial Específica
AT	Azul Turquesa
BET	Brunauer-EmmettTeller
CA	Carvão ativado
CV	Constantes variáveis
DRX	Difração de raios-X
E (%)	Eficiência de remoção do corante
EDTA	Etilenodiaminotetracético
FT-IR	Do inglês: Fourier Transformed Infrared
ICSD	Do inglês: Inorganic Crystal Structure Database
k_1, k_2 e k_{AV}	Constantes de velocidade
L3C7F-3C	Precursor $La_{0,3}Ca_{0,7}FeO_3$ tratada termicamente a 350°C
L3C7F-9	Amostra $La_{0,3}Ca_{0,7}FeO_3$ calcinada a 900°C preparada sem AC
L3C7F-9C	Amostra $La_{0,3}Ca_{0,7}FeO_3$ calcinada a 900°C
L7C3F-3C	Precursor $La_{0,7}Ca_{0,3}FeO_3$ tratada termicamente a 350°C
L7C3F-9	Amostra $La_{0,7}Ca_{0,3}FeO_3$ calcinada a 900°C preparada sem AC
L7C3F-9C	Amostra $La_{0,7}Ca_{0,3}FeO_3$ calcinada a 900°C
LF-3C	Precursor $LaFeO_3$ tratada termicamente a 350°C
LF-9	Amostra $LaFeO_3$ calcinada a 900°C preparada sem AC
LF-9C	Amostra $LaFeO_3$ calcinada a 900°C
LFZ-3C	Precursor $La_2Fe_{0,3}Zr_{1,7}O_7$ tratada termicamente a 350°C
LFZ-9	Amostra $La_2Fe_{0,3}Zr_{1,7}O_7$ calcinada a 900°C preparada sem AC
LFZ-9C	Amostra $La_2Fe_{0,3}Zr_{1,7}O_7$ calcinada a 900°C
LZ-3C	Precursor $La_2Zr_2O_7$ tratada termicamente a 350°C
LZ-9	Amostra $La_2Zr_2O_7$ calcinada a 900°C preparada sem AC
LZ-9C	Amostra $La_2Zr_2O_7$ calcinada a 900°C
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

n	Parâmetro de ajuste
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH _{PCZ}	pH no Ponto de Carga Zero
PSO	Pseudo segunda Ordem
PPO	Pseudo primeira Ordem
q ₁ , q ₂ e q _{AV}	Capacidades máximas de adsorção
q (mg g ⁻¹)	Quantidade de corante adsorvida
R ²	Ajuste de correlação dos pontos
rpm	rotação por minuto
SG	Sílica gel
SSA	Do inglês: Specific Surface Area
u.a.	unidade arbitrária
UV-Vis	UltraVioleta-Visível

1 INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis desempenham um importante papel na sociedade, impactando diversos aspectos da vida cotidiana, além de influenciar na economia, cultura e emprego. Os processos industriais geralmente necessitam de baixo tempo e baixos custos de operação. Em contrapartida, o equilíbrio entre o crescimento econômico e a responsabilidade ambiental torna-se cada vez mais necessário, visto que os impactos causados por contaminantes pode afetar seriamente meios aquáticos e terrestres [1].

Os corantes têxteis possuem grande valor para as indústrias por atuarem na pigmentação de fibras. Porém, durante os processos de tingimento, resíduos são produzidos e precisam ser tratados. Os corantes podem apresentar alta toxicidade à saúde e ao ambiente, além de potencialmente apresentarem comportamento mutagênico para a saúde humana. Sendo assim, diversas formas de tratamento de efluentes têxteis são estudadas, a fim de conciliar baixo custo e alta eficiência [2, 3].

Dentre os vários processos para a remoção de corante de meio aquoso, a adsorção é um método com destaque significativo. Sendo que os materiais tipicamente usados nos processos de adsorção são carvão ativado, argilas, zeólitas, alumina, biomassas, resíduos agrícolas, subprodutos industriais, entre outros [4-6]. Contudo, trabalhos recentes apresentaram óxidos mistos como excelentes adsorventes [2, 7-9], principalmente na remoção de contaminantes ambientais como os corantes de meio aquoso [7-11], têxteis e/ou alimentares [12-17].

Os óxidos que comportam mais de um metal em sua estrutura óxida ou o mesmo metal em diferentes estados de oxidação são denominados óxidos mistos. Um deles é a perovskita, um mineral de fórmula CaTiO_3 , encontrado naturalmente na crosta terrestre a partir de rochas metamórficas [18]. Ela apresenta inúmeras propriedades interessantes e diversas aplicações tecnológicas [11,19]. A depender da composição do óxido, podem exibir propriedades como condutividade iônica/elétrica, estabilidade química [11], magnética, óptica [9] e podem atuar como adsorventes [19] e catalisadores [20].

Sendo assim, muitos estudos exploram esse óxido quando são sintetizados por diversas técnicas e com diferentes metais na sua composição geral ABO_3 .

Um outro óxido misto muito explorado é o pirocloro, um mineral que possui a fórmula química $(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)$. É uma forte fonte de nióbio, um metal usado em várias aplicações industriais [21]. Assim como as perovsquitas, uma combinação específica de metais na estrutura $A_2B_2O_7$ juntamente com condições específicas de preparo, podem ser formados materiais do tipo com diferentes propriedades específicas [22, 23] tais como magnética [24], ferroeletricidade [25], estabilidade térmica, mecânica e química [26], podendo atuar como catalisador [27, 28] e adsorvente [29].

Diante do que foi descrito e considerando o efeito da escolha do método de síntese, dos metais que compõem os sítios A e B, da dopagem e do agente complexante, que podem influenciar na formação, os óxidos mistos com estrutura perovsquta e pirocloro foram preparados a fim de se avaliar as características superficiais e texturais, além de estudá-los como potenciais adsorventes de contaminantes industriais como o corante Azul Turquesa.

1.1 Óxidos mistos com estrutura perovsquta

A perovsquta é um mineral classificado como material cerâmico que combina, em sua estrutura, elementos metálicos e não metálicos [30]. A forma que dá origem a outros óxidos com estrutura perovsquta possui forma geral ABX_3 , onde A é ocupado por cátions grandes, normalmente metais alcalinos, alcalinos terrosos ou lantanídeos. Em B se ocupam cátions metálicos menores como elementos de transição do bloco d. X é ocupado pelo oxigênio [18].

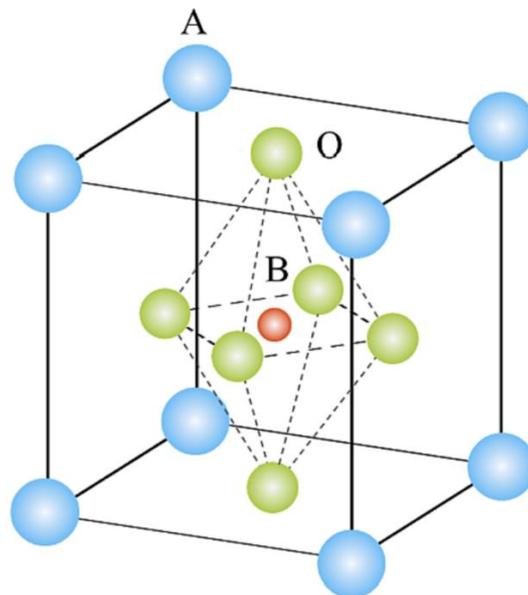
A soma das cargas dos cátions contidos na estrutura deve totalizar $6+$, visto que comumente os sítios A e B apresentam estados de oxidação $3+$. O fator de tolerância de Goldschmidt (Equação 1) é uma medida utilizada para avaliar a compatibilidade dos íons de diferentes tamanhos em uma estrutura cristalina e estipula que esse valor deve estar na faixa de 0,75 a 1. Dentro desse intervalo, a estrutura pode sofrer distorções, sendo que o valor máximo indica uma configuração cristalina ideal, que é cúbica [18].

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

t é o fator de tolerância; r_A é raio iônico de A; r_O é raio iônico de O; r_B é raio iônico de B.

Na cela do óxido, o cátion A encontra-se cercado por 12 íons de oxigênio, enquanto B é rodeado por seis ânions de oxigênio [30] como mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Disposição dos átomos de um óxido misto genérico com estrutura perovskita, quando ela está na sua forma cúbica [31].



Além dessa, a perovskita pode exibir sistemas cristalinos de forma romboédrica, ortorrômbica, tetragonal, monoclínica e triclínica.

1.1.1 Propriedades e aplicações de óxidos mistos tipo perovskita

As pesquisas sobre o uso de perovskitas na catálise estão focadas nas suas características promissórias, como sua alta estabilidade em condições térmicas variadas e custo mais baixo em comparação com os metais convencionalmente usados. Além disso, a estrutura flexível do óxido possibilita substituições e dopagem, o que pode aprimorar a atividade catalítica de um

material específico [18]. Em um estudo, o catalisador monolítico revestido em 25% de perovsqita do tipo $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{0,67}\text{Co}_{0,33}\text{O}_{3+\delta}$ foi testado na oxidação de hidrocarbonetos alifáticos clorados. Neste caso, a função do catalisador é converter os compostos tóxicos e poluentes em compostos não poluentes como água, dióxido de carbono e HCl. Durante o teste, ocorreu uma desativação reversível do catalisador em baixas temperaturas de reação. A decomposição completa dos hidrocarbonetos clorados sem formação de subprodutos depende das condições de reação, do tipo de hidrocarboneto clorado e da preparação do monólito. Os óxidos contendo sítio A = metais de terras raras parcialmente substituídos por Sr e B = Mn, Fe ou Co foram considerados catalisadores eficazes para a oxidação total de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. Esses mesmos materiais se mostraram eficientes na decomposição do clorometano, diclorometano e 1,2-dicloroetano completamente no ar sem desativação em temperaturas elevadas [32].

Na adsorção, vários materiais com estrutura perovsqita foram testados para remoção de diferentes corantes em meio aquoso através da adsorção. Um desses materiais, o LaFeO_3 , foi sintetizado pelo método sol-gel usando ácido cítrico e foi testado na remoção do corante Cristal Violeta alcançando melhores resultados no tempo máximo de 60 minutos, pH 7 e 100 mg de adsorvente. A eficiência máxima foi de aproximadamente 80% na remoção do corante [11]. Além disso, as perovsqitas do tipo LaMO_3 , $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MO}_3$ (M = Ni ou Mn) [8], LaBO_3 (B = Ni ou Mn) [2], LaNiO_3 [8], $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaNiO}_3/\text{TiO}_2$ [20] se mostraram eficientes na remoção de corantes como o vermelho congo ou azul de metileno. A Tabela 1 apresenta diversas utilizações de óxidos mistos do tipo perovsqita.

Tabela 1 - Aplicação de óxidos mistos do tipo perovsquita.

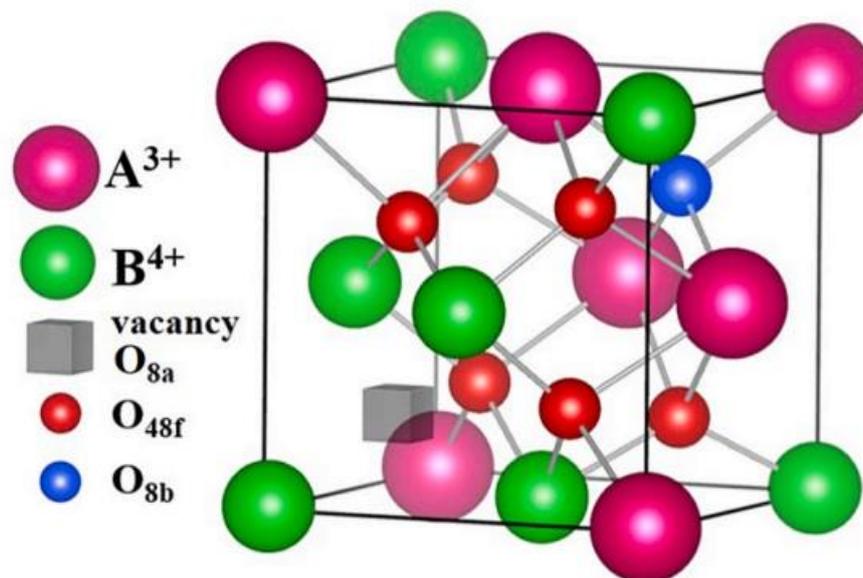
Óxido misto tipo perovsquita	Aplicação	Referência
LaFeO ₃	Adsorção de corante têxtil	[11]
LaNi _{1-x} Ru _x O ₃ (0,0 < x < 1,0)	Catálise na reforma seca do metano	[33]
LaMnO ₃	Catálise na combustão do metano	[34]
La _{1-x} Ca _x NiO ₃ (x = 0,0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5 e 0,8)	Catálise na reforma seca do metano	[35]
LaCoO ₃	Catálise na oxidação seletiva de CO	[36]
LaNiO ₃	Catálise na conversão oxidativa do metano	[37]
LaCoO ₃	Adsorção de corantes	[19]
La _{1-x} Sr _x NiO ₃ (x = 0,0, 0,3 ou 0,7)	Catálise na produção de gás de síntese	[20]
SrTiO _{3-δ}	Adsorção de corante têxtil	[7]
La _x Ca _{1-x} MnO ₃ (x = 0, 0,5, e 1)	Adsorção de corante têxtil	[9]
LaNiO ₃	Catálise na reforma do HOAc para produção de H ₂	[38]
LaCoO ₃ , SrCoO ₃ e La _{0.7} Sr _{0.3} CoO ₃	Adsorção de corante têxtil	[39]
LaBO ₃ e LaBO ₃ /TiO ₂ (B = Mn ou Ni)	Adsorção de corante têxtil	[2]
LaMnO ₃ e LaNiO ₃	Adsorção de corante têxtil	[8]

Os óxidos do tipo perovsquita possuem ampla gama de aplicações como listado na Tabela 1, sendo a capacidade de adsorção promissora, especialmente quando se trata de remover contaminantes, como os corantes industriais.

1.2 Óxidos mistos com estrutura pirocloro

Óxidos mistos do tipo pirocloro são materiais cerâmicos originados da fluorita de fórmula $A_2B_2O_7$ (Figura 2), em que A normalmente é ocupado por cátions trivalentes terras raras e B geralmente metais de transição tetravalentes do bloco d [40]. A totalidade das cargas dos cátions metálicos deve atingir 14+ para que a carga total da estrutura seja neutra, geralmente as estruturas correspondem a $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ ou $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$. Outro fator para a formação do óxido, o critério de estabilidade de Shannon deve ser respeitado, com valores de raio atômico (RA/RB) entre 1,46 a 1,80 para $A^{3+}B^{4+}$ e 1,40 a 2,20 para $A^{2+}B^{5+}$ [24, 41, 42]. Se os valores estipulados não forem atendidos, a estrutura é categorizada como fluorita. Além de adotar forma cúbica, os materiais com estrutura pirocloro podem exibir distorções de simetria como a romboédrica, tetragonal e triclínica [41].

Figura 2 - Estrutura cristalina de um óxido misto genérico do tipo pirocloro [43].



1.2.1 Propriedades e aplicações de óxidos mistos tipo pirocloro

Diversas aplicações são dadas à essa classe de óxidos por serem uma fonte de extração de nióbio com aplicação em indústrias aeroespaciais, nuclear e bélica. É usado também em tecnologias diversas como em lentes óticas,

lâmpadas de alta intensidade e eletrônicos [17, 44]. A depender da composição dos sítios A e B, pode haver comportamento pizoelétrico, ferromagnético, semiconductor, metálico, iônico, eletrônico e apresentar alta estabilidade térmica [41, 45]. Óxidos mistos do tipo $TR_2Zr_2O_7$ (TR = La, Ce) se destacam por sua termo-resistencia, alta estabilidade química e uso como barreiras térmicas [45, 46].

O material $Bi_2Ti_2O_7$ foi preparado pelo método de síntese de co-precipitação e as caracterizações comprovaram a formação da fase com estrutura cúbica [25]. Além disso, o pirocloro do tipo $Y_2Ti_2O_7$ foi sintetizado pelo método da mecanosíntese usando óxidos dos metais em um moinho de esferas seguido de recozimento térmico. A partir das caracterizações feitas, concluiu-se que uma grande quantidade de sítios de oxigênio podem ser acomodadas na estrutura do óxido [23].

O óxido $Pr_2Zr_{2-x}Fe_xO_{7\pm\delta}$ ($x = 0; 0,05, 0,10$ e $0,15$) foi sintetizado pelo método solvotérmico seguido de calcinação a 1200 e 1400 °C e caracterizado para a confirmação da formação da fase. Os materiais foram aplicados como catalisadores e as composições que apresentaram a melhor atividade catalítica foram as amostras com maior teor de ferro [28]. O material do tipo Bi_2MNbO_7 (M = In, Al, Fe, Sm) foi preparado através do método sol-gel seguido de calcinação a 800 °C. Os materiais foram aplicados na fotodegradação do corante azul de metileno em que os parâmetros cinéticos demonstraram maior atividade para o Bi_2FeNbO_7 [47].

Os óxidos mistos do tipo pirocloro e suas aplicações estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Algumas aplicações e propriedades dadas ao óxido misto tipo pirocloro.

Óxido misto tipo pirocloro	Aplicação ou propriedade	Referência
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{TM}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ (TM = Fe, Mn, e Co)	Catálise na combustão catalítica de metano	[27]
$\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	Eletrocatalise	[26]
$\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M = Al, Fe, In, Sm)	Degradação fotocatalítica de corante têxtil	[47]
$\text{Pr}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7\pm\delta}$ (x = 0, 0,05, 0,10, e 0,15)	Catálise na oxidação de CO	[28]
e $\text{Gd}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ (M = Ho e Y, x = 0,0, 0,1, 0,2, 1,0 e 2,0)	Propriedade de magnetismo	[42]
$\text{Gd}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ (0 ≤ x ≤ 2)	Propriedade de ferromagnetismo e antiferromagnetismo	[24]
$\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$	Propriedade de magnetismo	[48]

Mesmo possuindo propriedades e aplicações interessantes, os estudos que se referem ao óxido pirocloro atuando como adsorvente de corantes têxteis ainda é escassa, o que reforça a necessidade de explorar esse material nesse ramo da adsorção.

1.3 Métodos de síntese

Para o preparo de óxidos mistos do tipo perovskita e pirocloro, são existentes diversos métodos de síntese: proteico modificado, mecanosíntese [8], combustão em placa [18, 49], Pechini/citrato [18, 50], precursores poliméricos, co-precipitação, sol-gel, eletrofusão [18, 51], dentre outros. A metodologia aplicada pode influenciar fortemente nas propriedades que o material pode apresentar, tal como microestrutura, cristalinidade e na uniformidade da composição, assim como a escolha dos metais na composição do óxido. A etapa de finalização térmica é de suma importância para eliminar componentes orgânicos que possam estar presentes e permitir a difusão dos íons do óxido desejado [2, 20]. A depender do método de preparo dos óxidos mistos, pode

ocorrer um aumento da quantidade de fases secundárias que também influenciam na aplicação final. Durante a síntese de um material cristalino podem ocorrer imperfeições, também chamados de defeitos, proposital ou não, visto que os defeitos podem estar relacionados com a aplicação que será dada ao material preparado.

1.3.1 Método Proteico modificado

É um método derivado do sol-gel com algumas alterações, em que são usados carbonatos/nitratos e um agente quelante [9, 19]. A metodologia é considerada eficiente, simples e de baixo custo, além de promissora por proporcionar a obtenção do material com menor tamanho das partículas, alta porosidade, área superficial e homogeneidade química [2, 20]. Estas características podem aumentar o poder catalítico desse material. O agente quelante é responsável pela complexação dos metais A e B na estrutura através de interações com os aminoácidos presentes no agente complexante [2, 52]. São usadas substâncias com alto teor proteico como a soja, gelatina, colágeno e EDTA [8, 20]. Estudos que envolveram preparo de óxidos mistos revelaram que o método é eficiente na obtenção de um produto de alta pureza [8, 9, 39].

1.3.1.1 Agente Quelante

O agente quelante pode ser definido como uma substância capaz de formar estruturas complexas a partir de íons metálicos. São frequentemente utilizados em processos industriais, remoção de contaminantes como metais pesados [53, 55], catálise [20, 56-59], adsorção [9, 39, 60], entre outros [3, 18, 19, 61-63].

O estudo conduzido por Pretência (2023) empregou 2-metilimidazol (MI) e 1,10-fenantrolina (PTH) como agentes complexantes no desenvolvimento de materiais catódicos de $\text{Li}[\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}]\text{O}_2$. Como resultado, esses agentes aumentaram a densidade de energia e conferiu ao material propriedades vantajosas, tornando-o eficaz em aplicações que utilizam baterias de lítio. [63]. Além disso, no trabalho de Yanwei Dong (2023), foi observado que o acetato de formamidina forma uma estrutura estável com o tântalo e cobre para formar

complexos solúveis em água [64]. Em outro estudo, o DMIT ([4,5-Dimercapto-1,3-Ditiol-2-Tionato]) foi empregado como agente quelante para formar complexos com íons Pb^{2+} na determinação do íon em águas naturais. O método proposto proporcionou baixo consumo de amostras e limite de detecção adequado para o monitoramento de íons Pb^{2+} em amostras de águas naturais conforme estabelecido pelo CONAMA (BRASIL, 2005) [55].

Tran e colaboradores (2024) exploraram vários carbonatos lineares, como de dimetila e dietila, e carbonatos cíclicos, como de etileno, propileno, butileno e glicerol atuando como agentes complexantes para a preparação de cianeto metálico duplo (DMC). Os catalisadores DMC contendo agentes complexantes de carbonato exibiram desempenho bom e excelente para a polimerização de abertura de anel de epóxidos [56].

A Tabela 3 apresenta alguns estudos em que se empregaram diferentes agentes complexantes nos processos de síntese.

Tabela 3 - Agentes complexantes empregados em pesquisas diversas.

Estudo	Complexante	Referência
Produção de MOFs com Mn via síntese solvotérmica para otimização de baterias de íon de lítio de alta densidade de energia.	2-MI e 1,10-PTH	[63]
Medição de traços de vanádio em suco de frutas frescas por meio de espectrofotometria, utilizando um método de microextração assistida por surfactante com pares iônicos e solidificação de gota orgânica flutuante.	Ácido tânico e brometo de cetil trimetilamônio	[54]
Pirocloros de bismuto com variação na relação Fe/Co para questões multifuncionais práticas: Explorando a evolução da estrutura em relação às atividades fotográficas e eletrocatalíticas.	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	[57]
Reforma autotérmica de metano sobre catalisadores de Ni suportados preparados a partir de argila aniônica semelhante à hidrotalcita Mg-Al	Acetilacetona	[59]
O desempenho do acetato de formamidina como agente complexante no polimento químico-mecânico de camadas de barreira à base de tântalo em wafers de vias de silício	Ácido cítrico	[64]
Estudo do DMIT como agente quelante em um método de remoção de ponto turvo para a detecção de íons de chumbo (Pb^{2+}) em amostras de água.	4,5-Dimercapto-1,3-Ditiol-2-Tionato	[55]
Efeito sinérgico de aditivos eletrolíticos na prevenção do crescimento de dendritos em uma bateria de Zn- Br_2 sem membrana e sem fluxo.	Bromo (BCA)	[61]
Preparação de um novo adsorvente para íons metálicos por meio da microencapsulação do agente quelante sulfoxina em microesferas de quitosana produzidas por spraydrying.	Sulfoxina	[65]

No processo de síntese dos óxidos mistos com estrutura perovsquita e pirocloro, o agente complexante é uma substância rica em proteínas tal como o colágeno, gelatina, soja, entre outros que desempenha papel importante na complexação dos íons A e B na estrutura ABO_3 ou $A_2B_2O_7$. A reação acontece com menos etapas devido à interação dos íons com os aminoácidos da proteína [8].

Em um estudo, Júnior e colaboradores sintetizaram óxidos do tipo $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ ($x = 0,0, 0,3$ ou $0,7$) pelo método do gel proteico modificado utilizando colágeno como precursor orgânico para aplicação como catalisadores. Os materiais preparados apresentaram excelentes níveis de conversão de metano, com destaque para o material $LaNiO_3$ suportado em alumina [20]. Em outro trabalho, óxidos do tipo $La_xCa_{1-x}MnO_3$ ($x = 0, 0,5$ e $1,0$) foram preparados pelo mesmo método usando também o colágeno como complexante. Os materiais sintetizados apresentaram excelente comportamento na remoção de corantes têxteis [9].

A Tabela 4 apresenta alguns estudos nos quais foram empregados agentes complexantes na preparação de óxidos mistos, especificamente do tipo perovsquita e pirocloro.

Tabela 4 - Agentes complexantes usados no preparo de óxidos mistos.

Óxido misto	Agente complexante	Referência
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0,05 \leq x \leq 0,50$)	Glicina	[58]
LaMnO_3 e LaNiO_3	Colágeno	[8]
LaNiO_3	Soja	[2]
LaCoO_3 , SrCoO_3 e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$	Gelatina	[39]
$\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0,5$ e $1,0$)	Colágeno	[9]
LaNiO_3	Ácido cítrico	[3]
LaFeO_3	Ácido cítrico	[62]
LaCoO_3	Soja	[19]
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,0, 0,3$ ou $0,7$)	Colágeno	[20]
LaFeO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,0,3$ ou $0,7$) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$	Colágeno	Este trabalho

1.3.2 Outros métodos de preparo de óxidos mistos

A mecanosíntese envolve o uso de forças mecânicas para promover reações químicas e sintetizar um novo material. É um método físico, simples e se destaca por ser um processo direto, descomplicado e de poucas etapas. Esse método tem o potencial de aprimoramento das propriedades de sinterização do produto final [66, 67]. A rota é vantajosa e atrativa pela possibilidade de formação do produto sem calcinação [68]. O procedimento ocorre dispersando os pós precursores em um vaso de moagem com esferas metálicas e submetendo os reagentes à rotação em tempo e direção definidos.

O método hidrotérmico se fundamenta na cristalização do produto em meio aquoso. As estruturas cristalinas e nanoestruturas são formadas devido às condições extremas proporcionadas pela água. Possui simplicidade de operação, condições reacionais brandas, temperaturas de síntese baixas, controle na pureza, tamanho e morfologia das partículas, apesar de ser custoso e haver necessidade de condições muito controladas [17, 69].

O sol-gel é uma técnica muito usada em síntese de óxidos metálicos por mostrar vantagens como reprodutibilidade, pureza, amostras com alta área superficial e controle de poros [66, 70] e apresenta sucesso em aplicações como na adsorção e catálise [30]. O método de Pechini/citrato [36, 71] e dos precursores poliméricos [3] são considerados eficientes e capazes de formar materiais monofásicos e altamente cristalinos.

1.4 Corantes têxteis

A descoberta da mauveína por William H. Perkin em 1855, marcou o surgimento do primeiro corante orgânico sintetizado em grande escala e impulsionou uma maior investigação dos corantes sintéticos [59]. Os corantes são classificados em ácidos/aniônicos, básicos/catiônicos, diretos/substantivos, mordentes, corantes ao enxofre, corantes de cuba/de tina, azoicos, dispersos e reativos [52].

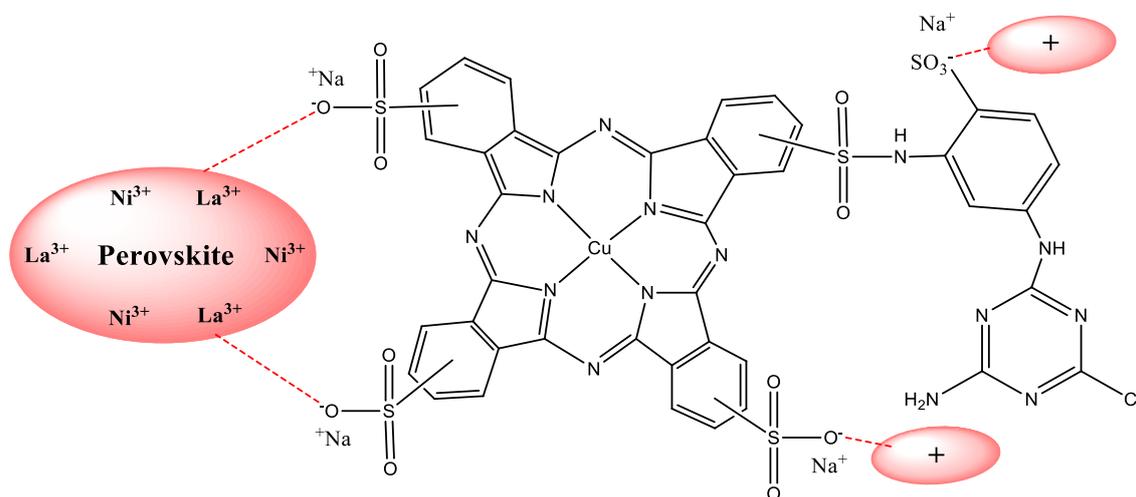
As indústrias têxteis consomem imensas quantidades de água e produtos químicos. O Brasil é o sexto maior produtor de corantes têxteis do planeta [17, 72] e consome ~20 toneladas de corantes por ano, em que 20% é descartado como efluente nos processos de montagem, fixação e tratamento final do tingimento [52, 73]. Os métodos convencionais de tratamento de efluentes têxteis possuem alto valor de custo para as empresas envolvidas e eficiência moderada [74, 75].

As principais características dos efluentes são: coloração, pH elevado e grande quantidade de sais. Além da toxicidade do corante e a não degradação biológica natural, a coloração da água contaminada não prejudica apenas a passagem da luz solar, mas também restringe o processo de fotossíntese nas plantas aquáticas, mesmo em concentrações mínimas de 1 mg L^{-1} [73]. Os métodos convencionais usados na remoção do corante são: adsorção, coagulação, destruição eletroquímica, eletrocoagulação, irradiação, membrana de filtração, oxidação fotoquímica, ozonitação e reagente Fenton [5, 6, 52, 72-74, 76].

1.4.1 Corante Azul Turquesa

Com fórmula molecular $C_{32}H_{16}CuN_8Na_2O_6S_2$, o corante Azul Turquesa é classificado como aniônico e seu grupo cromóforo é a ftalocianina. Possui comprimento de onda de absorção máxima em 624 nm e possui solubilidade menor que 100 g L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. É um composto não biodegradável e considerado um dos mais tóxicos, ocasionando problemas ambientais e efeitos carcinogênicos em humanos [77]. A estrutura molecular pode ser vista na Figura 3, onde a molécula interage com uma classe de óxido misto.

Figura 3 - Estrutura química do corante Azul Turquesa interagindo com óxido misto com estrutura perovskita $LaNiO_3$ [39, 78].



A Tabela 5 apresenta alguns trabalhos que buscaram a remoção do corante Azul Turquesa através de materiais preparados.

Tabela 5 - Estudos que buscaram a remoção do corante Azul Turquesa em meio aquoso.

Material	Método de remoção	E (%)	Capacidade de remoção (mg g⁻¹)	Referência
Resíduos modificados de fibra de jornal	Adsorção	-	260	[79]
Cinzas volantes de carvão	Adsorção	98		[80]
Celulose funcionalizada de fibra reciclada de jornal	Adsorção	99	524	[81]
ZnS dopado com Ce	Fotocatálise	72	-	[82]
Sílica-Ferro Mesoporosa	Adsorção	-	83	[83]
Biomassa fúngica seca	Biossorção	94	-	[84]
Grafeno esfoliado	Adsorção	-	68	[85]
CA de casca de laranja	Adsorção	92	34	[86]
Bagaço de caju	Adsorção	>90	145	[87]
CA de lodo de esgoto	Adsorção	98	-	[88]
Polpa de beterraba carbonizada	Adsorvente	>95	47	[89]

A partir dos estudos levantados a respeito da remoção do Azul Turquesa, é interessante investigar a aplicação dos óxidos mistos como os do tipo pirocloro e perovskita na remoção do corante em meio aquoso.

1.5 Adsorção

Adsorção é um fenômeno que ocorre na superfície de uma substância (adsorvente) quando entra em contato com outra (adsorvato) [90]. A adsorção física é caracterizada por forças de atração intermoleculares mais fracas e interações predominantemente físicas, enquanto que a adsorção química envolve interações mais fortes e a possibilidade de reações entre as substâncias envolvidas.

A adsorção possui destaque na remoção de contaminantes industriais por possuir baixo custo relativo e alta eficiência [17]. Usualmente, os materiais

usados em processos de adsorção são carvão ativado, argilas, zeólitas, alumina, biomassas, resíduos agrícolas, subprodutos industriais, entre outros [4-6]. Contudo, trabalhos recentes apresentaram óxidos mistos como excelentes adsorventes [2, 7, 9]. O carvão ativado é amplamente utilizado no tratamento de águas residuais há muito tempo. Contudo, seu uso é limitado pela dificuldade de processo de regeneração após o uso [5].

Estudos relacionados ao preparo de materiais alternativos estão se tornando cada vez mais evidentes devido à facilidade de obtenção. Como exemplo, tem-se o preparo de carbono altamente poroso a partir de açúcar branco usando o método de desidratação ácida. Estudos mostraram que as amostras analisadas puderam ser regeneradas muitas vezes e mantiveram sua eficiência de adsorção [5]. Um outro estudo foi desenvolvido usando resíduos sólidos de curtumes como adsorventes na remoção dos corantes têxteis Vermelho Drimaren X6BN, Amarelo Cibacrone, Azul Procion e Indigo. O material obteve elevada capacidade de adsorção [73].

O óxido misto do tipo LaFeO_3 preparado pelo método sol-gel foi revestido em carvão ativado para atuar na adsorção de corantes. Os ensaios se desenvolveram usando corante cristal violeta (CV) e com 60 minutos de experimento e pH 7 obteve-se maior porcentagem de remoção do contaminante. O material foi usado na adsorção de efluente real obtendo 75% de eficiência na remoção do corante [11].

Em estudo semelhante, óxidos mistos do tipo $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0,5$ e $1,0$) foram preparados pelo método proteico modificado com o objetivo de atuar na remoção de efluentes têxteis. Os ensaios de adsorção se deram usando o corante têxtil comercial Bezaktiv Blue S-MAX em solução em três concentrações e diferentes tempos de contato com o adsorvente. Os materiais apresentaram boa eficiência de remoção do corante. Além disso, os adsorventes puderam ser regenerados a fim de serem reutilizados em ciclos de reuso [9].

Óxidos mistos foram preparados com intuito de produzir um nanocompósito $\text{ZrSiO}_4\text{-CTAB@Fe}_3\text{O}_4\text{-DoTAB}$ para atuar como adsorvente do corante alimentar Azorubina E122 em meio aquoso. Parâmetros como pH, massa de adsorvente, temperatura, tempo de experimento e concentração do corante foram determinados previamente e seu comportamento adsorvente foi

considerado eficaz. Além dessa aplicação, o óxido misto apresentou também excelente atividade antibacteriana [14].

Um óxido misto foi preparado por coprecipitação partindo do níquel-cromo e etilenodiamina. O material foi aplicado na adsorção do corante Verde Malaquita e os estudos mostraram que o material se mostrou superior a adsorventes comerciais, além do adsorvente possuir a capacidade de ser regenerado [91].

A Tabela 6 exibe alguns estudos de óxidos mistos usados como adsorventes juntamente com os parâmetros usados nos experimentos.

Tabela 6 - Óxidos mistos estudados como adsorventes e os corantes explorados.

Adsorvente	Corante	Concentração (mg L ⁻¹)	E (%)	q (mg g ⁻¹)	Tempo (min)	Referência
LaMnO ₃ e La _{0,5} Ca _{0,5} MnO ₃	Azul Bezaktiv	30	85 e 63	34 e 30	90	[9]
Fe ₃ O ₄ @cLDH	Azul de Metileno e Laranja ácido	20	5	-	10	[92]
BFO-TFH, BFO- DMF e BFO- DMS	Azul de metileno	7,6	51, 26 e 96	-	90	[93]
MMT_MMO	Azul de Metileno e Vermelho do Congo	-	-	39 e 50	120	[12]
LaFeO ₃ , ACS e LaFeO ₃ -ACS	Cristal Violeta	100	75	111, 121, e 125	60	[11]
Fe ₃ O ₄ @cLDH	Laranja ácido	50	96	-	10	[92]
LaCoO ₃ , SrCoO ₃ e La _{0,7} Sr _{0,3} CoO ₃	Vermelho Bezaktiv	30	95, 84 e 74	35, 63 e 55	90	[39]
LaNiO ₃ , La _{0,5} Ca _{0,5} NiO ₃	Vermelho do Congo	34	87, 94,	44, 48, 42 e 47	120	[8]

LaMnO ₃ e La _{0,5} Ca _{0,5} MnO ₃			82 e 92			
La _x Fe _{3-x} O ₄ (x = 0, 0,01, 0,05, 0,10)	Vermelho do Congo	100	-	38, 48, 79 e 62	90	[94]
La _{2,95} Fe _{0,05} O ₄	Vermelho do Congo	30, 50, 80 e 100	-	29, 50, 67 e 79	90	[94]
LaNiO ₃ e LaMnO ₃	Vermelho do Congo	50	34 e 63	17 e 32	60	[2]
CuAl ₂ O ₄	Vermelho do Congo	200	92	-	90	[95]
LaNiO ₃ e LaMnO ₃	Vermelho do Congo	50	24 e 37	48 e 73	120	[2]
CuO–ZnO– Ni(OH) ₂ e CuO– ZnO–Ni(OH) ₂ / PA	Vermelho do Congo	10	99	5	120	[96]
Hr-CaO.MgO	Vermelho do Congo	10	94	357	120	[16]
Fe ₃ O ₄ -PAMH	Laranja de Metila e Azul de Metileno	100	92 e 86	202 e 149	120	[97]
ZrSiO ₄ NPs- CTAB@Fe ₃ O ₄ NPs-DoTAB	Azorubine E122	-	-	66	20	[14]
CoFe ₂ O ₄	Remazol-Red	35	99	42	180	[13]
Zn-Fe ₂ O ₄	Vermelho do Congo	1-50	~100	17	120	[98]

Assim como nos estudos mencionados na Tabela 6, o presente trabalho busca tratar corantes em meio aquoso utilizando o processo de adsorção para remover o contaminante por meio dos óxidos mistos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar materiais cerâmicos a base de ferro, lantânio, cálcio e zircônio e avaliar suas propriedades superficiais para aplicação como adsorvente.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar materiais cerâmicos com estrutura perovskita do tipo LaFeO_3 , $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{FeO}_3$, pelo método proteico modificado;
- Sintetizar materiais cerâmicos com estrutura pirocloro do tipo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$, pelo método proteico modificado;
- Avaliar a formação dos materiais e o efeito do tipo de metal e dopagem nos sítios A ou B na formação das estruturas perovskita ou pirocloro;
- Investigar o efeito do agente complexante na formação dos óxidos preparados;
- Avaliar o potencial dos materiais como adsorventes para remoção de corantes têxteis em meio aquoso nas temperaturas 30, 40 e 50 °C;
- Aplicar os adsorventes na remoção de corantes têxteis industriais em efluente real coletado de uma indústria local;
- Estudar o efeito da massa e do pH do meio na adsorção do corante Azul Turquesa;
- Estudar a cinética de adsorção dos adsorventes na remoção do corante têxtil e aplicar os dados nos modelos cinéticos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Constantes Variáveis;
- Avaliar o reuso dos adsorventes em ciclos de reuso utilizando diferentes metodologias de recuperação/regeneração.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o preparo dos óxidos, foram utilizados sais (mais especificamente nitratos dos metais) e o agente complexante (colágeno). Além disso, corante Azul Turquesa em pó foi utilizado para o estudo na aplicação desses óxidos. Os reagentes utilizados para o desenvolvimento do trabalho se encontram na Tabela 7.

Tabela 7 - Relação de reagentes utilizados com fórmula e pureza.

Reagentes	Fórmula molecular	Pureza (%)
Nitrato de lantânio hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,999
Nitrato de ferro(III) nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98,0
Nitrato de cálcio tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	99,0
Nitrato de zircônio monohidratado	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	97,0
Colágeno	-	-
Corante Azul Turquesa	$\text{C}_{41}\text{H}_{19}\text{N}_{14}\text{S}_5\text{O}_{14}\text{Na}_4\text{ClCu}$	-

Após o preparo dos pós precursores e do pó final, os materiais foram codificados de acordo com suas características de composição química e calcinação sofrida. Esses materiais sintetizados estão listados na Tabela 8 com suas respectivas temperaturas de calcinação.

Tabela 8 - Materiais sintetizados e suas respectivas temperaturas de calcinação

Amostra	Codificação	Temperatura de calcinação (°C)	Natureza
LaFeO₃	LF-3C	350	Precursor LaFeO ₃ tratado termicamente a 350°C
La_{0,7}Ca_{0,3}FeO₃	L7C3F-3C	350	Precursor La _{0,7} Ca _{0,3} FeO ₃ tratada termicamente a 350°C
La_{0,3}Ca_{0,7}FeO₃	L3C7F-3C	350	Precursor La _{0,3} Ca _{0,7} FeO ₃ tratada termicamente a 350°C
La₂Zr₂O₇	LZ-3C	350	Precursor La ₂ Zr ₂ O ₇ tratado termicamente a 350°C

$\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$	LFZ-3C	350	Precursor $\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ tratado termicamente a 350°C
LaFeO_3	LF-9C	900	Precursor LaFeO_3 calcinado 900°C
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{FeO}_3$	L7C3F-9C	900	Precursor $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{FeO}_3$ calcinado 900°C
$\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{FeO}_3$	L3C7F-9C	900	Precursor $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{FeO}_3$ calcinado 900°C
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	LZ-9C	900	Precursor $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ calcinado 900°C
$\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$	LFZ-9C	900	Precursor $\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ calcinado 900°C
LaFeO_3	LF-9	900	Precursor LaFeO_3 sintetizado sem agente complexante calcinado 900°C
$\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{FeO}_3$	L7C3F-9	900	Precursor $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{FeO}_3$ sintetizado sem agente complexante calcinado 900°C
$\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{FeO}_3$	L3C7F-9	900	Precursor $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{FeO}_3$ sintetizado sem agente complexante calcinado 900°C
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	LZ-9	900	Precursor $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sintetizado sem agente complexante calcinado 900°C
$\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$	LFZ-9	900	Precursor $\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ sintetizado sem agente complexante calcinado 900°C

3.1 Síntese dos óxidos mistos do tipo perovskita e pirocloro

Para o preparo do material LaFeO_3 , inicialmente a massa estequiométrica de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (referente ao sítio B da estrutura do óxido) foi dissolvida em 150 mL de água destilada contida em um béquer composto de borossilicato, em temperatura ambiente e mantido sob agitação magnética por 30 minutos.

Posteriormente, foi adicionado a massa estequiométrica de $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (referente ao sítio A do óxido) mantendo a agitação por mais 30 minutos em temperatura ambiente. Após esse tempo, a temperatura do sistema foi alterada para se estabilizar em $\sim 70^\circ\text{C}$ para se adicionar a massa do agente complexante, o colágeno. Tal massa foi definida em proporção 1:1 com relação aos cátions metálicos. Após adição, o sistema permaneceu sob agitação durante 1 hora e 30 minutos com temperatura constante em torno de 70°C . Em seguida, a barra magnética foi removida e o sistema encaminhado para um tratamento de pré-calcinação em um forno do tipo mufla por 2 horas a 350°C usando taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. O resultante é um pó precursor, no qual uma parte é reservada para alguns estudos e outra parte do pó é macerada e calcinada por 2 horas a 900°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ a fim da obtenção do produto final desejado. O mesmo procedimento se repetiu para preparar os materiais $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{FeO}_3$, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ em que os materiais dopados se diferenciam na adição dos nitratos dos metais dopantes simultaneamente devido a dois metais presentes no sítio A ou B na estrutura. O procedimento de síntese foi adaptado de trabalhos anteriores do grupo [2, 8].

3.2 Caracterizações

3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros foram obtidos pelo espectrômetro Shimadzu, IRPrestige-21 localizado no laboratório de Multiusuários II da Universidade Federal de Sergipe, campus São Cristóvão usando o método do preparo de pastilhas de KBr. As pastilhas foram preparadas usando 100 mg de KBr e 2 mg de amostra, ambos previamente secos por 30 minutos a 80°C . A mistura sólida foi macerada e submetida à pressão para formação da pastilha. A faixa de número de onda usada foi entre 400 e 4000 cm^{-1} .

3.2.2 Difratometria de raios X (DRX)

Para a identificação das fases cristalinas dos materiais, foi usado o difratômetro da marca Panalytical EMPYREAN com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$), 2θ no intervalo de 10° a 60° e varredura 5° min^{-1} localizado no laboratório de Difração de Materiais e Magnetismo da Universidade Federal de Sergipe, campus Itabaiana. A identificação das fases foi feita através de cartas contidas no banco de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Para determinar o tamanho médio do cristalito foi usada a equação de Scherrer [99], por meio da média dos três picos principais da fase perovskita ou pirocloro.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras calcinadas foram observadas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi High Technologies, modelo TM-3000 localizado no laboratório de Multiusuários I da Universidade Federal de Sergipe, campus São Cristóvão. As amostras foram depositadas sobre uma fita de cobre e as imagens foram capturadas em ampliações na faixa de 1000 e 2000 vezes com potência de 5 kV, usando revestimento de carbono.

3.2.4 Medidas de adsorção de nitrogênio a 77 K

As amostras foram submetidas a um degás (300°C por 1 hora) e a área superficial específica foi obtida pelo método matemático BET, desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller no equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1200e, localizado no Laboratório Multiusuário I da Universidade Federal de Sergipe, campus de São Cristóvão.

3.2.5 Ponto de Carga Zero (PCZ)

A determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para as amostras obtidas após a calcinação foi feita utilizando o método de equilíbrio em sistema de batelada e reproduzido em duplicata para minimização de erros, conforme

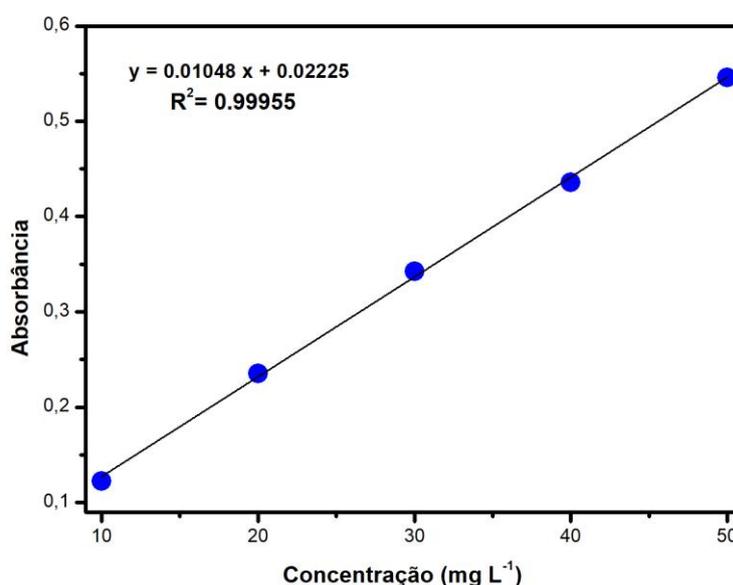
metodologia adaptada [5]. Foram adicionados 20 mg do adsorvente (previamente seco por 30 minutos a 60 °C) em um béquer de 50 mL e adicionados 20 mL da solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. O sistema foi submetido a ajustes de pH (3, 5, 7, 9 e 11) utilizando soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹ ou HCl 0,1 mol L⁻¹. O sistema foi submetido a agitação magnética por 1 hora a temperatura ambiente e ao processo de filtração comum em papel filtro qualitativo. Realizou-se a medida de pH final das soluções com um pHmetro de bancada (Micronal). Para determinar o valor do ponto de carga zero, foi plotado um gráfico da variação do pH *versus* pH inicial, onde o ponto que interceptava o valor de zero, se encontra o valor interessado.

3.3 Testes preliminares de adsorção do corante Azul Turquesa

3.3.1 Obtenção da curva de calibração

A curva de calibração (Figura 4) foi obtida a partir de soluções do corante Azul Turquesa com concentrações de 10, 20, 30, 50, 70 e 90 mg L⁻¹. Os experimentos foram realizados sem correção de pH (pH natural do meio, pH = 5,00). As soluções foram preparadas em triplicata e as leituras do comprimento de onda máximo foram feitas no espectrofotômetro de UV-Vis.

Figura 4 - Curva de calibração das soluções do corante Azul Turquesa.



3.3.2 *Estudo do pH com massa e tempo fixos*

Os testes foram realizados em erlenmeyers contendo 20 mL da solução do corante (30 ppm) e 20 mg do material adsorvente. O adsorvente utilizado foi previamente seco a 60 °C por 30 minutos. Primeiramente foi feito o ajuste do pH da solução do corante (com NaOH ou HCl 0,1 mol L⁻¹) e em seguida foi adicionada a massa do adsorvente seco. O sistema foi submetido a agitação durante 1 hora e 30 minutos. Ao final do tempo, a solução foi submetida ao processo de centrifugação a 4000 rpm por 10 minutos e a solução foi analisada no espectrofotômetro de UV-Vis na faixa de 400 a 700 nm. O estudo foi feito em triplicata nos valores de pH equivalentes a 1, 3, 5, 7, 9 e 11.

3.3.3 *Estudo da massa do adsorvente com tempo fixo*

Os testes foram realizados em erlenmeyers contendo 20 mL da solução do corante (30 ppm), pH do meio natural e foram adicionados 10 mg do material adsorvente. O sistema foi mantido em agitação por 1 hora e 30 minutos. Ao final do tempo, a solução foi centrifugada a 4000 rpm por 10 minutos e lida no espectrofotômetro de UV-Vis na faixa de 400 a 700 nm. O ensaio foi feito em triplicata e o mesmo processo se repetiu utilizando as massas de 20 e 30 mg.

A eficiência de remoção do corante foi calculada usando a equação 2 [2, 100].

$$E (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

Onde $E (\%)$ significa eficiência de remoção em porcentagem, C_0 equivale à concentração inicial da solução em mg/L e C_t é a concentração média da solução em determinado tempo também em mg/L.

3.4 **Estudo da eficiência de remoção do corante**

3.4.1 *Estudo com o corante Azul Turquesa (AT)*

Primeiramente foram feitos os ensaios de estabilidade do corante frente a luz natural do ambiente e tempo de agitação da solução (fotoestabilidade do

corante) nas mesmas condições dos ensaios de adsorção, porém sem adsorvente. Esse estudo precisa ser feito para avaliar o comportamento do corante em solução quando exposto à luz e agitação. Em seguida foi realizado os testes com os materiais adsorventes.

Os testes foram realizados em um banho Dubnoff com controle de agitação e aquecimento da Tecnal, com temperatura de 30, 40 e 50 °C utilizando erlenmeyers contendo 20 mL da solução do corante AT em pH natural (pH = 5,00) a 30 ppm e 30 mg da massa do adsorvente. O adsorvente utilizado foi previamente seco a 60 °C por 30 minutos. Os sistemas foram submetidos a agitação magnética durante os tempos de contato de 10, 20, 30, 50, 70, 90, 120 e 150 minutos. Ao final do tempo, a solução foi submetida ao processo de centrifugação por 8 minutos e 4000 rpm. A solução sobrenadante foi analisada por espectroscopia de absorção UV-Vis de marca Shimadzu, modelo UV-1800, localizado no Laboratório Multiusuário II da Universidade Federal de Sergipe, campus de São Cristóvão na faixa de comprimento de onda de 700 a 400 nm. Cada solução analisada foi transferida para cubeta de quartzo de 3,5 mL com caminho óptico de 1 cm. Todo o estudo foi feito em triplicata. Após os ensaios, o adsorvente utilizado em cada erlenmeyer foi recuperado por filtração simples, o conteúdo foi seco em estufa e armazenado.

O estudo cinético foi feito para todos materiais submetidos aos ensaios de adsorção em temperatura ambiente. Foram aplicados os modelos de pseudo primeira ordem (Equação 3), pseudo segunda ordem (Equação 4) e constantes variáveis (Equação 5) para os valores experimentais dos experimentos.

$$qt = q_1(1 - e^{(-k_1t)}) \quad (3)$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{t}{q_2} + \frac{1}{k_2q_2^2} \quad (4)$$

$$qt = q_{AV} [1 - e^{(-k_{AV}t)^n}] \quad (5)$$

Onde q_t é capacidade de adsorção, q_1 , q_2 , q_{av} são capacidades máximas de adsorção, k_1 , k_2 e k_{AV} são constantes de velocidade de adsorção e n é o parâmetro de ajuste.

3.4.1 *Estudo com efluente real*

O efluente foi coletado no dia 23 de agosto de 2023 em uma fábrica têxtil local, situada no estado de Sergipe, SE. O estudo foi feito usando erlenmeyers contendo 20 mL do efluente diluído em 1:1 em água destilada e foram adicionados 30 mg do material adsorvente. O sistema foi mantido em agitação por 120 minutos. Ao final do tempo, a solução foi centrifugada a 4000 rpm por 8 minutos e lida no espectrofotômetro de UV-Vis na faixa de 400 a 700 nm. O ensaio se repetiu utilizando as massas de carvão ativo (CA) e sílica gel (SG). O cálculo de eficiência foi feito usando a Equação 2.

3.4.2 *Estudo de ciclos de reuso dos adsorventes*

Após os testes de adsorção, o processo de recuperação dos adsorventes foi realizado onde os sistemas de adsorvente/adsorvato foram secos na estufa a 80 °C por 10 min.

Para o estudo de ciclo de reuso usando secagem (metodologia 1), a massa de 200 mg do adsorvente foi adicionada a um erlenmeyer contendo 20 mL da solução 30 ppm do corante AT em pH natural. O sistema permaneceu em agitação por 120 minutos e após o tempo, a solução foi centrifugada a 4000 rpm por 8 minutos e lida no espectrofotômetro de UV-Vis na faixa de 400 a 700 nm. O ensaio se repetiu usando as massas de 150, 100, 70, 50 e 20 mg. O estudo foi adaptado de trabalhos anteriores [9, 39].

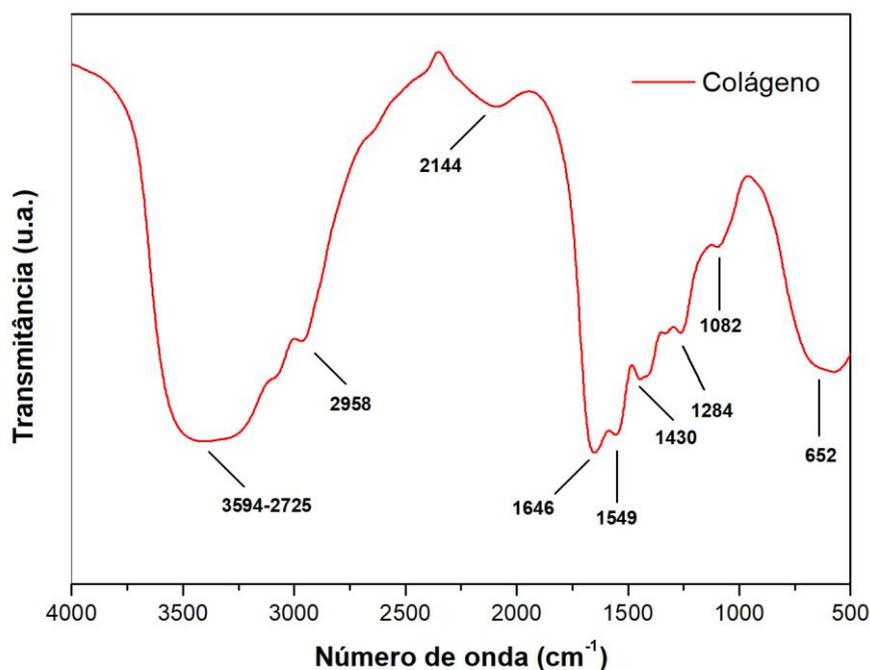
Para o estudo em ciclo de reuso usando calcinação (metodologia 2), a massa de 150 mg do adsorvente foi adicionada a um erlenmeyer contendo 20 mL da solução 30 ppm do corante AT em pH natural. O sistema permaneceu em agitação por 120 minutos e após o tempo, a solução foi centrifugada a 4000 rpm por 8 minutos e lida no espectrofotômetro de UV-Vis na faixa de 400 a 700 nm. O ensaio se repetiu usando as massas de 100, 50 e 30 mg. O cálculo de eficiência foi feito usando a Equação 2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese de materiais com estrutura pirocloro do tipo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$

A Figura 5 mostra o espectro FTIR do colágeno em pó. Com relação ao espectro de infravermelho do colágeno, nota-se uma banda larga em 3594-2725 cm^{-1} atribuída ao estiramento O-H da água. A banda em 2958 cm^{-1} se refere ao estiramento da ligação C-H. A banda em 2144 cm^{-1} pertence ao CO_2 e as bandas 1646-1082 cm^{-1} se referem a modos vibracionais dos grupos carboxílicos e amino [101].

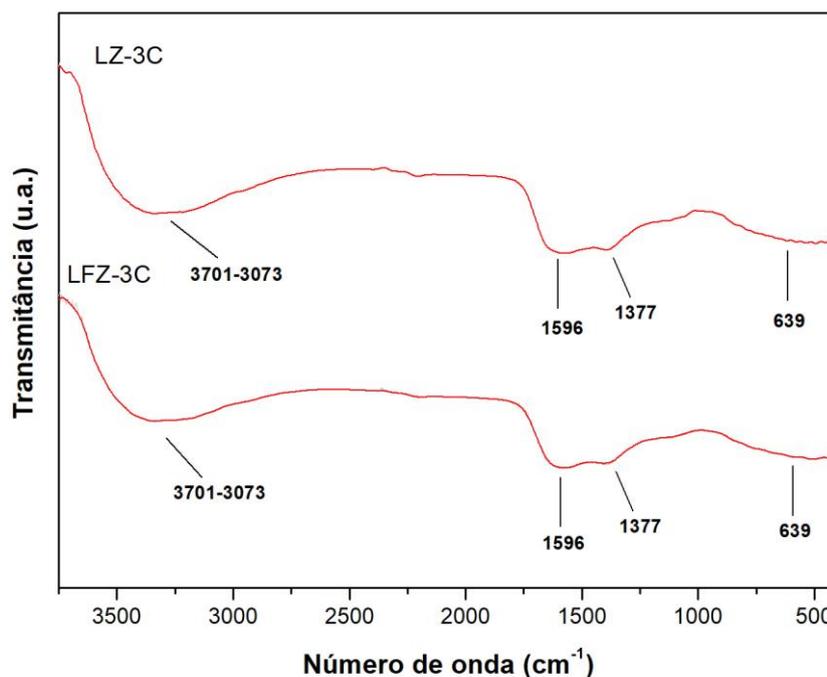
Figura 5 - Espectro FT-IR do colágeno usado nas sínteses.



Os espectros de infravermelho dos materiais precursores LZ-3C e LFZ-3C vistos na Figura 6 apresentam inicialmente uma banda larga em 3701-3073 cm^{-1} em ambas as amostras, referentes às vibrações do estiramento O-H. As bandas 1596 e 1377 cm^{-1} podem ser atribuídas à coordenação do metal com grupos carboxilato e amina existentes no colágeno similar ao espectro do

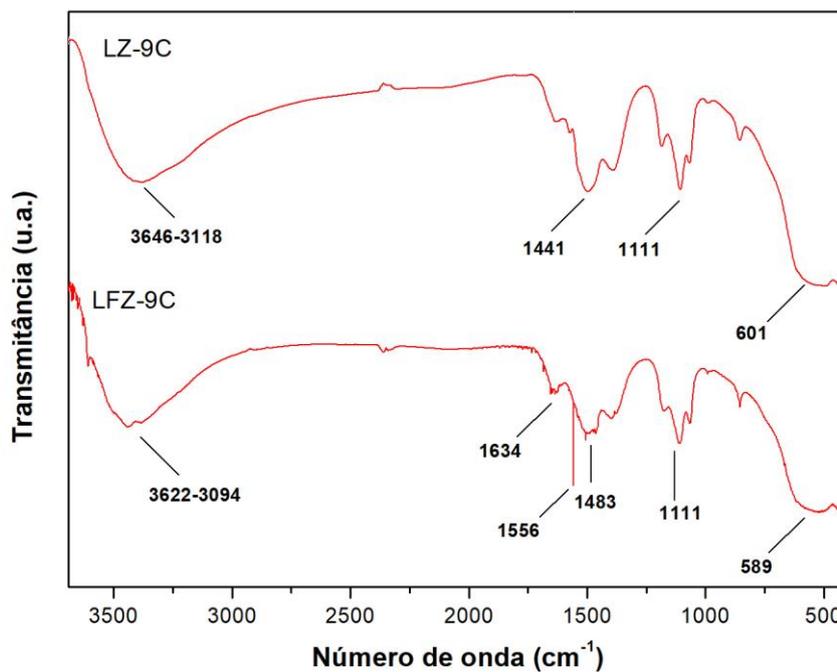
colágeno em 1549 cm^{-1} . Os sinais em 639 cm^{-1} se referem à ligação metal-oxigênio, como o lantânio, zircônio ou ferro [102].

Figura 6 - Espectros FT-IR dos materiais $A_2B_2O_7$ sintetizados e tratados termicamente a 350°C .



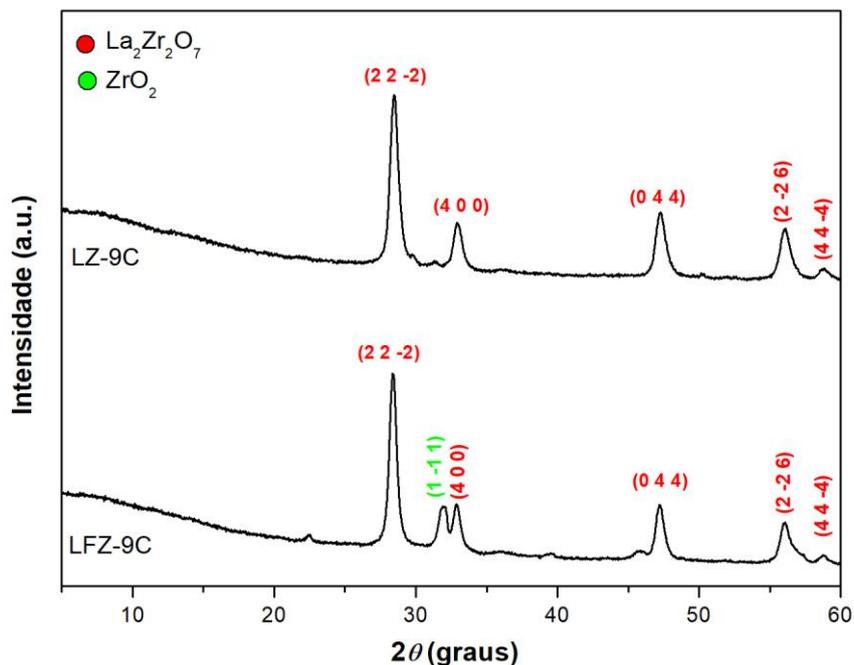
O espectro de infravermelho dos materiais LZ-9C e LFZ-9C calcinados (Figura 7) apresentam uma banda larga em $3646\text{-}3118$ e $3622\text{-}3094\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, que pertencem ao estiramento O-H. Os sinais entre 1634 e 1111 cm^{-1} são referentes à coordenação dos metais com grupos carboxilatos e aminos presentes no colágeno. As bandas atribuídas à ligação metal-oxigênio estão em 601 e 589 cm^{-1} , respectivamente [8, 102].

Figura 7 - Espectros FT-IR dos materiais $A_2B_2O_7$ sintetizados e calcinados a 900°C .



A Figura 8 revela os difratogramas de raios X dos materiais LZ-9C e LFZ-9C calcinados. Para a amostra calcinada LZ-9C, o difratograma indica a presença de picos com valores aproximados à carta padrão número ICSD-26851, com pico máximo em $2\theta = 28,46^\circ$, atribuído à fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Os demais picos também atribuídos à fase apresentaram valores de 2θ em $32,89^\circ$, $47,28^\circ$, $56,11^\circ$ e $58,84^\circ$.

Figura 8 - Padrão de difração de raios X dos materiais LZ-9C e LFZ-9C.



O difratograma da amostra LFZ-9C se assemelha ao difratograma do material não dopado, com exceção da presença de um pico que se refere à fase óxida secundária ZrO_2 com valor de $2\theta = 31,83^\circ$.

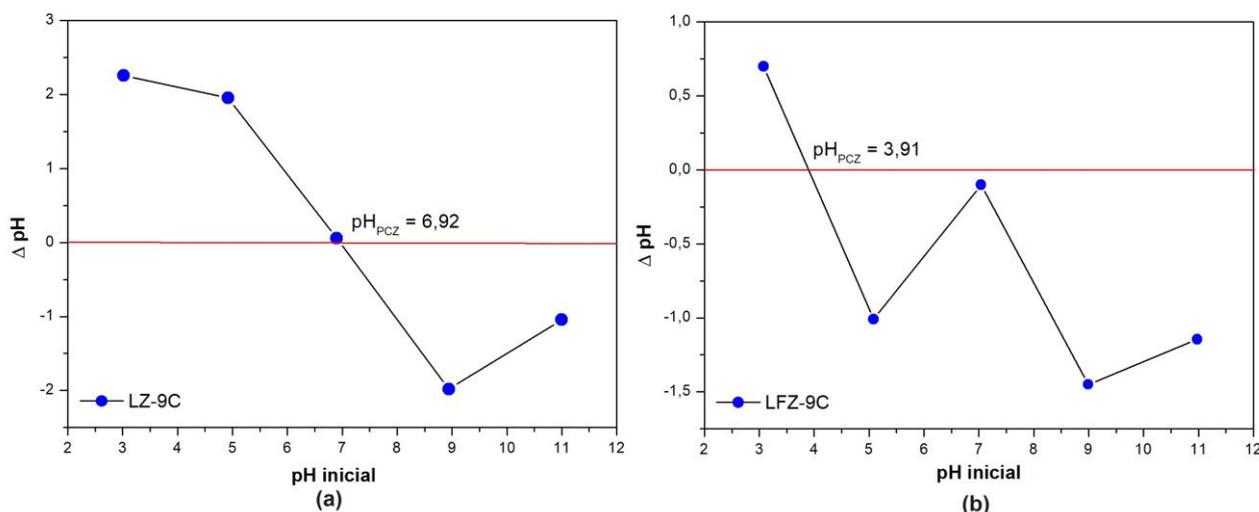
Em estudo desenvolvido por Yastrebtsev (2020), o óxido misto $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ foi sintetizado pelo método de coprecipitação seguido de recozimento isotérmico a 900, 1050 e 1300 °C. O padrão de difração confirmou a presença da fase óxida em picos característicos da fase. Sendo eles com valores de $2\theta \sim 28,5^\circ$, 32° , 47° e 58° (ICSD - 26851) [103]. Em outro estudo realizado por Cheng (2009), o óxido $\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ foi preparado pelo mesmo método de síntese do estudo citado anteriormente (coprecipitação), porém, seguido de calcinação a 900 °C por 5 horas. O padrão de difração revelou valores em $2\theta = 29^\circ$, 48° e 57° (JCPDS 17-0450 e 73-0444) referentes à fase óxida [27]. Esses valores se assemelham aos padrões de difração obtidos para o presente estudo.

Para os materiais LZ-9C e LFZ-9C (Figura 9), os valores do ponto de carga zero foram 6,9 e 3,9, respectivamente. Relacionando esses valores com o comportamento da amostra na adsorção de corantes, pode-se dizer que quando a solução do corante estiver abaixo de cada pH, a adsorção será preferencialmente de corantes aniônicos [104]. Essa predileção ocorre devido a

superfície do adsorvente se encontrar carregada de íons H^+ , assim, os sítios disponíveis para interação se encontram carregados positivamente, o que facilita as interações com espécies carregadas negativamente [13, 83]. Analogamente, quando o pH da solução do corante estiver acima do valor do pH_{PCZ} , a adsorção será facilitada em corantes catiônicos.

Ademais, é notável que as amostras apresentam valores variados e que a dopagem influencia no pH encontrado, visto que a presença de ferro reduz o valor do pH_{PCZ} . Este comportamento é comum em óxidos mistos [95, 105, 106].

Figura 9 - Valores do pH no ponto de carga zero para os materiais LZ-9C (a) e LFZ-9C (b).



Os valores de área das amostras LZ-9C e LFZ-9C são 23 e 29 $m^2 g^{-1}$, respectivamente. Os valores de área superficial específica são coerentes com dados da literatura, visto que em geral, os valores de área desses óxidos são baixos devido às elevadas temperaturas envolvidas na síntese e calcinação. Também é notável que os materiais dopados possuem valor de área levemente mais elevado do que tipicamente relatado na literatura [2, 8, 102].

A Tabela 9 possui os valores de área superficial específica, tamanho do cristalito e ponto de carga zero dos materiais preparados com estrutura do tipo pirocloro.

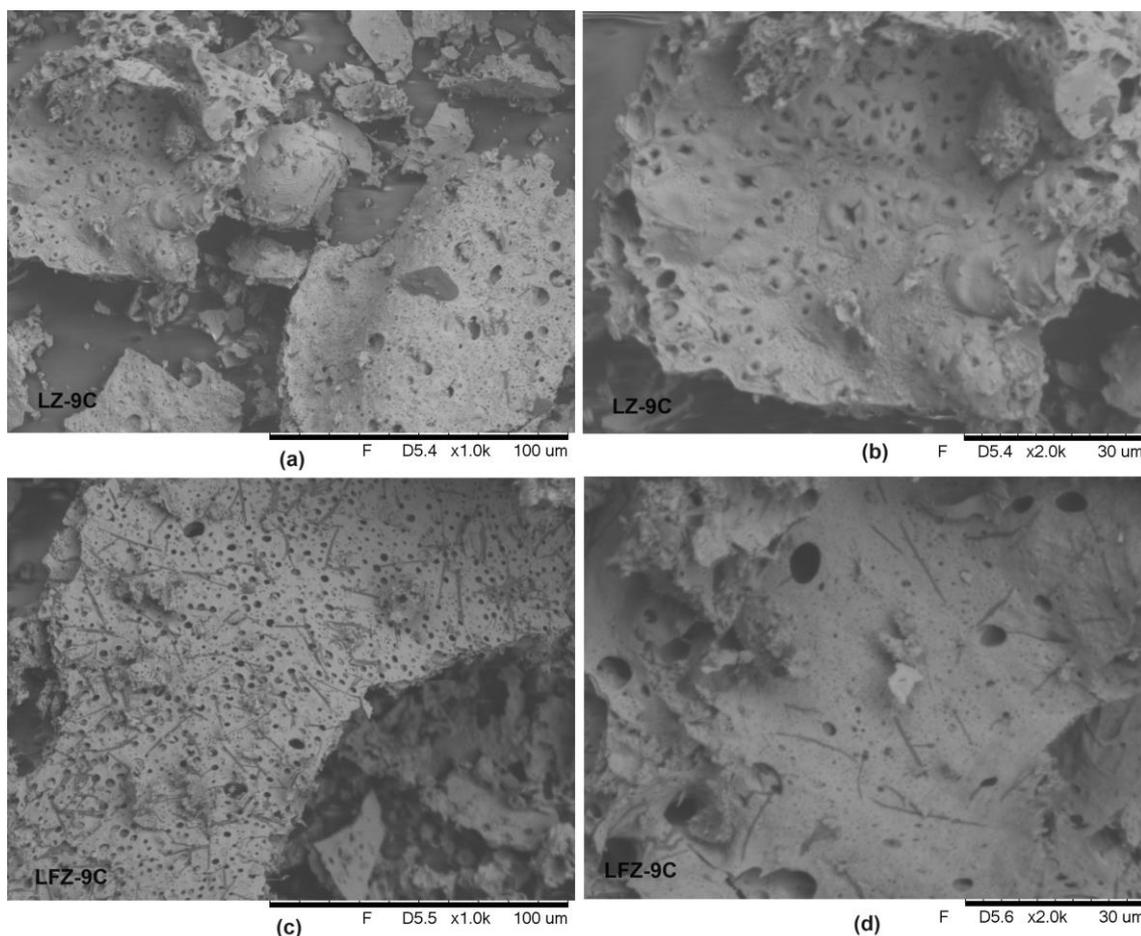
Tabela 9 - Área superficial específica, ponto de carga zero e tamanho do cristalito das amostras do tipo pirocloro.

Amostras	ASE (m² g⁻¹)	pH_{Pcz}	Tamanho do cristalito (nm)
LZ-9C	23	6,92	14
LZ-9	-	-	13
LFZ-9C	29	6,91	16
LFZ-9	-	-	14

Todas as amostras do tipo pirocloro apresentaram valores de tamanho de cristalito semelhantes e consistentes com a literatura quando se trata de óxidos mistos. Os materiais preparados sem agentes complexantes (LZ-9 e LFZ-9) apresentaram tamanho de cristalito sutilmente menor. Em um estudo, os materiais do tipo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{TM}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_{7-\delta}$ (TM = Fe, Mn, e Co) foram preparados por Cheng, 2009 e os tamanhos dos cristais foram elevados e variaram de 20,2 a 40,3 nm [27]. Por outro lado, em outro estudo feito por Liu, 2014, o óxido $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ foi constatado que o tamanho dos cristais ficou em torno de 6,7 nm [29], um valor um pouco abaixo se comparado com os materiais desse estudo. Além disso, um estudo mais recente mostrou materiais do tipo $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ com variação de tamanho do cristal de 62 a 137 nm [23]. Sendo assim, são diversos elementos que podem influenciar na cristalinidade e tamanho do cristal, como a forma do preparo, os metais presentes na estrutura, dopantes, suportes entre outros.

As micrografias de todos os materiais calcinados a 900 °C podem ser vistos na Figura 10 e apresentaram relativa irregularidade de tamanho do pó, ou seja, as amostras não se encontram em uniformidade, similar às relatadas em [107, 108]. Também é notável que os materiais apresentam poros bem definidos na sua superfície, o que pode influenciar no comportamento adsorptivo quando aplicado como adsorvente ou catalisador.

Figura 10 - MEV das amostras LZ-9C (a, b) e LFZ-9C (c, d) em aproximação de 1000 e 2000 vezes.



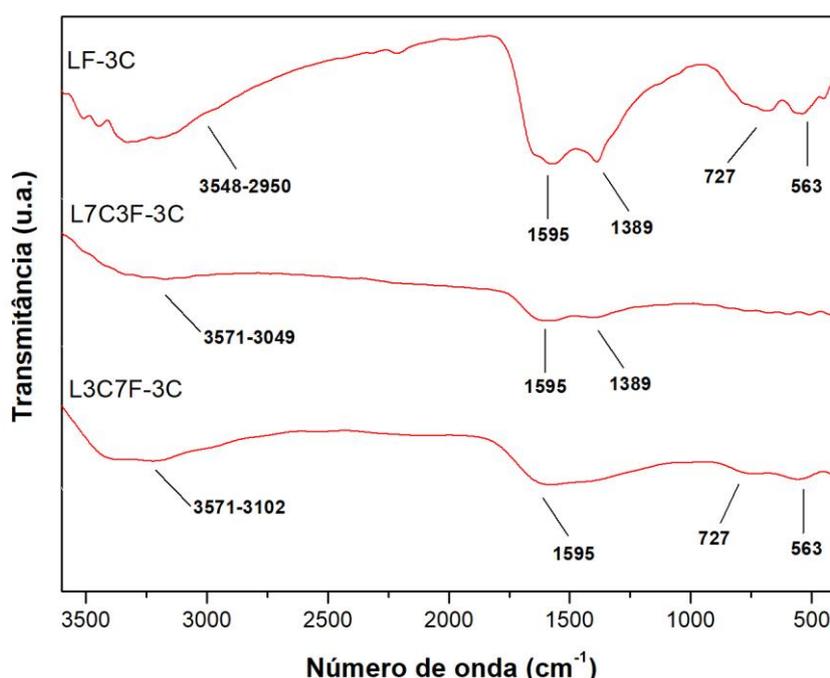
Todos os materiais do tipo $A_2B_2O_7$ foram sintetizados pelo método proteico modificado usando nitrato dos metais e colágeno como agente complexante e a partir das técnicas de caracterização foi confirmada a formação da fase, além de permitir a visualização da complexação dos íons metálicos da estrutura óxida. Também foi possível obter informações estruturais e texturais sobre os pós obtidos. Diante disso, é assertivo alegar que se obteve sucesso no preparo dos materiais.

4.2 Avaliação do efeito da dopagem de cálcio em materiais com estrutura perovsquita do tipo $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ ($x = 0,3$ ou $0,7$)

O espectro de infravermelho dos materiais precursores LF-3C, L7C3F-3C, L3C7F-3C (Figura 11) apresentam inicialmente uma banda larga em torno de

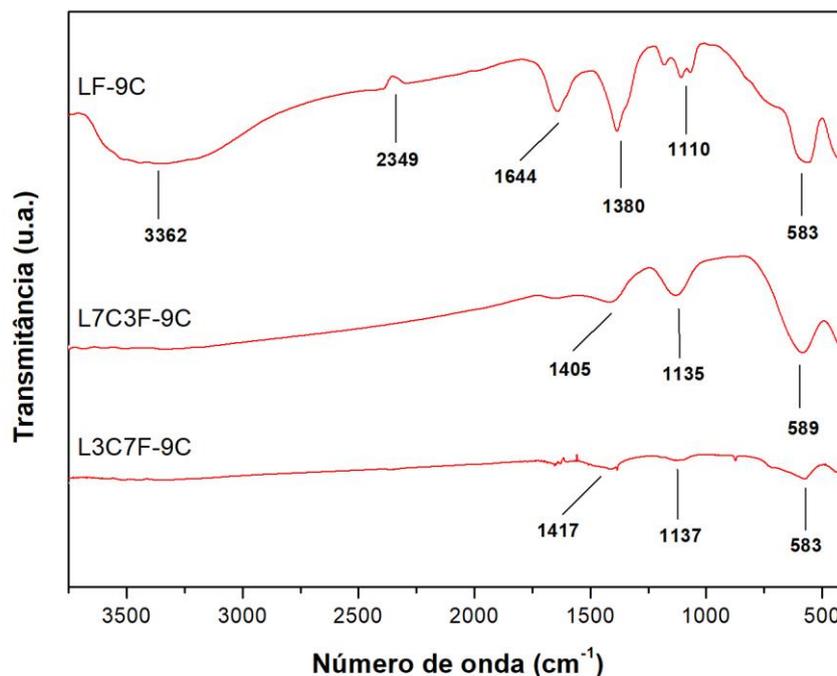
3702-2950 cm^{-1} que se refere às vibrações do estiramento O-H. As bandas em 1595 e 1389 cm^{-1} podem se referir à coordenação do metal pelos grupos carboxilatos e amino existentes no colágeno. Esta banda pode ser vista um pouco deslocada no espectro do colágeno em 1549 cm^{-1} . Os sinais em 727 e 563 cm^{-1} são atribuídos à ligação metal-oxigênio, como o lantânio ou ferro [102].

Figura 11 - Espectros FT-IR dos materiais ABO_3 sintetizados e calcinados a 350°C.



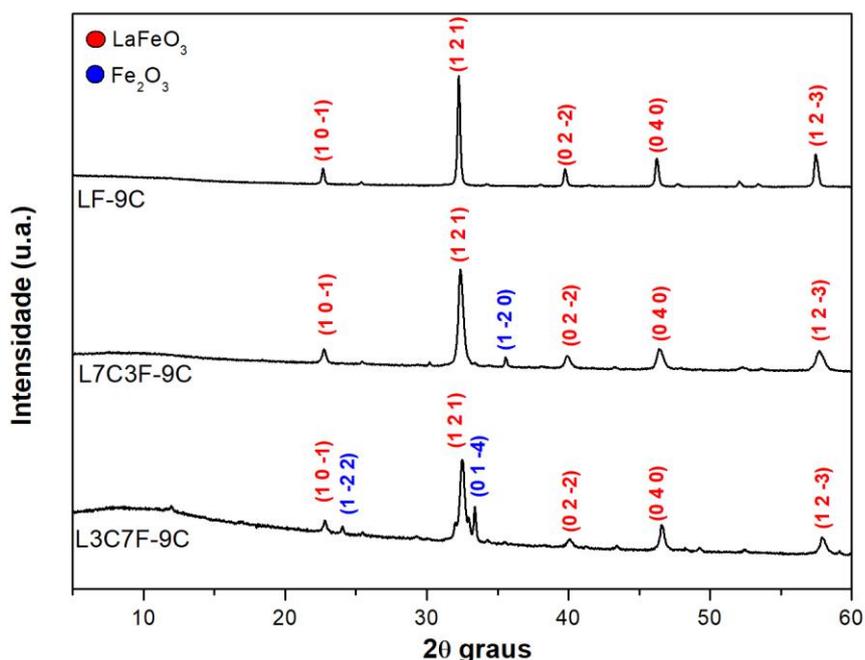
O espectro de infravermelho dos materiais calcinados LF-9C, L7C3F-9C e L3C7F-9C (Figura 12) apresentam bandas entre 1644-1110 cm^{-1} referentes à coordenação dos metais com grupos carboxilato e amino presentes no agente complexante. Além disso, as bandas atribuídas à ligação metal-oxigênio estão em 583, 589 e 583 cm^{-1} , respectivamente. Apenas a amostra LF-9C apresenta, inicialmente, uma banda em torno de 3362 cm^{-1} que se refere às vibrações do estiramento O-H e um pequeno sinal em 2349 cm^{-1} pertencente ao CO_2 [8, 11, 102].

Figura 12 - Espectros FT-IR dos materiais ABO_3 sintetizados e calcinados a 900°C .



A Figura 13 revela os difratogramas de raios X dos materiais calcinados LF-9C, L7C3F-9C e L3C7F-9C. Para a amostra calcinada LF-9C, o difratograma indica a presença de picos com valores aproximados à carta padrão número ICSD - 7794, com pico máximo em $2\theta = 32,21^\circ$, atribuído a fase LaFeO_3 . Os demais picos também atribuídos a fase LaFeO_3 apresentaram valores de 2θ em $22,66^\circ$, $39,76^\circ$, $46,23^\circ$ e $57,45^\circ$. Os valores apresentam coerência com a literatura conforme relatado em [11].

Figura 13 - Padrão de difração de raios X dos materiais LF-9C, L7C3F-9C e L3C7F-9C.



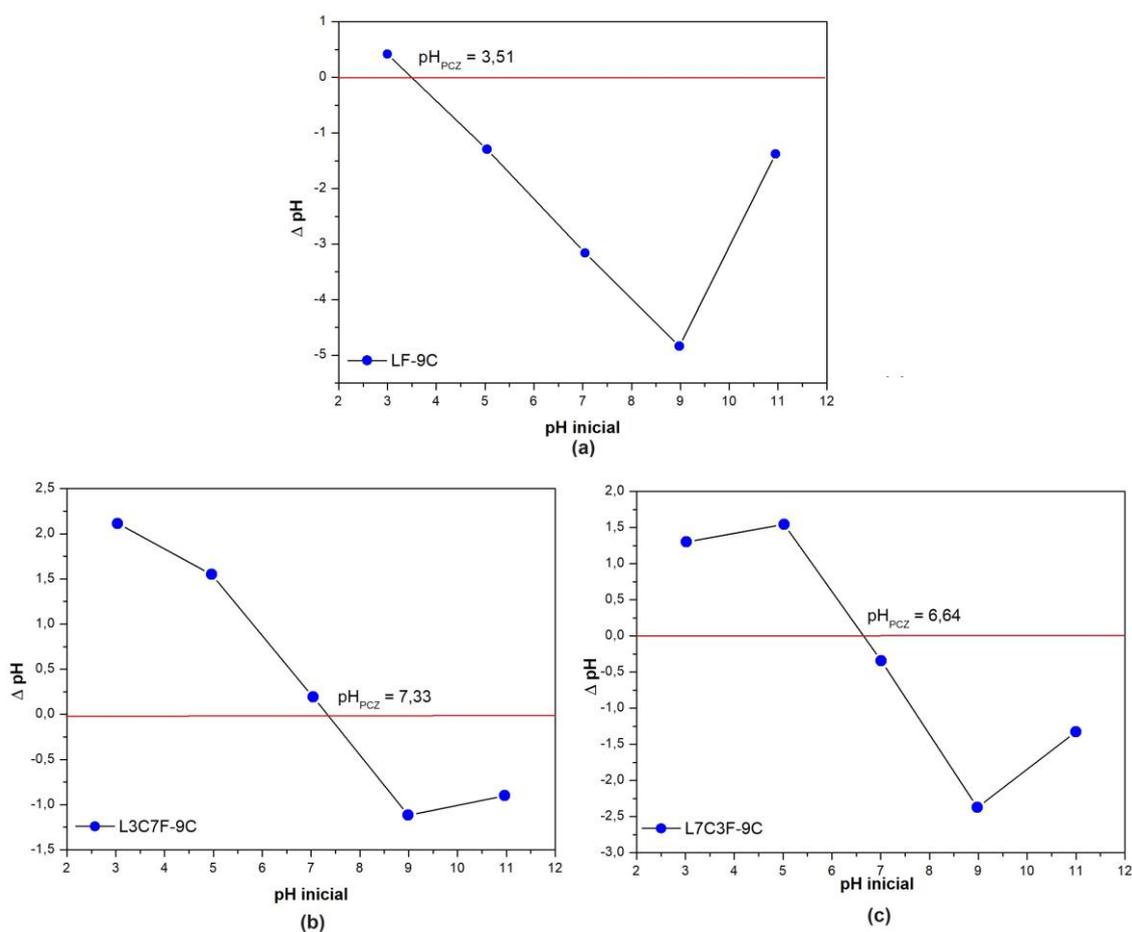
O mesmo ocorre com os difratogramas dos materiais L7C3F-9C e L3C7F-9C, em que os picos da fase principal coincidem e se assemelham com o espectro da amostra LF-9C com os valores aproximados às cartas citadas, porém há a presença de picos referentes à fase Fe₂O₃ (ICSD-7797) com $2\theta = 35,6^\circ$ e para a amostra L7C3F-900 e $2\theta = 24,00^\circ$ e $33,34^\circ$ para a amostra L3C7F-9C.

Zhao e colaboradores (2014) sintetizaram o óxido LaFeO₃ através do método da combustão com calcinação a 850°C por 6h. Usando a estrutura do banco de dados de código JCPDS- 01-074-2203, os picos foram identificados em $2\theta \sim 22^\circ, 32,5^\circ, 40^\circ, 47^\circ, 58^\circ, 67,5^\circ$ e 77° [62]. Esses valores se aproximam do padrão de difração das amostras desse estudo.

A partir dos gráficos vistos na Figura 14 pode-se afirmar que o pH no ponto de carga zero para o material LF-9C é de 3,7. Os materiais L7C3F-9C e L3C7F-9C obtiveram valores de ponto de carga zero 6,3 e 7,3, respectivamente. A interação entre cargas opostas facilita a atração entre cargas positivas e negativas e quando o material está carregado positivamente, as espécies aniônicas são atraídas [13, 83]. Isto é, quando a solução do corante estiver

abaixo do pH_{PCZ} , a adsorção será preferencialmente de ânions, ou corantes aniônicos [104]. Também se nota que a presença de cálcio aumenta o valor do pH. Este comportamento já foi relatado em trabalhos semelhantes que envolvem óxidos mistos dopados com cálcio [9, 16]. Esse aumento de pH pode estar relacionado com a substituição parcial do cátion A pelo cálcio, o que pode gerar vacâncias aniônicas na estrutura [9].

Figura 14 - Valores do pH no ponto de carga zero das amostras LF-9C, L7C3F-9C e L3C7F-9C.



Os valores de área das amostras LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C são 12, 26 e 19 $\text{mg}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. Os valores de área superficial específica são coerentes com dados da literatura [11, 109], visto que a área da amostra LF-900 possui valor próximo do óxido misto do tipo LaFeO_3 sintetizado por Aghashiri (2022) através do método do gel de citrato com calcinação de 800 °C por 5 h com área equivalente a 18 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ [11]. Uma característica observada é que os

valores de área dos materiais dopados possuem valores mais elevados e isso pode ocorrer em óxidos mistos [9, 33, 36, 110-114]. Essas mudanças de área superficial podem estar relacionadas com o tamanho do cristal [111], tendo que os materiais suportados apresentam dois cátions metálicos no sítio A relativamente grandes, o que ocasiona mudanças estruturais no tamanho dos cristais produzidos.

A Tabela 10 possui os valores de área superficial específica, tamanho do cristalito e pH no ponto de carga zero das amostras preparadas do tipo perovsquitas.

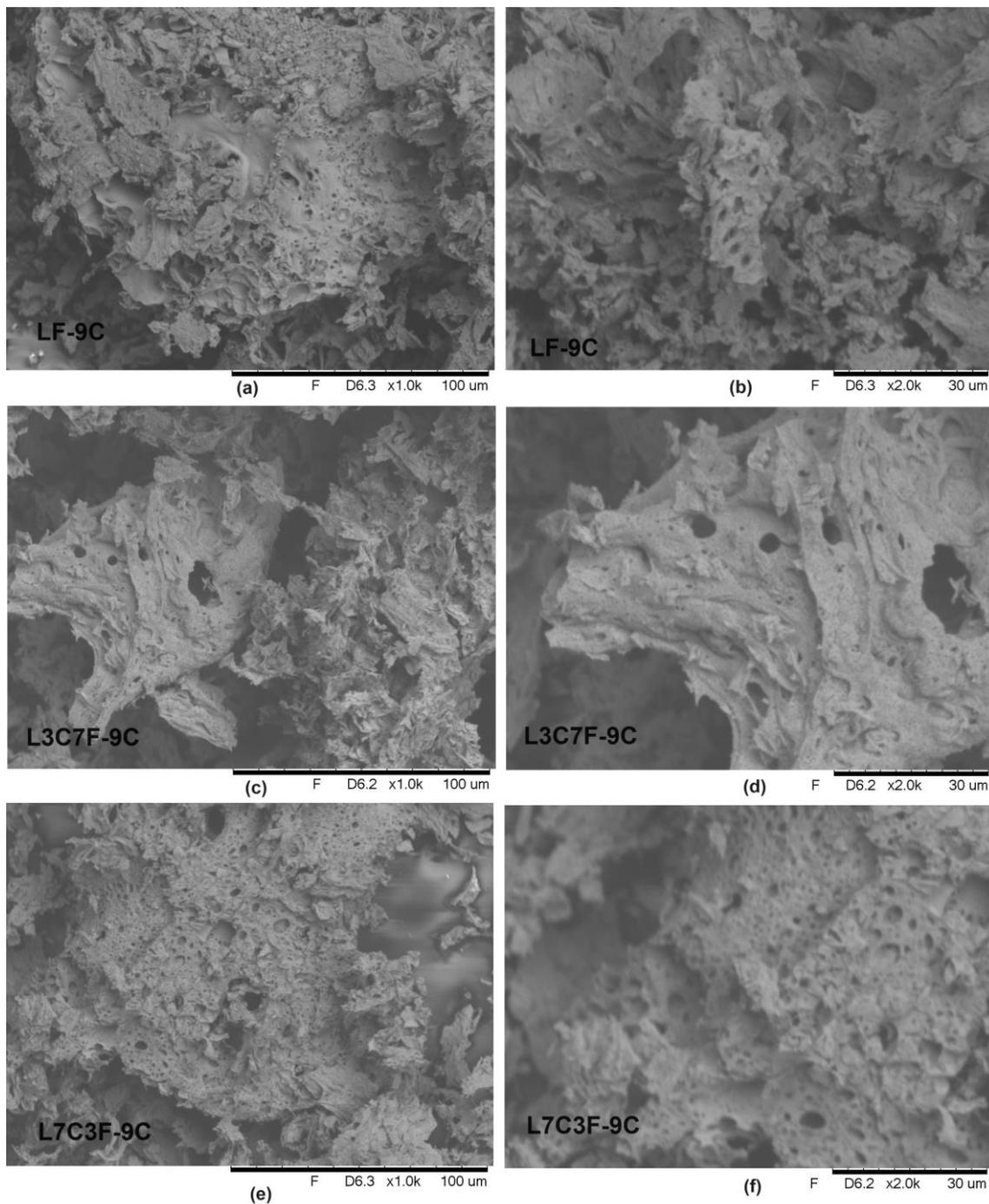
Tabela 10 – ASE, pH_{PCZ} e tamanho do cristalito das amostras do tipo perovsquita.

Amostras	ASE ($m^2 g^{-1}$)	pH_{PCZ}	Tamanho do cristalito (nm)
LF-9C	12	3,51	50
LF9	-	-	51
L3C7F-9C	26	7,33	27
L3C7F-9	-	-	13
L7C3F-9C	19	6,64	20
L7C3F-9	-	-	20

Os valores de tamanho do cristalito das amostras sem dopagem foram duas vezes maiores. Todos os valores obtidos estão coerentes com valores encontrados na literatura visto que os valores variaram de 11 a 51 nm [8, 9, 38, 39].

As micrografias das amostras LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C (Figura 15) mostram materiais com características não regulares de uniformidade das partículas superficiais. Além disso, possuem aspecto esponjoso, poroso e baixa aglomeração [11, 68, 107, 108]. Resultados semelhantes foram encontrados por Nascimento (2021), em que as micrografias de óxidos mistos com estrutura perovsquita do tipo $La_xCa_{1-x}MnO_3$ ($x = 0, 0,5$ e $1,0$) possuem mesmas características com as amostras citadas [9].

Figura 15 - MEV das amostras LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C.



Os materiais ABO_3 foram sintetizados utilizando o método proteico modificado, empregando colágeno como agente complexante. As técnicas de caracterização não apenas confirmaram a formação da fase desejada, mas também indicaram a complexação dos íons metálicos na estrutura óxida. Além disso, foram obtidas informações sobre as características estruturais e texturais

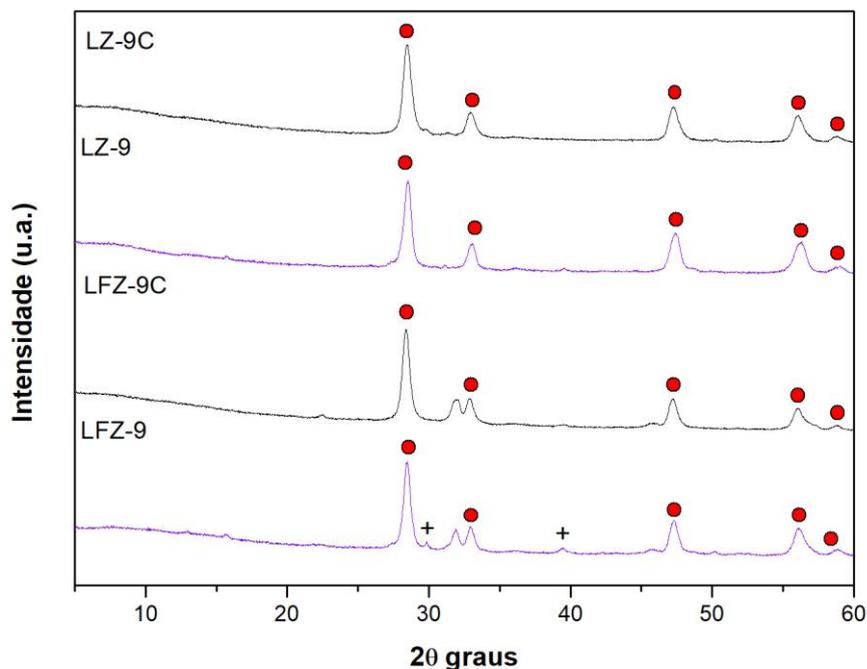
dos pós resultantes. Diante desses resultados, é correto afirmar que o processo de preparação dos materiais foi bem-sucedido.

4.3 Síntese dos óxidos mistos sem a presença do agente complexante

Os óxidos foram preparados sem o colágeno a fim de se investigar a importância do agente quelante na complexação dos íons que compõem a estrutura dos óxidos ABO_3 e $A_2B_2O_7$.

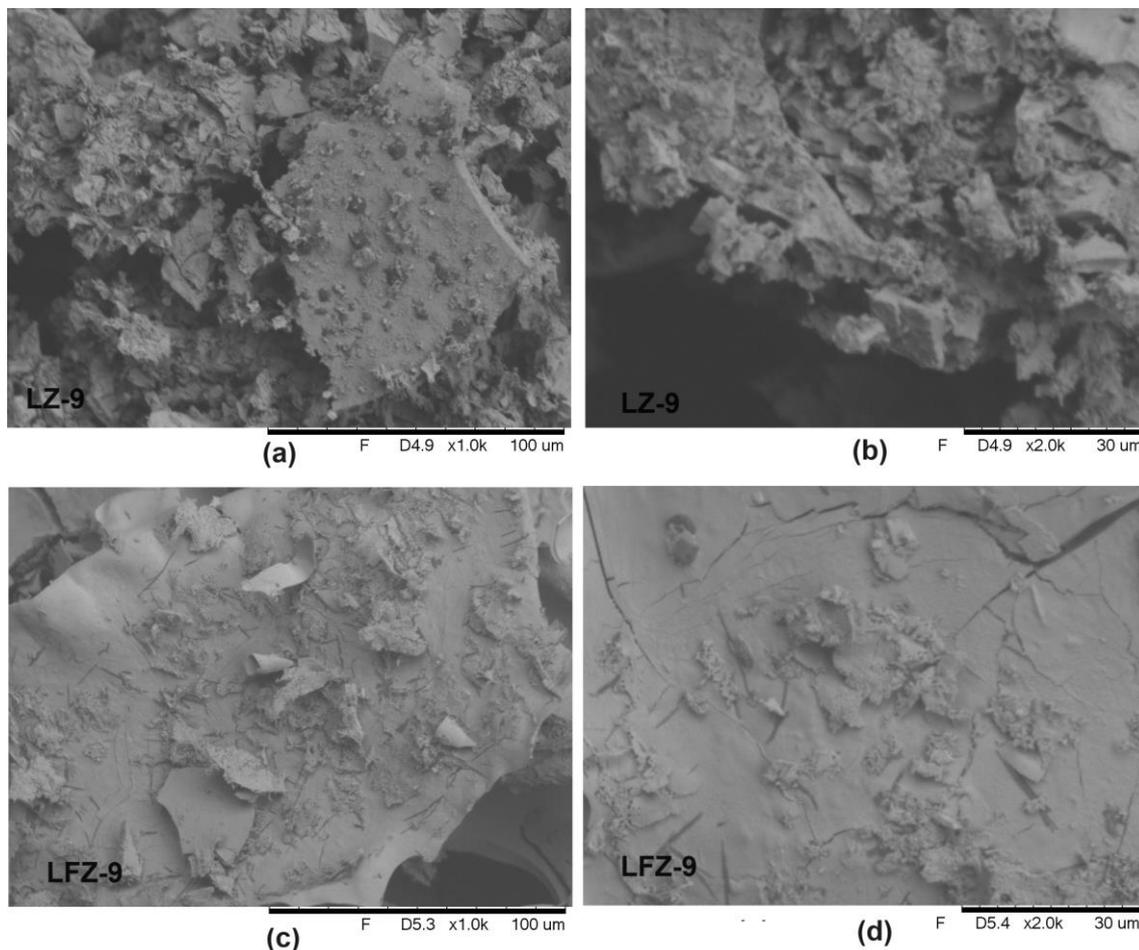
A Figura 16 apresenta os difratogramas das amostras LZ-9 e LFZ-9, ambas sintetizadas sem colágeno e as amostras LZ-9C e LFZ-9C, essas com o colágeno. Os picos que possuem esferas de cor vermelha são sinais que se referem à fase pirocloro como relatado na Figura 8 (Página 31) e picos que possuem o sinal “+” são picos até então não identificados. O difratograma do material LZ-9 apresentou picos que coincidem quase que totalmente com sinais apresentados no padrão de raios X do material LZ-9C com valores de $2\theta = 28,5^\circ$, 32° , 47° e 58° . Isso indica que a fase é formada de forma monofásica mesmo sem o uso do agente quelante. Contudo, o difratograma da amostra LFZ-9 apresentou dois sinais em $29,89^\circ$ e em $39,59^\circ$. O valor do primeiro sinal não coincide com o valor das cartas das possíveis fases secundárias. O segundo sinal se refere ao ZrO_2 (ICSD - 18190).

Figura 16 - Padrão de difração de raios X dos materiais tipo pirocloro LZ-9 e LFZ-9, sintetizados sem o uso do agente complexante.



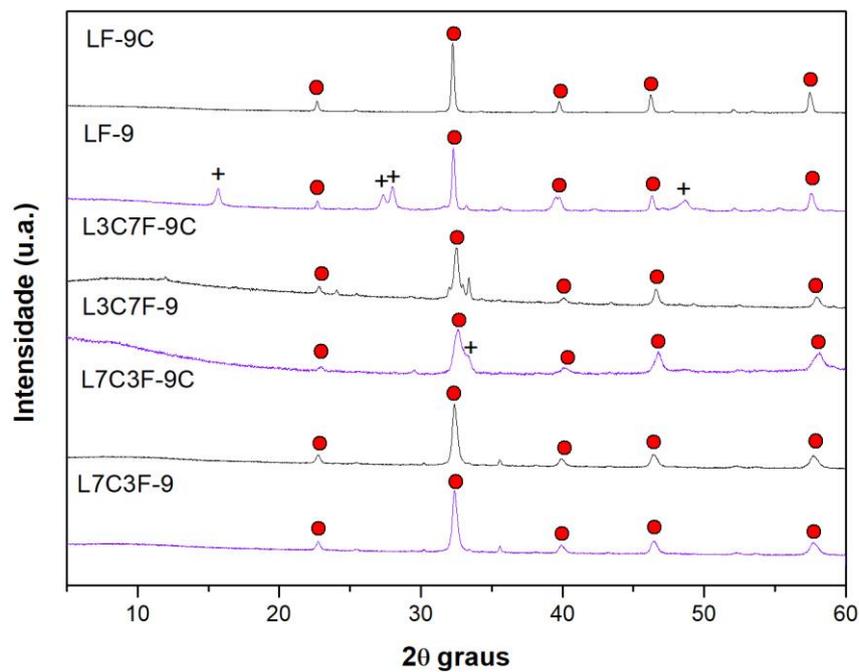
A microscopia eletrônica de varredura das amostras LZ-9 e LFZ-9 sintetizadas sem o agente complexante (Figura 17) apresentaram aspecto igualmente irregular e sem uniformidade, porém ambas as amostras aparentam aspecto não esponjoso, se comparado com as amostras LZ-9C e LFZ-9C, sintetizadas com o agente complexante. Apesar da técnica possibilitar apenas análise visual da superfície do pó, pode-se afirmar que esses aspectos podem influenciar na porosidade e conseqüentemente o comportamento adsorptivo de cada material.

Figura 17 – MEV das amostras do tipo pirocloro sem a adição do agente complexante, LZ-9 (a,b) e LFZ-9 (c, d).



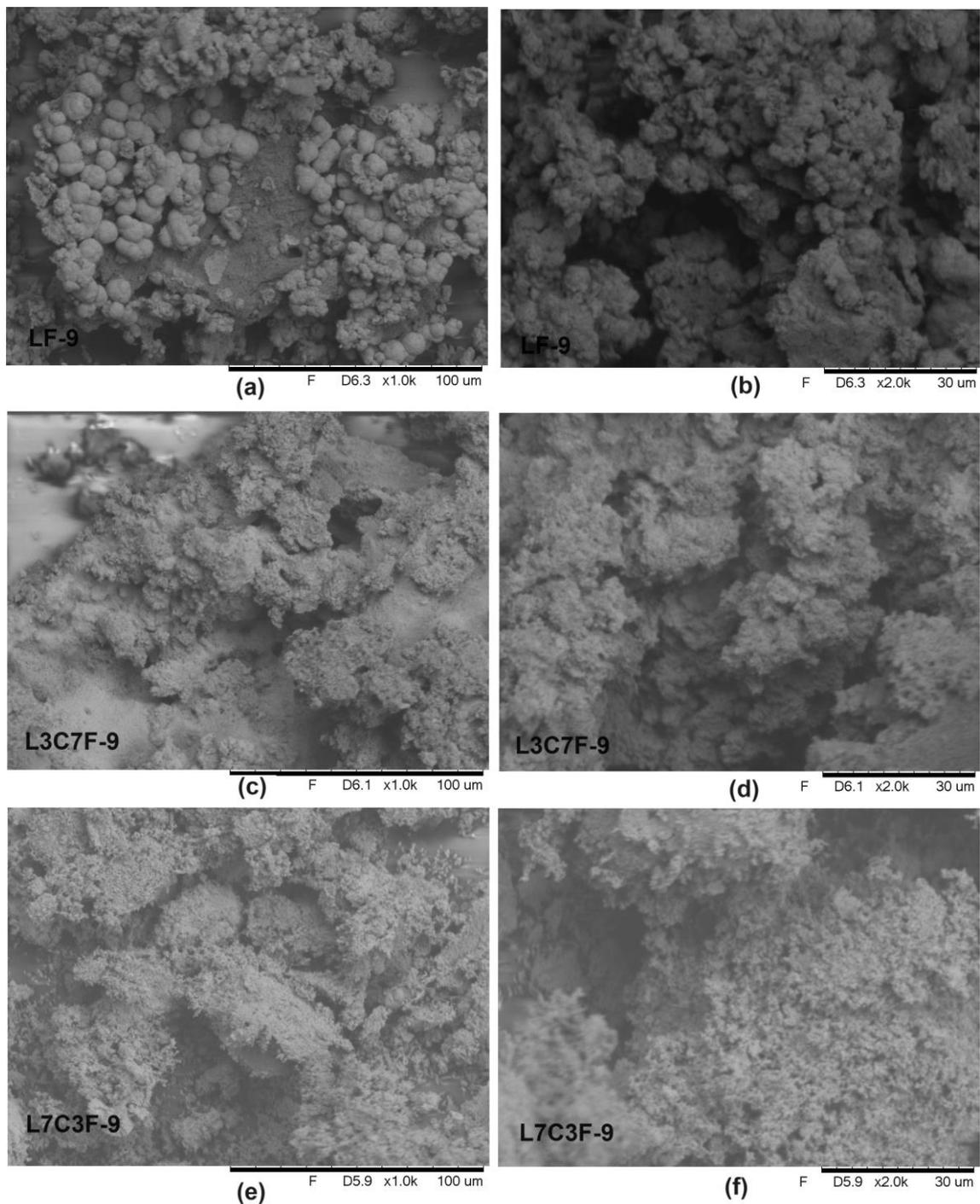
A Figura 18 apresenta os difratogramas das amostras LF-9, L3C7F-9 e L7C3F-9, todas sem colágeno e as amostras LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C, essas sintetizadas com o colágeno. Os sinais referentes à fase perovskita se mantiveram em $2\theta = 22,66^\circ$, $32,21^\circ$, $39,76^\circ$, $46,23^\circ$ e $57,45^\circ$. Os diferentes sinais encontrados no difratograma da amostra LF-9 estão em $15,72^\circ$, $27,42^\circ$, $28,26^\circ$ e $48,84^\circ$. Estes picos não foram identificados nas cartas registradas. O difratograma da amostra L3C7F-9 apresentou um alargamento no sinal em $33,86^\circ$ (referente a fase La_2O_3 registro ICSD - 7800). Esse comportamento pode se referir a diminuição de cristalinidade do material. A amostra L7C3F-9 não apresentou sinais diferentes quando comparado com a amostra sintetizada com colágeno.

Figura 18 - Padrão de difração de raios X das amostras do tipo perovskita LF-9, L3C7F-9 e L7C3F-9.



A microscopia eletrônica de varredura das amostras LF-9, L3C7F-9C e L7C3F-9 sintetizadas sem o agente complexante (Figura 19) apresentaram aspecto igualmente irregular e sem uniformidade se comparado com as amostras LZ-9C e LFZ-9C, sintetizadas com o agente complexante. Em especial, o pó obtido da amostra LF-9 apresentou aparência esférica.

Figura 19 - MEV das amostras do tipo perovsqita sem a adição do agente complexante: LF-9 (a,b), L3C7F-9 (c,d) e L7C3F-9 (e,f).



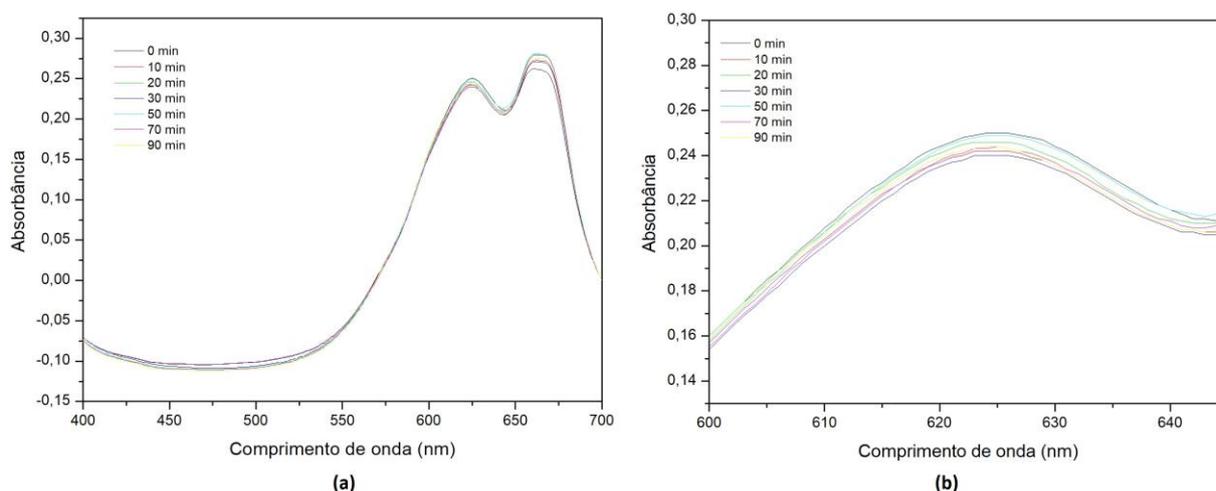
O método proteico modificado foi utilizado na síntese dos materiais $A_2B_2O_7$ e ABO_3 , empregando apenas nitrato dos metais, porém sem colágeno como agente complexante. A técnica de DRX confirmou a formação da fase desejada, mas também sinalizou presenç de mais óxidos secundários. Com

base nisso, nota-se que o processo de preparação dos materiais sem agente quelante foi bem-sucedido.

4.4 Estudo dos óxidos mistos tipo perovskita e pirocloro como adsorventes de corantes

O estudo de fotoestabilidade do corante foi feito de forma similar aos testes preliminares, porém, sem a presença do adsorvente. Na Figura 20 (a), estão apresentados os espectros de UV-Vis do corante AT em diferentes tempos de ensaio e em (b) os espectros estão com ampliação para a verificação das curvas na absorbância máxima. Pode-se perceber que os valores de absorbância em 626 nm não são diminuídos ou aumentados consideravelmente com o decorrer do tempo, o que significa que o corante é resistente a luz e à exposição ao ambiente.

Figura 20 - Estudo da fotoestabilidade do corante Azul Turquesa em meio aquoso a 30 ppm.



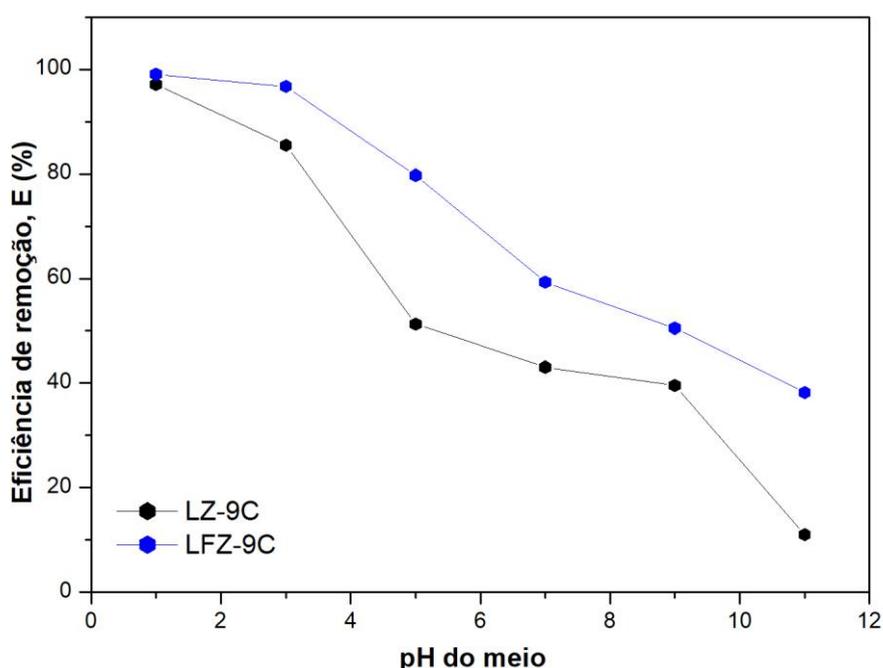
4.4.1 Testes preliminares: Efeito da massa e do pH do meio na adsorção do corante Azul Turquesa

Os testes de adsorção do corante AT se iniciaram com o estudo do pH ideal para a remoção do corante. Foram testados todos os materiais sintetizados

com colágeno e calcinados. A curva de adsorção do corante em diferentes pHs pode ser visto na Figura 1A (em anexo).

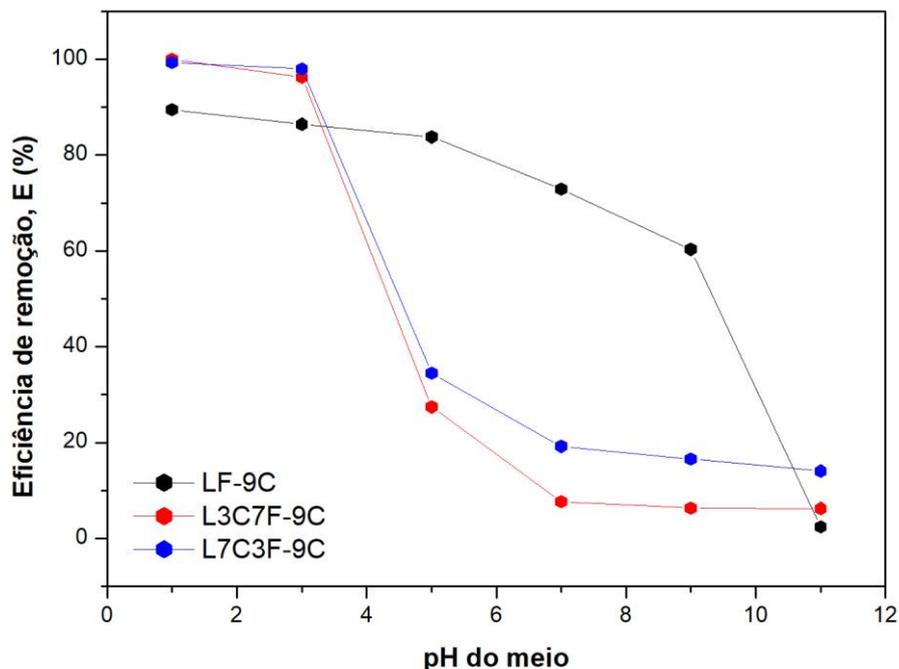
Na Figura 21, pode-se visualizar que a amostra LZ-9C apresenta decaimento de eficiência de remoção do corante mais pronunciado se comparado à amostra LFZ-9C. Mas no geral ambos possuem comportamento semelhante de decaimento de eficiência de adsorção de acordo com a acidez do meio.

Figura 21 - Relação dos diferentes pHs com a eficiência de remoção do corante usando os adsorventes LZ-9C e LFZ-9C.



A Figura 22 mostra o comportamento das amostras do tipo perovsquita. As amostras L3C7F-9C e L7C3F-9C apresentaram comportamento semelhante em que de acordo com o aumento de pH, há uma queda brusca de eficiência a partir do pH 3, tal pH em que a adsorção acontece de maneira excelente. Com relação à amostra LF-9C, de acordo com o aumento do pH, a amostra possui decaimento de eficiência gradual.

Figura 22 - Relação dos diferentes pHs com a eficiência de remoção do corante usando os adsorvente LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C.



Ou seja, a partir dos resultados obtidos desses ensaios (Figura 21 e 22), pode-se afirmar que a adsorção do corante Azul Turquesa é favorecida na seguinte ordem de acidez do meio: pH 1,00 > pH 3,00 > pH 5,00 > pH 7,00 > pH 9,00 > pH 11,00. Quanto maior a acidez da solução, melhor ocorre a adsorção do corante com os materiais.

O corante Azul Turquesa é um corante aniônico e quando o pH do meio em que está o corante está abaixo do pH_{PCZ} dos adsorventes, a afinidade é maior porque em meio ácido, cargas positivas se criam na superfície do adsorvente e espécies aniônicas são atraídas mais facilmente, logo, a adsorção é favorecida em meio ácido [115].

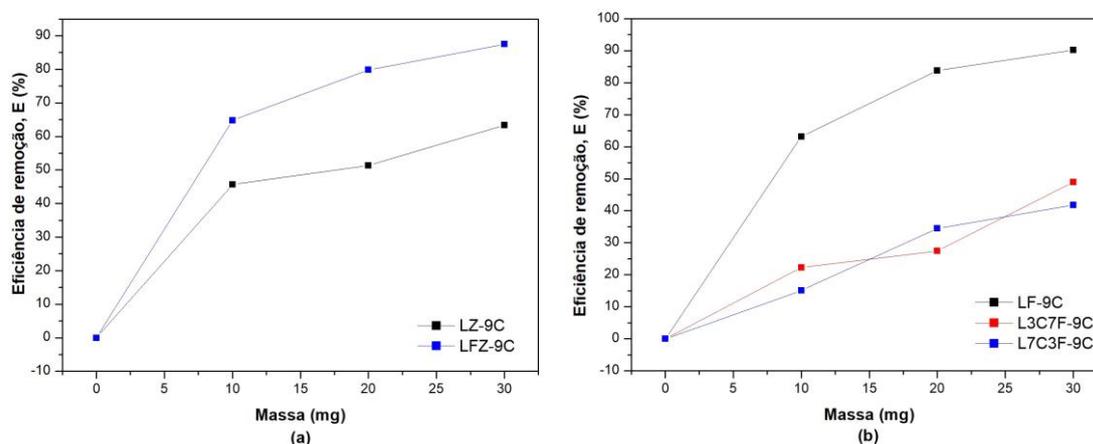
O ajuste para o pH = 1,00 consumiu considerável quantidade de ácido clorídrico, e o mesmo ocorre para o pH = 3,00, sendo assim, o pH = 5 apresentou-se como ideal considerando a alta eficiência de remoção apresentada e não necessidade de consumíveis.

O pH é um dos principais fatores que influenciam no fenômeno da adsorção. Diferentes materiais já foram usados para adsorver o corante Azul

Turquesa e o pH da solução foi modificado em vários estudos. Como exemplos, um biochar criado a partir de *Prosopis*, [116], bagaço de caju [87] e sílica-ferro mesoporosa [83] necessitaram de ajustes de pH da solução do corante sendo iguais a pH 6, 2 e 8, respectivamente.

A massa também se mostrou determinante na adsorção do corante. De acordo com a Figura 23, a eficiência de adsorção do corante aumenta quando há maior quantidade de massa usada no sistema.

Figura 23 - Relação da eficiência de adsorção com diferentes massas dos adsorventes (a) amostras LZ-9C e LFZ-9C e (b) LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C.



Assim como acontece no estudo de pH, as amostras L3C7F-9C e L7C3F-9C possuem comportamento semelhante entre si, com relação a eficiência de remoção. Porém, em todos os casos se observa que o aumento de massa favorece a adsorção usando as amostras LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C, em que a massa máxima é a ideal.

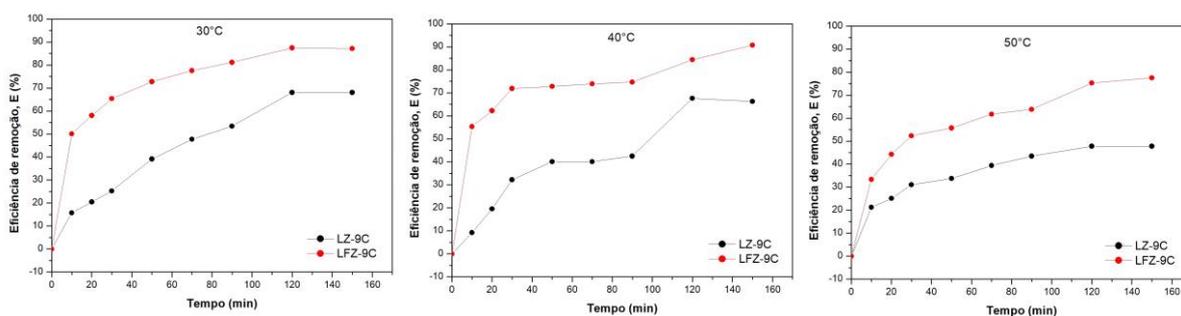
Com o aumento da dosagem existe a possibilidade do adsorvente provocar diminuição da eficiência de remoção do corante, conforme relatado previamente [115], mas, para as amostras estudadas, a eficiência de remoção do corante cresce com o aumento de massa, sendo um comportamento já relatado [79, 86, 116]. Isso é atribuído ao número de sítios reativos disponíveis para o processo que faz com que mais moléculas de adsorbato sejam adsorvidas [5]. Sendo assim, a melhor dosagem de adsorvente é definida como 30 mg para todas as amostras.

4.4.2 Estudo da eficiência da remoção do corante

O poder adsorvente dos materiais estudados foi avaliado a partir do estudo cinético e a eficiência de remoção de corante foi calculada utilizando a Equação 2.

A Figura 24 mostra a eficiência de remoção do corante Azul Turquesa utilizando os materiais LZ-9C e LFZ-9C usando temperatura do meio de 30, 40 e 50 °C. Utilizando o meio em 30 °C, o material LZ-9C apresentou eficiência de 68% no tempo máximo de ensaio de 150 minutos e a amostra LFZ-9C obteve 87% de eficiência de remoção do corante no tempo máximo de ensaio.

Figura 24 - Eficiência de remoção do corante Azul Turquesa em função do tempo usando os materiais LZ-9C e LFZ-9C nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

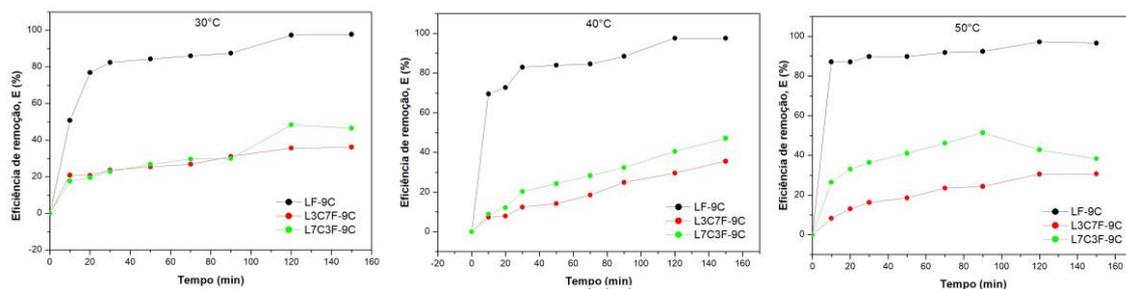


A amostra LZ-9C apresentou eficiência de remoção moderada. Já a amostra LFZ-9C se mostrou altamente eficiente na remoção do corante, sendo a dopagem com ferro responsável por esse comportamento. Quando um metal é inserido na estrutura, as suas propriedades e características podem ser inibidas ou acentuadas. Existem relatos na literatura de óxidos mistos com dopantes que acentuam propriedades adsorptivas já existentes [8, 39].

Na Figura 25 está disposto o gráfico com valores de eficiência dos materiais com estrutura perovskita ABO_3 na adsorção do corante AT usando temperatura do meio de 30, 40 e 50 °C. Utilizando o meio em 30 °C, o material LF-9C apresentou eficiência máxima de 98%. Os materiais dopados L3C7F-9C e L7C3F-9C obtiveram comportamentos similares entre si, visto que a eficiência máxima foi de 36 e 46%, respectivamente.

O esperado seria que a dopagem com cálcio possibilitasse maior eficiência de remoção do corante como visto na literatura [8], visto que mudanças estruturais incluindo dopagem são feitas cogitando melhorias na aplicação final. Porém, as amostras L3C7F-9C e L7C3F-9C apresentaram valores máximos de eficiência significativamente menores e esse comportamento pode estar relacionado exatamente à dopagem com cálcio, conforme relatado previamente em [9], visto que a amostra LF-9C apresentou comportamento adsorptivo excelente.

Figura 25 - Eficiência de remoção do corante Azul Turquesa em função do tempo usando os materiais LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.



Percebe-se que para os óxidos com fórmula geral $A_2B_2O_7$, o material dopado apresenta maior eficiência de remoção. Contudo, para os óxidos com fórmula geral ABO_3 , o material não dopado que possui maior valor de eficiência na remoção do corante Azul Turquesa no tempo máximo de experimento.

Como pode ser visto na Tabela 11, a diferença de temperatura afeta o comportamento do material na adsorção do corante. Quando a temperatura do meio se encontra em 40 °C, a eficiência de remoção diminui, com exceção das amostras LFZ-9C e L7C3F-9C. Quando a temperatura está em 50 °C, todas as amostras decaem a eficiência de remoção do corante. Ou seja, a temperatura exerce influência negativa no comportamento adsorvente dos materiais.

Tabela 11 - Eficiência de remoção e quantidade de corante AT adsorvida usando os óxidos mistos com estrutura pirocloro e perovskita em diferentes temperaturas no tempo de 150 minutos.

Material	30°C		40 °C		50 °C	
	E (%)	q (mg g ⁻¹)	E (%)	q (mg g ⁻¹)	E (%)	q (mg g ⁻¹)
LZ-9C	68	22	66	20	48	15
LFZ-9C	87	26	91	27	77	22
LF-9C	98	29	98	29	96	29
L3C7F-9C	36	11	35	10,5	31	9
L7C3F-9C	46	14	47	14	38	12

Diversos materiais já foram usados como adsorventes do corante Azul Turquesa, tais como compósitos/nanocompósitos [83, 115, 117], carvão ativo alternativo [86, 87], biochar [116], resíduos de grafeno [85], dentre outros. Os materiais se apresentaram, no geral, como bons adsorventes na remoção do corante. Apesar de nem todas as amostras apresentarem eficiência otimizada, os óxidos mistos com estrutura perovskita e pirocloro são materiais promissores na remoção de contaminantes, por serem altamente estáveis e possuírem possibilidade de regeneração pós adsorção [9, 39].

O estudo cinético foi aplicado para todos os materiais calcinados que foram submetidos aos ensaios de adsorção usando os modelos de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO) e constantes variáveis (CV) usando as Equações 3, 4 e 5. As curvas com os valores ajustados aos modelos cinéticos e constantes encontradas podem ser vistas nas Figuras 2A a 7A em anexo.

Os dados obtidos do estudo cinético se encontram na Tabela 12. Todos os valores de R^2 apresentaram valores próximos de 1. Isso indica a eficácia da aplicação dos modelos no estudo dos testes. Porém, os dados experimentais apresentaram melhor ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem, uma vez que os valores de R^2 foram os mais próximos de 1. No entanto, ao observar as constantes de velocidade dos três modelos para todos os materiais, pode-se notar que para todos os materiais, as constantes de velocidade k_1 foram maiores quando são aplicados ao modelo de CV.

Tabela 12 - Quantidade de corante adsorvido, constante de velocidade e o fator de correlação dos três modelos cinéticos.

Pseudo Primeira Ordem					
Amostra	k_1 (min ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	R^2	Chi^2	
LZ-9C	0,01377 ± 0,001	23,76 ± 1,66	0,98645	0,7922	
LFZ-9C	0,06908 ± 0,010	24,42 ± 0,85	0,95845	3,18292	
LF-9C	0,08316 ± 0,001	27,35 ± 0,65	0,97931	2,03182	
L3C7F-9C	0,06047 ± 0,017	9,45 ± 0,64	0,86101	1,67798	
L7C3F-9C	0,02008 ± 0,007	13,83 ± 2,02	0,85009	3,35865	
Pseudo Segunda Ordem					
Amostra	k_2 (min ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹) ±	R^2	Chi^2	
LZ-9C	0,00031 ± 0,0001	34,01 ± 3,13	0,98802	0,70078	
LFZ-9C	0,00363 ± 0,0006	27,23 ± 0,69	0,98916	0,830170	
LF-9C	0,00402 ± 0,0008	30,19 ± 0,89	0,98414	1,55762	
L3C7F-9C	0,00764 ± 0,0031	10,71 ± 0,78	0,92305	0,92906	
L7C3F-9C	0,00128 ± 0,0008	17,07 ± 3,00	0,87918	2,70692	
Constantes Variáveis					
Amostra	k_{AV} (min ⁻¹)	q_{AV} (mg g ⁻¹)	n	R^2	Chi^2
LZ-9C	0,03711	23,78 ± 1,80	0,37107	0,98645	0,92424
LFZ-9C	0,08311	24,42 ± 0,92	0,83111	0,95845	3,71341

LF-9C	0,28837	27,35 ± 0,70	0,28837	0,97931	2,37046
L3C7F-9C	0,24566	9,45 ± 0,70	0,24566	0,86101	1,95764
L7C3F-9C	0,14173	13,83 ± 2,18	0,14173	0,85009	3,91842

A fim de comparar a capacidade adsorptiva dos materiais preparados sem o agente complexante, um estudo de eficiência de remoção do corante AT utilizando as amostras sintetizadas sem colágeno foi desenvolvido. A Tabela 13 mostra os resultados deste estudo usando as amostras sintetizadas sem o agente complexante.

Tabela 13 - Eficiência de remoção do corante Azul Turquesa em diferentes tempos estudados utilizando as amostras preparadas sem o agente quelante.

Amostra Tempo (min)	LZ-9		LFZ-9		LF-9		L3C7F-9		L7C3F-9	
	E (%)	q (mg g ⁻¹)	E (%)	q (mg g ⁻¹)	E (%)	q (mg g ⁻¹)	E (%)	q (mg g ⁻¹)	E (%)	q (mg g ⁻¹)
10	46	14	10	3	-	-	18	5	52	15
20	-	-	13	4	-	-	29	9	65	20
30	-	-	18	5	-	-	39	12	76	23
50	-	-	23	7	-	-	48	14	-	18,5
70	54	16	21	6	-	-	58	17	72	22
90	-	-	29,5	9	-	-	58	17	81	24
120	68	20	29	9	89	27	71	21	84	25

Os tempos dos experimentos foram determinados pela quantidade de pó das amostras, uma vez que a massa restante não era adequada para a realização de ensaios em todos os períodos previamente determinados. Contrariando os valores de eficiência de remoção da amostra sintetizada com colágeno, o material dopado LFZ-9 apresentou eficiência significativamente inferior se comparada com a LFZ-9C. A amostra LZ-9 apresentou eficiência semelhante a amostra LZ-9C.

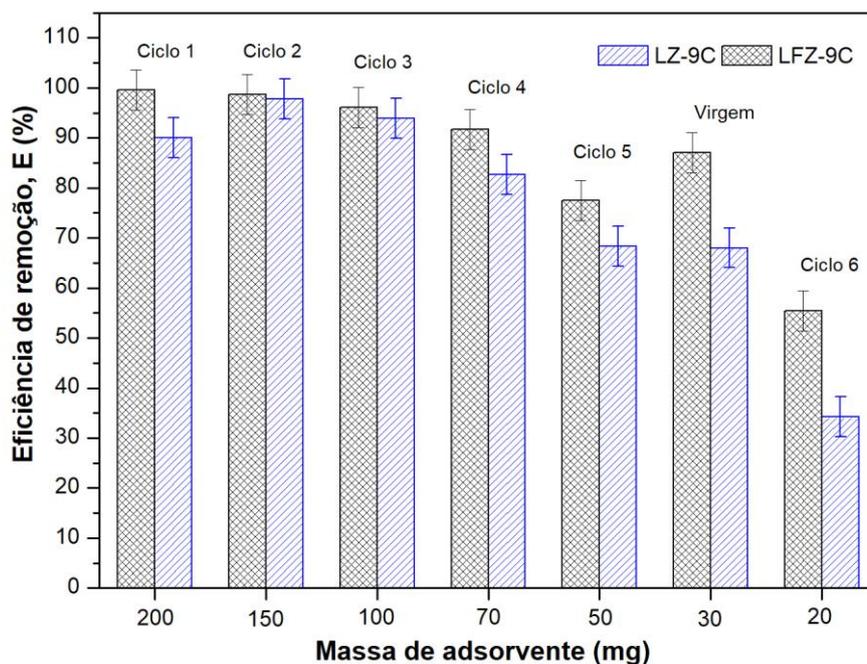
As amostras L3C7F-9 e L7C3F-9 apresentaram eficiência de remoção excelente, diferentemente das amostras L3C7F-9C e L7C3F-9C. Essa diferença pode ser devido a mudança de estrutura, em que muitas características podem ser alteradas.

4.4.3 Estudo de reuso dos materiais

O estudo de reuso dos materiais em ciclo foi conduzido e os resultados de eficiência de remoção do corante (E%) revelaram ótimo desempenho adsorptivo em seis ciclos de reutilização apenas utilizando secagem em estufa como procedimento de recuperação do adsorvente, metodologia 1 de recuperação.

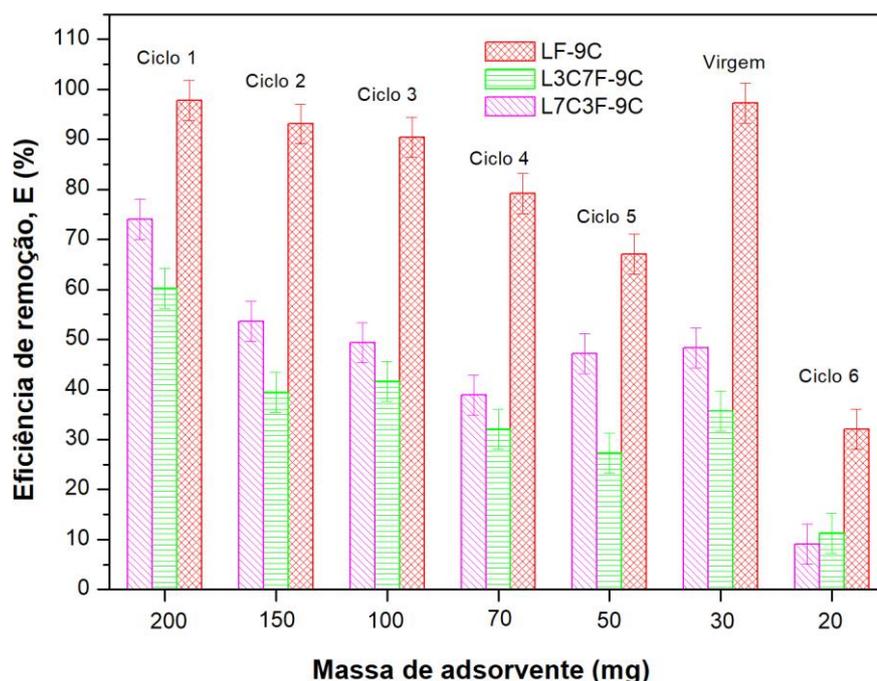
A Figura 26 apresenta o estudo com as amostras LZ-9C e LFZ-9C. Entre o ciclo 5 e 6 se encontram os materiais virgens (material que ainda não teve contato com a solução do corante estudado). É observado que há decaimento da eficiência de acordo com o passar dos ciclos. Esse efeito acontece pela impossibilidade das partículas do corante aderirem em sítios do adsorvente já ocupados. Além disso, a quantidade de massa também é um fator que influencia na eficiência do material.

Figura 26 - Eficiência de remoção do corante Azul Turquesa durante os ciclos de reuso dos adsorventes LZ-9C e LFZ-9C aplicando a metodologia 1 de recuperação dos adsorventes.



A Figura 27 apresenta o estudo de reuso usando as amostras LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C. É notável que a amostra LF-9C apresenta comportamento de mais destaque na remoção do contaminante quando comparado com as amostras dopadas (L3C7F-9C e L7C3F-9C).

Figura 27 - Eficiência de remoção do corante Azul Turquesa durante os ciclos de reuso dos adsorventes LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C aplicando a metodologia 1 de recuperação dos adsorventes.

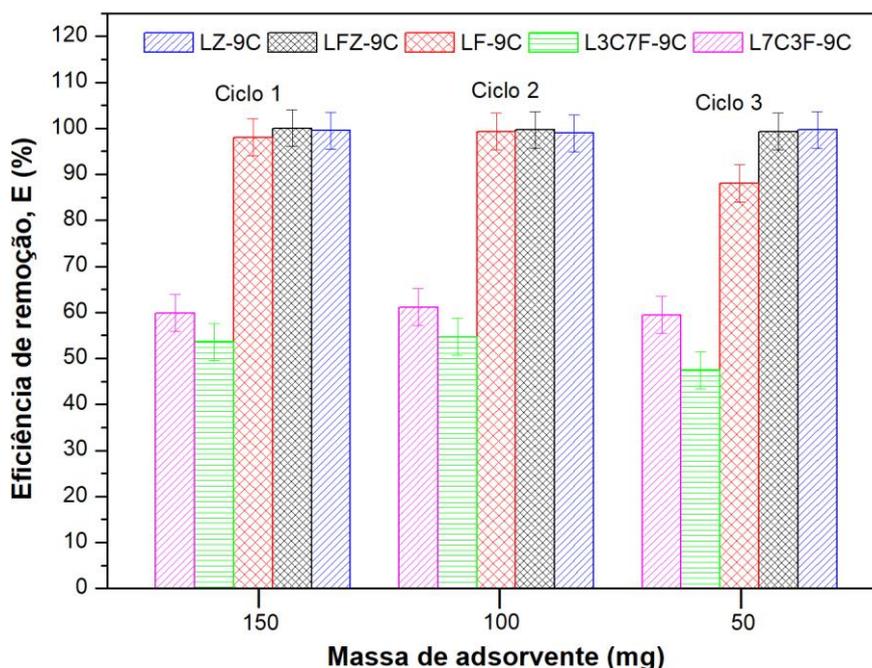


O estudo de eficiência de remoção do corante (E%) durante o reuso dos materiais utilizando a metodologia de calcinação para recuperação e regeneração do adsorvente, metodologia 2 (Figura 28), revelou excelente comportamento em três ciclos de reutilização, com valores de eficiência próximos de 100% para as amostras LZ-9C, LFZ-9C, LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C. Com isso, existe a possibilidade do corante utilizado ter degradado termicamente a cada calcinação sofrida.

Em comparativo, um estudo conduzido por Lemos (2022) investigou a reutilização de óxidos mistos tipo perovskita após a adsorção do corante Azul Turquesa. Durante o processo de recuperação, o material LaNiO_3 demonstrou resistência e manteve sua elevada capacidade de adsorção ao longo de seis

ciclos de regeneração, obtendo eficiência de remoção acima de 90% [39]. Em outro trabalho, óxidos mistos do tipo perovskita de fórmula $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0,5$ e $1,0$) foram preparados pelo método proteico modificado usando colágeno e esses materiais foram estudados como adsorventes do corante têxtil comercial Bezaktiv Blue S-MAX. Os adsorventes foram regenerados termicamente e reutilizados cinco vezes, obtendo excelente eficiência de remoção, com destaque ao material LaMnO_3 [9]. Em outro estudo, óxidos mistos do tipo LaCoO_3 , SrCoO_3 e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ foram sintetizados pelo método proteico modificado usando gelatina e os esses materiais apresentaram boa eficiência na remoção do corante vermelho Bezaktiv, com possibilidade de reuso por pelo menos duas vezes [39].

Figura 28 - Eficiência de remoção do Azul Turquesa durante os ciclos de reuso dos materiais adsorventes utilizando metodologia 2 de recuperação dos adsorventes.



O estudo de reuso dos adsorventes com ciclos de calcinação revelou que os materiais adsorventes LZ-9C, LFZ-9C, LF-9C apresentaram excelente desempenho na remoção do corante. As amostras dopadas L3C7F-9C e L7C3F-9C apresentaram eficiência mediana.

As Figuras 29 e 30 mostram o difratograma das amostras do tipo ABO_3 e $A_2B_2O_7$ virgem, com corante AT adsorvido e calcinação subsequente. Os picos que se referem a fase pirocloro ou perovskita está sinalizado com “p”.

Figura 29 - Padrão de difração de raios X das amostras LZ-9C (a) e LFZ-9C (b) virgem, após adsorção do corante AT e calcinados após da adsorção.

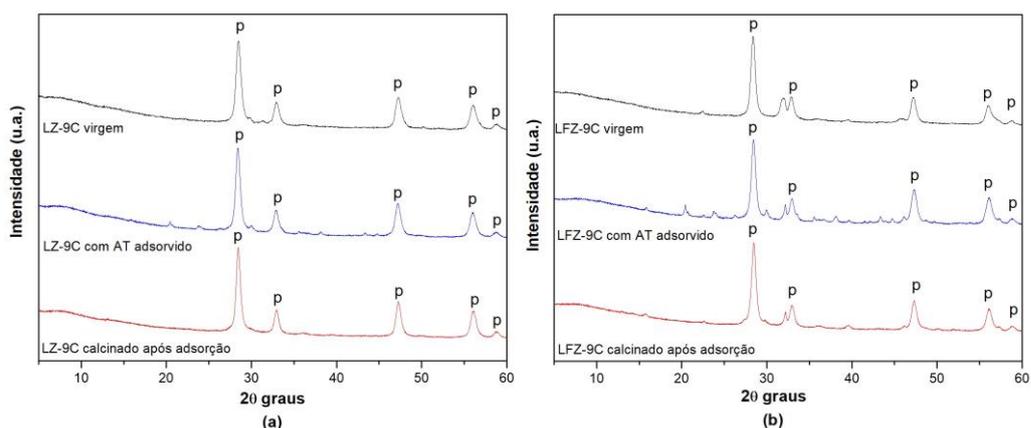
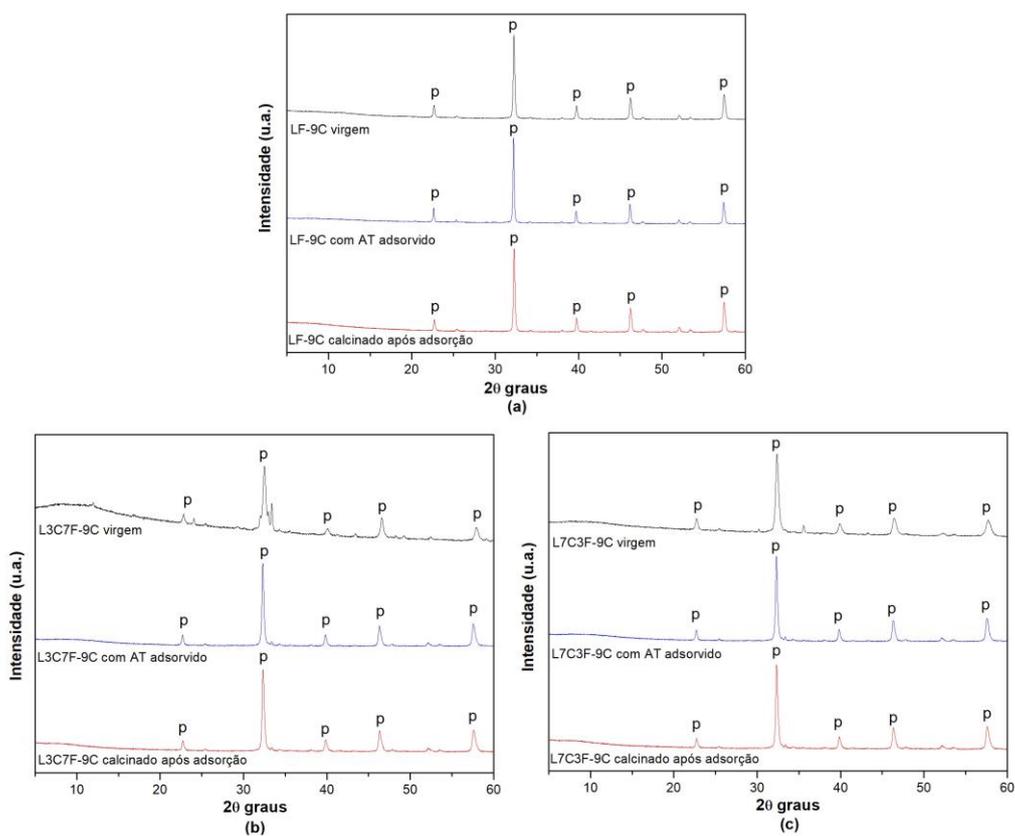


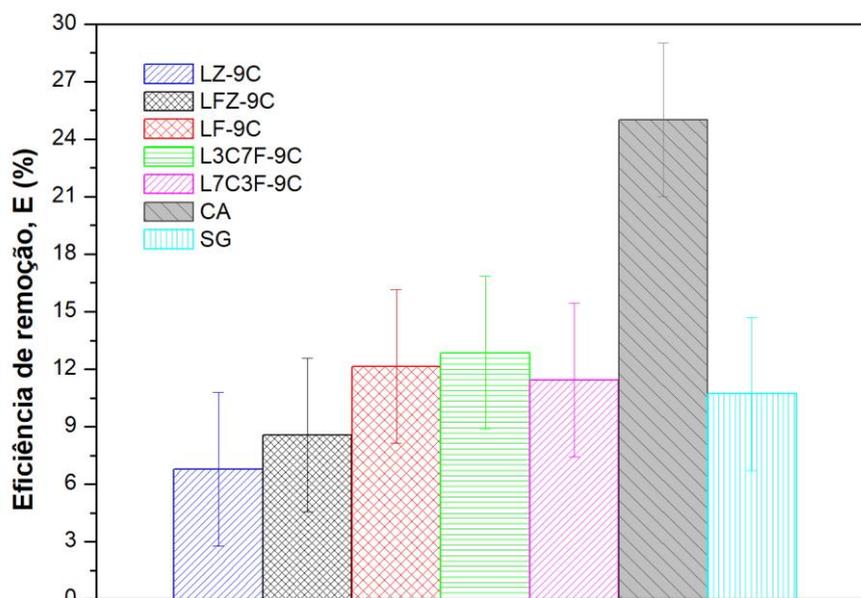
Figura 30 - Padrão de difração de raios X dos materiais LF-9C, L2C7F-9C e L7C3F-9C virgem, com corante adsorvido e após ensaios de adsorção do AT.



Ao comparar as amostras virgens com as amostras que passaram por calcinação após os ensaios de adsorção, pode-se notar que os picos que se referem às fases principais são mantidos, com valores de $2\theta = 28,5^\circ$, $31,83^\circ$, 32° , 47° e 58° para a fase pirocloro (Figura 29) e $2\theta = 22,66^\circ$, $32,21^\circ$, $39,76^\circ$, $46,23^\circ$ e $57,45^\circ$ para a fase perovskita (Figura 30). Isso confirma que a estrutura óxida é preservada e é sugerido que o corante se degrade termicamente durante a calcinação de 900°C . A aderência do corante AT no pó não afeta a cristalinidade e estrutura do material, visto que não houveram picos de outras fases com intensidade considerável ou indícios de material amorfo presente. Diante do que foi exposto, é assertivo afirmar que os materiais preparados podem ser reutilizados em novos ensaios de adsorção, dado que a calcinação permite a liberação de sítios ocupados pelo corante AT.

Os mesmos adsorventes foram testados na remoção de um corante têxtil coletado de uma indústria têxtil local e comparados com carvão ativado (CA) e sílica gel (SG), que são materiais utilizados comercialmente. Os materiais LZ-9C e LFZ-9C obtiveram 7% e 9% de eficiência na remoção do corante, enquanto os adsorventes LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C tiveram 12, 13 e 11% na remoção do contaminante. Os adsorventes comerciais CA e SG apresentaram 25 e 11% de eficiência de remoção. Apesar de possuírem valores próximos ou inferiores aos comerciais, os resultados são promissores por existir a possibilidade de reutilização dos adsorventes como mostrado na Figura 31. O mesmo não ocorre com os materiais comerciais carvão ativo e sílica gel, em que o primeiro possui alta capacidade de adsorção, mas não suporta calcinação e a segunda possui baixa eficiência de adsorção com o passar dos ciclos de reuso de ambas metodologias.

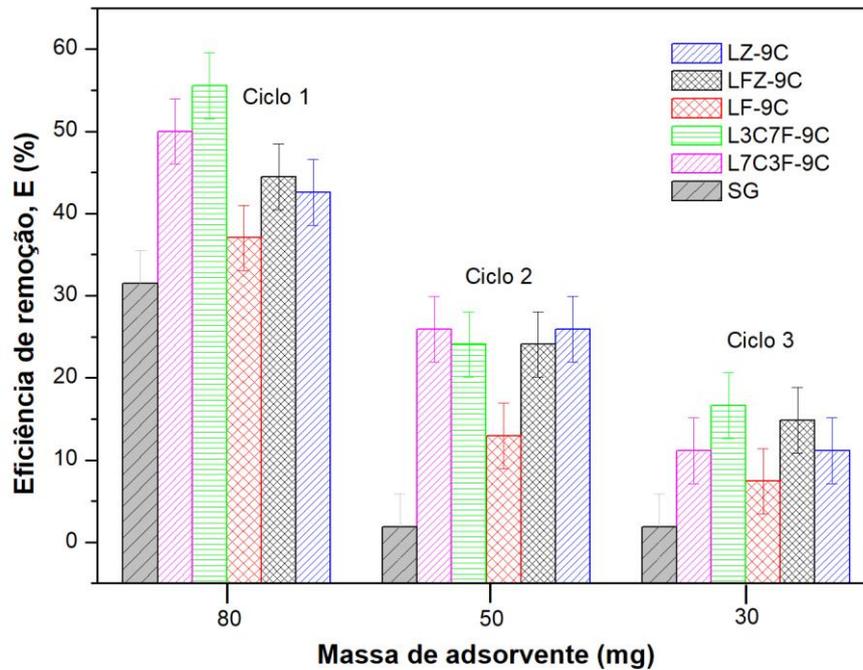
Figura 31 - Eficiência de remoção do corante proveniente do efluente têxtil com os adsorventes sintetizados (LZ-9C, LFZ-9C, LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C) e comerciais (CA e SG) usando massa fixa de 30 mg.



É importante salientar que o efluente coletado possui além do corante, substâncias e componentes orgânicos que podem interferir no fenômeno de adsorção.

Os resultados do estudo de reuso dos adsorventes sintetizados e comerciais após ciclos de calcinação na remoção do corante do efluente industrial podem ser vistos na Figura 32. Analisando o resultado das amostras em ciclos de adsorção com o efluente coletado, todas as amostras reduziram sua eficiência de acordo com cada ciclo aplicado. As amostras preparadas LZ-9C, LFZ-9C, LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C tiveram comportamentos semelhantes entre si, porém a amostra SG teve sua eficiência de remoção reduzida drasticamente após o primeiro ciclo.

Figura 32 - Eficiência de remoção do corante de efluente industrial durante os ciclos de reuso dos materiais adsorventes utilizando metodologia 2 de recuperação dos adsorventes.



O adsorvente comercial CA não suportou a alta temperatura de calcinação (900 °C) e foi decomposto sobrando apenas cinzas no cadinho, impossibilitando o estudo de ciclos de reuso após metodologia de calcinação para regeneração.

5 CONCLUSÕES

Óxidos mistos do tipo LaFeO_3 , $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{FeO}_3$ com estrutura perovskita e $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ com estrutura pirocloro foram preparados pelo método proteico modificado seguido de calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas. A escolha dos metais e a proporção da dopagem com ferro(III) mostraram ser adequadas, visto que a estrutura dos óxidos desejados foi confirmada pela técnica de difratometria de raios X. A presença do colágeno foi fundamental para a formação dos óxidos mistos, na qual através dos espectros de infravermelho, pôde-se acompanhar a complexação dos metais nas estruturas esperadas. Nas amostras tratadas termicamente a $350\text{ }^\circ\text{C}$, o colágeno encontra-se presente na amostra, já nas amostras calcinadas a $900\text{ }^\circ\text{C}$, o colágeno é eliminado restando um material óxido.

Os valores da área específica e de ponto de carga zero dos materiais com estrutura perovskita ficaram na faixa de 12 a $26\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e pH_{PCZ} de $3,5$ a $7,3$, e para os materiais com estrutura pirocloro a ASE de 23 a $29\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e pH_{PCZ} de $3,9$ a $6,9$. Os óxidos também puderam ser formados sem o agente complexante e apresentaram características e comportamento adsorptivo na remoção do corante Azul Turquesa semelhantes às das amostras preparadas com o colágeno.

A partir dos testes de adsorção, constatou-se que o pH do meio igual ou abaixo de 5 e que a massa de 30 mg de adsorvente são adequados para a remoção do corante Azul Turquesa. Nos ensaios de adsorção do corante AT, os materiais com estrutura perovskita e pirocloro apresentaram eficiência de remoção satisfatória, com destaque para as amostras LFZ-9C e LF-9C com 87 e 98% de eficiência máxima, respectivamente.

O estudo cinético mostrou que em temperatura ambiente, a eficiência máxima dos materiais foram: LZ-9C (68%), LFZ-9C (87%), LF-9C (98%), L3C7F-9C (36%) e L7C3F-9C (47%) e os dados se adequaram mais ao modelo de Pseudo Segunda Ordem. Os estudos de reuso dos adsorventes com secagem do pó e com calcinação tiveram resultados positivos, com ênfase no desempenho das amostras LF-9C e LFZ-9C. O estudo do tratamento do efluente têxtil mostrou que os adsorventes preparados e comerciais tiveram eficiência de remoção de: CA (25%), L3C7F-9C (13%), LF-9C (12%), L7C3F-9C (11%), SG (11%), LFZ-9C (9%) e LZ-9C (7%). Utilizando a metodologia de calcinação para

regeneração e reuso, todos os materiais preparados neste trabalho tiveram bom desempenho em três ciclos de remoção do corante, exceto o carvão ativo e a sílica gel.

6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

- ✓ Testar os adsorventes preparados sem o colágeno em ensaios de remoção de corante de efluente industrial;
- ✓ Obter informações relevantes a respeito dos adsorventes preparados sem colágeno a partir da espectroscopia de infravermelho (FTIR) e área superficial específica (ASE).

7 REFERÊNCIAS

- [1] M.Z. Alam et al. Investigating towards the sustainable green marketing environment of readymade apparel industries: A structural equation modelling approach. *Uncertain Supply Chain Management*, **2024**, 12, 513-520.
- [2] Santos, A. G. et al. Effect of the metal type in perovskites prepared by modified proteic method in dye adsorption from aqueous médium. *Ceramics International*, **2018**, 44, 5743-5750.
- [3] M. C. Alves et al. Estudo da influência das condições de síntese do método dos precursores poliméricos na formação de perovsquitas do tipo LaNiO_3 . *Cerâmica*, **2011**, 57, 305-309.
- [4] Charafi, S. et al. Adsorption and Reusability Performances of Ni/Al Layered Double Hydroxide for the Removal of Eriochrome Black T dye. *Biointerface research in Applied Chemistry*, **2023**, 13, 3, 1-15.
- [5] Xiao, W. et al. Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye. *Journal of Cleaner Production*, 253, **2020**, 119989.
- [6] Cara, L. F. A. et al. Reação de Fenton na remoção de corante do efluente têxtil. *ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*, **2015**, 1-7.
- [7] Merrad, S. et al. Study of Congo Red removal from aqueous solution by using the deficient perovskite $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ under solar light. *Journal of Molecular structure*, **2022**, 1265, 133349.
- [8] Souza, A. A. et al. Development of LaMnO_3 and LaNiO_3 type materials with calcium doping by the modified proteic method and evaluation for the dye removal efficiency. *Cerâmica*, **2021**, 67, 406-413.

- [9] Nascimento, É. V. et al. Development of $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ materials for Bezaktiv Blue removal in aqueous media. *Water Sci Technol*, **2021**, 83, 11, 2793-2808.
- [10] Lemos et al. Evaluation of the Properties of LaNiO_3 Material Prepared by the Modified Proteic Method for Adsorption of Environmental Contaminants. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2023**, 34, 1, 36-53.
- [11] A. Aghashiri, S. Hashemian and F.K. Fotooh. Mesoporous LaFeO_3 nanoparticles decorated onto activated carbon from agricultural waste (Synthesis, characterization and adsorption properties) *Journal of Molecular Structure*, **2022**, 1260, 132822.
- [12] Taher, T. et al. Synthesis and characterization of montmorillonite – Mixed metal oxide composite and its adsorption performance for anionic and cationic dyes removal. *Inorganic Chemistry Communications*, 147, **2023**, 110231.
- [13] Badawy, A. A. et al. Enhancing the Textile Dye Removal from Aqueous Solution Using Cobalt Ferrite Nanoparticles Prepared in Presence of Fulvic Acid. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **2019**, 1-16.
- [14] Nabil, G. M. et al. Green synthesis of novel magnetite mixed metal oxides with cationic surfactant nanocomposite: Investigation of its effective removal of Azorubine E122 food dye and antimicrobial activity. *Appl Organomet Chem.*, **2023**, 37, 1-16.
- [15] S. Mallakpour et al. Chitosan/tannic acid/ ZnFe layered double hydroxides and mixed metal oxides nanocomposite for the adsorption of reactive dyes. *Carbohydrate Polymers*, **2023**, 305, 120528, 1-13.
- [16] Nagpal, M. et al. The selective removal of Congo red using dumbbell-shaped hierarchically porous Ca-Mg mixed oxide. *Applied Surface Science Advances*, 8, **2022**, 100221.
- [17] Oliveira, F. T. et al. In situ modification of MCM-41 using niobium and

tantalum mixed oxide from columbite processing for methylene blue adsorption: Characterization, kinetic, isotherm, thermodynamic and mechanism study. *Materials Chemistry and Physics*, **2023**, 294, 127011.

[18] Santos, H. et al. Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano. *Revista Virtual de Química*, **2015**, 7, 4, 1441-1468.

[19] Garba, Z. N. et al. Process optimization and synthesis of lanthanum-cobalt perovskite type nanoparticles (LaCoO_3) prepared by modified proteic method: Application of response surface methodology. *J. Chem. Eng.*, **2019**, 36, 11, 1826-1838.

[20] Júnior, E. O. et al. Nickel-based perovskite catalysts: synthesis and catalytic tests in the production of syngas. *Cerâmica*, **2018**, 64, 436-442.

[21] A. C. S. Pimenta et al., Pirocloro no Stock Itajú do Colônia, Sul do Estado da Bahia, Nordeste do Brasil. *Scientia Plena*, **2015**, 11, 015302, 1-6.

[22] Y.M. Jana et al. Spin-ice behavior of mixed pyrochlore $\text{Dy}_2\text{GaSbO}_7$ exhibiting enhanced Pauling zero-point entropy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2022**, 562, 169814, 1-9.

[23] G. Josserand et al. X-ray diffraction study of oxygen deficient $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ pyrochlore powders synthesized by high-energy ball milling (HEBM). *Journal of Solid State Chemistry*, **2022**, 315, 123446.

[24] Marques, M. D. R. et al. Structural and Magnetic Properties of the $\text{Gd}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Solid Solution ($0 \leq x \leq 2$). *J Supercond Nov Magn*, **2013**, 26, 2489–2491. 43.

[25] A. L. Hector, S.B. Wiggin. Synthesis and structural study of stoichiometric $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore. *Journal of Solid State Chemistry*, **2004**, 177, 139–145.

- [26] R. Karthik, K. Balamurugan, S-M. Chen et al. Investigation of the electrocatalytic activity of bismuth-substituted pyrochlore $Y_2Sn_2O_7$ for the voltammetry determination of the antipsychotic drug. *Materials Today Chemistry*, **2022**, 26, 101117.
- [27] Cheng, J. et al. Catalytic combustion of methane over $La_2TM_{0.3}Zr_{1.7}O_{7d}$ (TM = Mn, Fe, and Co) pyrochlore oxides. *Catalysis Communications*, 10, **2009**, 1170–1173.
- [28] Dos Santos Veiga et al. The catalytic activity of the $Pr_2Zr_{2-x}Fe_xO_{7\pm\delta}$ system for the CO oxidation reaction. *Journal American Ceramic Society*, **2022**, 1–12.
- [29] X. Liu et al. A novel adsorbent of $Na_2Ta_2O_6$ porous microspheres with F-gradient concentration distribution: High cationic selectivity and well-regulated recycling. *Journal of Hazardous Materials*, **2014**, 265, 226- 232.
- [30] Duward Shriver, Peter Atkins. *Química Inorgânica*. 3ª Edição. **2003**.
- [31] J. Ji. et al. Comprehensive insight into synergistic enhancement of nickel and iron doped lanthanum manganese oxide for biohydrogen production via anaerobic fermentation. *Fuel*, **2024**, 357, 129974, 1-12.
- [32] R. Schneider et al. Perovskite-type oxide monolithic catalysts for combustion of chlorinated hydrocarbons. *Catalysis Today*, **1999**, 47, 429-435.
- [33] G.C. de Araujo et al. Catalytic evaluation of perovskite-type oxide $LaNi_{1-x}Ru_xO_3$ in methane dry reforming. *Catalysis Today*, **2008**, 133–135, 129–135.
- [34] E. Arendt et al. Structuration of $LaMnO_3$ perovskite catalysts on ceramic and metallic monoliths: Physico-chemical characterisation and catalytic activity in methane combustion. *Applied Catalysis A: General*, **2008**, 339, 1-14.
- [35] S. M. de Lima et al. $La_{1-x}Ca_xNiO_3$ Perovskite Oxides: Characterization and Catalytic Reactivity in Dry Reforming of Methane. *Catal Lett*, **2008**, 124:195-203.

- [36] Chagas, C. A. et al. Alumina-supported LaCoO₃ perovskite for selective CO oxidation (SELOX). *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37, 5022-5031.
- [37] Choudhary, Uphade, and Belhekar. Oxidative Conversion of Methane to Syngas over LaNiO₃ Perovskite with or without Simultaneous Steam and CO₂ Reforming Reactions: Influence of Partial Substitution of La and Ni. *Journal of Catalysis*, **1996**, 163, 312–318.
- [38] Resende, K. A. et al. Hydrogen production by reforming of acetic acid using La–Ni type perovskites partially substituted with Sm and Pr. *Catalysis Today*, **2015**, 242, 71-79.
- [39] Ribeiro, I. A. et al. Synthesis of the LaCoO₃, SrCoO₃ and La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃ materials by the modified proteic method and tests for use as adsorbent. *International Journal of Materials Research*, **2022**, 113, 10, 871-883.
- [40] B. Matovic, et al. Fabrication and characterization of high entropy pyrochlore ceramics, *Cerámica y Vidrio*, **2021**, 1-11.
- [41] Gama, A. C. M. Síntese e caracterização do La₂Ce₂O₇ puro e com adição de ferro a partir do método de complexação combinado edta-citrato. *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN*, **2018**.
- [42] Marques, M. D. R. et al. Structural and Magnetic Properties of pyrochlores Gd_{2-x}M_xRu₂O₇ (M= Ho, Y). *Physica B*, **2012**, 407, 3106-3108.
- [43] X. Li et al. Investigation of the ordered-disordered structural transition of (Nd_{1-x}Y_x)₂(Zr_{1-x}Ce_x)₂O₇ pyrochlore by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and Transmission electron microscopy. *Ceramics International*, **2023**, 49, 12251-12257, 12251-12257.
- [44] Borges R. C. C. O. et al. Evaluation of pulmonary function and respiratory symptoms in pyrochlore mine Workers. *J Bras Pneumol*, **2016**, 42, 4, 279-285.

- [45] Muccillo, E. N. S. Condutores de íons oxigênio - uma breve revisão. *Cerâmica*, **2008**, 54, 129-144.
- [46] Lopes, F. W. B. Estudo dos óxidos $A_2B_2O_7$ e ABO_3 a base de terras raras, para aplicações térmicas e catalíticas a altas temperaturas. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, **2011**.
- [47] L.L. Garza-Tovar et al. Photocatalytic degradation of methylene blue on Bi_2MNbO_7 (M = Al, Fe, In, Sm) sol-gel catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, 247, 283-290.
- [48] S. Dissanayake et al. Towards understanding the magnetic properties of the breathing pyrochlore compound $Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$ through single-crystal studies. *Quantum Materials*, **2022**, 77, 1-11.
- [49] Vitor, P. A. M. et al. Preparação e caracterização de espinélio $MgAl_2O_4$ nanoestruturado através de síntese por combustão em solução. *Cerâmica*, **2016**, 62, 230-236.
- [50] Barbosa, R. et al Síntese e Caracterização do Espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ Dopado com Terras Raras. *Revista Matéria*, **2005**, 10, 2, 364-369.
- [51] Heck, A. L. et al. Síntese do espinélio $MgAl_2O_4$ via "sol-gel". *Cerâmica*, **2005**, 1, 318.
- [52] Guaratini, C. C. I. et al. Corantes Têxteis. *Química Nova*, **2000**, 23, 1, 71-78.
- [53] Kong, L et al. Template-induced mesoporous Ni-Al oxide catalysts with tuned physico-chemical properties for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Chemical Engineering Journal*, **2023**, 452, 139247.
- [54] W.I. Mortada et al. Spectrophotometric determination of trace vanadium in fresh fruit juice samples by ion pair-based surfactant-assisted microextraction procedure with solidification of floating organic drop. *Spectrochimica Acta Part A*:

Molecular and Biomolecular Spectroscopy 302, **2023**, 123107, 1-8.

[55] Godoy et al. Evaluation of DMIT [4,5-Dimercapto-1,3-Dithiol-2-Thionate] as chelating agent in a cloud point extraction procedure for Pb^{2+} determination in water samples. *Acta Scientiarum. Technology*, **2013**, 35, 2, 379-385.

[56] C.H. Tran et al. Organic carbonates as green and sustainable complexing agents for double metal cyanide catalysts for the synthesis of polyether and poly(ether-carbonate) polyols. *Catalysis Today*, **2024**, 425, 114319, 1-10.

[57] Sun, S. et al. Bismuth pyrochlores with varying Fe/Co ratio for efficient Multifunctional Catalysis: Structure evolution versus Photo- and Electro-catalytic activities. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 448, 137580.

[58] Kammer Hansen et al. Perovskites as Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Propene: Relationship between Solid State Properties and Catalytic Activity. *Journal of Catalysis*, **2001**, 199, 132-140.

[59] K. Takehira et al. Autothermal reforming of CH_4 over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay. *Journal of Catalysis*, **2024**, 221, 43-54.

[60] X. Yu, P. Shen, Z. Yin et al. Surface modification of malachite using DMTD and its effect on xanthate adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2023**, 679, 132560, 1-10.

[61] H. Park et al. Synergistic effect of electrolyte additives on the suppression of dendrite growth in a flowless membraneless Zn- Br_2 battery. *Journal of Power Sources*, **2023**, 580, 233212, 1-9.

[62] Zhao, K. et al. Three-dimensionally ordered macroporous $LaFeO_3$ perovskites for chemical-looping steam reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, 3243-3252.

- [63] L. Prettencia et al. Solvothermal synthesis of Mn-based MOF materials: Application in high energy density lithium ion battery. *Materials Letters*, **2023**, 351, 135052, 1-5.
- [64] Y. Dong et al. The role of formamidine acetate as a complexing agent in the chemical mechanical polishing process of Ta-based barrier layers for through-silicon vias wafers. *Materials Today Communications*, **2023**, 37, 107236, 1-11.
- [65] Vitali et al. Microencapsulação do Agente Quelante Sulfoxina em Microesferas de Quitosana preparadas por Spray Drying como novo Adsorvente Para Íons Metálicos. *Quim. Nova*, **2008**, 31, 6, 1400-1404.
- [66] Algueró, M. et al. Mechano-synthesis and Thermal Stability of Piezoelectric Perovskite $0.92\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-0.08}\text{PbTiO}_3$ Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, **2004**, 87, 5, 772-778.
- [67] H. Amorín et al. Lead-free $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ferroelectric ceramics with refined microstructure and high strain under electric field by mechano-synthesis. *Journal of the European Ceramic Society*, **2022**, 42, 4907-4916.
- [68] Freitas, V. F., Santos, I. A. Mecanosíntese do composto BiFeO_3 . *Cerâmica*, **2008**, 54, 338-344.
- [69] Bertoldi, J. et al. Caracterização de oxi-hidróxidos e óxidos mistos de Fe-Al obtidos por síntese hidrotérmica empregando nitratos, cloretos e ureia como precursores. *Cerâmica* 68, **2022**, 1-12.
- [70] Garrido, F. M. S. et al. Síntese de óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{Mn}_x\text{O}_y$ para aplicação na reação de redução de O_2 . *Matéria (Rio J.)*, **2013**, 18, 2.
- [71] Fernandes, J. D. G. et al. Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO_3 perovskite via Pechini method. *Materials Letter*, **2002**, 53, 122-125.

[72] Trevizani, J. L. B. et al. Influence of pH and concentration on the ecolorization and degradation of BR red azo dye by ozonization. *Acta Scientiarum*, **2018**, 40, 1807-8664.

[73] Dallago, R, M et al. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Quimica Nova*, **2005**, 28, 3, 433-437.

[74] Dotto, G, L. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Química Nova*, **2011**, 34, 7, 1193-1199.

[75] Rodrigues et al. Remoção de corante por uso de *Aspergillus Niger* AN400 em reator em bateladas sequenciais. *Química Nova*, **2011**, 34, 7, 1119-1123.

[76] Peixoto, F. et al. Corantes Têxteis: Uma Revisão. *Holos*, 5, **2013**, 98-106.

[77] Sudiana, K. et al. Biodegradação de corante têxtil azul turquesa por fungos locais de degradação de madeira isolados da área de plantação. *Journal of Ecological Engineering*, **2022**, 23, 7.

[78] Lemos, J. A. S. Estudo da influência dos metais e do método de síntese de materiais com estrutura perovskita nas propriedades adsorptivas em meio líquido. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, **2022**.

[79] Xiaoyu, Z. et al. Removal of Remazol turquoise Blue G-133 from aqueous solution using modified waste newspaper fiber. *Carbohydrate Polymers* 92, **2013**, 1497-1502.

[80] Z. Hussain et al. Electrolytic Modification of coal fly ash and its use as low-cost adsorbent for the removal of directive, acid and reactive dyes. *Journal of Hazardous Materials*, **2022**, 422, 126778, 1-13.

[81] Y. Qi et al. Removal of Remazol Turquoise Blue G-133 from aqueous medium using functionalized cellulose from recycled newspaper fibre. *Industrial Crops and Products*, **2013**, 50, 15-22.

[82] Suganthi, N; Pushpanathan, K. Cerium Doped ZnS Nanorods for Photocatalytic Degradation of Turquoise Blue H5G Dye. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **2019**, 29, 1141-1153.

[83] Tahir, M. A. et al. Sol–Gel Synthesis of Mesoporous Silica–Iron Composite: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics Studies for the Adsorption of Turquoise-Blue X-GB Dye. *Z. Phys. Chem.*, **2019**.

[84] V. Karthik et al. Biosorption of Turquoise Blue dye from aqueous solution by dried fungal biomass (*Trichoderma harzianum*) – kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, **2017**, 74, 362-370.

[85] Ambika, S.; Srilekha, V. Eco-safe chemicothermal conversion of industrial graphite waste to exfoliated graphene and evaluation as engineered adsorbent to remove toxic textile dyes. *Environmental Advances*, 4, **2021**, 100072.

[86] Nemr, A. E. et al. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *Journal of Hazardous Materials* 161, **2009**, 102-110.

[87] Silva, N. C. G. et al. Removal of Reactive Turquoise Blue Dye from Aqueous Solution Using a Non-Conventional Natural Adsorbent. *Separation Science and Technology*, 50, **2015**, 1616–1628.

[88] Y. Chen et al. Adsorption behavior of activated carbon derived from pyrolusite-modified sewage sludge: equilibrium modeling, kinetic and thermodynamic studies. *Water Science & Technology*, **2011**, 64, 3, 661-669.

[89] Dursun, A, Y. Use of carbonised beet pulp carbon for removal of Remazol Turquoise Blue-G 133 from aqueous solution. *Environ Sci Pollut Res*, **2013**, 20,

431-442.

[90] Cândido, G. H. S. et al. Kinetic Study and Isotherm Analysis of Organic Matter Adsorption by a Native Cactus from the Brazilian Backwoods. *Revista Virtual de Química*, **2022**, 150-158.

[91] Qaiyum, A. et al. Adsorptive Removal of Malachite Green from Water Using Ethylenediamine Fabricated Ni–Cr Bimetallic Composite. *Journal of Cluster Science*, **2023**, 34, 963–975.

[92] Tian, X. et al. Preparation of paramagnetic ferroferric oxide-calcined layered double hydroxide core–shell adsorbent for selective removal of anionic pollutants. *Journal of Colloid And Interface Science*, 645, **2023**, 319–328.

[93] Singh, S. et al. Enhanced adsorption of methylene blue by mixed-phase bismuth ferrite prepared by non-aqueous sol-gel route. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, **2023**, 109229.

[94] Wang, L. et al. 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*, 196, **2011**, 342–349.

[95] Mengjun Han, et al. Spinel CuB_2O_4 (B = Fe, Cr, and Al) Oxides for Selective Adsorption of Congo Red and Photocatalytic Removal of Antibiotics. *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, 5, 11194–11207.

[96] Ahmed, R. et al. Biodegradable acid based nanocomposite-CuO-ZnONi(OH)₂/PA: A novel material for water cleansing. *Journal of Cleaner Production* 341, **2022**, 130860.

[97] Liu, J. L. et al. Selective removal of anionic and cationic dyes by magnetic Fe_3O_4 -loaded amine-modified hydrochar. *Bioresource Technology*, 320, **2021**, 124374.

[98] Rahimi, R. et al. Synthesis, characterization and adsorbing properties of hollow Zn-Fe₂O₄ nanospheres on removal of Congo red from aqueous solution. *Desalination*, 280, **2011**, 412-418.

[99] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi. Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, **2023**, 968, 171914, 1-20.

[100] Rodrigues, J. E. F. S. et al. Experimental and Theoretical Investigations on the Structural, Electronic, and Vibrational Properties of Cs₂AgSbCl₆ Double Perovskite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60, 18918–18928.

[101] Souza, A. A. Efeito do Tipo de Metal da Estrutura Perovskita nas Características Estruturais e na Utilização como Adsorvente na Remoção do Corante Vermelho Congo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal De Sergipe, São Cristóvão, SE, **2019**.

[102] Leite, J. O. Materiais com Estrutura Perovskita: Síntese e Aplicação na Adsorção em Fase Líquida. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, **2017**.

[103] Yastrebtsev, A. A. et al. Comparative neutron and X-ray diffraction analysis of anionic and cationic ordering in rare-earth zirconates (Ln = La, Nd, Tb, Yb, Y). *Journal of Alloys and Compounds*, 832, **2020**, 154863.

[104] Ribeiro, J. F. Estudo do método de síntese de materiais com estrutura perovskita nas características estruturais e na remoção do corante azul de metileno. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, **2017**.

[105] J. Wang et al. Study on why FeOCl has high Fenton activity in wide range of initial pH and its corresponding stability. *Process Safety and Environmental Protection*, **2023**, 172, 652–658.

[106] Liang, Y. et al. Adsorption of Atrazine by Fe-Mn-Modified Biochar: The Dominant Mechanism of π - π Interaction and Pore Structure. *Agronomy* **2022**, 12, 3097.

[107] Martinelli, D. M. H. Síntese e Caracterização de Catalisadores de LaNiO_3 não suportados e suportados em Al_2O_3 e ZrO_2 para a reforma a vapor do etano. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, **2007**.

[108] Santos, A. G. et al. Efeito do método de complexação combinando EDTA - citrato e coprecipitação em meio oxalato na síntese da $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, *Holos*, 3, **2015**, 30-43.

[109] Cimino, S. et al. Methane Combustion and CO Oxidation on Zirconia-Supported La, Mn Oxides and LaMnO_3 Perovskite. *Journal of Catalysis*, **2002**, 205, 2, 309 – 317.

[110] Bhavani, A. G. et al. Barium Substituted Lanthanum Manganite Perovskite for CO_2 Reforming of Methane, *ACS Catalysis*, *ACS Catal.* **2013**, 3, 1537–1544.

[111] Rivas, M. E. Structural features and performance of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$ system for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 344, **2008**, 10–19.

[112] Schmal, M. et al. Synthesis and Characterization of Perovskite-Type Oxides $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ (M = Ce, Sr) for the Selective CO Oxidation (SELOX). *Top Catal.* **2014**, 57, 1103-1111.

[113] Gallego, G. S. et al. Dry reforming of methane over $\text{LaNi}_{1-y}\text{ByO}_{3-\delta}$ (B = Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor. *Applied Catalysis A: General*, 334, **2008**, 251–258.

[114] G. Valderrama et al. La-Sr-Ni-Co-O based perovskite-type solid solutions as catalyst precursors in the CO_2 reforming of methane. *Journal of Power*

Sources, **2010**, 195, 1765–1771.

[115] Noreen, S. et al. ZnO, Al/ZnO and W/Ag/ZnO nanocomposite and their comparative photocatalytic and adsorptive removal for Turquoise Blue Dye. *Ceramics International*, 48, **2022**, 12170–12183.

[116] P. Ramesh, V. Padmanabhan, R. Arunadevi et al. Batch and column mode removal of the turquoise blue (TB) over bio-char based adsorbent from *Prosopis Juliflora*: Comparative study. *Chemosphere*, **2021**, 271, 129426, 1-11.

[117] Wang, M. et al. Preparation and Adsorption Properties of Fe/Chitosan/Fly Ash Composite. *Materials Science Forum*, 898, **2017**, 1885-1891.

8 ANEXO

Figura 1A - Espectro de UV-Vis do corante Azul Turquesa com ajuste dos valores de pHs.

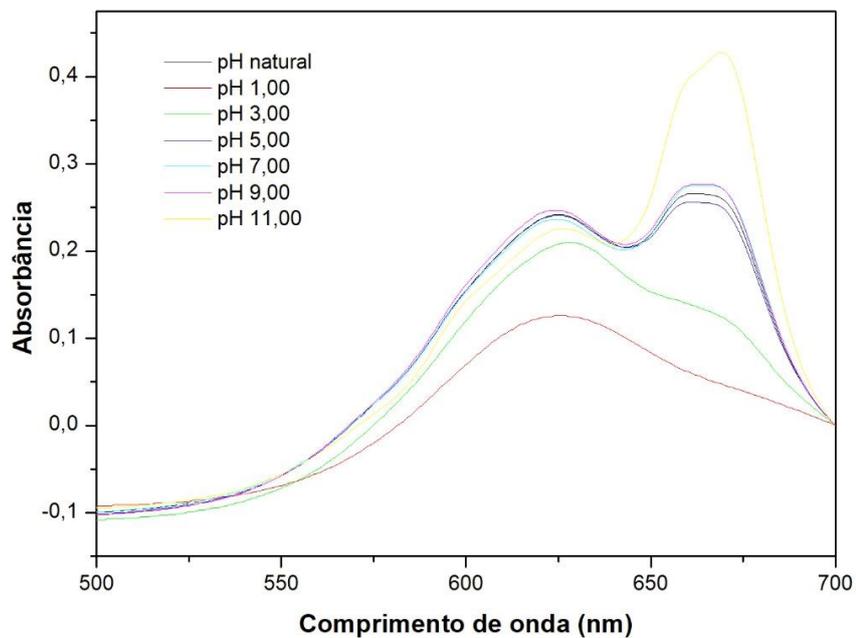


Figura 2A - Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre os materiais LZ-9C e LFZ-9C usando modelo de PPO.

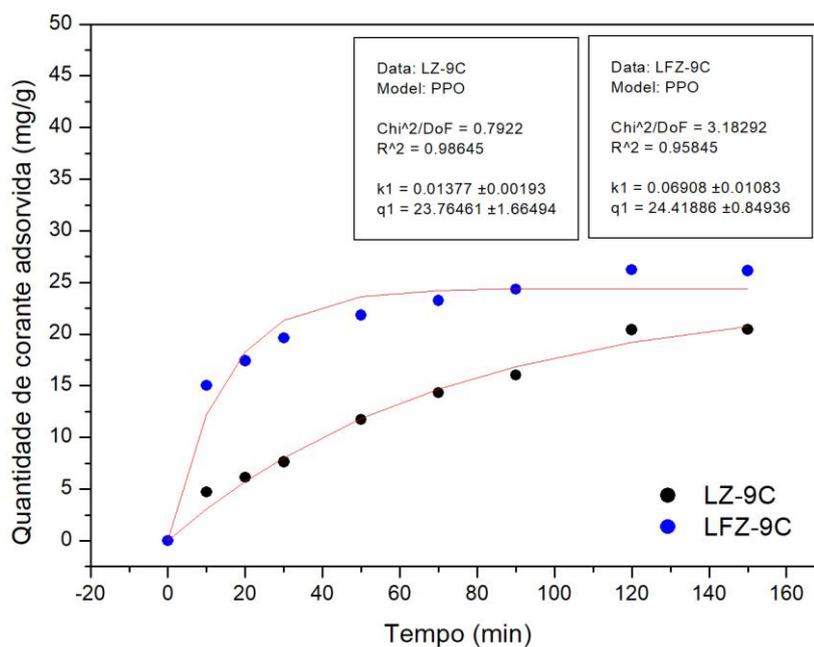


Figura 3A - Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre os materiais LZ-9C e LFZ-9C usando modelo de PSO.

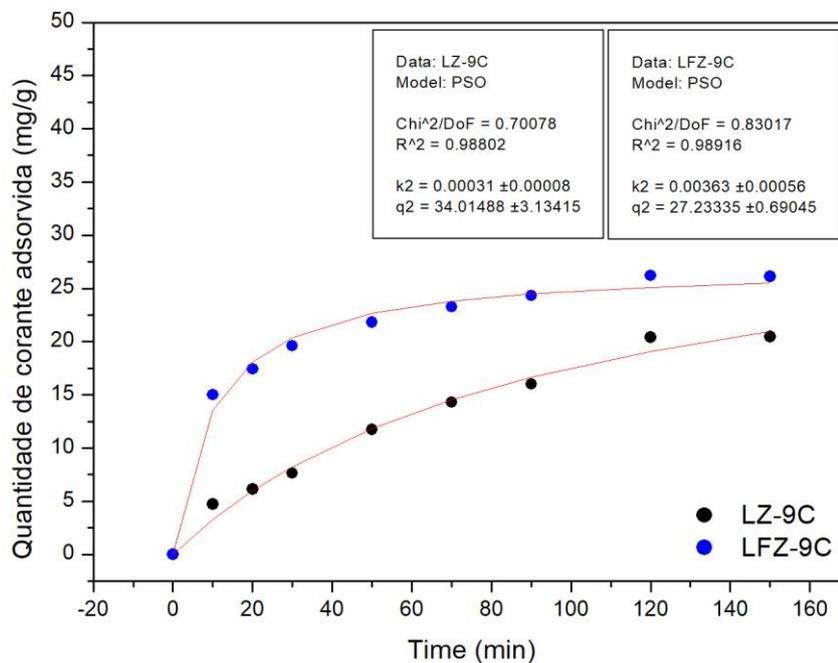


Figura 4A - Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre os materiais LZ-9C e LFZ-9C usando modelo de CV.

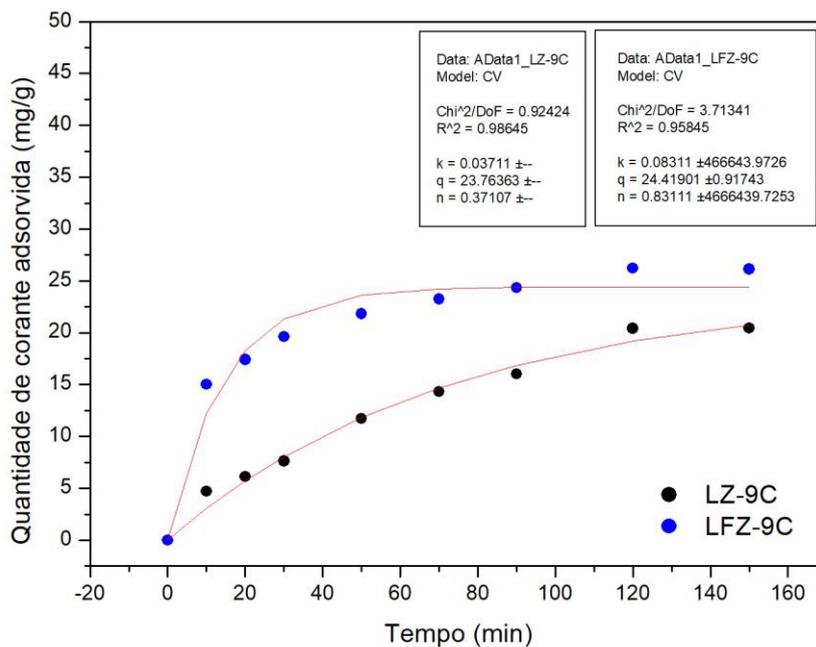


Figura 5A - Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre os materiais LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C usando modelo de PPO.

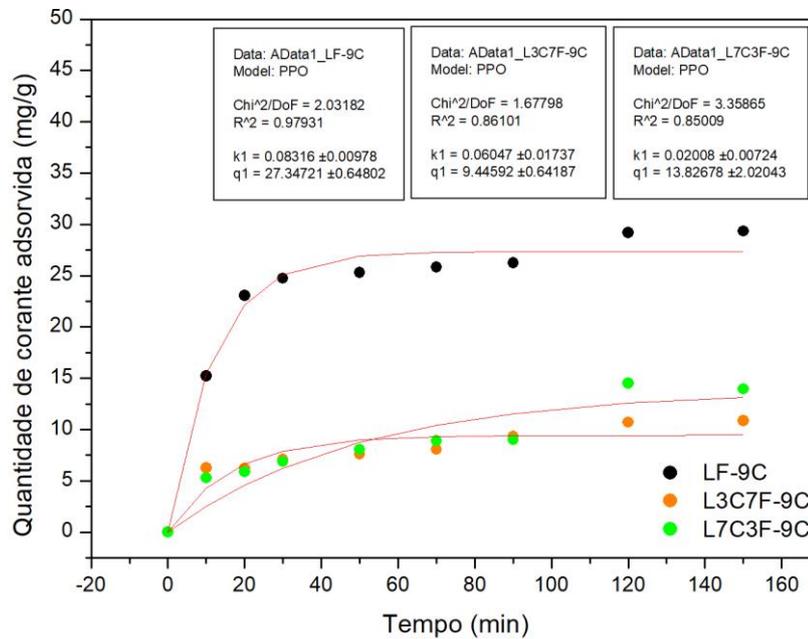


Figura 6A - Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre os materiais LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C usando modelo de PSO.

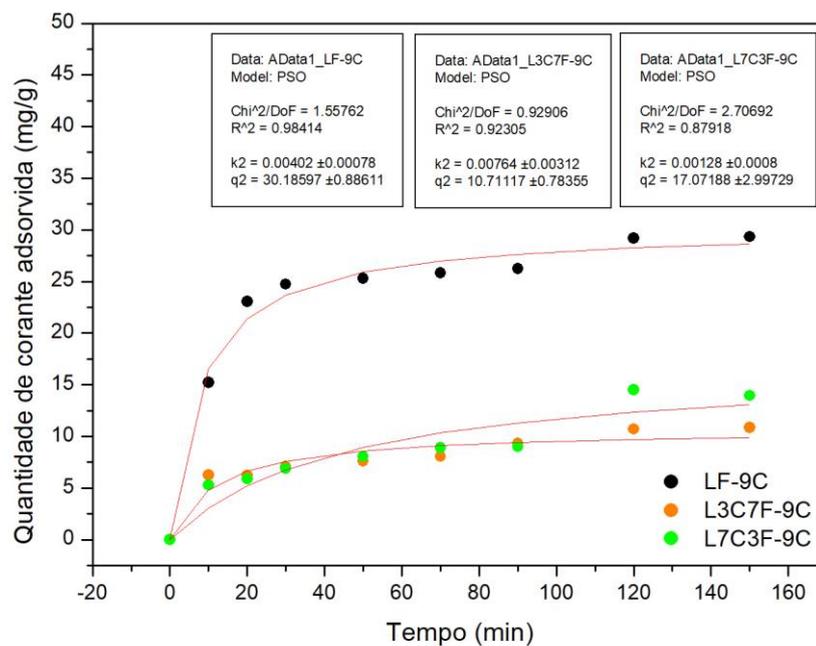


Figura 7A - Cinética de adsorção do corante Azul Turquesa sobre os materiais LF-9C, L3C7F-9C e L7C3F-9C usando modelo de CV.

