



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

VALBER EDUARDO SILVA FIRMINO

**ÓXIDOS MISTOS A BASE DE LANTÂNIO E ZIRCÔNIO COM DOPAGEM
DE FERRO OU NÍQUEL: CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E
REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**

***MIXED OXIDES BASED ON LANTANUM AND ZIRCONIUM WITH IRON OR
NICKEL DOPING: STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND TEXTILE DYE
REMOVAL***





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

VALBER EDUARDO SILVA FIRMINO

**ÓXIDOS MISTOS A BASE DE LANTÂNIO E ZIRCÔNIO COM DOPAGEM
DE FERRO OU NÍQUEL: CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E
REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**

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

Orientador(a): Prof.^a Dr.^a Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza

***MIXED OXIDES BASED ON LANTANUM AND ZIRCONIUM WITH IRON OR
NICKEL DOPING: STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND TEXTILE DYE
REMOVAL***

*Master 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**

F525o Firmino, Valber Eduardo Silva
Óxidos mistos a base de lantânio e zircônio com dopagem de ferro
ou níquel: características estruturais e remoção de corantes têxteis
/ Valber Eduardo Silva Firmino ; orientadora Anne Michelle Garrido
Pedrosa de Souza. - São Cristóvão, 2023.
99 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de
Sergipe, 2023.

1. Minerais. 2. Corantes. 3. Adsorção. I. Souza, Anne Michelle
Garrido Pedrosa de orient. II. Título.

CDU 549



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



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Valber Eduardo Silva Firmino apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 20/07/2023.

Prof^a. Dr^a. Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza
Departamento de Química - UFS

Prof^a. Dr^a. Iara de Fatima Gimenez
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia
Departamento de Química - UFS

RESUMO

Óxidos mistos são estudados para diversas aplicações, dentre elas as que podem versar em fenômenos de catálise ou adsorção. Neste trabalho foi estudado o efeito da rota de síntese e o efeito do metal dopante para obtenção de óxidos mistos de estrutura pirocloro com composição teórica $\text{La}_{2,0}\text{Zr}_{2,0}\text{O}_7$ e $\text{La}_{2,0}\text{M}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ni}$ ou Fe) na formação da fase e na eficiência de remoção do corante têxtil vermelho do Congo. Os materiais foram sintetizados pelo método proteico modificado utilizando o colágeno como agente quelante, tratados termicamente a $350\text{ }^\circ\text{C}$ e submetidos à calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Os materiais foram caracterizados através da espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG), difração de raios X (DRX) pelo método do pó, microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção de N_2 a 77K e ponto de carga zero (PCZ). Os resultados obtidos indicaram a formação da fase pirocloro nos três materiais, com formação de fases secundárias nos materiais dopados. Os espectros FTIR mostraram diferenças entre os materiais tratados termicamente e os calcinados, sobretudo referente à ligação metal-oxigênio (M-O). O método mostrou-se bastante eficaz na formação da fase desejada obtendo materiais com elevada área superficial e menor tamanho de cristalito em comparação com outros métodos. Os materiais obtidos foram submetidos a estudos de adsorção do corante vermelho do Congo. O material LZO mostrou-se eficiente no processo de adsorção com $E_{\text{máx}} = 93\%$. Os estudos referentes ao tempo de contato e temperatura de análise mostraram que a medida em que a temperatura aumenta, reduz a eficiência de adsorção. Os dados experimentais foram aplicados a modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e constantes variáveis. Os materiais foram submetidos ao estudo de reutilização em ciclos mantendo alta eficiência de remoção. Os adsorventes obtidos também foram submetidos a testes de remoção de efluente industrial e comparados com os materiais sílica gel e carvão ativado apresentando resultados similares a de materiais industrialmente conhecidos. Foi comprovado que a estrutura pirocloro se manteve após os estudos de adsorção, o que indica estabilidade e possibilidade de reutilização.

Palavras-chave: Óxidos mistos. Pirocloro. Proteico modificado. Corantes. Adsorção.

ABSTRACT

Mixed oxides are studied for several applications, among them those that can deal with catalysis or adsorption phenomena. In this work, the effect of the synthesis route and the effect of the dopant metal to obtain mixed oxides of pyrochlore structure with theoretical composition $\text{La}_{2,0}\text{Zr}_{2,0}\text{O}_7$ and $\text{La}_{2,0}\text{M}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Ni}$ or Fe) on the formation of the phase and removal efficiency of Congo red textile dye. The materials were synthesized by the modified protein method using collagen as a chelating agent, heat treated at 350 °C and subjected to calcination at 900 °C. The materials were characterized by Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR), thermogravimetry (TG), X-ray diffraction (XRD) by the powder method, scanning electron microscopy (SEM), N_2 adsorption at 77K and point of zero charge (PZC). The results obtained indicated the formation of the pyrochlore phase in the three materials, with formation of secondary phases in the doped materials. The FTIR spectra showed differences between the heat-treated and calcined materials, especially regarding the metal-oxygen bond (M-O). The method proved to be quite effective in forming the desired phase, obtaining materials with high surface area and smaller crystallite size compared to other methods. The obtained materials were submitted to Congo red dye adsorption studies. The LZO material proved to be efficient in the adsorption process with $E_{\text{max}} = 93\%$. The studies referring to the contact time and analysis temperature showed that as the temperature increases, the adsorption efficiency decreases. The experimental data were applied to kinetic models of pseudo first order, pseudo second order and variable constants. The materials were submitted to the study of reuse in cycles maintaining high removal efficiency. The adsorbents obtained were also submitted to industrial effluent removal tests and compared with silica gel and activated carbon materials, presenting results similar to those of industrially known materials. It was proven that the pyrochlore structure remained after the adsorption studies, which indicates stability and the possibility of reuse.

Keywords: Mixed oxides. Pyrochlore. Modified proteic. Dyes. Adsorption

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Materiais com estrutura pirocloro	2
1.1.1	<i>Aplicações de materiais com estrutura pirocloro</i>	<i>7</i>
1.2	Métodos de síntese de óxidos mistos	9
1.2.1	<i>Método proteico modificado</i>	<i>9</i>
1.3	Remoção de corantes têxtil de efluentes	10
1.3.1	<i>Remoção de corantes têxtil de efluentes por adsorção e adsorventes típicos utilizados</i>	<i>12</i>
1.4	Corante vermelho do Congo	15
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo Geral	16
2.2	Objetivos Específicos	16
3	MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1	Síntese de materiais tipo pirocloro pelo método proteico modificado	17
3.2	Caracterização das amostras	19
3.2.1	<i>Difratometria de raios X pelo método do pó</i>	<i>19</i>
3.2.2	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	<i>19</i>
3.2.3	<i>Termogravimetria (TG)</i>	<i>20</i>
3.2.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	<i>20</i>
3.2.5	<i>Determinação do ponto de carga zero (PCZ)</i>	<i>20</i>
3.2.6	<i>Adsorção de nitrogênio a 77K</i>	<i>21</i>
3.3	Estudos de adsorção do corante vermelho do Congo	21
3.3.1	<i>Preparo da solução e determinação do espectro de absorção</i>	<i>21</i>
3.3.2	<i>Estudo do efeito do pH do meio e da massa do adsorvente na remoção do corante</i>	<i>22</i>
3.3.3	<i>Estudo do efeito do tempo de contato na remoção do corante</i>	<i>23</i>
3.3.4	<i>Recuperação e estudo da utilização em ciclos do mesmo adsorvente</i>	<i>24</i>
3.3.5	<i>Estudo da aplicação dos materiais preparados na remoção de corantes de efluente industrial</i>	<i>25</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1	Caracterização estrutural dos adsorventes	26
4.2	Estudos preliminares de adsorção do corante vermelho do Congo	41
4.2.1	<i>Estudo da fotodegradação do corante vermelho do Congo</i>	<i>41</i>
4.2.2	<i>Estudo do efeito do pH e da massa do adsorvente</i>	<i>42</i>
4.3	Avaliação dos materiais preparados na adsorção do corante vermelho do Congo	45
4.3.1	<i>Estudo do efeito do tempo de contato</i>	<i>45</i>
4.3.2	<i>Estudos da eficiência de remoção do corante em função do tempo e da</i>	

<i>temperatura</i>	46
4.3.3 <i>Cinética de Adsorção</i>	53
4.3.4 <i>Estudo do reuso em ciclo do adsorvente</i>	62
4.4 Caracterização dos materiais após ensaios de adsorção	64
4.5 Estudo com efluente industrial	67
4.5.1 <i>Estudo da fotodegradação do efluente industrial</i>	67
4.5.2 <i>Avaliação de diferentes materiais na adsorção do corante industrial</i>	68
5 CONCLUSÕES	70
6 REFERÊNCIAS	71
7 APÊNDICES	82

*"Nada é maravilhoso demais para ser verdade, se estiver de acordo com as Leis da Natureza."
(Michael Faraday)*

AGRADECIMENTOS

À Jeová Deus pelo dom da vida e da sabedoria, por me abençoar e me proporcionar êxito em todas as etapas deste processo.

Aos meus pais, Vanuzia e José Cláudio, por todo o amor e apoio, me incentivando em todas as áreas da minha vida. Por acreditarem no meu sucesso e por não medirem esforços para ajudar na realização dos meus sonhos. Aos meus familiares, por sempre me motivarem a ir em busca dos meus objetivos acadêmicos.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza, pela dedicação e paciência. Por toda ajuda e apoio fundamental. Obrigado por permitir a realização deste sonho e por ter depositado em mim a confiança necessária para que eu continuasse desenvolvendo minhas pesquisas.

Aos amigos que fiz durante esse período, em especial à amiga Júlia Fernandes. Obrigado por ter me ajudado e por ter cooperado significativamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do PPGQ por serem tão profissionais e pelo empenho na construção do conhecimento junto com seus alunos. Certamente o sucesso do PPGQ deve-se à capacidade de cada um de vocês.

Aos laboratórios do PPGQ, em especial ao SINCAT (Grupo de Pesquisa de Síntese de Catalisadores e Adsorventes).

Ao CLQM (Centro de Laboratórios de Química Multiusuários) da Universidade Federal de Sergipe por disponibilizar a infraestrutura analítica e em especial à pessoa Dr. Roberta Menezes Santos pelo suporte às análises

O presente trabalho foi realizado com apoio fundamental do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) através da concessão de bolsa de estudo de Mestrado.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA	-	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	-	difração de raios X
FTIR	-	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, do inglês Fourier-transform infrared spectroscopy
ICSD	-	do inglês: Inorganic Crystal Structure Database
LZO350	-	amostra $\text{La}_{2,0}\text{Zr}_{2,0}\text{O}_7$ tratada termicamente a 350 °C
LFZO350	-	amostra $\text{La}_{2,0}\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ tratada termicamente a 350 °C
LNZO350	-	amostra $\text{La}_{2,0}\text{Ni}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ tratada termicamente a 350 °C
LZO900	-	amostra $\text{La}_{2,0}\text{Zr}_{2,0}\text{O}_7$ calcinada a 900 °C
LFZO900	-	amostra $\text{La}_{2,0}\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ calcinada a 900 °C
LNZO900	-	amostra $\text{La}_{2,0}\text{Ni}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ calcinada a 900 °C
PCZ	-	ponto de carga zero
TG	-	termogravimetria
u.a.	-	unidade arbitrária
UV-Vis	-	ultravioleta-visível

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura do pirocloro baseado na fórmula geral $A_2B_2O_7$, exibindo a coordenação 6 do átomo B e a coordenação 8 do átomo A [24].	4
Figura 2 A posição A e B na estrutura do pirocloro, quando $x = 0,3125$ [26].	5
Figura 3 Representação da célula unitária do pirocloro, a) quando $x = 0,3750$. b) quando $x = 0,3125$ [26].	6
Figura 4 Estrutura molecular do corante vermelho do Congo.	15
Figura 5 Curva de calibração para as soluções do corante vermelho do Congo	22
Figura 6 Espectro FTIR do colágeno.	27
Figura 7 Espectros FTIR para as amostras tratadas a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$	27
Figura 8 Espectros FTIR para as amostras calcinadas a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$	29
Figura 9 Curvas das análises termogravimétricas dos materiais LZO, LFZO e LNZO tratados termicamente a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$	31
Figura 10 Padrão de difração de raios X do material LZO900. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($^{\circ}$).	32
Figura 11 Padrão de difração de raios X do material LFZO900. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($^{\circ}$), $\text{LaO}(\text{OH})$ (#), ZrO (+), La_2O_3 (x) e Fe_2O_3 (*).	33
Figura 12 Padrão de difração de raios X do material LNZO900. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($^{\circ}$), NiO (#) e La_2NiO_4 (*).	34
Figura 13 (a, b, c) Ponto de Carga Zero para os materiais LNZO, LFZO e LZO.	37
Figura 14 Micrografias da amostra LZO900: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2000x.	39
Figura 15 Micrografias da amostra LFZO900: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2000x.	39
Figura 16 Micrografias da amostra LNZO-900: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2000x.	40
Figura 17 Espectro UV-Vis da solução do corante vermelho do Congo em diferentes tempos de agitação.	41
Figura 18 Eficiência de remoção (%) do corante em diferentes pHs usando os adsorventes LZO, LFZO e LNZO.	42
Figura 19 Eficiência de remoção do corante em diferentes massas dos adsorventes LZO, LFZO e LNZO.	43
Figura 20 Eficiência (%) de adsorção do corante usando os materiais LZO900, LNZO900 e LFZO900.	45
Figura 21 Eficiência (%) de remoção do corante usando os materiais LZO900, LNZO900 e LFZO900 a uma temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$	46

Figura 22 Eficiência (%) de remoção do corante usando os materiais LZO900, LNZO900 e LFZO900 a uma temperatura de 40 °C.	47
Figura 23 Eficiência (%) de remoção do corante usando os materiais LZO900, LFZO900 e LNZO900 a uma temperatura de 50 °C.	49
Figura 24 Quantidade de corante adsorvido q (mg/g) usando o material LZO em função do tempo de contato e da temperatura.	50
Figura 25 Quantidade de corante adsorvido q (mg/g) usando o material LFZO em função do tempo de contato e da temperatura.	51
Figura 26 Quantidade de corante adsorvido q (mg/g) usando o material LNZO em função do tempo de contato e da temperatura.	51
Figura 27 Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LZO900 a uma temperatura de 30 °C.	53
Figura 28 Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LFZO900 a uma temperatura de 30 °C.	54
Figura 29 Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LNZO900 a uma temperatura de 30 °C.	54
Figura 30 Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LZO900 a uma temperatura de 40 °C.	56
Figura 31 Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LFZO900 a uma temperatura de 40 °C.	57
Figura 32 Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LNZO900 a uma temperatura de 40 °C.	57
Figura 33 Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LZO900 a uma temperatura de 50 °C.	59
Figura 34 Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LFZO900 a uma temperatura de 50 °C.	59
Figura 35 Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LNZO900 a uma temperatura de 50 °C.	60
Figura 36 Eficiência de adsorção (%) dos materiais submetidos ao estudo de reuso em ciclo.	62
Figura 37 Comparação da eficiência de adsorção (%) dos materiais submetidos aos métodos 1 e 2 de recuperação.	63
Figura 38 Espectro FTIR do corante vermelho do Congo.	64

Figura 39 Espectros FTIR dos materiais LZO, LFZO e LNZO após ensaios de adsorção.	65
Figura 40 Difractogramas de raios X dos materiais após ensaios de adsorção. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (°), ZrO (+), La_2O_3 (x).	66
Figura 41 Espectro UV-Vis da solução do corante industrial em diferentes tempos de agitação.	67
Figura 42 Comparativo dos espectros UV-Vis dos materiais obtidos após o estudo de adsorção.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Reagentes utilizados na síntese dos materiais e ensaios.....	17
Tabela 2 Materiais sintetizados e condição de síntese.....	18
Tabela 3 Atribuições feitas aos espectros FTIR dos materiais tratados termicamente.	28
Tabela 4 Atribuições feitas aos espectros FTIR dos materiais calcinados a 900 °C.	30
Tabela 5 Propriedades dos adsorventes obtidos LZO, LFZO e LNZO.....	35
Tabela 6 Tamanho médio dos cristalitos de pirocloro por método de síntese	36
Tabela 7 Quantidade de corante adsorvido (mg g^{-1}) no tempo de 120 minutos.	52
Tabela 8 Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO) e constantes variáveis (CV) para a adsorção do corante vermelho do Congo sobre os materiais a uma temperatura de 30 °C	55
Tabela 9 Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO) e constantes variáveis (CV) para a adsorção do corante vermelho do Congo sobre os materiais a uma temperatura de 40 °C.....	58
Tabela 10 Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO) e constantes variáveis (CV) para a adsorção do corante vermelho do Congo sobre os materiais a uma temperatura de 50 °C.....	60
Tabela 11 Comparativos da eficiência (%) de adsorção do corante industrial com os materiais adsorventes.	69

1 INTRODUÇÃO

O avanço industrial vem proporcionando à sociedade diversos benefícios tais como produtos e serviços essenciais para a qualidade de vida. Entretanto, vários problemas ambientais são notados em decorrência, principalmente aqueles voltados para a contaminação da água. Inevitavelmente, o acelerado desenvolvimento socioeconômico gera enormes quantidades de resíduos e poluentes descartados o que contribui para o negativo impacto ambiental das águas [1-2].

Nesse contexto, pode-se destacar os processos de tingimento de tecidos, os quais geram grandes quantidade de corantes não fixados, que muitas vezes são descartados na água. Do ponto de vista ambiental esta é uma etapa preocupante devido à complexidade e variedade das substâncias químicas empregados nesse processo [3]. Existe, portanto, a urgência de diminuir a escassez de água por meio, dentre outros, da redução da poluição [4].

Dessa forma, aumentam as preocupações ambientais e conseqüentemente os estudos voltados ao desenvolvimento de materiais que permitam a remoção desses contaminantes da natureza com alta eficiência e baixo custo. No entanto, muitos dos corantes têxteis utilizados atualmente possuem alta estabilidade química o que contribui significativamente para manutenção deste no meio por mais tempo, tornando-se cada vez mais difícil a sua remoção de efluentes gerados [5].

Corantes têxteis representam um grande risco ao meio ambiente quando descartados inadequadamente. O vermelho do Congo, como importante representante dos corantes diretos, tem um efeito cancerígeno e causará danos à saúde humana e animal: sua remoção de efluentes é de grande preocupação [6]. Dessa forma, buscam-se processos ambientalmente amigáveis para a remoção destes contaminantes da natureza.

Dos diversos métodos utilizados para a remoção de corantes de águas residuais tais como coagulação, filtração ou processos oxidativos avançados, a adsorção ganha relativo destaque por apresentar boa eficiência a um baixo custo e mostra-se uma técnica bastante estudada e empregada por ser considerada simples e também devido a possibilidade de uma grande variedade de materiais que podem ser aplicados para esta finalidade [7]. Dentre esses materiais, como carvão ativo [8] e zeólitas [9-10], destacam-se óxidos mistos, os quais permitem variedade de

aplicações, entre elas, a remoção de corantes têxteis como o vermelho do Congo e o azul de metileno [11-12].

Os óxidos mistos são empregados em diversas finalidades, tais como reforma catalítica e adsorção. Na literatura, há relatos de remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção promovidos por óxidos mistos de estrutura perovskita [11-13]. Essas aplicações se associam a fatores como estrutura cristalina, composição, morfologia e entre outros. Óxidos mistos de estrutura pirocloro do tipo $A_2B_2O_7$ são bastante empregados em processos de catálise, sendo poucos os estudos voltados à sua aplicação em processos de adsorção de corantes têxteis. Estudos tem mostrado que óxidos com estrutura pirocloro com diferentes formulações tem aplicações exclusivas na catálise [14], o que tem motivado novas sínteses e aplicações.

A síntese de óxidos mistos pode ser feita utilizando-se diversas técnicas, na literatura há relatos de obtenção de óxidos mistos através da mecanossíntese [15] e o método de complexação combinado EDTA-Citrato [17-18]. No entanto, os métodos que são desenvolvidos e aprimorados buscam rotas de síntese que visam obter materiais com melhores características, principalmente em comparação com os métodos que envolvem apenas reações de estado sólido [12].

Um método relatado na literatura empregado com sucesso na síntese de óxidos mistos é o método proteico modificado [19] no qual é considerado como uma alternativa de baixo custo na obtenção de estruturas desse tipo. A principal vantagem do método em comparação com outros métodos como a mecanossíntese ou métodos convencionais de Pechini é a redução de etapas o que acaba tornando-o um método de baixo custo que pode ser facilmente aplicado.

1.1 Materiais com estrutura pirocloro

Pirocloros são óxidos representados pela fórmula geral $A_2B_2O_7$ (ou $A_2B_2O_6O'$) que possuem uma estrutura cristalográfica semelhante à do mineral ou apresentam distorções a partir dela [16]. Nas posições A e B da estrutura desses compostos, geralmente são encontrados cátions trivalentes e tetravalentes, ou então A é divalente enquanto B é pentavalente [20]. Essas combinações de cátions na estrutura do pirocloro permite que uma variedade de propriedades e aplicações possam ser estudadas.

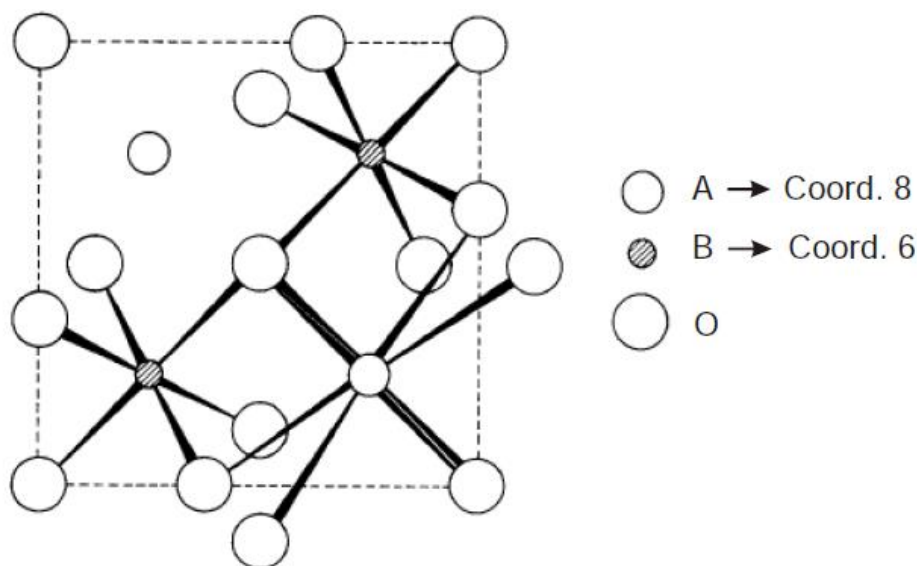
Os minerais com estrutura pirocloro foram descobertos por Woehler em 1826 e seu nome é derivado do grego pyros, que significa fogo, e khloros, que significa verde, já que o mineral adquire esta coloração quando é aquecido [21]. O grupo espacial do pirocloro é o $Fd3m$ de simetria cúbica, sendo a cela unitária formada por oito unidades da fórmula [22].

Materiais com essa estrutura adquirem propriedades de grande importância, tanto industrial quanto tecnológica e tornam-se centro de pesquisas em várias áreas que vão em busca de sua excelente estabilidade para ser empregado em setores que trabalham com altas temperaturas além de sua estabilidade química, o que lhe torna um potencial catalisador de reações químicas, podendo reduzir custos de operação. Materiais com estrutura pirocloro tem-se mostrado como componentes promissores para eletrodos catalíticos [23] devido principalmente por exibirem boa atividade catalítica e alta estabilidade térmica.

A Figura 1 mostra a estrutura do pirocloro e a possibilidade de ocupação de diferentes combinações de íons metálicos, podendo ser do mesmo elemento ou de elementos distintos em suas posições. O sítio A é geralmente ocupado por um elemento terra rara (trivalente) o qual está coordenado com oito íons de oxigênio como vizinhos mais próximos, no sítio B normalmente é ocupado por um metal de transição (tetraivalente) o qual está coordenado com seis átomos de oxigênio como vizinhos mais próximos [24]. O que contribui para a diversidade de compostos que podem adotar esta estrutura e permitir uma ampla possibilidade de aplicações de materiais com essa estrutura.

No entanto, é importante que o estudo dos materiais com estrutura pirocloro haja um cuidado especial ao analisar as ocupações das posições catiônicas A e B [25]. Os cátions normalmente presentes no sítio A são coordenados por oito átomos e estão situados no interior de um cubo, enquanto os cátions normalmente presentes na posição B possuem uma coordenação de seis átomos e estão distribuídos no centro de um octaedro [24]. Essas características são fundamentais para compreender as propriedades e o comportamento de materiais com esta estrutura e as suas diversas possibilidades de aplicações.

Figura 1 | Representação da posição dos íons A, B e O da estrutura do pirocloro de fórmula geral $A_2B_2O_7$.



Fonte: Subramanian, M. A. *et al.*, 1983 [24].

Os íons que ocupam a posição A da estrutura normalmente possuem raios iônicos entre 0,87 e 1,74 Å e tem coordenação 8, os quais possibilitam a presença de íons tais como Ba^{2+} , Bi^{3+} , Ca^{2+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Na^+ , Sb^{3+} , Th^{4+} . Os íons que ocupam a posição B possuem raios iônicos que variam de 0,40 a 0,78 Å e permitem uma coordenação 6 os quais possibilitam a presença de íons tais como Al^{3+} , Fe^{3+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} e Zr^{4+} [24, 26].

Os elementos lantanídeos são uma boa fonte de cátions trivalentes grandes e com estabilidade, com uma razoável faixa de raios iônicos, o que lhes permite ocupar uma ou mais posições de cátions em óxidos de estrutura mais complexa [27]. Em recentes estudos, pirocloros de estannatos de lantanídeos, $Ln_2Sn_2O_7$, com estrutura cúbica $Fd3m$, obtidos pelo método dos precursores poliméricos, mostraram-se materiais funcionais de grande importância devido à sua atividade catalítica, presença de defeitos estruturais e alta estabilidade térmica [23]. O que os torna materiais com características promissoras para aplicações diversas.

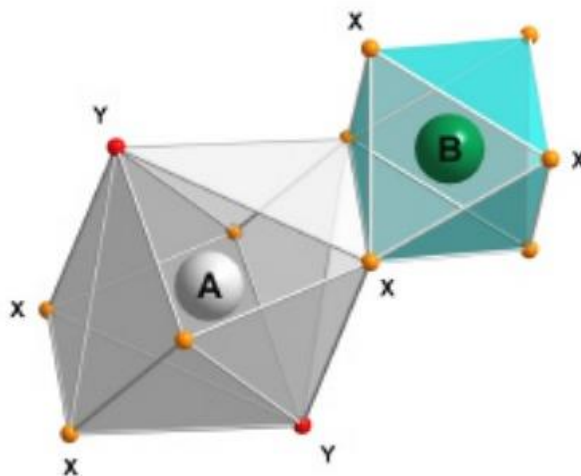
Apenas um parâmetro posicional determina a estrutura do pirocloro: o valor da coordenada x do O [25]. Este parâmetro é determinado por métodos analíticos de determinação estrutural, como a difração de raios X [24]. A partir do valor da coordenada x a forma dos poliedros das posições A e B podem mudar. Se $x = 0,3750$ (Figura 3a) o íon A se encontra no interior de um cubo regular e B se encontra no

centro de um octaedro distorcido, o que corresponde à estrutura da fluorita com defeito ($A_2B_2X_7$). Se $x = 0,3125$ (Figura 2 e 3b) o cátion A estará no interior de um escalenoedro trigonal e B no interior de um octaedro regular, no qual os seus vértices serão ligados a 6 outros octaedros [26].

A estrutura de materiais do tipo pirocloro é determinada por apenas um parâmetro posicional, que é o valor da coordenada x do oxigênio [25]. Esse parâmetro é obtido por meio de métodos analíticos de determinação estrutural, como a difração de raios X [24]. Com base no valor da coordenada x , a forma dos poliedros nas posições A e B podem sofrer alterações.

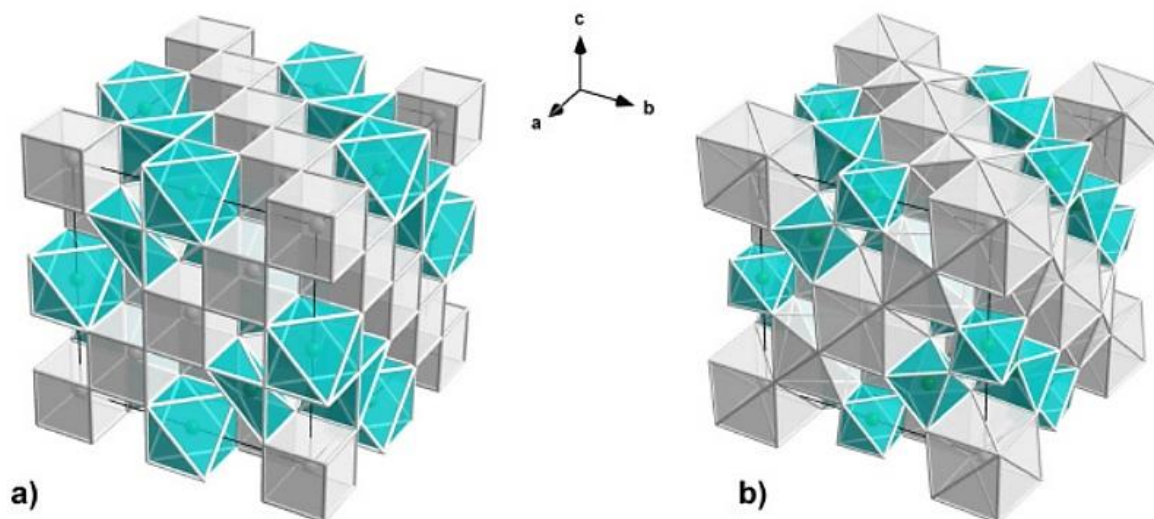
Quando $x = 0,3750$ (Figura 3a), o cátion da posição A estará localizado no interior de um cubo regular, enquanto o cátion B estará posicionado no centro de um octaedro distorcido. Esta configuração corresponde à estrutura da fluorita com defeito ($A_2B_2X_7$). Caso $x = 0,3125$ (Figura 2 e 3b), o cátion da posição A se encontrará dentro de um escalenoedro trigonal, enquanto o cátion B estará no interior de um octaedro regular, cujos vértices estarão conectados a outros seis octaedros [26].

Figura 2 | A posição A e B na estrutura do pirocloro, quando $x = 0,3125$.



Fonte: Diniz-pinto, 2000 [26].

Figura 3 | Representação da célula unitária do pirocloro, **a)** quando $x = 0,3750$. **b)** quando $x = 0,3125$ [26].



Fonte: Diniz-pinto, 2000 [26].

Materiais que possuem estrutura do tipo pirocloro podem ser afetados por várias alterações nas posições dos átomos. O que explica certa estabilidade de compostos com essa estrutura é a possibilidade de inserção de cátions $3+$ na posição A e $4+$ na posição B. Se esses cátions possuírem raios iônicos adequados para a formação da estrutura e atenderem ao critério de estabilidade de Shannon [28], onde a razão entre os raios atômicos R_A/R_B dos substituintes, deve estar entre 1,46 e 1,8 para os pirocloros A^{3+} e B^{4+} , e entre 1,4 e 2,2 para A^{2+} e B^{5+} a estrutura tipo pirocloro é formada [25].

Por apresentarem estabilidade térmica, principalmente a altas temperaturas e por permitirem que uma variedade de íons ocupe as posições de sua estrutura, vários minerais e materiais podem apresentar a estrutura do pirocloro, o que tem motivado e destacado a importância de estudos sobre o assunto [29].

O que faz os pirocloros serem materiais com características tão desejáveis, principalmente para o emprego como catalisadores é a sua estrutura cristalina, que pode suportar vacâncias catiônicas e possibilidade de valência pouco comuns para alguns íons de metais de transição [23]. Desta forma, materiais com estrutura pirocloro tem atraído bastante interesse para diversas aplicações.

1.1.1 Aplicações de materiais com estrutura pirocloro

As pesquisas relacionadas aos estudos de materiais que possuem estrutura do tipo pirocloro concentram-se, em sua maioria, nas aplicações voltadas para o desenvolvimento de catalisadores para reações químicas, principalmente aquelas que ocorrem em altas temperaturas. Porém, poucos estudos envolvendo materiais com essa estrutura estão voltados a aplicações em processos de filtração e adsorção, o que não impede que essas aplicações possam ser realizadas em conjunto, conforme relatado [30].

A importância em volta dos estudos de materiais do tipo pirocloro se dá a sua estrutura que lhe garante propriedades interessantes, nas quais permitem a aplicabilidade em várias áreas de pesquisa, tais como condução iônica e elétrica [23]. Dentre essas propriedades pode-se citar a facilidade na condução iônica do oxigênio devido as vacâncias presentes em sua estrutura e que permitem uma maior migração de íons oxigênio [16].

Outra propriedade interessante é a sua capacidade de suportar altas temperaturas, quando, em sua estrutura, há a presença de terras-raras ou metais de transição. Essa estrutura lhe garante estabilidade térmica, o que permite que eles suportem elevadas temperaturas, faixas nas quais muitos catalisadores são trabalhados [31].

Um número considerável de estudos voltados ao uso de óxidos pirocloro para catálise de reações químicas mostra a versatilidade de materiais com essa estrutura. Alguns desses recentes estudos que mostram a aplicação de materiais pirocloro em catálise química mostraram resultados promissores para a conversão de gases liberados no processo de combustão em motores de veículos. O uso desses catalisadores permite que haja uma produção de energia com mais eficiência, reduzindo emissões ambientais de poluentes como o CO [21].

Óxidos mistos com estrutura pirocloro do tipo $A_2B_2O_7$ mostram ser materiais com uma ampla versatilidade e possuem grande interesse industrial devido as suas propriedades específicas. A sua estrutura permite que eles sejam utilizados em processos que necessitam de barreiras térmicas, como aqueles que ocorrem em altas temperaturas, isso se dá graças a sua estabilidade química em faixas de temperatura de até 2000°C, o que lhe garante ser considerado um material termo resistente [32].

Na literatura há registros de estudos envolvendo materiais com estrutura pirocloro obtidos por métodos conhecidos e sendo aplicados, principalmente, na reforma catalítica. Alguns estudos envolvendo estanatos pirocloros têm atraído muito interesse para serem empregados no processo de combustão de hidrocarbonetos além de serem empregados como catalisadores para a redução de NO [33].

Materiais com estrutura pirocloro foram estudados por Gaur *et al.* (2011) com foco em suas propriedades catalíticas na reação de reforma seca do metano, avaliando o efeito da substituição dos íons presentes nas posições A e B. Entre os materiais estudados, o que foi denominado LCRZ ($\text{La}_{1,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Zr}_{2-x}\text{Rh}_x\text{O}_7$) apresentou maior eficiência com estabilidade e resistência aos depósitos de coque [34].

Em seus estudos de atividade catalítica de pirocloros do tipo $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm} \text{ e } \text{Gd}$) obtidos através do método hidrotérmico, Park *et al.* (2003) concluíram que a estrutura pirocloro apresenta vacâncias de oxigênio as quais podem servir de sítios ativos para a reação de oxidação do metano. Dentre os materiais estudados aquele que apresenta o La no sítio A ($\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ a 973K) apresentou a melhor atividade catalítica [35].

Em seus estudos comparativos sobre as propriedades de transporte de condutores de íons de oxigênio, Muccillo (2008) identificou diferenças entre as estruturas de pirocloro trabalhadas $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{Tb}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$. Foi possível observar que a estrutura pirocloro $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ apresentou baixos valores de condutividade iônica enquanto a estrutura $\text{Tb}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$ apresentou-se como um condutor misto. Essa diferença de comportamento foi atribuída a presença dos íons que substituem as posições A e B do pirocloro, o que acarreta numa diferença de tamanho dos poros na estrutura do material e que podem influenciar na sua capacidade de conduzir íons [36].

1.2 Métodos de síntese de óxidos mistos

1.2.1 Método proteico modificado

O método proteico modificado tem ganhado relativo destaque em estudos recentes de síntese de óxidos mistos. Adaptado do método sol-gel proteico, seus estudos iniciais foram desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, utilizando a água do coco como solvente de sais e fonte de proteínas [37].

Este é um método consideravelmente simples de ser realizado frente a outros métodos de obtenção de óxidos mistos como o método Pechini, precursores quelantes ou da co-precipitação. Em uma direta comparação com o método Pechini ele acaba se tornando mais viável devido ao seu baixo custo, temperaturas de processamento mais baixas, além da obtenção de materiais com alto teor de cristalinidade [38].

Neste método a formação do óxido deriva de uma complexação do agente quelante com os cátions presentes na solução. O agente quelante utilizado possui um alto valor proteico o que favorece que o sistema seja formado com menos etapas reacionais. Isso acontece devido a interação dos reagentes que ocorre diretamente com os aminoácidos da composição proteica [39].

O agente quelante utilizado com alto valor proteico é o colágeno, que é um material orgânico barato, que não apresenta toxicidade e mostra-se muito eficaz na formação de óxidos [38]. O uso direto da proteína reduz etapas reacionais e favorece a ocorrência de reações de formação do polímero inorgânico [40].

O colágeno é uma proteína fibrosa que é composta por cadeias peptídicas de aminoácidos como glicina, prolina, lisina, hidroxilisina e alanina [41]. Essas proteínas são constituídas de uma sequência de aminoácidos ligados entre si através de ligações peptídicas que são resultantes da reação entre o grupo amina (NH_2) de um aminoácido e um grupo carboxílico (COOH) de outro [40]. Essas ligações são importantes para a estrutura e função das proteínas e a composição única do colágeno permite que ele desempenhe um papel crucial em reações desse tipo, principalmente devido a sua estabilidade e resistência.

Na síntese, utilizando o colágeno como agente quelante, haverá uma complexação entre os íons metálicos presentes em solução com a proteína que tem

pares de elétrons disponíveis no oxigênio e no nitrogênio [7]. No sistema haverá uma modificação de suas propriedades físico-químicas e é formada uma dispersão onde a ação da gravidade não decanta as partículas [42].

Em recentes estudos de formação de materiais com estrutura tipo perovskitas através do método proteico modificado, excelentes resultados foram reportados, principalmente no que se refere à obtenção de óxidos nanoestruturados, monofásicos com menores tamanhos de grãos e adequada área superficial [38]. Ao se comparar com outros métodos, o proteico modificado mostra-se promissor na obtenção desses materiais, principalmente no controle da estequiometria, composição e áreas superficiais [19].

Outro ponto favorável ao método é o custo do material utilizado como agente quelante. Normalmente o colágeno pode ser adquirido em casas de produtos naturais sem a necessidade de tratamentos analíticos extras para purificação e resultados obtidos através do método mostraram-se satisfatórios. Na literatura há relato de formação de fase única com estrutura perovskita a 700 °C [38-39] através do método proteico modificado e a aplicação de materiais com essa estrutura na remoção de corantes ou na produção de gás de síntese, possibilita que este seja um método reprodutível [40].

1.3 Remoção de corantes têxtil de efluentes

Com o avanço das indústrias, muitas questões de impacto ambiental têm sido discutidas, principalmente com relação à contaminação de rios e lagos por despejos de produtos químicos. Diversas pesquisas são realizadas com o objetivo de identificar, desenvolver e aprimorar rotas de produção que minimizem os custos envolvidos no processo bem como os impactos ambientais associados a ele [11]. Esses estudos visam encontrar métodos mais eficientes e ao mesmo tempo sustentáveis que gerem poucos ou nenhum impacto ambiental, quando há a necessidade de remoção deles do meio ambiente.

Processos de fabricação, envolvem, em sua maioria, um alto consumo de água que, posteriormente é descartado em efluentes e o descarte de corante têxtil gera um grande problema de contaminação. A indústria têxtil é conhecida por ser uma fonte geradora de diversos tipos de poluentes, principalmente da água, destacando-se as preocupações com os efluentes líquidos advindos dos processos industriais que não recebem ou são tratados de forma inadequada e muitos deles são descartados com altas taxas de corantes, provenientes principalmente do processo de tingimento [5]. A remoção desses poluentes é um desafio e diversas técnicas de remoção desses contaminantes vêm sendo estudadas para minimizar os impactos desse problema.

A necessidade de soluções para esse problema ambiental é urgente, pois a presença de corantes têxteis em efluentes representa um risco à saúde humana além dos impactos em ecossistemas aquáticos. E uma das principais discussões envolvendo técnicas de remoção de corantes têxtil de efluentes envolve o uso de adsorventes, das mais variadas estruturas, que permitem a remoção total ou parcial desses contaminantes. Há, basicamente, duas classificações para a ação do adsorvente, sendo a adsorção física ou química [43]

Na adsorção química ou quimissorção, existe uma interação mais específica entre o material adsorvente e o composto de interesse, o adsorvido, formando entre eles ligações químicas. Neste processo é formada uma camada de substância adsorvida na superfície do material utilizado como adsorvente [43]. Na interação física, potencialmente mais fraca que a química, ligações não são formadas, a remoção ocorre principalmente por uso de forças intermoleculares. Para este tipo de adsorção, podem-se ter várias camadas de moléculas adsorvidas [5].

A contaminação das águas por corantes têxteis representa uma enorme preocupação global e o Brasil destaca-se por ser um dos principais produtores e consumidores de materiais utilizados em processos de tingimento. Há uma estimativa de que cerca de 10.000 tipos de corantes e pigmentos são utilizados em todo o mundo, totalizando um consumo anual de aproximadamente 700.000 toneladas, onde 26.500 toneladas são utilizadas apenas no Brasil [44]. Esses números demonstram a extensão do problema dando uma noção da quantidade de material utilizado nesse processo e na quantidade de material que é descartado inadequadamente após o processo de tingimento.

Grande parte dos corantes têxteis são compostos aromáticos com elevada massa molar e boa parte deles apresentam características carcinogênicas e mutagênicas e a presença deles em efluentes industriais podem desencadear em sérios problemas de contaminação ambiental devido, principalmente à sua alta toxicidade [5]. Portanto, a remoção desses contaminantes de efluentes industriais torna-se uma prioridade e é importante que haja medidas que ajudem a minimizar o impacto negativo desses corantes quando presentes no meio ambiente.

Processos de industrialização possuem atividades com potencial contaminação de solos, ar e água. O meio ambiente recebe esses contaminantes e não possui recursos próprios para a sua remoção. Muitos desses contaminantes possuem propriedades prejudiciais, tanto à natureza quanto ao ser humano e a implementação de métodos de remoção desses contaminantes é fundamental, tais como o desenvolvimento de materiais que permitam a remoção eficaz de determinados contaminantes contribuindo para a redução dos riscos quando estes estão presentes no meio ambiente.

1.3.1 Remoção de corantes têxtil de efluentes por adsorção e adsorventes típicos utilizados

Diversas técnicas de remoção de corantes têxtil são conhecidas hoje em dia, dentre elas, destacam-se a adsorção, coagulação, floculação, processos de eletrólise, membranas e entre outros. A utilização de uma técnica frente a outra está atrelada ao processo em que esse corante deve ser submetido para a sua remoção, a sua estrutura e a características próprias de cada um deles.

Segundo a Resolução nº375 de 2005 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), o descarte de corantes seja de qualquer fonte gerada pelo homem não é permitido, desde que eles sejam facilmente removidos por processos de coagulação, filtração ou sedimentação [45].

Nem sempre o processo de remoção de um determinado corante é replicável ou próprio para o uso em outros corantes que possuam propriedades distintas, o que o torna um procedimento muito específico, potencialmente caro e impossibilita que

seja aplicado em uma escala industrial, onde, atualmente, mais de 10 mil corantes sintéticos são produzidos em grande escala e aproximadamente 2 mil desses corantes são destinados a utilização na produção têxtil [46].

Dentro dessa discussão, processos que utilizam a adsorção para a remoção de corantes têm ganhado destaque devido, principalmente, a possibilidade de ser utilizado em larga escala e de ser reutilizável. Mesmo que o tipo de corante a ser removido esteja atrelado diretamente no emprego de uma técnica de remoção mais eficiente.

Estudos desenvolvidos mostram a eficiência de adsorventes diversos na remoção de corantes por adsorção. Carvão ativado produzido a partir da palha de Azevém foi aplicado com sucesso na remoção do corante azul de metileno [47].

O carvão ativo é um importante material utilizado no processo de adsorção de vários compostos, entre eles os corantes. Os carvões ativados formam uma grande e importante classe de sólidos porosos que têm uma ampla gama de aplicações e devido a sua elevada área superficial e porosidade em sua estrutura o processo de adsorção de gases, vapores e líquidos têm sido bastante estudado [48].

Heylmann *et al*, 2021 desenvolveram estudos mostrando a eficiência de remoção dos corantes preto reativo 5 e azul de metileno a partir do emprego de carvão ativado produzido a partir do caroço de pêssago. O carvão ativado obtido apresentou boa eficiência de remoção para os corantes estudados no tratamento de efluentes provenientes da indústria têxtil [49].

Um material que também é bastante utilizado no processo de adsorção são as sílicas. Devido a sua disponibilidade relativamente fácil e baixo custo, o uso de adsorventes como sílica, fibras de vidro e perlita para a remoção do corante azul de metileno em águas residuais tem sido intensificado [50]. Corantes azo aniônicos foram removidos de efluentes reais utilizando como adsorvente sílica gel aminofuncionalizada com 3-aminopropiltriethoxisilano [51].

Óxidos mistos com estrutura perovskita são reportados na literatura como bons materiais adsorventes de corantes têxteis como o azul bezaktiv [52], azul de metileno [53] e o vermelho do Congo [54]. Essa propriedade adsorvente está ligada à possibilidade de variação da estrutura e a capacidade de substituição parcial dos íons metálicos em sua estrutura que, de acordo com o estado de oxidação dos metais

envolvidos, podem criar vacâncias aniônicas e catiônicas [07].

Adsorventes microporosos e mesoporosos contendo lantânio são relatados na literatura apresentando bons resultados de adsorção do corante vermelho do Congo. A eficiência de adsorção desses materiais frente a outros está relacionada com a sua maior área total, volume e diâmetro dos poros [55]. Entretanto, em alguns casos apenas as propriedades texturais não são suficientes para explicar precisamente os efeitos de adsorção ocorridos entre o adsorvato e o adsorvente.

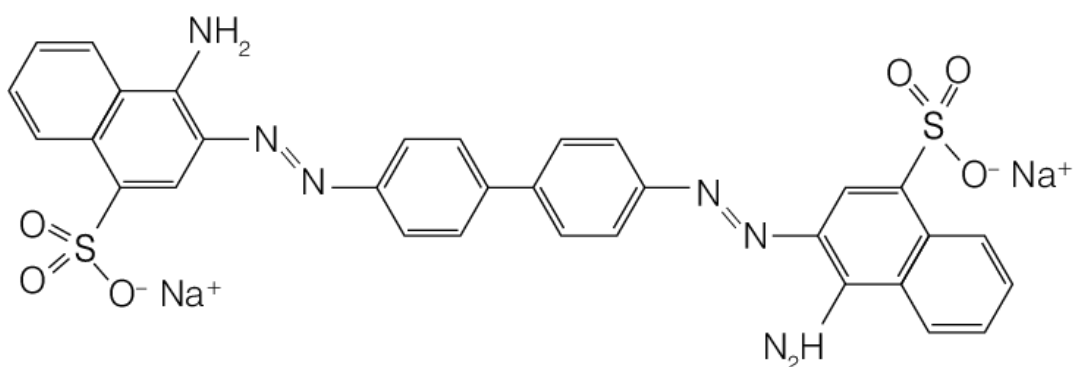
Além da influência das características texturais, a adsorção de espécies volumosas e eletricamente carregadas, como é o caso do corante vermelho do Congo, sofrem a influência de interações eletrostáticas. E a depender do tipo de material e da sua estrutura este pode ser um fator predominante para que ocorra o processo de adsorção. O vermelho do Congo é um corante aniônico e com relativo volume estrutural, possivelmente o principal mecanismo de interação com os adsorventes seja por interações eletrostáticas, no entanto, parâmetros estruturais não deixam de influenciar no processo, mesmo que não sejam os fatores determinantes [55].

Apesar de na literatura os óxidos mistos serem apresentados com bons resultados na aplicação da adsorção de corantes, não há relatos da aplicação direta de óxidos mistos de estrutura pirocloro no processo de adsorção de corante têxtil, como é o caso do vermelho do Congo. No entanto, levando em consideração a discussão anterior acerca da estrutura do tipo pirocloro e considerando que processos de adsorção podem ocorrer devido a propriedades texturais e/ou interações eletrostáticas, é importante explorar estas características como uma área de pesquisa com potencial aplicação promissora, pois oferece a oportunidade de desenvolver soluções eficientes e sustentáveis nesta área repleta de desafios ambientais principalmente relacionada à remoção de contaminantes de efluentes.

1.4 Corante vermelho do Congo

O corante têxtil vermelho do Congo é um dos principais exemplos de corantes do tipo azo, que é um composto orgânico que contém a presença de um ou mais grupos azo ($-N=N-$) em sua estrutura. Esses grupos absorvem energia na região do visível e são os responsáveis por garantir a coloração característica de cada corante. A estrutura molecular do corante vermelho do Congo (Figura 4) [56,57], é composta por um núcleo benzênico em seu centro com alguns grupos funcionais ligados a ele, o que permite que o corante tenha alta solubilidade em água.

Figura 4 | Estrutura química da molécula do corante vermelho do Congo [56].



Fonte: Bradha et al., 2015.

No caso do corante vermelho do Congo, que é um corante aniônico, a presença do grupo azo desempenha um papel fundamental em sua estrutura. Esse grupo consiste em dois átomos de nitrogênio ligados entre si por uma ligação dupla e são os responsáveis diretos por sua coloração intensa. No entanto, a presença desse grupo azo em corantes aniônicos, além da presença de grupos funcionais polares em sua estrutura, faz com que corantes desse tipo apresentem um elevado potencial tóxico e que podem gerar metabólicos carcinogênicos [19] e, portanto, sua presença em águas residuais e seu efeito prejudicial ao meio ambiente é um fator preocupante, uma vez que sua alta estabilidade química permite que ele esteja presente nesses meios por longos períodos de tempo, potencializando seus efeitos prejudiciais [58].

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar a obtenção de óxidos mistos de estrutura pirocloro, a base de lantânio e zircônio, com dopagem de ferro ou níquel pelo método proteico modificado, e avaliar a eficiência na remoção de corante têxtil.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar a eficiência do método proteico modificado usando colágeno na formação da fase pirocloro para obtenção dos materiais $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$.
- Avaliar o efeito da dopagem de metal no sítio B na formação da estrutura pirocloro.
- Avaliar a eficiência dos materiais preparados como adsorvente para remoção do corante vermelho do congo.
- Avaliar a influência da massa do adsorvente e do pH do meio nos ensaios de adsorção do corante vermelho do Congo.
- Avaliar o desempenho dos materiais preparados na adsorção do corante vermelho do Congo em função do tempo de contato e da temperatura do ensaio.
- Avaliar a eficiência dos adsorventes em ciclos de reuso.
- Avaliar e comparar o desempenho dos materiais preparados na remoção de corantes têxteis presentes em efluentes industriais em comparação com outros materiais adsorventes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese de materiais tipo pirocloro pelo método proteico modificado

A Tabela 1 mostra os reagentes utilizados para a síntese dos materiais $\text{La}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pelo método proteico modificado e o corante utilizado para os ensaios de adsorção.

Tabela 1 | Relação de reagentes utilizados para síntese e ensaios.

Reagentes	Fórmula Molecular	Marca	Pureza (%)
Nitrato de lantânio hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica	99,0
Nitrato de zircônio hidratado	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ACS Científica	99,0
Nitrato de níquel(II) hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Neon	97,0
Nitrato de ferro(III) nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Synth	98,0
Colágeno	-	Stem pharmaceutical	-
Vermelho do Congo	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$	Riedel-de Haen	-

As sínteses dos materiais ocorreram pelo método proteico modificado utilizando o colágeno como o agente quelante com o objetivo de preparar três materiais sendo dois com dopagem: $\text{La}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ e um material sem dopagem: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Na Tabela 2 estão relacionados os materiais sintetizados e suas respectivas condições de síntese.

Tabela 2 | Relação de materiais sintetizados, siglas e condição de síntese.

Amostra	Sigla	Temperatura de calcinação (°C)
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	LZO-350	350
$\text{La}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$	LNZO-350	350
$\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$	LFZO-350	350
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	LZO-900	900
$\text{La}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$	LNZO-900	900
$\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$	LFZO-900	900

No procedimento de síntese dos materiais foi utilizada uma metodologia adaptada da literatura [19]. As sínteses dos materiais objetivaram a obtenção de 2,0g de cada um deles. Para a síntese do material puro, inicialmente uma massa estequiométrica do reagente que deve ocupar o sítio B (nitrato de zircônio hidratado), foi dissolvida em 150 mL de água destilada sob agitação magnética a 30 °C por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se uma massa estequiométrica do reagente que deve ocupar o sítio A (nitrato de lantânio hexahidratado), mantendo o sistema sob a mesma temperatura por mais 30 minutos. Após esse período, o sistema foi submetido a uma elevação de temperatura até se estabilizar em torno de 70 °C quando foi adicionada a massa do colágeno na proporção 1:1 com a massa relativa nos nitratos utilizados na síntese, mantendo o sistema nessa faixa de temperatura sob agitação magnética durante 1 hora e 30 minutos.

Após esse período, o sistema foi submetido a uma etapa de pré calcinação por 2 horas em forno mufla a 350 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O material obtido foi submetido à maceração utilizando um almofariz com pistilo formando o pó precursor. Parte desse pó foi submetido à calcinação em forno mufla a uma temperatura de 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ o qual permaneceu por 2 horas. O restante do pó precursor foi armazenado para análises posteriores.

Para as sínteses dos materiais que possuem dopagem, o procedimento experimental ocorreu da mesma forma, porém, acrescentando a massa estequiométrica nos nitratos de níquel(II) ou ferro(III) após a adição do nitrato de zircônio, considerando que os dois materiais irão ocupar estequiometricamente o sítio B. Ambos os materiais passaram pelos mesmos procedimentos de pré calcinação e calcinação que o material sem dopagem.

3.2 Caracterização das amostras

3.2.1 Difratometria de raios X pelo método do pó

A análise para identificação das fases cristalinas nas amostras calcinadas a 900 °C foi realizada com os procedimentos da técnica de difração de raios X, utilizando um difratômetro DMAX100 Rigaku, localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, *Campus* São Cristóvão. Utilizou-se como condição de análise de DRX a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 2θ no intervalo de 5 a 65°, passo de 0,02 e varredura 1° min^{-1} . Os padrões de difração obtidos foram comparados com os padrões ICSD.

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

As amostras obtidas foram submetidas à técnica de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, na faixa de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} , utilizando o método de preparo de pastilhas a base de KBr. Para a realização desta técnica foram utilizados 100 mg de KBr e 2 mg dos materiais obtidos. O equipamento utilizado foi o espectrômetro de IV do fabricante Shimadzu, modelo IRPrestige-21, localizado no laboratório Multiusuário II da Universidade Federal de Sergipe, *Campus* São Cristóvão.

3.2.3 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas dos materiais tratados termicamente foram realizadas por um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL min⁻¹, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, na faixa de temperatura de 20 °C a 1000 °C, em cadinho de platina, utilizando cerca de 7 mg do material.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas após o processo de calcinação foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura de marca Hitachi High Technologies, modelo TM-3000 localizado no laboratório Multiusuários I no Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe, *Campus* São Cristóvão. As micrografias foram obtidas com ampliações na faixa de 500 a 2000 vezes.

3.2.5 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

A determinação do ponto de carga zero (PCZ) para as amostras obtidas após a calcinação foi realizada com base na metodologia adaptada da literatura [59]. Foi utilizado o método de equilíbrio em sistema de batelada e reproduzido em triplicata para minimização de erros. Neste procedimento, foram adicionados 20 mg do adsorvente em um béquer de 50 mL e adicionados 20 mL da solução de NaCl (Dinâmica) previamente preparada a 0,1 mol L⁻¹. O sistema foi submetido a ajustes de pH (3, 5, 7, 9 e 11) utilizando soluções de NaOH (Synth) a 0,1 mol L⁻¹ ou HCl (Neon) a 0,05 mol L⁻¹. O sistema foi submetido a agitação magnética por 1 hora a temperatura ambiente. Após esse tempo, ele foi submetido ao processo de filtração comum em papel filtro e realizou-se a medida de pH final das soluções com um pHmetro de bancada (Micronal).

3.2.6 Adsorção de nitrogênio a 77K

As amostras obtidas após o procedimento de calcinação a 900 °C foram submetidas à técnica de adsorção de nitrogênio a 77K para que fosse determinada a área superficial específica pelo método BET. As amostras foram submetidas a degaseificação a 300 °C por 1 hora e em seguida foi obtida uma isoterma com sete pontos de adsorção utilizando o equipamento Quantachrome, modelo NOVA 1200e, localizado no Laboratório Multiusuário I no Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe, *Campus* São Cristóvão.

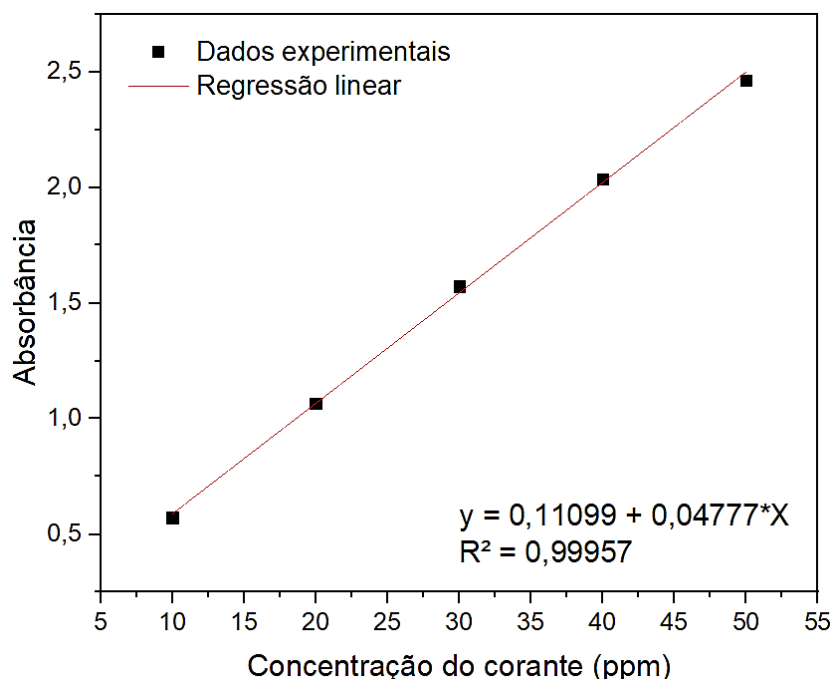
3.3 Estudos de adsorção do corante vermelho do Congo

3.3.1 Preparo da solução e determinação do espectro de absorção

Para realizar os ensaios de adsorção do corante vermelho do Congo foram inicialmente preparados 1 litro de solução aquosa contendo 30ppm do corante, que, em seguida, foi analisada em um espectrofotômetro de absorção na região UV-VIS da marca Shimadzu modelo UV-1800, localizado no laboratório Multiusuário II da Universidade Federal de Sergipe, *Campus* São Cristóvão, utilizando cubetas de vidro de 3,5 mL com caminho óptico de 1 cm. A varredura foi aplicada no intervalo de comprimento de onda entre 400 e 700 nm, o qual foi possível encontrar 498 nm como máximo de absorção, valor confirmado na literatura [60].

A curva de calibração apresentada na Figura 5 foi obtida a partir de soluções do corante vermelho do Congo com concentrações de 10ppm, 20ppm, 30ppm, 40ppm e 50ppm. Estas soluções foram preparadas em triplicata.

Figura 5 | Curva de calibração para as soluções do corante vermelho do Congo.



3.3.2 Estudo do efeito do pH do meio e da massa do adsorvente na remoção do corante

O estudo do pH foi realizado com massa e tempo fixos. Os testes foram realizados nos materiais obtidos após o procedimento de calcinação a 900 °C. Os testes foram realizados em agitadores magnéticos utilizando erlenmeyer de 50 mL com 20 mL da solução do corante a 30 ppm e 20 mg do material adsorvente.

Inicialmente, o adsorvente utilizado foi previamente seco na estufa por 30 min a 60 °C. Foram realizados os ajustes do pH (1, 3, 5, 7, 9 e 11) da solução do corante utilizando soluções aquosas de NaOH (Synth) a 0,1 mol L⁻¹ e HCl (Neon) a 0,05 mol L⁻¹, em seguida, foi adicionada a massa do adsorvente. O sistema foi submetido a agitação magnética por 1 hora e 30 minutos a temperatura ambiente.

Ao final do tempo o sistema foi submetido ao processo de filtração simples utilizando papel filtro e a solução obtida foi analisada por espectroscopia de absorção UV-Vis utilizando um espectrofotômetro de marca Shimadzu, modelo UV-1800, na faixa de comprimento de onda de 700 a 400 nm. Foram utilizadas cubetas de vidro de 3,5 mL com caminho óptico de 1 cm. O estudo foi realizado em triplicata para minimização dos erros.

O estudo da massa foi realizado com tempo fixo e sem correção do pH do meio. Os testes foram realizados nos três materiais obtidos após o procedimento de calcinação a 900 °C. Os testes foram realizados em erlenmeyers de 50 mL contendo 20 mL da solução do corante a 30 ppm, 10, 20 e 30 mg do material adsorvente utilizado que foi previamente seco na estufa por 30 min a 60 °C.

O sistema foi submetido a agitação magnética por 1 hora e 30 minutos a temperatura ambiente. Ao final do tempo o sistema foi submetido ao processo de filtração simples utilizando papel filtro e a solução obtida foi analisada por espectroscopia de absorção UV-Vis nas mesmas condições que procedeu o estudo do pH. O estudo foi realizado em triplicata para minimização dos erros.

3.3.3 Estudo do efeito do tempo de contato na remoção do corante

As amostras obtidas após a calcinação foram submetidas aos ensaios de adsorção do corante vermelho do Congo afim de verificar suas capacidades adsorptivas em meio aquoso.

Os testes foram realizados em um banho Dubnoff com controle de agitação e aquecimento da Tecnal, com temperatura de 30 °C, 40 °C e 50 °C, utilizando erlenmeyers de 125 mL contendo 10 mg da massa do adsorvente previamente seca na estufa por 30 min a 60 °C e 20 mL da solução do corante vermelho do Congo a uma concentração de 30 ppm. Os tempos de contato foram de 10, 20, 30, 50, 70, 90 e 120 minutos.

Após esses tempos os sistemas foram submetidos a filtração comum utilizando papel filtro. A solução resultante foi submetida a análise por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis nas mesmas condições utilizadas na solução de referência.

Nestes estudos o pH da solução do corante foi medido no início e no final dos procedimentos mantendo-se constante em pH = 5, este é o pH natural da solução de referência.

Os valores de eficiência de adsorção (E%) e da quantidade de corante adsorvido (qe) em miligramas por grama do adsorvente foram calculados com base na equação 1 e 2, [61], respectivamente.

$$E\% = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V (C_0 - C)}{m} \quad (2)$$

C_0 é a concentração inicial da solução, em mg L⁻¹;

C é a concentração final da solução no tempo t , em mg L⁻¹;

V é o volume da solução, em L;

m é a massa do adsorvente, em g.

3.3.4 *Recuperação e estudo da utilização em ciclos do mesmo adsorvente*

Após a realização dos testes de adsorção por tempo de contato, o sólido retido no papel filtro foi guardado para a realização dos estudos de utilização em ciclos e regeneração/reutilização. As massas recuperadas de cada material foram juntadas e foram separados 150 mg de cada adsorvente, sendo que 50 mg desse material foi novamente submetido ao processo de calcinação em forno mufla a uma temperatura de 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ o qual permaneceu por 2 horas (para o estudo da regeneração/reutilização) . Os outros 100 mg foram secos na estufa a 60 °C por 30 minutos (para o estudo da reutilização em ciclos).

O estudo da reutilização em ciclos foi realizado em erlenmeyers de 50 mL contendo 20 mL da solução do corante a 30 ppm e 100 mg do material adsorvente. O sistema foi submetido a agitação magnética em temperatura ambiente por 1 hora e 30 minutos. Ao final do tempo o sistema foi submetido ao processo de filtração comum utilizando papel filtro. A solução obtida foi analisada por espectroscopia de absorção UV-Vis nas mesmas condições descritas anteriormente.

O filtrado resultante foi novamente seco na estufa a 60° C por 30 min e, em seguida, foram separados 80 mg para a aplicação em um novo processo de adsorção por contato com as mesmas condições descritas acima. O mesmo procedimento foi repetido utilizando 50 mg e posteriormente 20 mg do material adsorvente. Totalizando um processo de reutilização de 5 vezes, considerando a primeira utilização dos materiais no processo de adsorção.

Para o estudo da regeneração/reutilização foi utilizado as mesmas condições de ensaio descrito anteriormente, exceto que foi utilizado 50 mg de adsorvente regenerado por calcinação.

3.3.5 Estudo da aplicação dos materiais preparados na remoção de corantes de efluente industrial

Os materiais adsorventes obtidos do processo síntese foram submetidos ao estudo de remoção de corantes têxteis de efluente industrial. Para este procedimento, foi coletado 1L de efluente industrial coloração vermelha obtido após o processo de tingimento em uma pequena indústria de tecidos localizada em Sergipe/Brasil. O pH medido no momento da coleta foi de pH = 7. A amostra foi encaminhada para o laboratório SinCat/UFS.

Para o estudo, foi realizada a diluição da amostra com água destilada na proporção de 1:1, em seguida ela foi analisada em um espectrofotômetro UV-Vis nas mesmas condições descritas anteriormente. Foi realizado o estudo da fotodegradação do corante nos tempos de 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120 e 150 min. Para o estudo de adsorção do corante foram utilizados 10mg do material adsorvente previamente seco na estufa a 60 °C por 30 min e 20 mL da solução do corante. A solução permaneceu sob agitação magnética pelo tempo de 120 min. Em seguida, a solução foi filtrada e analisada no espectrofotômetro UV-Vis.

O estudo foi realizado com os materiais calcinados (LZO900, LFZO900 e LNZO900), com os pós precursores (LZO350, LFZO350 e LNZO350), com carvão ativado comercial e com sílica gel. Para minimização de erros o estudo foi realizado em triplicata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização estrutural dos adsorventes

A caracterização dos materiais através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) permitiu identificar grupos presentes nas amostras trabalhadas. Os espectros de FTIR das amostras são apresentados nas Figuras 6 a 8.

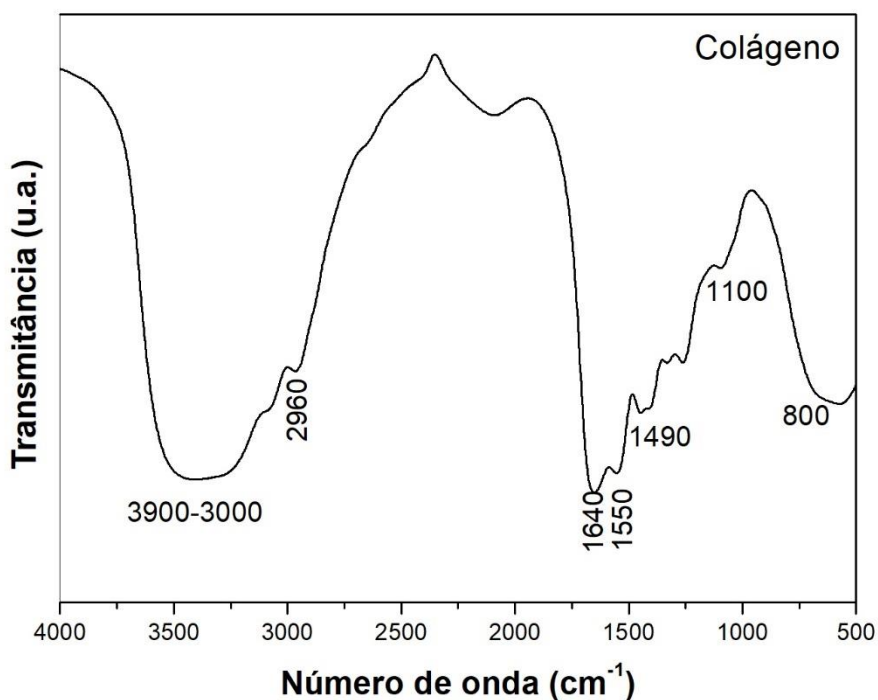
A análise do espectro de infravermelho do colágeno, apresentado na Figura 6, mostra informações importantes sobre sua estrutura molecular. O colágeno é uma proteína, constituído por aminoácidos, apresentando grupo amino e carboxila que estão ligados ao mesmo átomo de carbono [62].

No espectro, é possível notar uma banda larga na região de $3900\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ a qual está associada aos modos vibracionais dos estiramentos simétricos característicos da ligação O-H, provenientes da molécula de água, dos grupos OH presentes no colágeno e do estiramento da ligação N-H proveniente de aminas secundárias [63]. Essa banda larga é fundamental para a identificação da presença desses grupos funcionais o que contribui na identificação de grupos característicos do colágeno.

Na região entre 1640 e 1550 cm^{-1} aparece uma banda de intensidade média referente ao dobramento N-H de aminas primárias. Na região aproximada de 2960 cm^{-1} é possível notar uma banda de absorção referente ao estiramento C-H sp^1 que sempre ocorrem em frequências mais baixas que 3000 cm^{-1} [63].

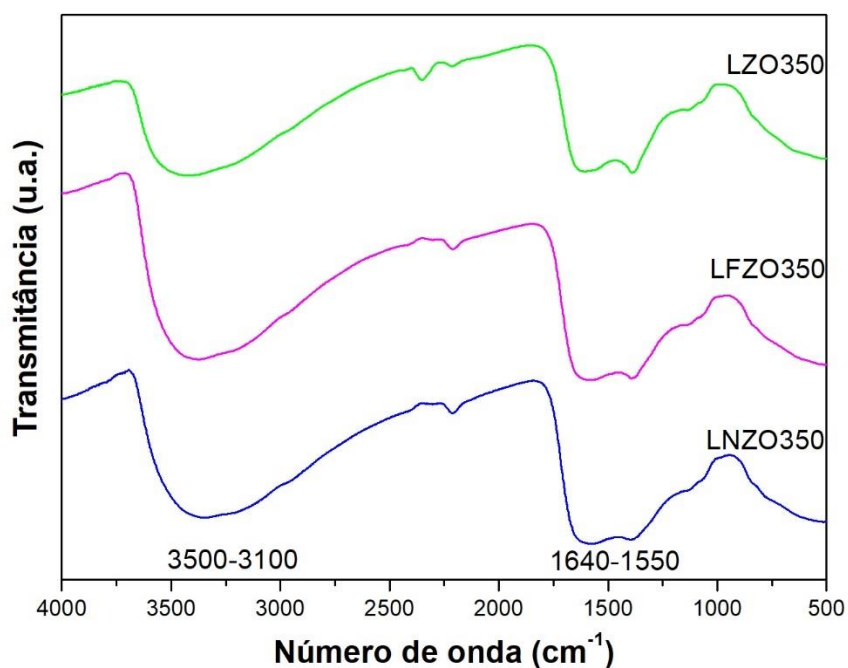
Além dessas bandas identificadas é possível notar na faixa aproximada de 1490 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} que são característicos da absorção de estiramento C-N com uma banda de intensidade média para forte. Na região próxima de 800 cm^{-1} é possível observar uma absorção de dobramento fora do plano na ligação N-H de aminas primárias e secundárias [63].

Figura 6 | Espectro FTIR do colágeno utilizado na síntese.



Na Figura 7 são apresentados os espectros FTIR para os materiais LZO, LFZO e LNZO tratados termicamente a 350 °C e a Tabela 3 mostra as atribuições das bandas.

Figura 7 | Espectros FTIR para as amostras LZO, LFZO e LNZO tratadas a 350 °C.



Após o processo do tratamento térmico ainda é possível notar uma banda larga na região entre 3500-3000 cm^{-1} referente à vibração de estiramento da ligação O-H, o que pode indicar a presença de moléculas de água ainda remanescentes do processo de síntese. Além disso é possível notar uma banda de dobramento N-H na região entre 1640 e 1550 cm^{-1} .

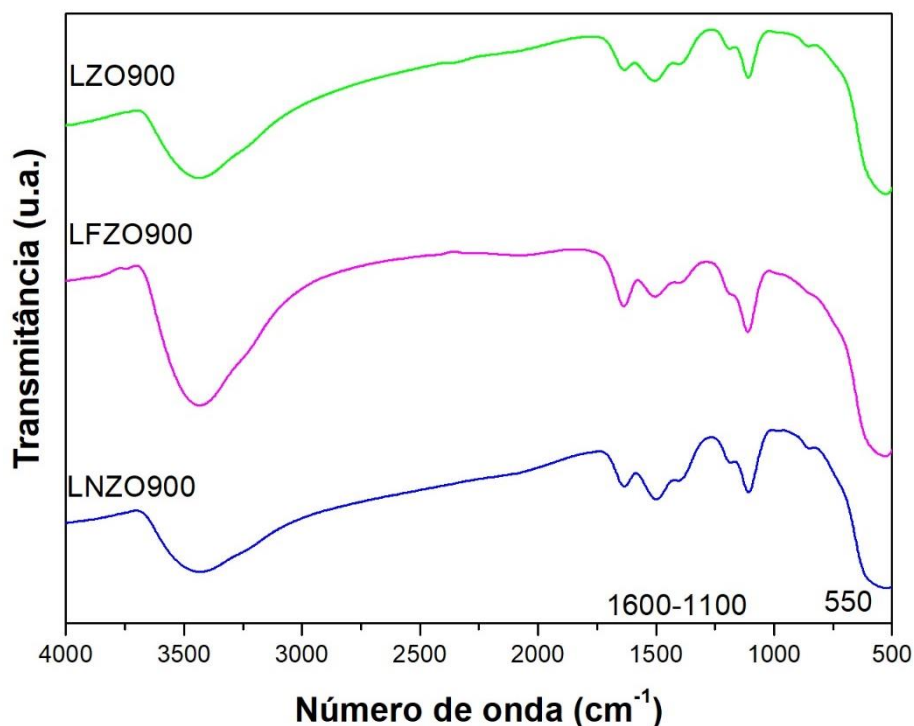
No entanto, bandas características provenientes do colágeno observadas no intervalo de 1100 a 1640 cm^{-1} estão atenuadas nos materiais após o tratamento térmico. Este comportamento pode sugerir uma possível coordenação desses grupos funcionais com os cátions presentes na solução [07]. O que pode ser um indicativo da interação entre as espécies iônicas presentes na solução com as estruturas do colágeno.

Tabela 3 | Atribuições dos espectros FTIR dos materiais LZO, LFZO e LNZO tratados termicamente.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições	Material
3500 – 3000	Vibração de estiramento da ligação O-H	LZO350, LFZO350 e LNZO350
1640 – 1550	Dobramento N-H	LZO350, LFZO350 e LNZO350

Na Figura 8 são apresentados os espectros da região do infravermelho dos materiais LZO, LFZO e LNZO obtidos após o processo de calcinação a 900 °C e a Tabela 4 mostra as atribuições das bandas.

Figura 8 | Espectros FTIR para os materiais LZO, LFZO e LNZO calcinado a 900 °C.



A análise feita observando os espectros de FTIR de ambos os materiais, tratados termicamente e calcinados, demonstra que os estiramentos apresentados não fogem do esperado, comportamento evidenciado principalmente pelo aumento da intensidade referente ao estiramento da ligação M-O presente nos materiais calcinados a 900 °C, o que indica a formação de óxidos [64].

Ainda é possível notar bandas mais acentuadas na região entre 1600 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} referente ao grupo carbonato e o dobramento N-H. Contudo, no espectro do material calcinado a 900 °C as vibrações próximas a 550 cm^{-1} ficaram mais evidentes, o que indica a formação de óxidos através da ligação M-O [65].

Na Tabela 4 são apresentadas as atribuições dadas aos espectros dos materiais calcinados a 900 °C.

Tabela 4 | Atribuições aos espectros FTIR dos materiais LZO, LFZO e LNZO calcinados a 900 °C.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Material
1600-1100	Estiramento assimétrico do carbonato e dobramento da ligação N-H	LZO900, LFZO900 e LNZO900
550	Ligação M-O	LZO900, LFZO900 e LNZO900

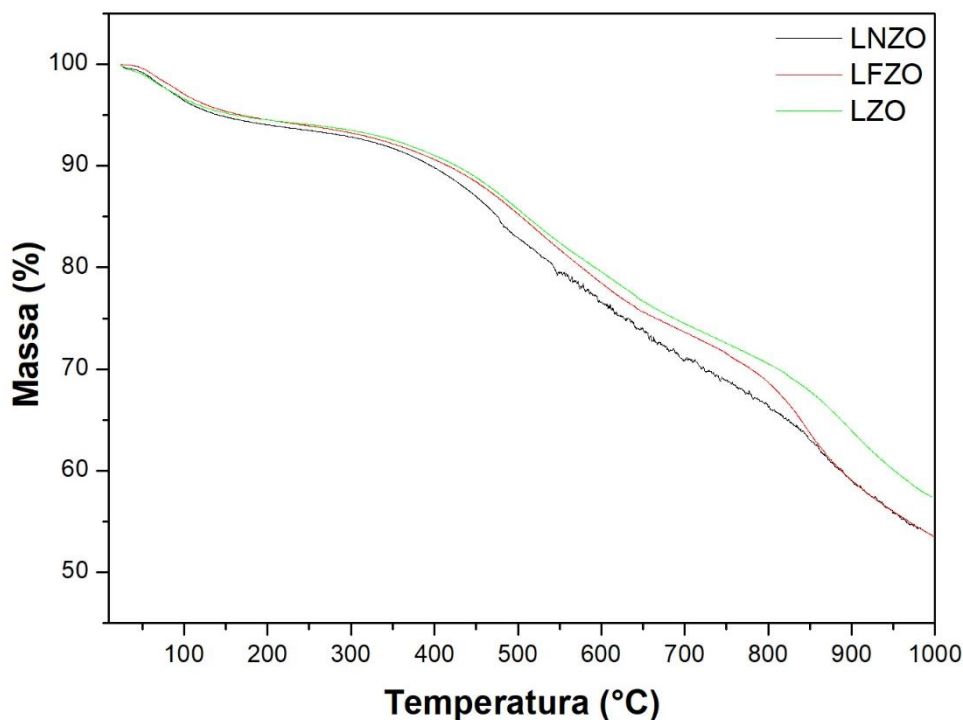
Em todos os materiais a banda de estiramento da ligação M-O ficou mais evidente quando comparados com os materiais tratados termicamente a 350 °C, o que sugere que a calcinação a 900 °C conduz a formação de óxidos. No entanto, para entender melhor o comportamento dos materiais tratados termicamente é importante estudar a sua decomposição térmica e entender a estabilidade deles quando submetidos ao aumento de temperatura.

A análise por termogravimetria foi realizada com a finalidade de observar as variações de massa que ocorrem com as amostras quando submetidas ao processo de aquecimento. Essas variações podem ser causadas por transformações físicas e/ou químicas e a partir dos dados obtidos pela técnica de termogravimetria é possível estabelecer uma estimativa da temperatura mínima de calcinação em que os materiais precursores devem ser submetidos para que haja a eliminação de possíveis compostos orgânicos remanescentes da síntese [66].

No caso dos materiais tratados termicamente a 350 °C, a análise de FTIR mostrou indícios de materiais orgânicos, inclusive de moléculas de água que podem estar presentes no material e que são remanescentes do processo de síntese e o estudo termogravimétrico permite um melhor entendimento sobre a estabilidade térmica de um material além de identificar a faixa de temperatura em que ocorre a sua decomposição [19].

Na Figura 9 são apresentados os resultados das curvas termogravimétricas para os materiais tratados termicamente a 350 °C obtidos pelo método proteico modificado.

Figura 9 | Curvas das análises termogravimétricas dos materiais LZO, LFZO e LNZO tratados termicamente a 350 °C.



Os dados obtidos através da técnica de análise termogravimétrica fornecem informações importantes que podem evidenciar possíveis reações que ocorreram durante o processo de aquecimento, tais como decomposição, oxidação ou desidratação. No entanto, avaliando os dados apresentados na figura 9, não foi possível determinar com precisão a quantidade de estágios de decomposição térmica, o que dificultou também na obtenção da sua DTG que apresentou ruídos significativos.

A primeira perda de massa está relacionada com a perda de água ainda presente na amostra, característico do processo de secagem. Já os eventos posteriores indicam uma perda de massa acentuada evidenciando uma decomposição em vários estágios com produtos intermediários poucos estáveis.

Isso indica que maiores temperaturas podem ser necessárias para promover a completa decomposição orgânica de material remanescente da síntese ou que há possivelmente a presença de impurezas presentes no colágeno o qual não identifica em seu rótulo informações sobre processos de purificação deste material [66].

Os dados apresentados na Figura 9 podem ser correlacionados com os dados de FTIR, uma vez que nos materiais tratados termicamente foi possível observar

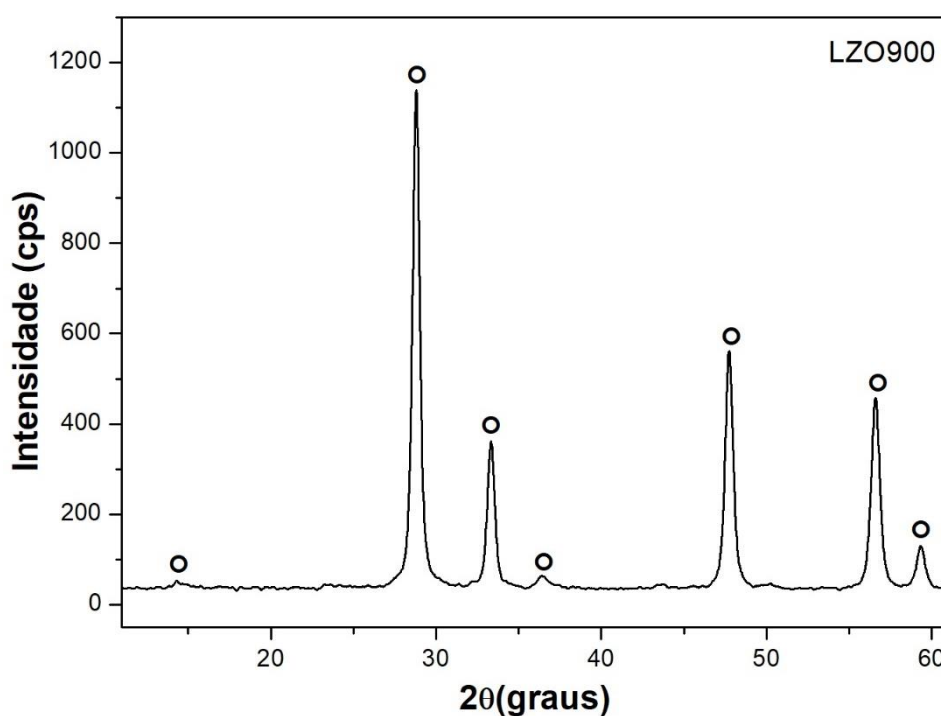
bandas características de materiais orgânicos remanescentes ainda do processo de síntese, o que pode evidenciar que a formação do óxido ocorre em faixas de temperaturas próximas ou superiores a 900 °C.

Para entender melhor a estrutura dos materiais e avaliar se houve a formação da fase na faixa de temperatura utilizada para calcinação, as amostras obtidas foram submetidas à análise por difração de raios X método do pó, considerando que esta é uma técnica importante na análise da estrutura de materiais cerâmicos.

Com ela, foi possível determinar formação de fase cristalina nos três materiais calcinados. As Figuras 10 a 12 apresentam os padrões de difração de raios X obtidos para os materiais sintetizados pelo método proteico modificado e calcinados a 900 °C.

A Figura 10 apresenta o padrão de difração de raios X para o material LZO900. A formação da fase pirocloro para este material foi confirmada através da comparação dos dados obtidos com o padrão de difração ICSD n° 180491 correspondente a estrutura $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

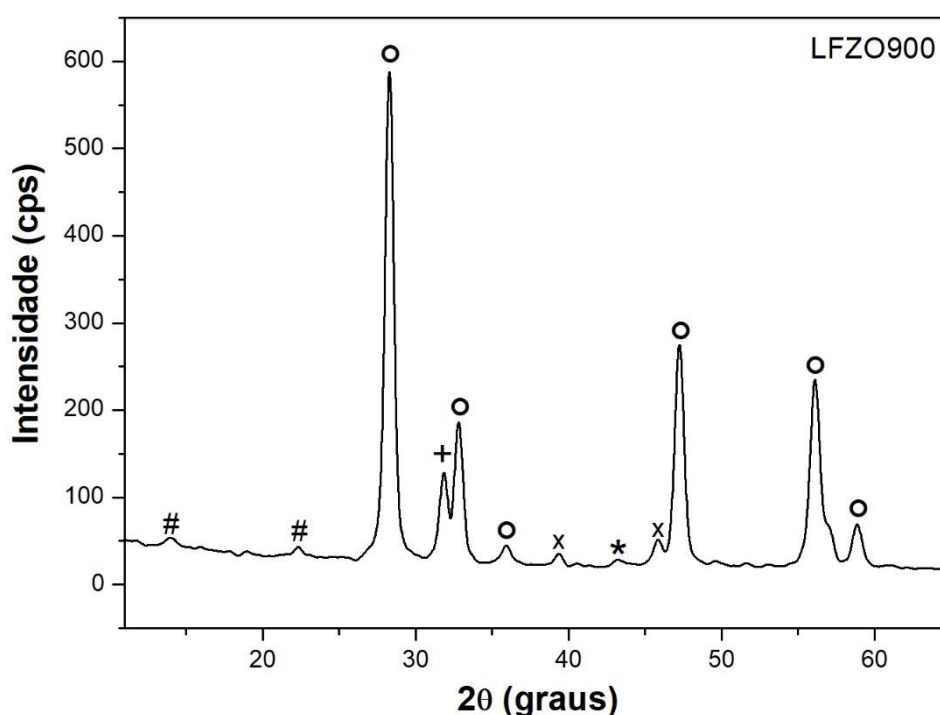
Figura 10 | Padrão de difração de raios X do material LZO900. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (°).



No difratograma do material LZO900 nota-se picos de maior intensidade em $2\theta = 28,60^\circ$ (222); $33,20^\circ$ (040); $47,60^\circ$ (404); $56,50^\circ$ (226) e outros três picos de menores intensidades em $2\theta = 14,20^\circ$ (111); $36,20^\circ$ (313), $59,20^\circ$ (444) (ICSD 180491) que corresponde à fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ de simetria cúbica. Neste material não foram identificadas fases secundárias.

Na Figura 11 é apresentado o padrão de difração de raios X para o material LFZO900. Nele é possível notar a formação da fase pirocloro além da formação de fases secundárias.

Figura 11 | Padrão de difração de raios X do material LFZO900. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (°), $\text{LaO}(\text{OH})$ (#), ZrO (+), La_2O_3 (x) e Fe_2O_3 (*).



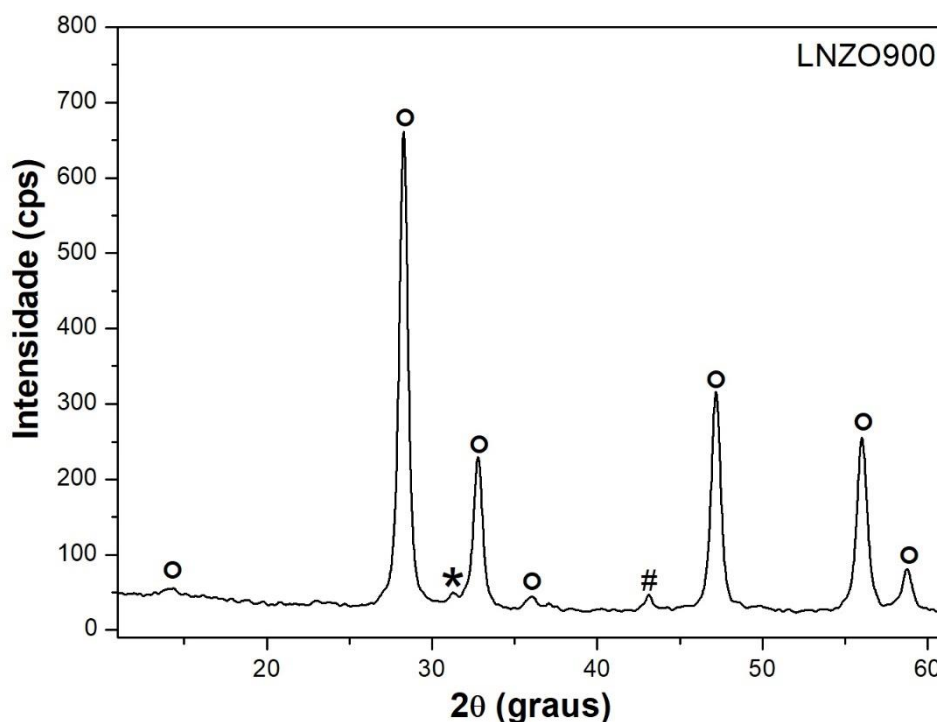
Para o material LFZO900, o pico de maior intensidade foi verificado em $2\theta = 28,60^\circ$ (222) e demais picos de menores intensidades referentes à fase pirocloro de simetria cúbica em $2\theta = 33,10^\circ$ (040); $35,88^\circ$ (313); $47,13^\circ$ (404); $56,07^\circ$ (226) e $58,76^\circ$ (444). Porém, houve também a formação de fases secundárias identificadas pelos picos em $2\theta = 14,60^\circ$ (001) e $22,00^\circ$ (100) referentes ao oxihidróxido de lantânio monoclinico ($\text{LaO}(\text{OH})$), conforme o padrão ICSD 60675.

Outras fases secundárias também foram identificadas em $2\theta = 31,84^\circ$ (111) referente ao óxido de zircônio (ZrO) de simetria cúbica conforme o padrão ICSD 647689. Também foram identificadas fases secundárias em $2\theta = 39,30^\circ$ (102) e $45,84^\circ$

(110) referentes ao óxido de lantânio (La_2O_3) trigonal conforme o padrão ICSD 7795. Por fim, também foi identificada uma fase secundária de baixa intensidade em $2\theta = 43,60^\circ$ (202) referente ao óxido de ferro (III) (Fe_2O_3) trigonal conforme o padrão ICSD 7797.

Na Figura 12 o padrão de difração de raios X mostrou a presença de picos referentes a fase pirocloro de simetria cúbica em $2\theta = 14,20^\circ$; $28,28^\circ$; $32,81^\circ$; $36,05^\circ$; $47,22^\circ$; $56,04^\circ$ e $58,74^\circ$.

Figura 12 | Padrão de difração de raios X do material LNZO900. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (°), NiO (#) e La_2NiO_4 (*).



Além dos picos que identificam a formação da fase pirocloro, também foi identificado um pico em $2\theta = 43,16^\circ$ (020) que é referente à fase NiO de simetria cúbica conforme o padrão ICSD 9866. Além disso foi identificado outro pico em $2\theta = 31,37^\circ$ (113) que é referente ao La_2NiO_4 de simetria ortorrômbica conforme o padrão ICSD 44121.

Todos os picos referentes à formação da fase pirocloro foram identificados nos três materiais calcinados a 900°C . Para o material LZO900 todos os picos correspondem à formação da fase sem a presença de fases secundárias. Porém, nos materiais dopados com Fe ou Ni (LFZO900 e LNZO900) além da formação da fase

pirocloro houve também a formação de fases secundárias, principalmente no material dopado com Fe. Neste caso, o íon Fe^{3+} possui raio iônico 0,64 Å, já o íon Zr^{4+} possui raio iônico maior, 0,72 Å, ambos com número de coordenação = 6 e atendem ao critério de estabilidade de Shannon [28] para raios iônicos de cátions presentes na estrutura de minerais do grupo pirocloro ocupando simultaneamente a posição B. Apesar disto, os materiais sintetizados com dopagem de ferro(III) (LFZO) formou fases secundárias de óxidos de ferro(III), lantânio e zircônio, sugerindo que parte do ferro(III) está fora da estrutura pirocloro e não como material dopante.

A síntese do material dopado com Ní formou duas fases secundárias de baixa intensidade, no entanto, a fase predominante foi a pirocloro. Resende, (2013) utilizou o método sol-gel para a síntese de catalisadores tipo pirocloro ($\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$), entretanto, o método de preparação dos pirocloros sol-gel não se mostrou tão eficiente, pois na amostra $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ a fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ não foi a que prevaleceu, dando lugar a fase La_2NiO_4 [67].

Gaur *et al.* (2011) desenvolveram catalisadores pirocloros do tipo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pelo método Pechini com substituições parciais nos sítios A ou B para reforma do metano com CO_2 , sendo um deles substituindo parcialmente o Zr com Ni (teor de níquel % = 0,111). Em seus resultados, ele notou a formação da fase pirocloro com a estrutura de célula unitária cúbica, assim como a obtida pelo método proteico modificado neste trabalho. Porém, fases secundárias não foram identificadas devido à baixa utilização no teor de níquel. No entanto, o pirocloro dopado com Ni não se mostrou o mais eficiente para a reforma a seco do CH_4 [34].

O tamanho médio dos cristalitos dos materiais com estrutura pirocloro sintetizados pelo método proteico modificado foram calculados, além disso, também foi determinada a área superficial. Na tabela 5 são apresentados os valores obtidos para esses dois parâmetros.

Tabela 5 | Propriedades dos adsorventes obtidos LZO, LFZO e LNZO

	LZO	LFZO	LNZO
Tamanho do cristalito (nm)	18	15	15
SSA (m^2/g)	23	29	22

Através da análise dos dados obtidos no cálculo do tamanho médio dos cristalitos é possível observar que os três materiais apresentaram valores bem próximos, sendo 15 (nm) para LFZO e LNZO e 18 (nm) para o material LZO.

Ao comparar com dados relatados na literatura o tamanho médio dos cristalitos obtidos pelo método proteico modificado apresentaram valores mais baixos e a Tabela 6 apresenta uma breve comparação do tamanho médio dos cristalitos e área superficial de materiais de estrutura pirocloro, obtidos pelo método proteico modificado (este trabalho) com materiais obtidos por outros métodos.

Tabela 6 | Tamanho médio dos cristalitos de pirocloro por método de síntese

Amostra	Método de Síntese	Tamanho médio dos cristalitos (nm)	SSA (m²/g)	Referência
LZO	Proteico Modificado	18	23	Este trabalho
LFZO	Proteico Modificado	15	29	Este trabalho
LNZO	Proteico Modificado	15	22	Este trabalho
LNZ (La ₂ Zr ₂ O ₇)	Pechini modificado	46,9	1,35	[34]
La ₂ Zr _{1,5} Ni _{0,5} O ₇	Pechini modificado	25	1,35	[67]
Pr ₂ Sn ₂ O ₇	Precursor polimérico	16,53	-	[23]

Dessa forma, analisando os dados obtidos dos materiais sintetizados neste trabalho, e comparando com outros materiais de estrutura pirocloro obtidos por métodos de síntese distintos, pode-se chegar à conclusão de que o proteico modificado é o método que, até o momento, apresentou materiais com tamanhos de cristalitos menores, principalmente nos materiais dopados com Fe ou Ní (LFZO e LNZO).

É importante essa observação uma vez que o tamanho dos cristalitos é diretamente relacionado com algumas propriedades dos materiais. Onde, materiais com menores tamanhos de cristalitos apresentam, geralmente, uma maior área superficial específica [68], o que facilita a interação da superfície do adsorvente com o adsorvato aumentando a sua capacidade de adsorver determinados contaminantes [69].

E, no caso de materiais com aplicação direta no processo de adsorção, a área superficial torna-se um parâmetro importante uma vez que ela pode influenciar diretamente na capacidade de adsorção de um material. Em geral, maiores valores de área superficial implicam em maior quantidade de sítios de adsorção disponíveis no material que permitem uma melhor interação com o adsorvato [7].

Diversas técnicas são utilizadas para a caracterização de materiais adsorventes, uma das mais importante é a determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ). Com ela é possível indicar o valor de pH no qual um determinado sólido apresenta carga nula em sua superfície [68].

Se o valor do pH do PCZ for maior que valor do pH do meio, a superfície do material fica carregada positivamente, o que favorece a adsorção de partículas carregadas negativamente – espécies aniônicas. Caso contrário, haverá uma tendência a adsorção de partículas carregadas positivamente – espécies catiônicas [70]. O corante vermelho do Congo é considerado uma espécie aniônica [71]. Portanto, a sua adsorção ocorrerá quando o pH do meio for menor do que o pH do PCZ dos materiais sintetizados neste trabalho aplicados como adsorventes.

As Figuras 13 (a, b, c) apresentam, respectivamente, os resultados obtidos do Ponto de Carga Zero para os materiais LZO900, LFZO900 e LNZO900 obtidos pelo método proteico modificado.

Figura 13a | Ponto de Carga Zero para o material LZO900.

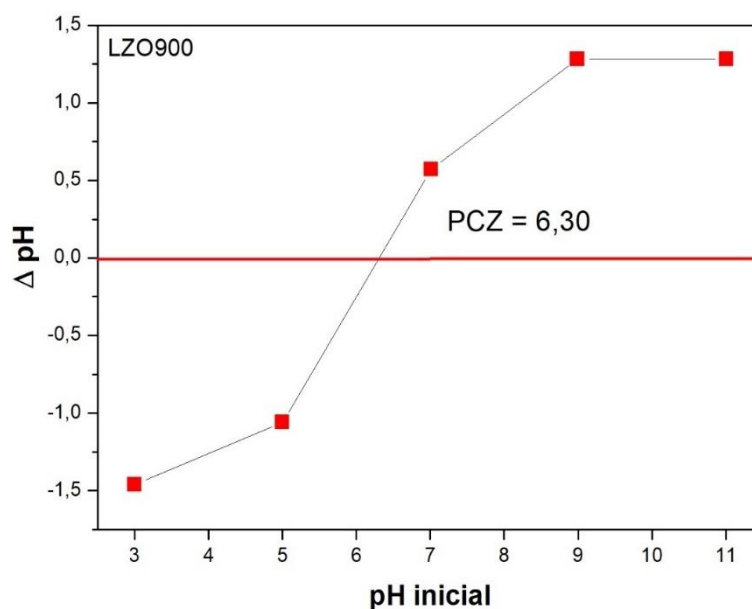
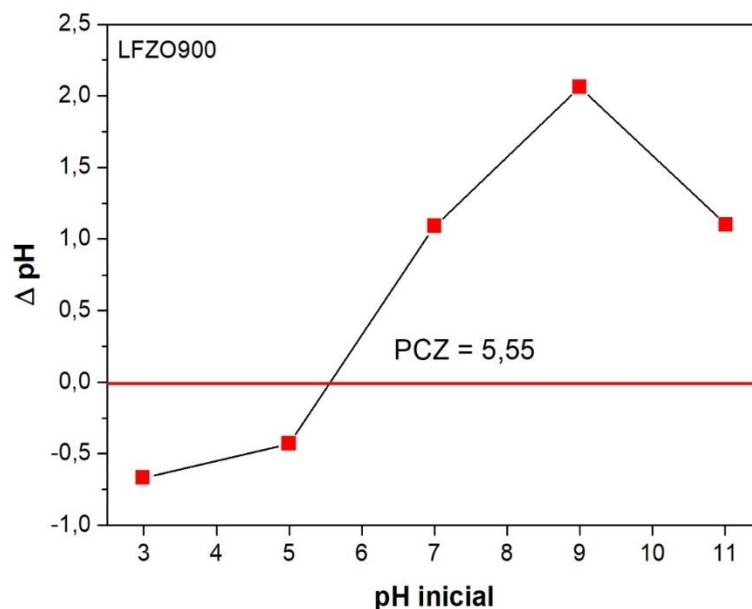
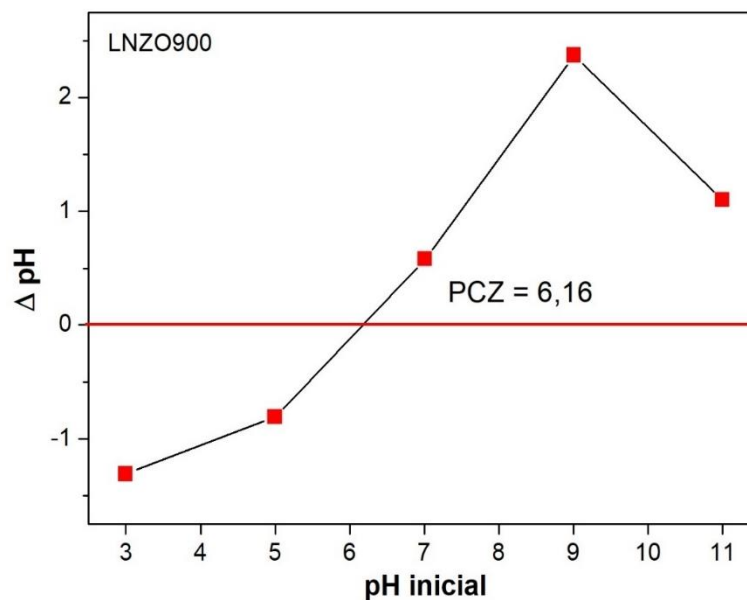


Figura 13b | Ponto de Carga Zero para o material LFZO900.**Figura 13c** | Ponto de Carga Zero para o material LNZO900.

Pelos resultados obtidos apresentados na Figura 13, pode-se concluir que o pH do PCZ dos três materiais obtidos é de aproximadamente $\text{pH} = 6$. Como o corante vermelho do Congo é uma espécie aniônica sua absorção ocorre favoravelmente quando o pH do meio for menor do que o PCZ.

O pH natural do corante vermelho do Congo é pH = 5 [72] , portanto abaixo do valor obtido pelo PCZ. Neste caso, visando a redução de etapas adicionais de correção de pH este foi o valor escolhido para os estudos envolvendo o corante vermelho do Congo.

Um dos principais mecanismos envolvidos no processo de adsorção é a interação eletrostática que podem ocorrer entre sítios carregados positivamente do material adsorvente e os negativamente carregadas presentes no corante. Quando há o aumento do pH, o número desses sítios carregados positivamente diminui, aumentando os sítios carregados negativamente e, conseqüentemente, reduzindo a adsorção do corante devido à repulsão eletrostática [71].

As Figuras 14 a 16 apresentam as micrografias das amostras LZO900, LFZO900 e LNZO900, respectivamente, com ampliações de 500x, 1000x e 2000x.

Figura 14 | Micrografias da amostra LZO900: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2000x.

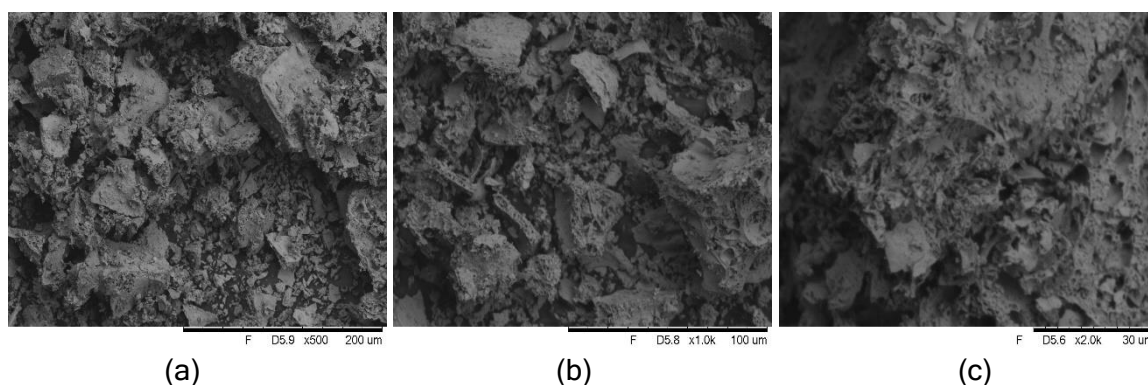


Figura 15 | Micrografias da amostra LFZO900: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2000x.

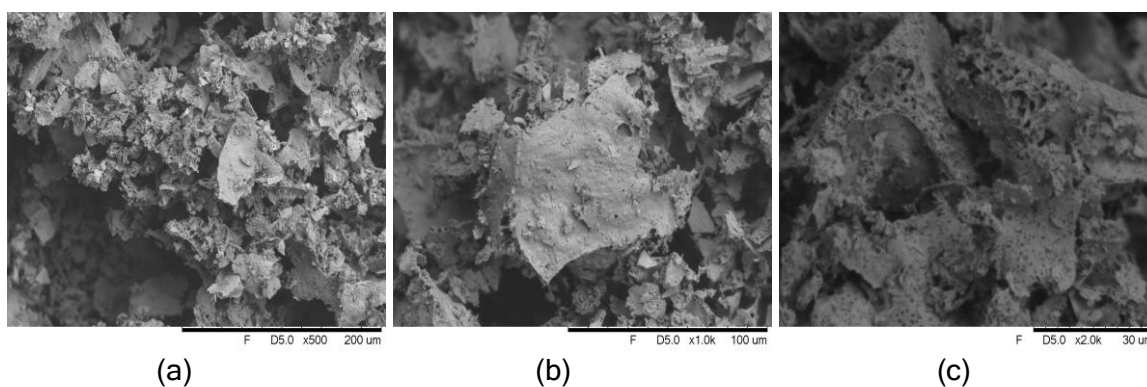
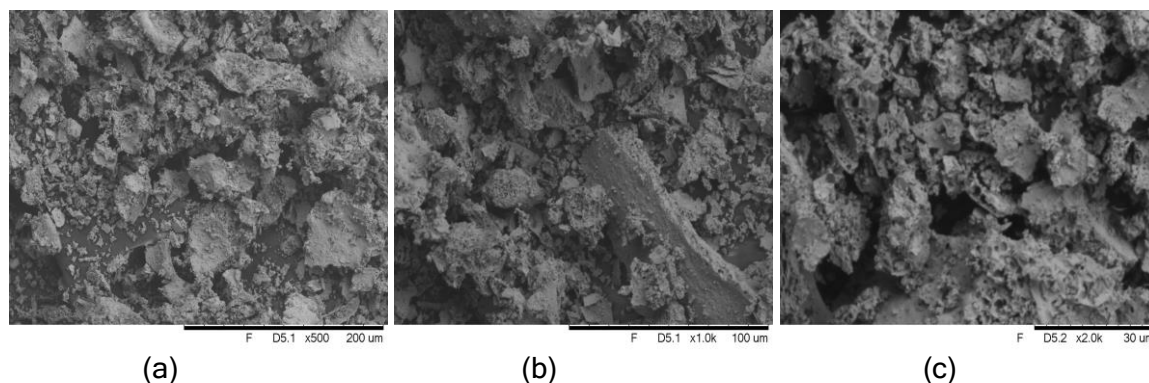


Figura 16 | Micrografias da amostra LNZO-900: (a) 500x, (b) 1000x, (c) 2000x.



Nessas micrografias é possível observar que as amostras obtidas pelo método proteico modificado apresentam a formação de partículas agregadas com morfologia irregular e variação de tamanhos. É possível notar também a presença de poros de diferentes tamanhos em sua estrutura. Nenhuma das três amostras apresentaram regularidade nas partículas.

Na literatura há relatos de materiais com estrutura pirocloro obtidos pelos métodos Pechini modificado e sol-gel e que também apresentaram morfologia irregular. Partículas agregadas com morfologia irregular e de tamanhos variados foram formadas quando materiais com estrutura do tipo pirocloro foram obtidas pelo método de Pechini modificado. Neste estudo, a amostra LaSnNi apresentou maior tamanho médio de grão [73].

Os pirocloros do tipo $\text{La}_2\text{Zr}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Zr}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_7$ obtidos pelo método sol-gel apresentaram morfologia parecida com exceção do pirocloro dopado com maior teor de Ni que possuiu uma estrutura intermediária entre a de uma perovskita e a do pirocloro [74], fato que não foi observado no pirocloro sintetizado pelo método proteico modificado com baixo teor de níquel ($x = 0,3$).

Avaliando o método proteico modificado na obtenção de óxidos mistos de estrutura perovskita é possível notar também a sua eficácia quanto à morfologia dos materiais. No entanto, outros materiais obtidos através desse método apresentaram morfologia homogênea, com tamanhos de poros distintos e partículas formadas a partir de aglomerado de cristalitos, finos e porosos [75].

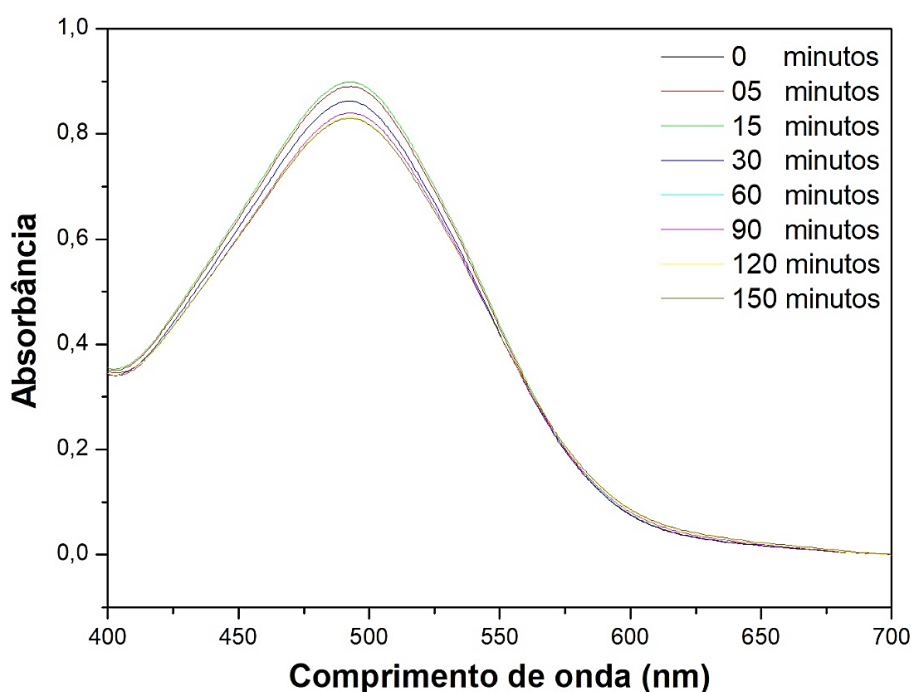
4.2 Estudos preliminares de adsorção do corante vermelho do Congo

4.2.1 Estudo da fotodegradação do corante vermelho do Congo

Corantes têxteis são conhecidos por apresentarem alta resistência a degradação à luz visível. Nesse contexto, o estudo da fotodegradação buscar avaliar a possibilidade de degradação do corante quando submetido à luz visível.

A Figura 17 apresenta os espectros UV-VIS da solução do corante vermelho do Congo em diferentes tempos de agitação.

Figura 17 | Espectro UV-Vis da solução do corante vermelho do Congo em diferentes tempos de agitação.

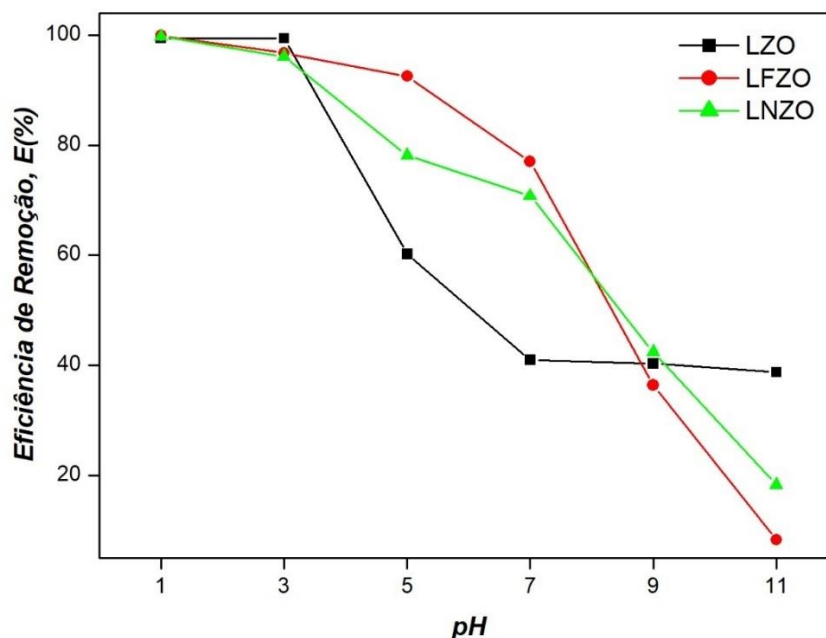


Com base nas informações apresentadas na Figura 17, é possível observar que o corante vermelho do Congo não apresentou sinais de fotodegradação durante o tempo de agitação analisado. Este é um indicativo de que o corante é altamente resistente à degradação por processos fotolíticos, o que torna um desafio significativo para sua remoção eficiente de efluentes. A remoção deste corante é de grande preocupação [6] uma vez que a presença dele em efluentes pode representar um alto risco ambiental.

4.2.2 Estudo do efeito do pH e da massa do adsorvente

Para a realização dos testes de remoção do corante vermelho do Congo foram investigados os efeitos do pH do meio e da massa dos adsorventes obtidos. A Figura 18 apresenta os valores de eficiência de remoção (%) do corante em diferentes pHs.

Figura 18 | Eficiência de remoção (%) do corante em diferentes pHs usando os adsorventes LZO, LFZO e LNZO.



A partir dos resultados obtidos é possível verificar que à medida em que aumenta o pH diminui a eficiência de remoção do corante do meio. Em pHs mais baixos o processo de adsorção foi favorecido, isso porque o pH é uma das variáveis mais importantes e que afeta diretamente na eficiência de adsorção de um determinado material onde, à medida em que há o aumento do pH, haverá uma diminuição de sítios carregados positivamente, aumentando o número de sítios carregados negativamente e, consequentemente, haverá uma redução da adsorção do corante devido à repulsão eletrostática [68,69].

O valor do pH do PCZ obtido para os três materiais fica em torno de pH = 6, sendo este um valor ligeiramente acima do pH padrão da solução aquosa do corante vermelho do Congo, pH = 5. Para os pHs 1 e 3 a eficiência de remoção do corante utilizando os três materiais mostrou-se praticamente a mesma, apresentando eficiência acima de 98%. Para os pHs 5 e 7 é possível notar uma queda nos valores de eficiência principalmente no LZO que apresentou eficiência em torno de 60% no pH = 5.

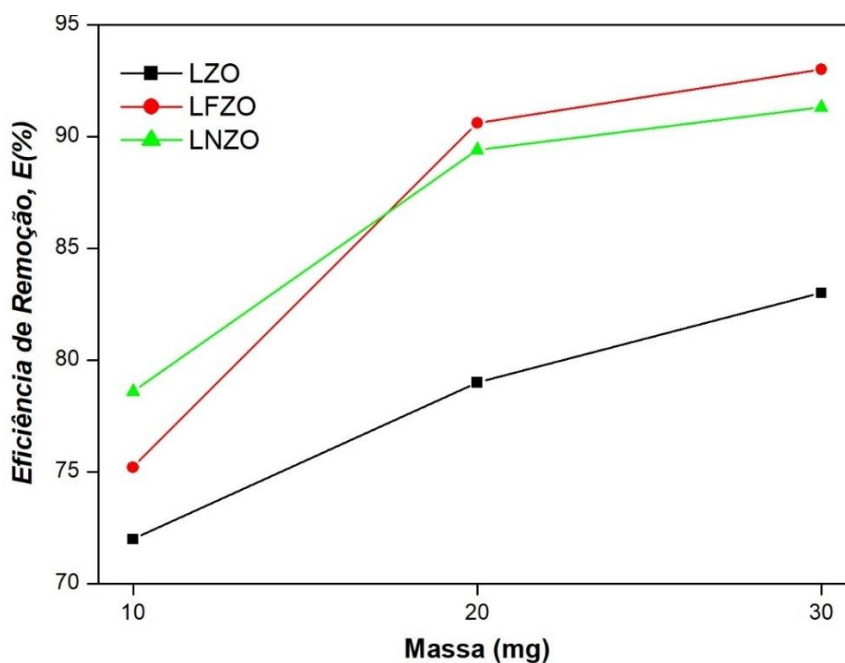
À medida que o pH do meio torna-se mais básico a eficiência de remoção torna-se menor, no entanto, o material LZO apresenta certa estabilidade em pHs acima de 7 enquanto os materiais LFZO e LNZO apresentaram as maiores quedas de eficiência de remoção. O que pode explicar a baixa eficiência de remoção do corante em pHs básicos apresentados pelos materiais LFZO e LNZO é a presença de fases secundárias. Essas fases secundárias podem interagir entre si por meio de interações eletrostáticas e reduzir as capacidades adsorptivas do material.

É relatado na literatura que o corante vermelho do Congo apresenta melhor adsorção quando o pH do meio em que ele é trabalhado está em faixas de pH abaixo de 6 [72]. Estudos da influência do pH do meio na remoção do corante vermelho do Congo utilizando carvão ativado obtidos da palha do café foram desenvolvidos.

O pH do meio influencia diretamente na capacidade de adsorção e que ocorre aumento da capacidade adsorptiva para pHs mais ácidos [76]. Isso se dá principalmente pela carga superficial do sólido que varia com o pH do meio. Em pHs mais ácidos, a superfície do sólido fica carregada positivamente, o que favorece o processo de adsorção de espécies aniônicas, como é o caso do corante vermelho do Congo.

A Figura 19 apresenta os valores de eficiência de remoção (%) do corante em diferentes massas de adsorventes.

Figura 19 | Eficiência de remoção do corante em diferentes massas dos adsorventes LZO, LFZO e LNZO.



De acordo com os resultados apresentados na figura é possível verificar que o aumento da massa do adsorvente representa diretamente um aumento na eficiência de remoção do corante do meio. A massa de 10 mg resultou em uma eficiência em torno de 72% para o material LZO e eficiências entre 75% e 80% para os materiais LFZO e LNZO.

À medida em que aumenta a massa de adsorvente no meio os valores de eficiência de remoção também aumentam. Dessa forma, é possível sugerir que uma maior quantidade de adsorvente no meio permitiu uma melhor eficiência de remoção do corante provavelmente por possibilitar maior superfície disponíveis para que ocorra o processo de adsorção.

No entanto, é importante destacar que o aumento da eficiência não foi tão significativo quando comparados os materiais LFZO e LNZO nas massas de 20 e 30 mg. O material LFZO, que apresentou menor eficiência a uma massa de 10 mg quando comparado diretamente com o LNZO, apresentou melhor eficiência no aumento de massa de adsorvente.

Esta não é uma regra geral, uma vez que a capacidade de adsorção de um determinado material não está diretamente ligada com a quantidade de massa disponível no sistema, uma vez que deve ser levado em consideração também a quantidade de sítios disponíveis para que ocorra o processo de adsorção de um determinado material. Existem determinados limites para quanto um material adsorvente pode adsorver e essa eficiência de remoção pode atingir um limite com um valor de massa menor [77].

Este pode ser um indicativo de que, apesar de possuírem menos sítios ativos no sistema, a menor quantidade de massa pode promover uma interação eletrostática entre as partículas na mesma eficiência ou tão próximo quando há o aumento da massa no sistema, disponível para que ocorra a interação. Portanto, em sistemas com menores quantidades de adsorvente poderá haver mais disposição de interação com o adsorvato [77]. Outros fatores também devem ser levados em consideração como pH e temperatura.

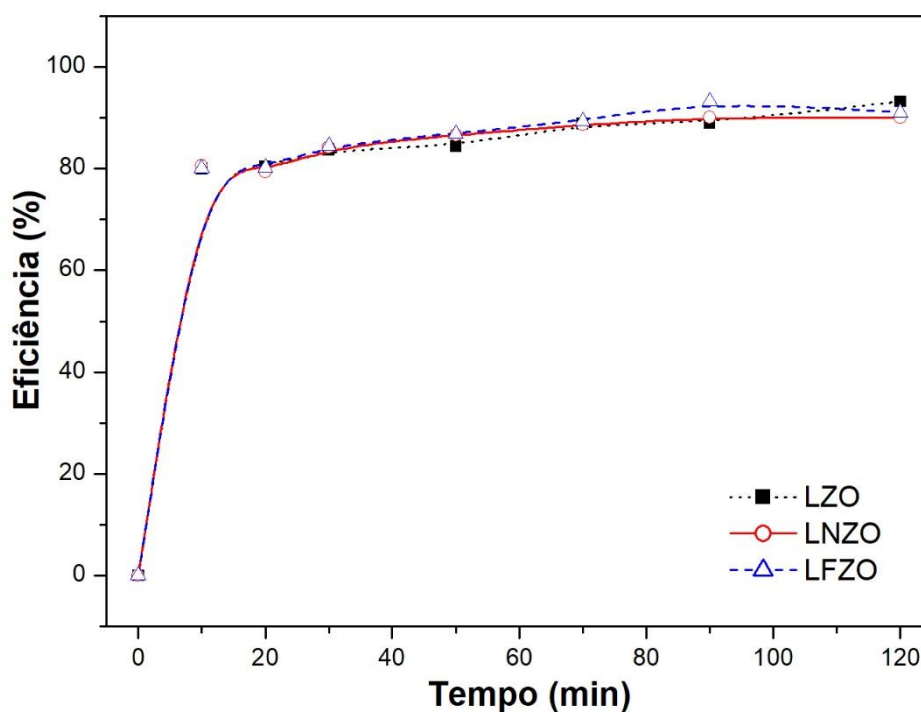
4.3 Avaliação dos materiais preparados na adsorção do corante vermelho do Congo

4.3.1 Estudo do efeito do tempo de contato

Os materiais calcinados foram aplicados em ensaios de adsorção afim de verificar as capacidades adsorptivas para o corante vermelho do Congo. Neste estudo, foi avaliada a eficiência de adsorção dos três materiais, utilizando a mesma massa (10 mg) e o valor de pH padrão da solução do corante (pH = 5).

A Figura 20 apresenta a eficiência de adsorção dos pirocloros com diferentes tempos de agitação à temperatura ambiente.

Figura 20 | Eficiência (%) de adsorção do corante usando os materiais LZO900, LNZO900 e LFZO900.



Com base nos valores de eficiência apresentados é possível inferir que os três materiais possuem valores de eficiência equivalentes, ocorrendo a adsorção logo nos primeiros minutos de contato. Este é um indicativo de que materiais com estrutura do tipo pirocloro possuem facilidade de aplicação em testes de remoção de corantes têxteis.

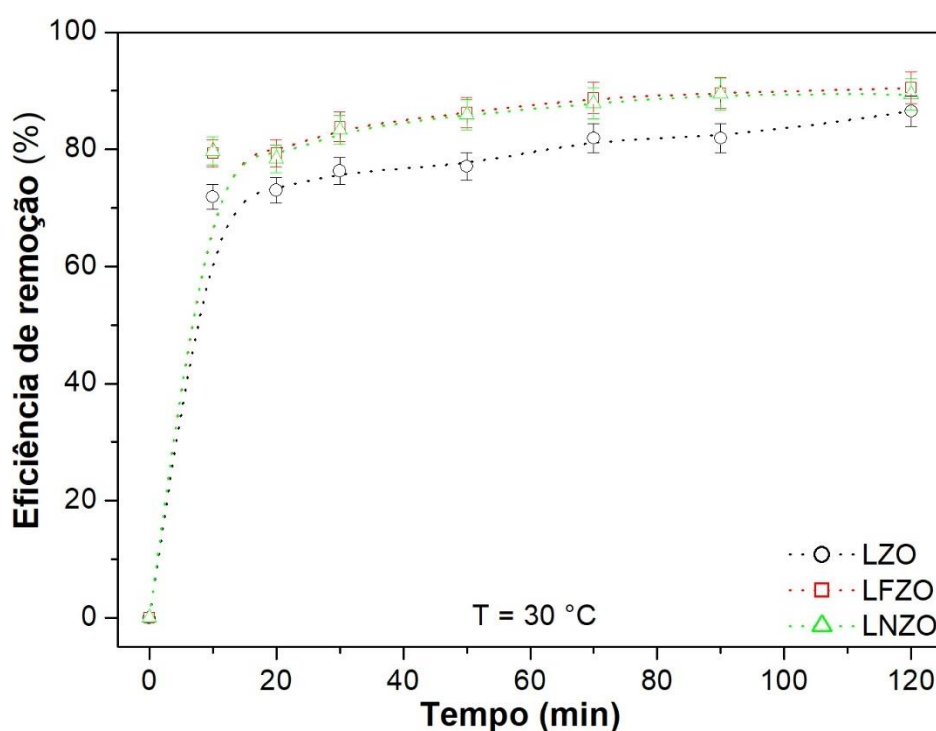
Óxidos mistos de estrutura perovskita sintetizados pelo mesmo método deste trabalho também apresentaram boa eficiência de remoção do corante vermelho do Congo logo nos primeiros minutos de contato. Óxidos tipo perovskita apresentaram eficiência de remoção do corante vermelho do Congo em meio aquoso com valores de eficiência entre 75% e 94% [07, 12].

4.3.2 Estudos da eficiência de remoção do corante em função do tempo e da temperatura

Os materiais obtidos através do método proteico modificado foram submetidos ao estudo da eficiência de adsorção do corante vermelho do Congo em função do tempo de contato e da temperatura dos ensaios.

As Figuras 21 a 23 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos neste estudo utilizando os materiais LZO, LFZO e LNZO calcinados a 900 °C para as temperaturas de ensaio de adsorção 30 °C, 40 °C e 50 °C.

Figura 21 | Eficiência (%) de remoção do corante usando os materiais LZO900, LNZO900 e LFZO900 a uma temperatura de 30 °C.



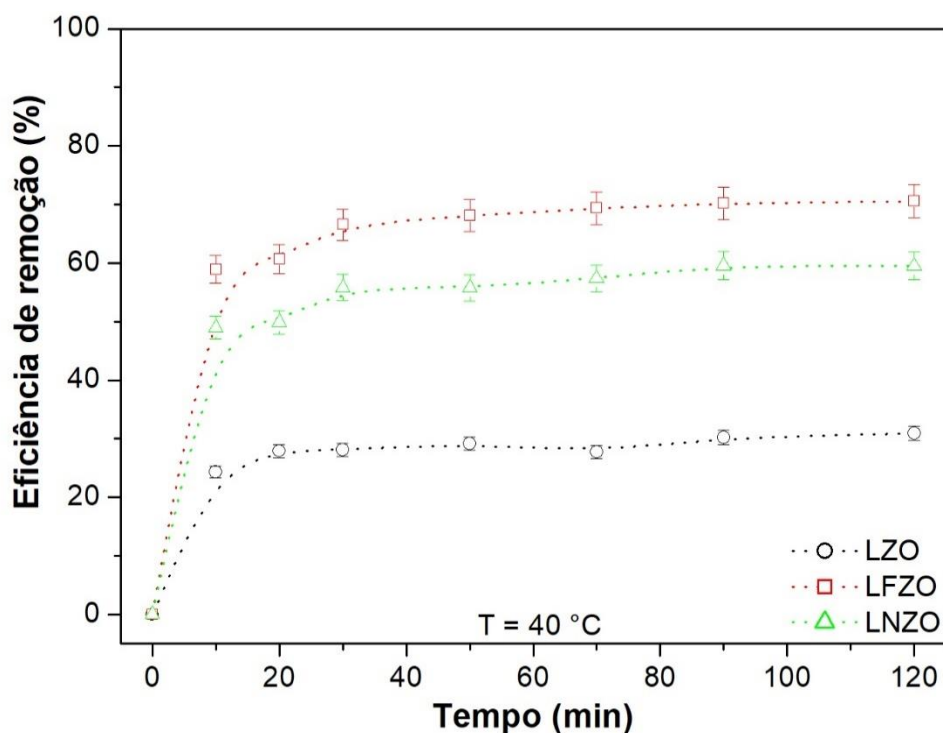
De acordo os dados apresentados na figura 21 é possível notar que os três materiais apresentaram alta eficiência de remoção do corante a uma temperatura de 30 °C. Nesta temperatura, destacam-se os materiais que possuem dopagem, embora todos tenham apresentado boa eficiência quando avaliados dentro da margem de erro de 4%.

É possível notar que a atividade de adsorção ocorre rapidamente nos primeiros minutos de contato e mantém-se constante apresentando sutil melhoria na adsorção em 90 e 120 minutos o que é um indicativo de que houve um equilíbrio neste processo.

No tempo de 120 minutos todos os três materiais apresentaram, dentro da margem de erro, a mesma eficiência de remoção do corante. Um indicativo que ambos os materiais podem ser aplicados no processo de remoção do corante vermelho do Congo.

As Figuras 22 e 23 apresentam os resultados obtidos quando o mesmo procedimento foi adotado, porém aumentando a temperatura do sistema para 40 °C e 50 °C, respectivamente.

Figura 22 | Eficiência (%) de remoção do corante usando os materiais LZO900, LNZO900 e LFZO900 a uma temperatura de 40 °C.



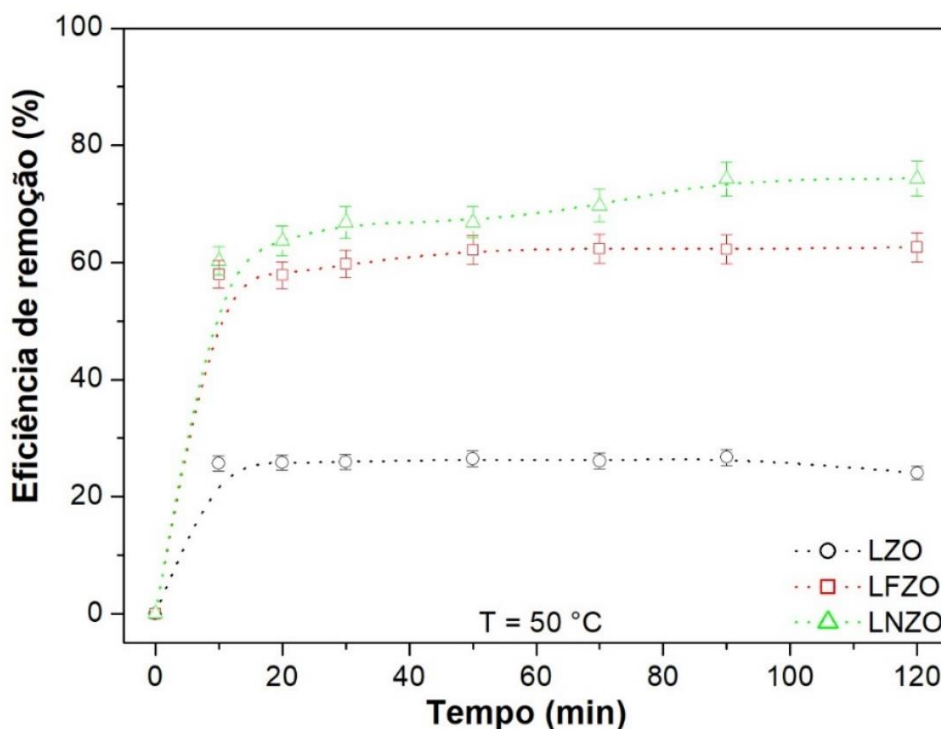
De acordo com os dados apresentados na figura é possível notar uma queda na eficiência da adsorção com o aumento da temperatura. Essa redução é mais acentuada no material LZO, seguindo do material LNZO. O material LFZO apresentou redução na capacidade adsorptiva, porém ainda apresentando um melhor resultado superior em comparação aos demais.

Este comportamento pode estar correlacionado com a presença das fases secundárias presentes no sistema. Uma vez que o material LFZO apresentou mais fases secundárias em comparação com os outros dois materiais, além da formação da fase principal, o que pode contribuir para sua melhor eficiência de adsorção nesta faixa de temperatura.

O sistema possui baixa concentração do corante, no entanto há uma alta quantidade de sítios ativos presentes na solução decorrente da presença de mais fases secundárias. Desta forma pode existir uma proporcionalidade maior de sítios ativos no material LFZO capaz de favorecer o processo de adsorção do corante do meio. Quando há uma proporcionalidade maior na quantidade de sítios ativos em comparação com a quantidade de espécies do corante, haverá a facilitação na rápida remoção do contaminante do meio [78-79].

Óxidos mistos de estrutura perovskita empregados em estudos similares de adsorção do corante vermelho do Congo, obtidos pelo mesmo método de síntese também apresentaram valores de eficiência de remoção próximos [07, 54]. Este é um indicativo de que a estrutura perovskita possui propriedades adsorventes tão eficientes quanto as de estrutura pirocloro. O que ressalta também a eficiência do método de síntese na obtenção de óxidos mistos com desempenhos significativos no emprego de remoção de corantes têxteis de efluentes.

Figura 23 | Eficiência (%) de remoção do corante usando os materiais LZO900, LFZO900 e LNZO900 a uma temperatura de 50 °C.

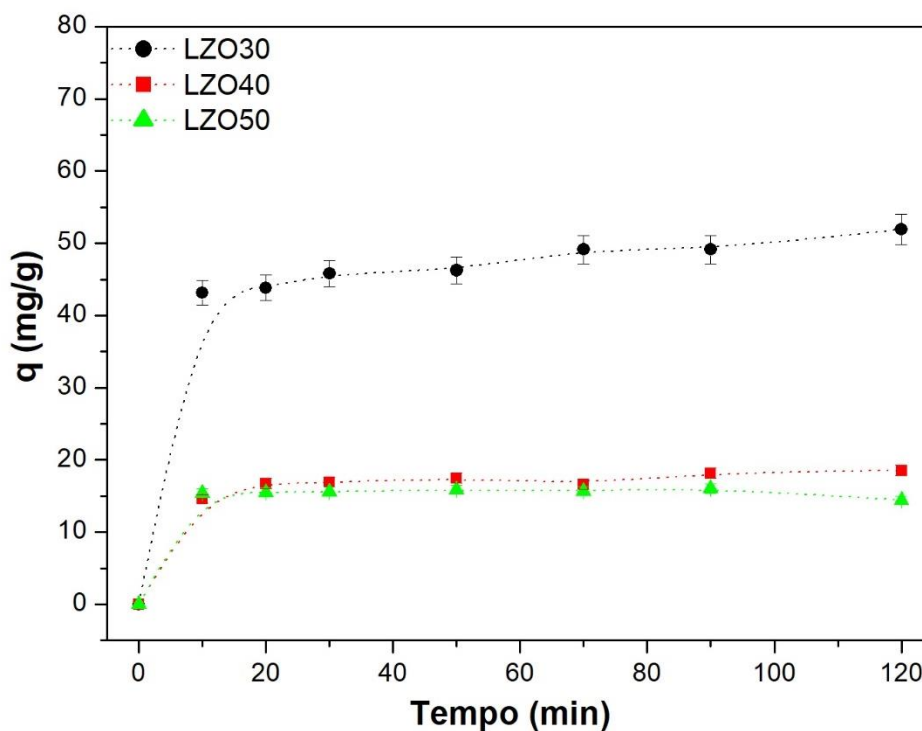


Analisando os dados apresentados na figura 23 é possível notar que a eficiência de remoção do corante a uma temperatura de 50 °C é semelhante ao apresentado pelo sistema na temperatura de 40 °C. A redução na eficiência de adsorção com o aumento da temperatura é uma tendência discutida na literatura. Com o aumento da temperatura pode ocorrer a diminuição da adsorção devido, principalmente ao enfraquecimento das forças de adsorção. A redução na adsorção com o aumento da temperatura pode ser provocada devido a forças de adsorção mais fracas entre os sítios ativos do adsorvente e as moléculas do adsorvato [80].

Esses efeitos sugerem que o mecanismo principal de adsorção pode envolver um processo físico em que a adsorção surge de uma interação eletrostática que geralmente está associada com baixo calor de adsorção [81]. Isso significa que o processo de adsorção tem um caráter exotérmico [82].

As Figuras 24 a 26 apresentam as quantidades de corantes adsorvidos ($q(\text{mg/g})$) pelos pirocloreos, obtidos em função do tempo de contato e das temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C.

Figura 24 | Quantidade de corante adsorvido q (mg/g) usando o material LZO em função do tempo de contato e da temperatura.



De acordo com os dados apresentados na figura é possível verificar que o material LZO apresenta bons resultados na quantidade de corante adsorvido a uma temperatura de 30 °C e um comportamento inferior, porém similar em ambas as temperaturas de 40 °C e 50 °C.

Esses resultados indicam que a temperatura do sistema pode ter uma influência direta nas capacidades de adsorção e na quantidade de corante adsorvido. Essa relação foi observada nos três materiais que tiveram uma redução na eficiência de adsorção a medida em que a temperatura do sistema era elevada. O que é um indicativo preliminar que a temperatura do sistema implica diretamente na eficiência de adsorção do corante pelos materiais preparados.

Figura 25 | Quantidade de corante adsorvido q (mg/g) usando o material LFZO em função do tempo de contato e da temperatura.

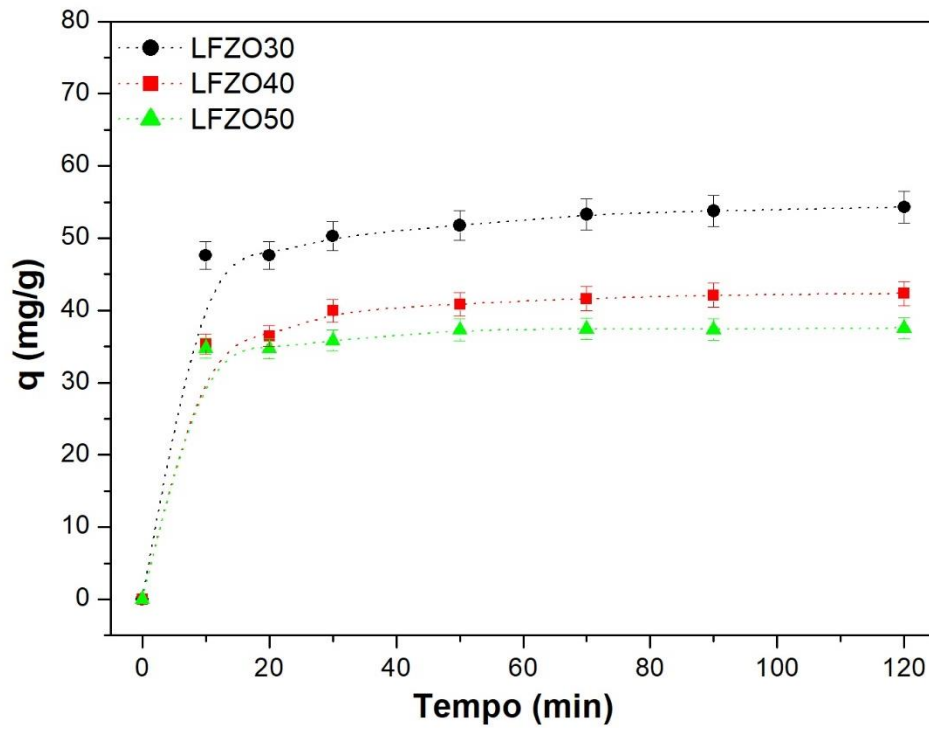
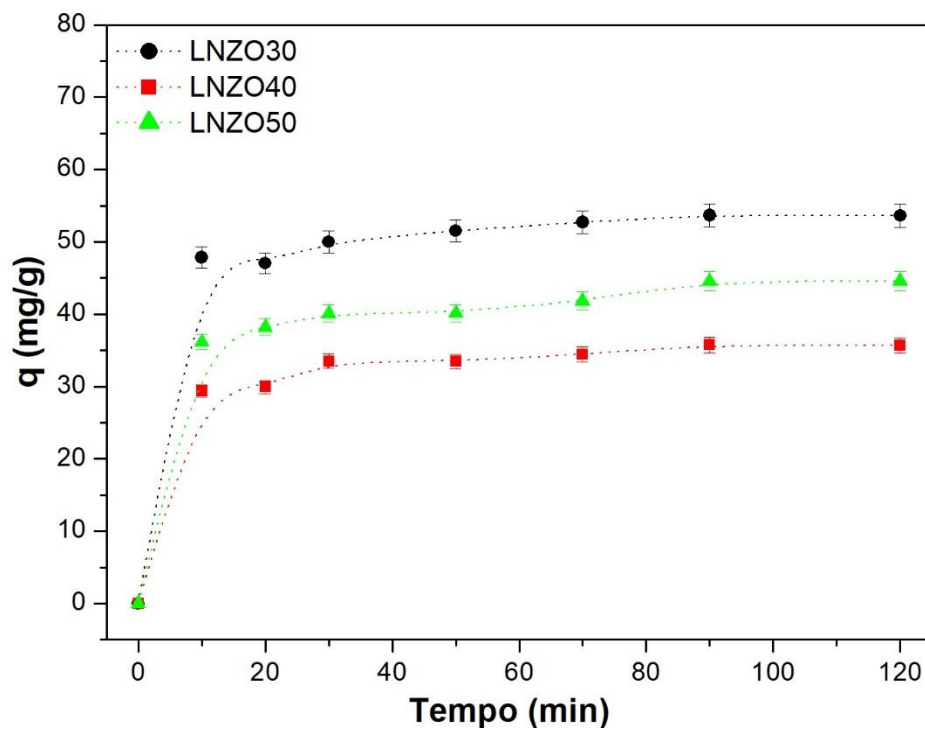


Figura 26 | Quantidade de corante adsorvido q (mg/g) usando o material LNZO em função do tempo de contato e da temperatura.



A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos da quantidade de corante adsorvido (mg g^{-1}) no tempo máximo de 120 minutos para os materiais LZO, LFZO e LNZO.

Tabela 7 | Quantidade de corante adsorvido (mg g^{-1}) no tempo de 120 minutos.

Materiais, q (mg g^{-1})			
Temperatura °C	LZO	LFZO	LNZO
30	51,91	54,28	53,63
40	18,55	43,34	35,70
50	14,43	35,15	46,52

O material LFZO seguiu a mesma tendência do LZO diminuindo a quantidade de corante adsorvido com o aumento da temperatura. Porém o LFZO apresentou um comportamento melhor se comparado diretamente com o LZO, principalmente para temperaturas mais elevadas. O LNZO apresentou bons resultados na quantidade de corante adsorvido em comparação com o LZO, porém houve uma diminuição e posteriormente um aumento na quantidade de corante adsorvido nas temperaturas de 40 °C e 50 °C, respectivamente. Comportamento que não foi observado nos demais materiais.

Avaliando os resultados obtidos o LFZO apresentou o melhor resultado de corante adsorvido na temperatura de 30 °C e 40 °C enquanto o LNZO apresentou o melhor resultado na temperatura de 50 °C. Comportamento similar ao da eficiência de adsorção (%) no tempo máximo de 120 minutos e na temperatura de 50 °C em que o LNZO apresentou melhores resultados seguido do LFZO e LZO. Nas temperaturas de 30 °C e 40 °C o LFZO apresentou os melhores resultados de eficiência de adsorção seguido do LNZO e LZO.

A adsorção segue uma tendência na qual a sua eficiência torna-se maior à medida em que há um aumento na transferência de massa da solução do corante para o material adsorvente, consequentemente diminuindo a sua concentração [83]. Como discutido anteriormente o processo de adsorção pode apresentar um caráter exotérmico onde a interação eletrostática entre os materiais pode diminuir com o aumento da temperatura e a cinética de adsorção permite conhecer melhor este comportamento.

4.3.3 Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi realizado com o objetivo de fazer uma análise mais aprofundada e determinar qual modelo cinético melhor se ajusta para os dados experimentais coletados. Para isso, foram aplicados os modelos de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO) e constantes variáveis (CV). Com este estudo foi possível avaliar e comparar qual modelo cinético de adsorção melhor se ajustou para cada material preparado nas faixas de temperatura de 30 °C, 40 °C e 50 °C

As Figuras 27 a 29 apresentam os gráficos para a cinética de adsorção do corante vermelho do Congo usando os materiais LZO900, LFZO900 e LNZO900 na temperatura de 30 °C e a Tabela 8 apresenta as quantidades de corante adsorvido no equilíbrio, as constantes de velocidade e os seus respectivos coeficientes de correlação.

Figura 27 | Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LZO900 a uma temperatura de 30 °C..

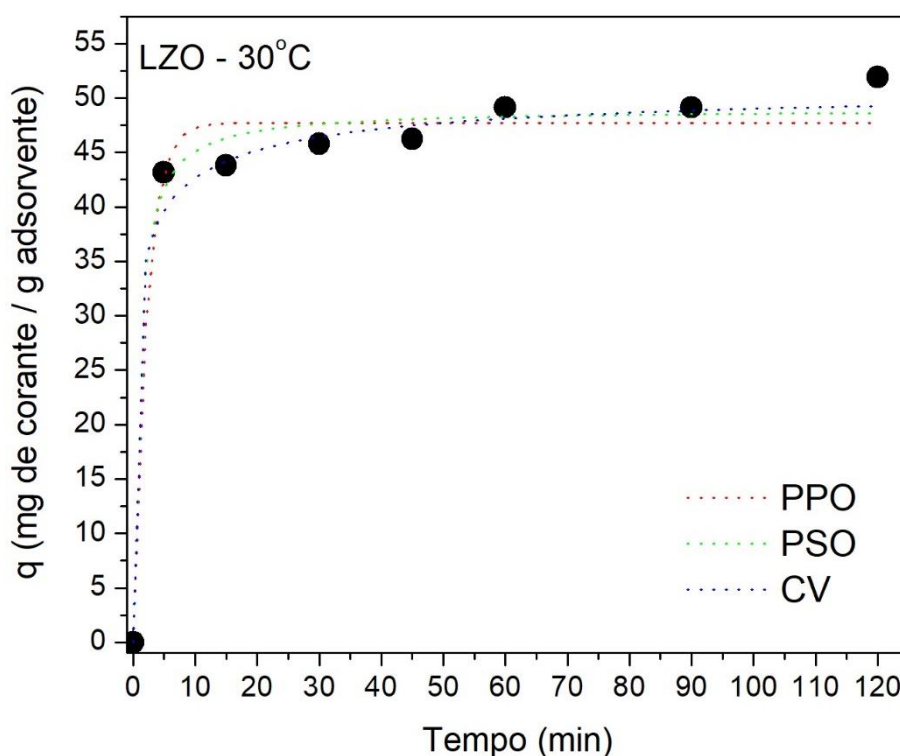


Figura 28 | Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LFZO900 a uma temperatura de 30 °C.

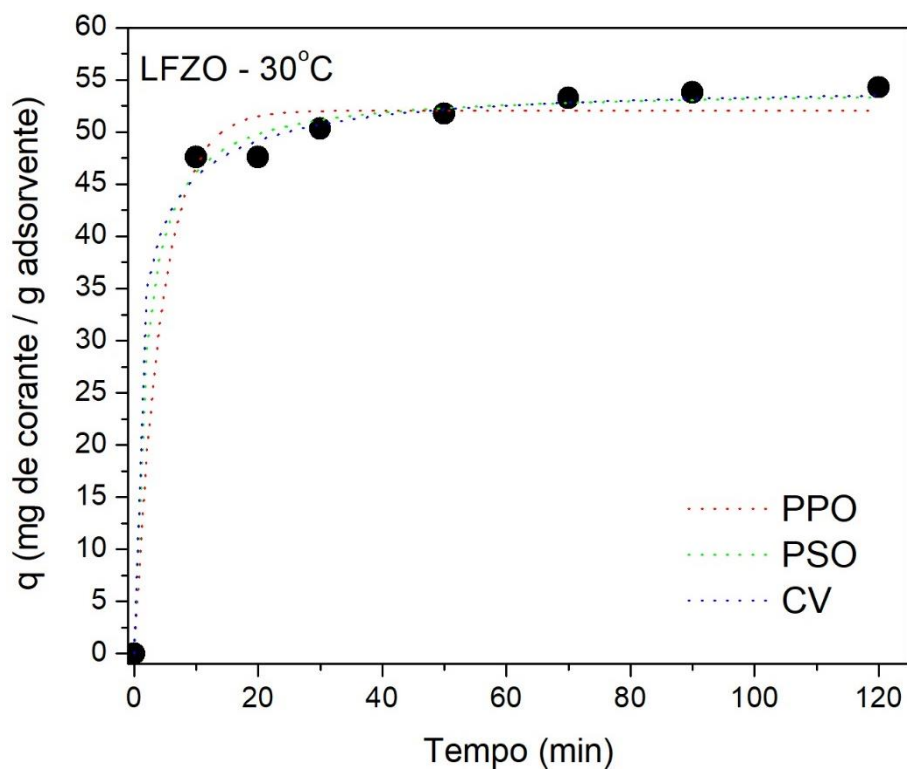


Figura 29 | Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LNZO900 a uma temperatura de 30 °C.

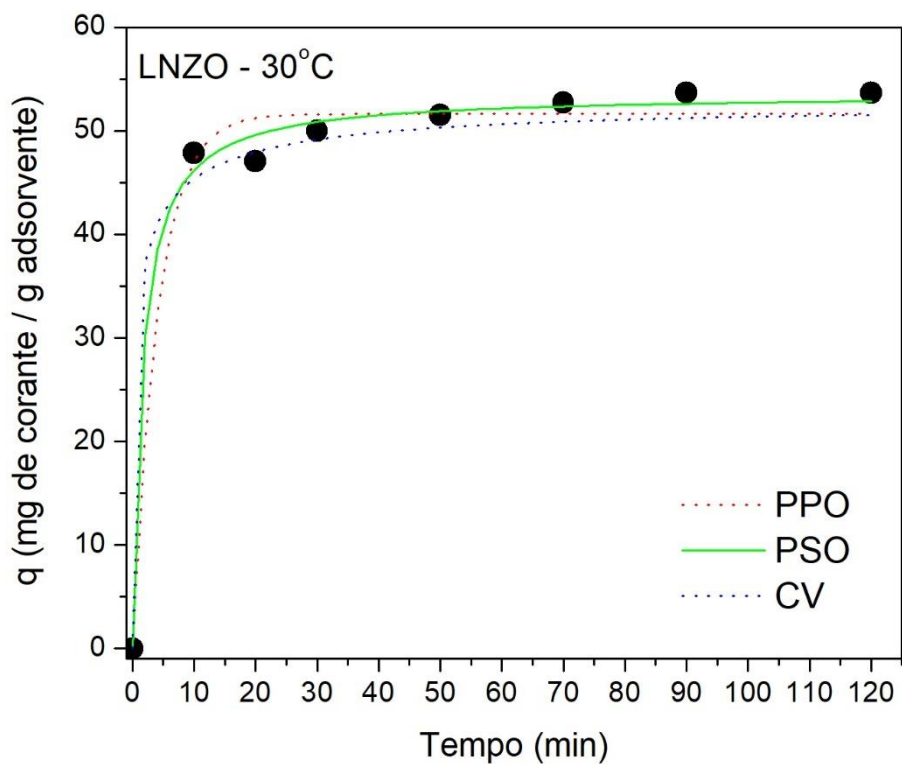


Tabela 8 | Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO) e constantes variáveis (CV) para a adsorção do corante vermelho do Congo sobre os materiais a uma temperatura de 30 °C

Modelo	Parâmetros	Adsorventes/T = 30 °C		
		LZO	LFZO	LNZO
PPO	q (mg g ⁻¹)	47.706	52.067	51.631
	k ₁	0.465	0.228	0.243
	R ²	0.9789	0.9879	0.9870
	χ ²	7.0272	4.7269	5.0051
PSO	q (mg g ⁻¹)	48.974	54.094	53.545
	k ₂	0.024	0.011	0.012
	R ²	0.9868	0.9959	0.9948
	χ ²	4.4054	1.6004	1.9970
CV	q (mg g ⁻¹)	50.609	54.029	52.230
	k _{AV}	0.967	0.560	1.0356
	R ²	0.9890	0.9968	0.9901
	χ ²	4.4093	1.5025	4.5903
	n	0.2715	0.3640	0.3030

Analisando os dados apresentados nos gráficos para a cinética de adsorção na temperatura de 30 °C, nota-se que o modelo de pseudo primeira ordem não foi o que melhor se ajustou. A partir da análise dos dados da Tabela 8 é possível verificar qual modelo cinético melhor se adequou para cada material na temperatura analisada.

Para os materiais LZO e LFZO, analisando os dados experimentais apresentados, é possível verificar que os valores obtidos melhor se ajustam ao modelo de constantes variáveis. Uma vez que ambos os materiais apresentaram valores de coeficiente de correlação (R²) mais próximo de 1 e menores valores de chi-quadrado (χ²). Além disso, os valores de q calculados no modelo de constantes variáveis foram os que mais se aproximaram dos valores de q obtidos experimentalmente [84].

No entanto, para o material LNZO, analisando os dados experimentais apresentados, é possível verificar que o modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor se adequou. Comparando com os materiais LZO e LFZO, no qual o modelo das constantes variáveis descreve a ocorrência de reações fracionárias, indicando

que a concentração dos reagentes muda significativamente durante a reação e que os valores de K_{av} são maiores, indicativo de que para estes materiais as velocidades de reação são mais rápidas [85], o modelo de pseudo segunda ordem é baseado na capacidade de adsorção descrevendo o comportamento do processo em todo o tempo de contato [86].

O modelo de pseudo segunda ordem se baseia na premissa de que o processo de adsorção irá ocorrer em uma superfície homogênea, com sítios ativos de adsorção semelhantes disponíveis para que o processo ocorra. Uma vez que este modelo considera que todos os sítios de adsorção podem apresentar valores de energia de ativação idênticos, o que indica que o processo de adsorção ocorre de forma uniforme por toda a superfície do adsorvente. E ele compreende que o mecanismo de interação adsorvato/adsorvente seja dependente das interações físico-químicas existentes entre eles, descrevendo um processo de quimissorção [86].

As Figuras 30 a 32 apresentam os gráficos para a cinética de adsorção do corante vermelho do Congo usando os materiais LZO900, LFZO900 e LNZO900 na temperatura de 40 °C e a Tabela 9 apresenta as quantidades de corante adsorvido no equilíbrio, as constantes de velocidade e os coeficientes de correlação para esta temperatura.

Figura 30 | Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LZO900 a uma temperatura de 40 °C.

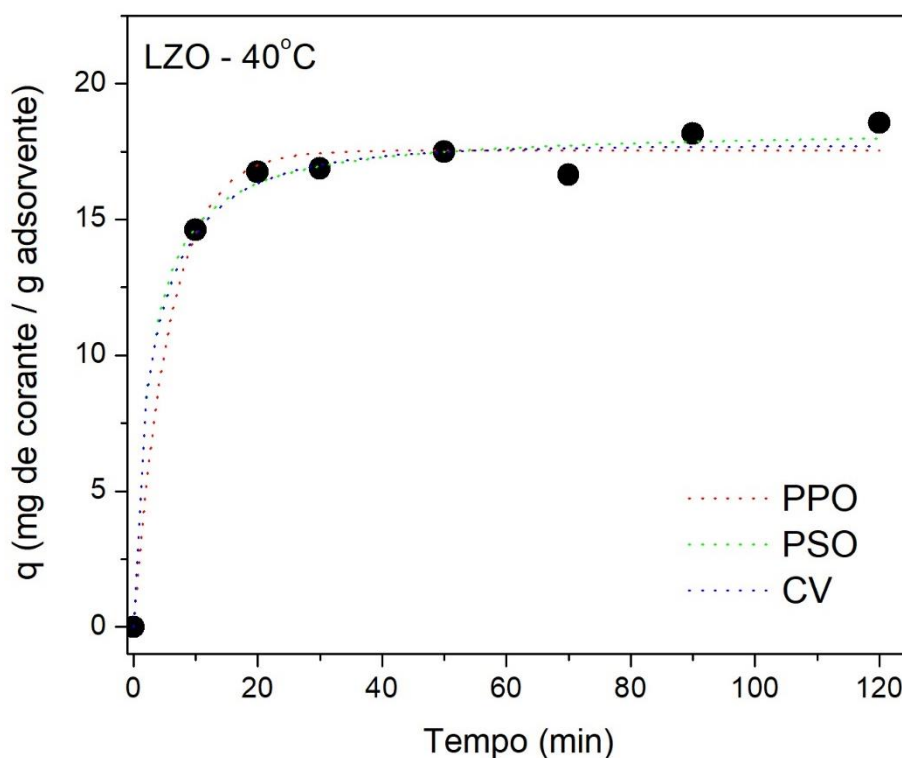


Figura 31 | Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LFZO900 a uma temperatura de 40 °C.

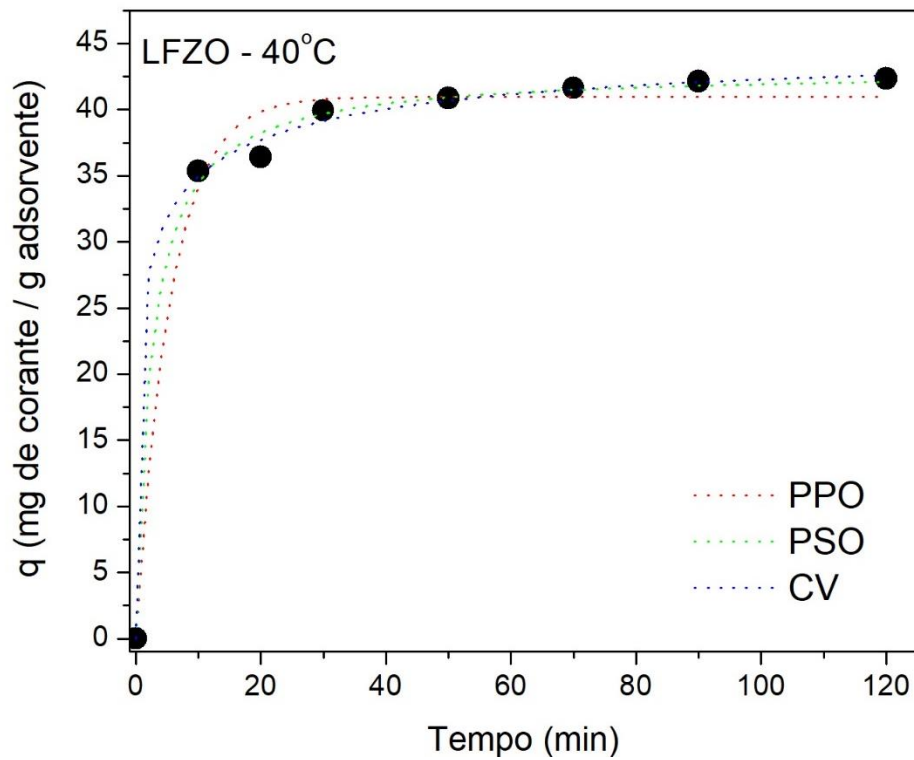


Figura 32 | Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LNZO900 a uma temperatura de 40 °C.

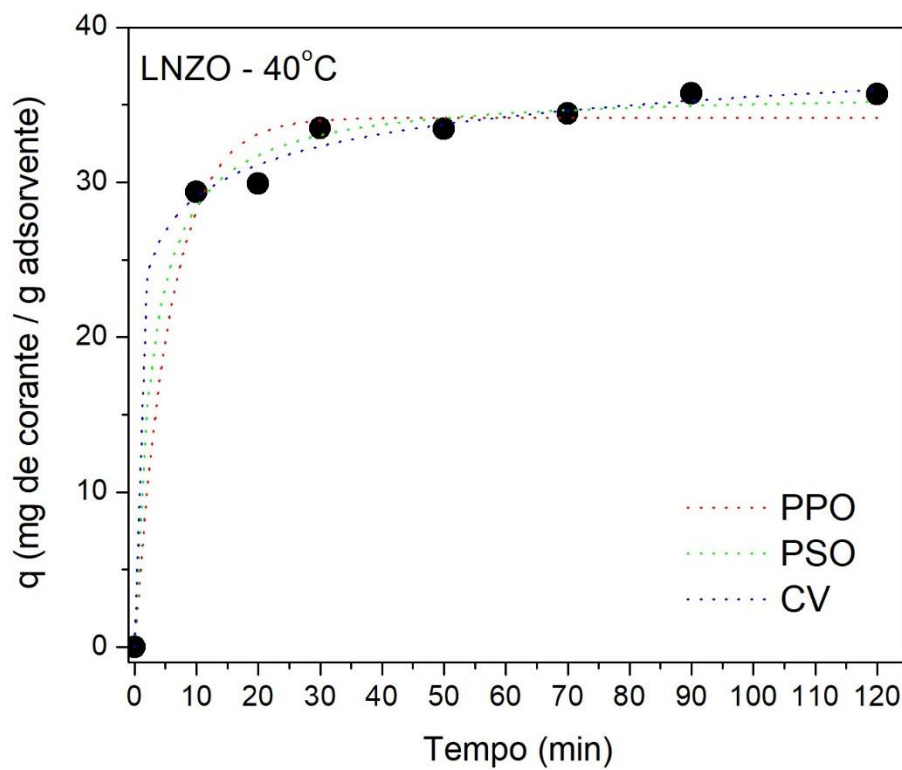


Tabela 9 | Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO) e constantes variáveis (CV) para a adsorção do corante vermelho do Congo sobre os materiais a uma temperatura de 40 °C.

Modelo	Parâmetros	Adsorventes/T = 40 °C		
		LZO	LFZO	LNZO
PPO	q (mg g ⁻¹)	17.536	40.956	34.174
	k ₁	0.174	0.178	0.174
	R ²	0.990	0.988	0.982
	χ ²	0.4390	2.9011	2.8855
PSO	q (mg g ⁻¹)	18.350	42.943	35.970
	k ₂	0.022	0.009	0.010
	R ²	0.9932	0.9970	0.9940
	χ ²	0.2972	0.7222	0.9895
CV	q (mg g ⁻¹)	17.706	44.412	41.995
	k _{AV}	0.243	0.443	0.226
	R ²	0.9918	0.9982	0.9966
	χ ²	0.4327	0.5204	0.6812
	n	0.5909	0.2926	0.2008

Com base nos dados apresentados, é possível verificar que a elevação de temperatura do sistema promoveu uma modificação no modelo cinético que melhor se ajusta aos valores obtidos. Para o material LZO, na temperatura de 40 °C, o modelo cinético que melhor se adequa é o de pseudo segunda ordem, apresentando um comportamento semelhante ao que foi demonstrado pelo material LNZO na temperatura de 30 °C. Já para os materiais LFZO e LNZO o modelo cinético que mais se adequou para eles foi o de constantes variáveis, modelo que mais se aproxima também aos valores de q obtidos experimentalmente.

As Figuras 33 a 35 apresentam os gráficos para a cinética de adsorção do corante vermelho do Congo usando os materiais LZO900, LFZO900 e LNZO900 na temperatura de 50 °C e a Tabela 10 apresenta as quantidades de corante adsorvido no equilíbrio, as constantes de velocidade e os coeficientes de correlação para esta temperatura.

Figura 33 | Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LZO900 a uma temperatura de 50 °C.

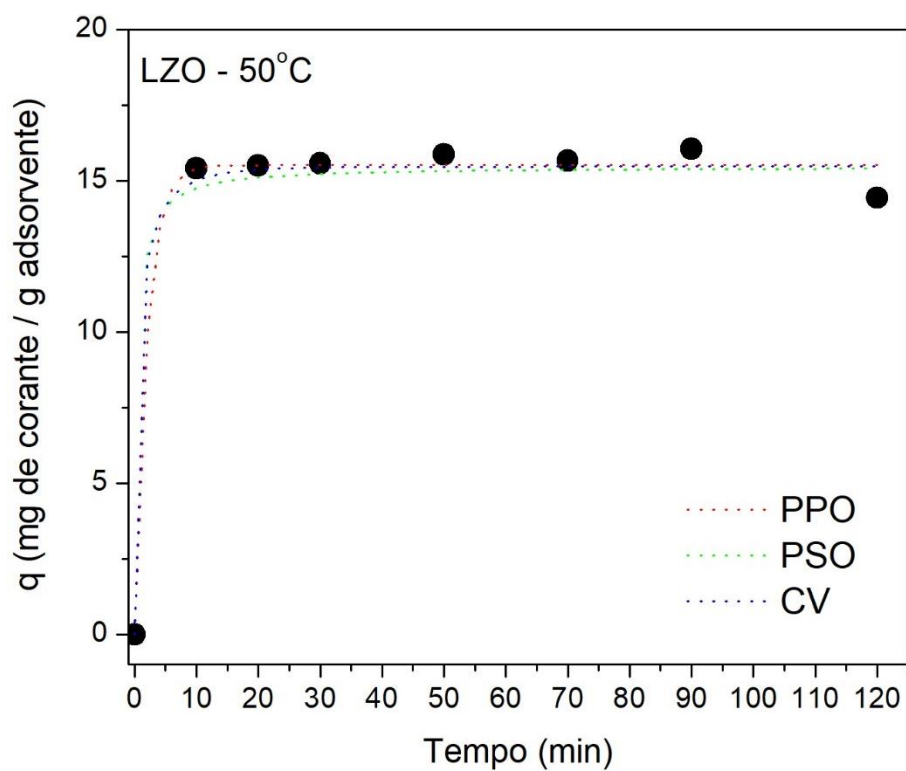


Figura 34 | Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LFZO900 a uma temperatura de 50 °C.

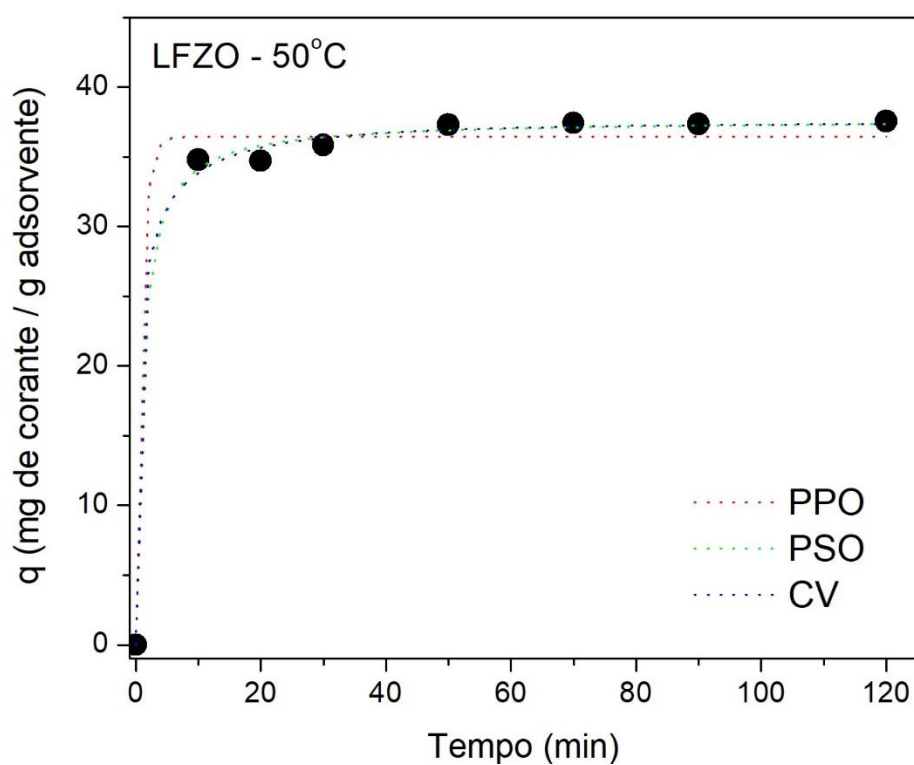


Figura 35 | Cinética de adsorção do corante vermelho do Congo sobre o material LNZO900 a uma temperatura de 50 °C.

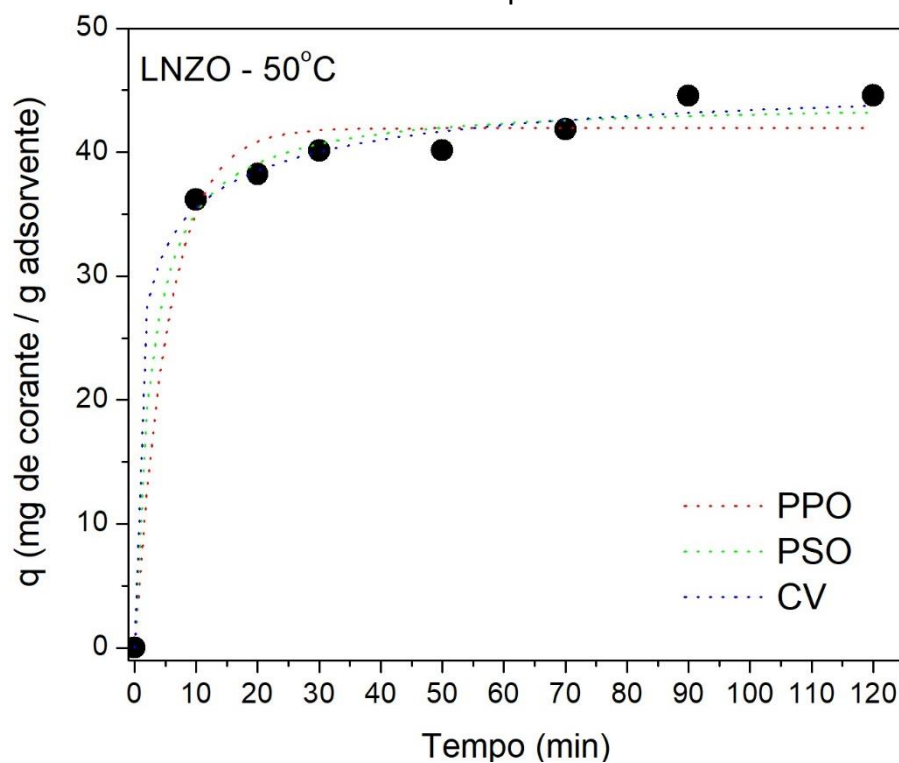


Tabela 10 | Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO) e constantes variáveis (CV) para a adsorção do corante vermelho do Congo sobre os materiais a uma temperatura de 50 °C.

Modelo	Parâmetros	Adsorventes/T = 50 °C		
		LZO	LFZO	LNZO
PPO	q (mg g ⁻¹)	15.511	36.432	41.937
	k ₁	0.494	1.114	0.183
	R ²	0.9924	0.9916	0.9817
	χ ²	0.2672	1.6353	4.6081
PSO	q (mg g ⁻¹)	15.461	37.659	44.140
	k ₂	0.135	0.025	0.008
	R ²	0.9883	0.9980	0.993
	χ ²	0.4110	0.3811	1.7757
CV	q (mg g ⁻¹)	15.465	37.463	45.662
	k _{AV}	1.237	1.0009	0.391
	R ²	0.9915	0.9980	0.9960
	χ ²	0.2991	0.4520	1.1981
	n	0.5016	0.3702	0.2999

O aumento da temperatura para 50 °C também promoveu uma modificação no modelo cinético que melhor descreve o comportamento de cada material. No caso do LZO, o modelo da pseudo primeira ordem é o que melhor se ajusta, onde, segundo TOLEDO *et al.*, 2013 e KHAMBATHY *et al.*, 2009, é um modelo que se caracteriza por não haver partilha ou troca de elétrons existente entre o adsorvente e o adsorvato, caracterizando-se principalmente pela ocorrência de um processo de fisissorção.

Essa condição pode ser vista analisando e comparando os valores de q apresentados. O aumento da temperatura acarretou significativamente na diminuição da quantidade de corante adsorvido, o que pode explicar uma situação em que a concentração inicial do corante é alta em contrapartida com uma baixa capacidade de adsorção do material, o que pode indicar que a adsorção ocorreu em uma fina camada da superfície do adsorvente [87,88]. Para os materiais LFZO e LNZO o modelo que melhor se ajusta nesta temperatura é o das constantes variáveis, mesmo comportamento apresentado e discutido anteriormente.

O material LZO, para 30 °C, o modelo que melhor se ajustou foi o das constantes variáveis, para 40 °C o modelo mais adequado foi da pseudo segunda ordem e para 50 °C ele apresentou um comportamento no qual o modelo de pseudo primeira ordem melhor se ajusta. O material LFZO apresentou uma linearidade no qual os dados experimentais melhores se ajustaram ao modelo cinético das constantes variáveis, indicando que este modelo melhor descreve o processo de adsorção do corante para este material. E o material LNZO apresentou um comportamento a 30 °C no qual o modelo da pseudo segunda ordem melhor se ajusta e nas temperaturas de 40 °C e 50 °C foi modelo das constantes variáveis, considerando que este foi o modelo que melhor descreveu o processo de adsorção do corante vermelho do Congo para os adsorventes com estrutura pirocloro para esta faixa de temperatura analisada.

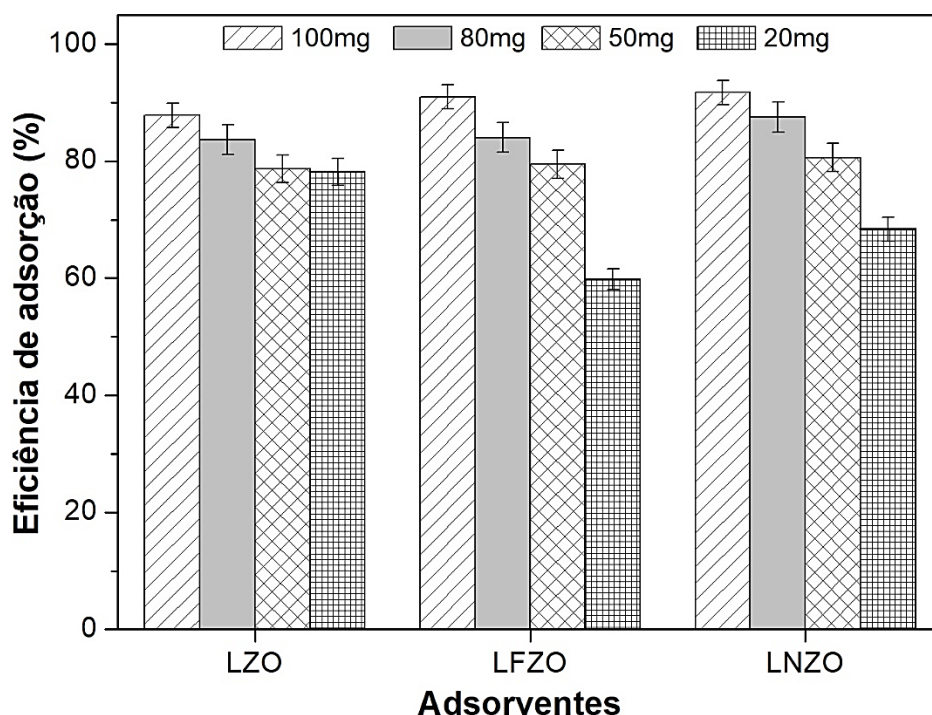
O aumento da temperatura pode ter um efeito direto sobre a cinética e os processos de adsorção, uma vez que maiores energias térmicas aumentam a mobilidade das moléculas do sistema, permitindo que haja uma melhor capacidade de difundir as moléculas do adsorvato para a superfície do adsorvente [88, 89]. No entanto, nem toda a elevação da temperatura do sistema tem como consequência direta a melhora das capacidades adsorptivas e os modelos cinéticos permitem que esse comportamento seja visualizado, uma vez que eles são sensíveis à temperatura [90] e precisam ser analisados para cada condição experimental.

4.3.4 Estudo do reuso em ciclo do adsorvente

Os materiais retidos após os ensaios de adsorção por tempo de contato foram submetidos ao estudo de reuso em ciclo. Este estudo permite avaliar o potencial reuso dos materiais e a manutenção de suas capacidades adsorptivas quando submetidos a um novo processo de adsorção.

A Figura 36 apresenta os resultados obtidos neste estudo utilizando os materiais brutos obtidos após os ensaios de adsorção sem a passagem por um novo processo de calcinação.

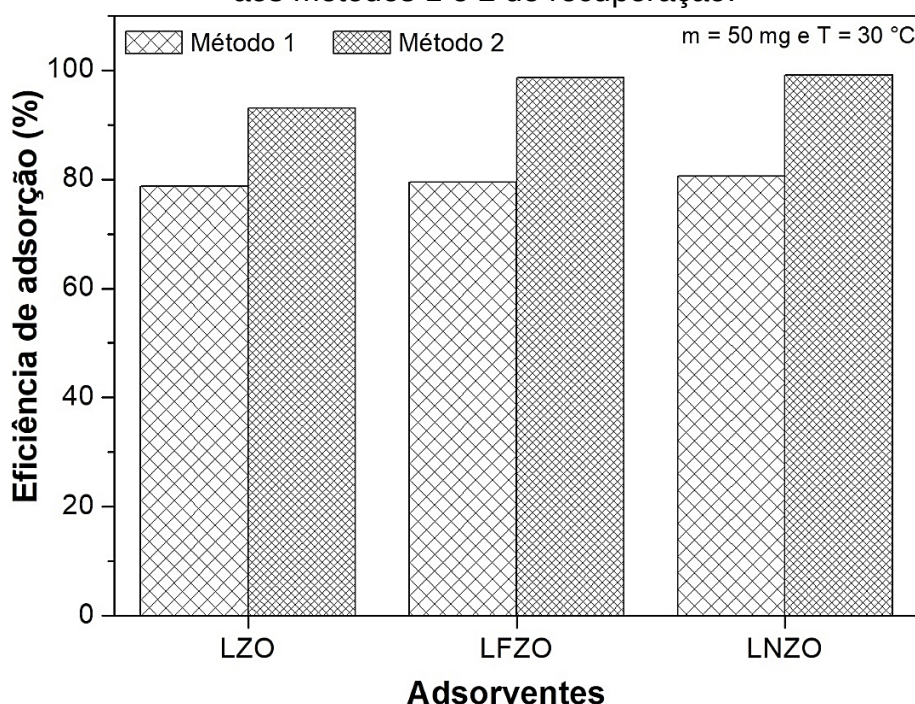
Figura 36 | Eficiência de adsorção (%) dos materiais submetidos ao estudo de reuso em ciclo.



As atividades adsorptivas dos materiais aplicados no estudo de reuso em ciclo decresceram conforme houve a diminuição da massa de adsorvente utilizado em cada ciclo. Considerando a margem de erro de 4% deste estudo é possível verificar que o material LZO apresentou uma constância em sua atividade adsorptiva mesmo com a diminuição da massa, comportamento que não foi observado para os materiais LFZO e LNZO que tiveram uma redução em suas capacidades conforme houve a diminuição da massa do sistema.

A Figura 37 apresenta uma comparação da eficiência de adsorção do corante quando utilizado em ciclo. No método 1 o material já utilizado num ensaio e recuperado foi apenas submetido a um processo de secagem na estufa a 60 °C por 30 minutos e em seguida utilizado, no método 2, o material já utilizado num ensaio e recuperado foi submetido novamente ao processo de calcinação a 900 °C por 2 horas e em seguida utilizado.

Figura 37 | Comparação da eficiência de adsorção (%) dos materiais submetidos aos métodos 1 e 2 de recuperação.



Neste caso há um indicativo de que os materiais apresentam estabilidade após ensaios de adsorção e que eles podem ser submetidos a um novo processo de adsorção. É possível notar que o processo de calcinação elevou a eficiência de adsorção dos materiais. No entanto, essa eficiência não fica longe daquela apresentada pelos materiais que não passaram pelo processo de calcinação. O que demonstra que os materiais brutos obtidos após um processo de adsorção podem ser novamente aplicados em ciclos de reuso mantendo sua alta eficiência de adsorção.

Os resultados demonstram que a adsorção do corante vermelho do Congo no primeiro uso e no uso em ciclos foi eficiente com sutil destaque para os materiais dopados com ferro ou níquel (LFZO e LNZO). Esses resultados podem ser influenciados principalmente no tipo de estrutura que possui vacâncias nas quais permitem que processos de adsorção possam ocorrer.

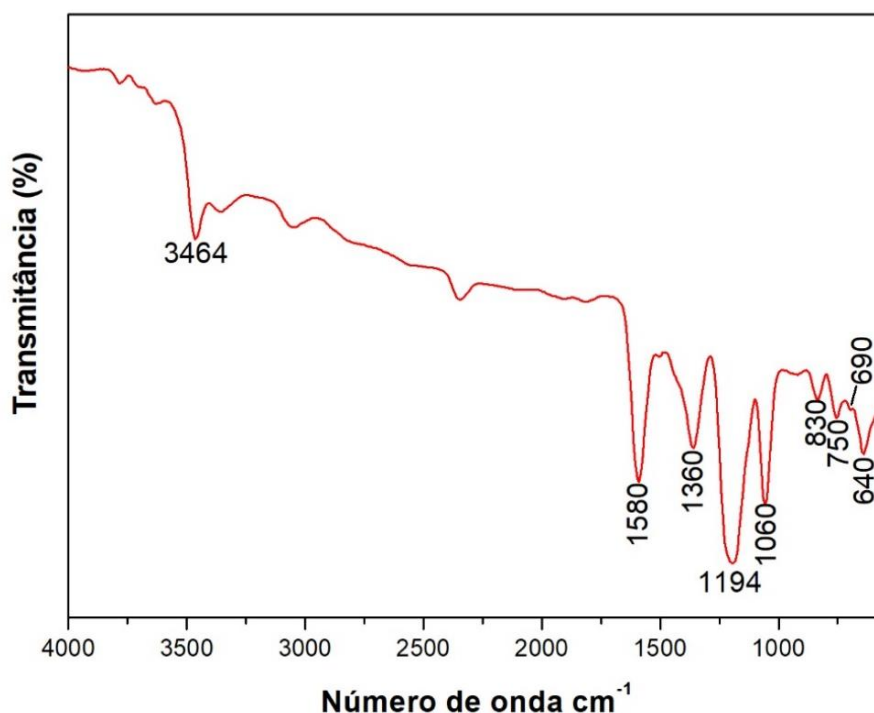
4.4 Caracterização dos materiais após ensaios de adsorção

Após a realização dos ensaios de adsorção utilizando os materiais preparados é importante investigar se houve a manutenção da estrutura pirocloro e se há a possibilidade de recuperação e reutilização dos materiais, mantendo sua estrutura, em novos ensaios de adsorção. Portanto, os sistemas obtidos (adsorvato/adsorvente) após os ensaios de adsorção foram submetidos novamente às técnicas de caracterização por DRX e FTIR.

A análise dos dados permitiu verificar se houve a manutenção da estrutura pirocloro nos materiais após os estudos de adsorção. O que é de grande importância, uma vez que a manutenção da estrutura e a reutilização dos materiais em novos ensaios de adsorção evita custos adicionais e ajuda a reduzir a geração de resíduos.

A Figura 38 apresenta o espectro na região do infravermelho do corante vermelho do Congo puro utilizado nos ensaios de adsorção.

Figura 38 | Espectro FTIR do corante vermelho do Congo.



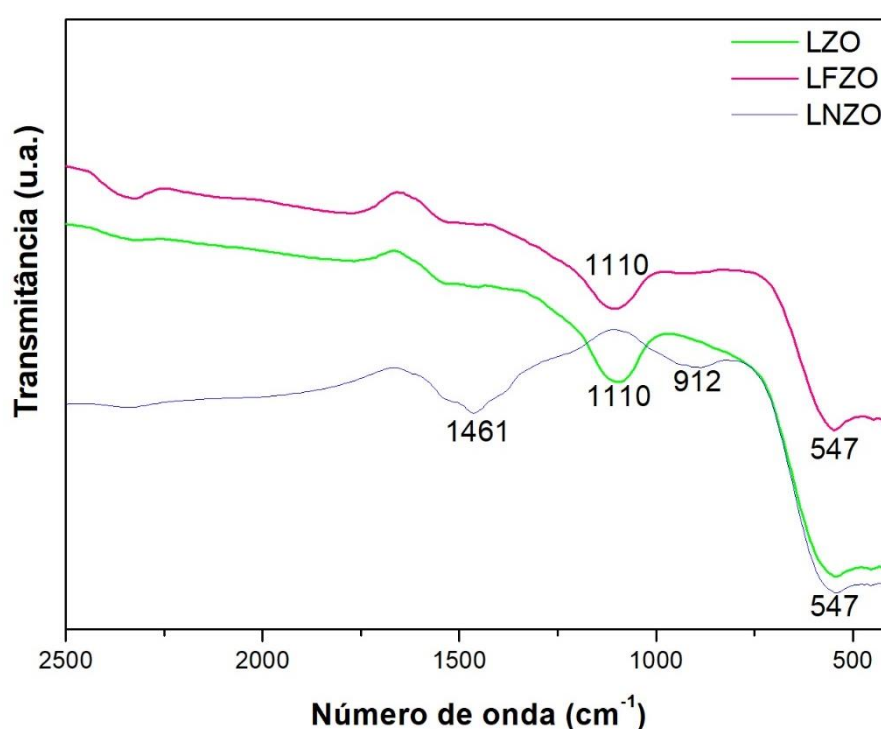
No espectro FTIR do corante vermelho do Congo é possível observar uma banda estreita na região de 3464 cm^{-1} que é referente ao estiramento da ligação N-H e do grupo O-H [91]. Foi possível observar também uma banda na região de 1580 cm^{-1} que está relacionada ao estiramento de ligações C=C presentes em anéis

aromáticos, o que foi possível observar na estrutura do corante apresentada na Figura 4 [56].

As bandas na região de 1360 cm^{-1} e 1194 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente a estiramentos assimétricos e simétricos característico da ligação S(=O)_2 [63, 92-93]. A banda na região de 1060 cm^{-1} , 830 cm^{-1} , 750 cm^{-1} , 690 cm^{-1} e 640 cm^{-1} podem estar associadas ao estiramento da ligação S-O [12].

A Figura 39 apresenta os espectros de FTIR das amostras após os ensaios de adsorção.

Figura 39 | Espectros FTIR dos materiais LZO, LFZO e LNZO após ensaios de adsorção.



Através da análise dos dados de FTIR apresentados na Figura 39 foi possível observar bandas características da ligação M-O na região próxima de 547 cm^{-1} , um indicativo de manutenção do existente no material. Uma banda na região 1110 cm^{-1} foi observada nos materiais LZO e LFZO que corresponde ao estiramento da ligação C-N= [93].

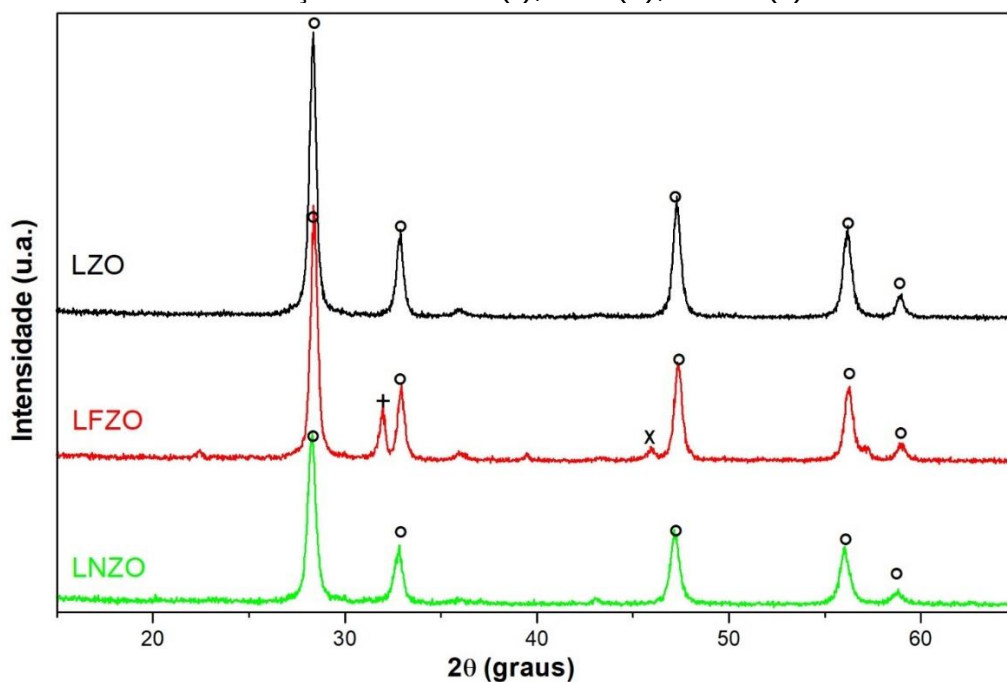
Além disso foi possível observar duas bandas no material dopado com Ni (LNZO) uma na região de 912 cm^{-1} que corresponde ao estiramento C-C presente em anéis aromáticos e outra na região de 1461 cm^{-1} que corresponde ao estiramento da

ligação -N=N-, o que pode ser um indicativo de maior presença de corante nesse material.

Essas bandas podem indicar de que o processo de adsorção do corante para o material LNZO não seguiu o mesmo padrão que nos materiais LZO e LFZO, comportamento que foi observado nos estudos de adsorção e no estudo da cinética de adsorção.

A Figura 40 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais recuperados após os ensaios de adsorção.

Figura 40 | Difratogramas de raios X dos materiais recuperados após ensaios de adsorção. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (°), ZrO (+), La_2O_3 (x).



Através da análise dos difratogramas de raios X (DRX) observados na figura 40 é possível verificar que houve a manutenção da estrutura pirocloro ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) nos três materiais, além da presença de duas fases secundárias no material dopado com Fe (LFZO), em $2\theta = 31,84^\circ$ referente ao óxido de zircônio (ZrO) e $2\theta = 39,30^\circ$ referente ao óxido de lantânio (La_2O_3), fases estas que também foram identificadas no material antes dos ensaios de adsorção.

Outras fases secundárias de baixa intensidade que foram identificadas nos materiais antes dos ensaios de adsorção não foram identificadas nos materiais após os ensaios. Foi possível observar também que não houve deslocamento nem desaparecimento dos picos referentes à fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nos materiais.

4.5 Estudo com efluente industrial

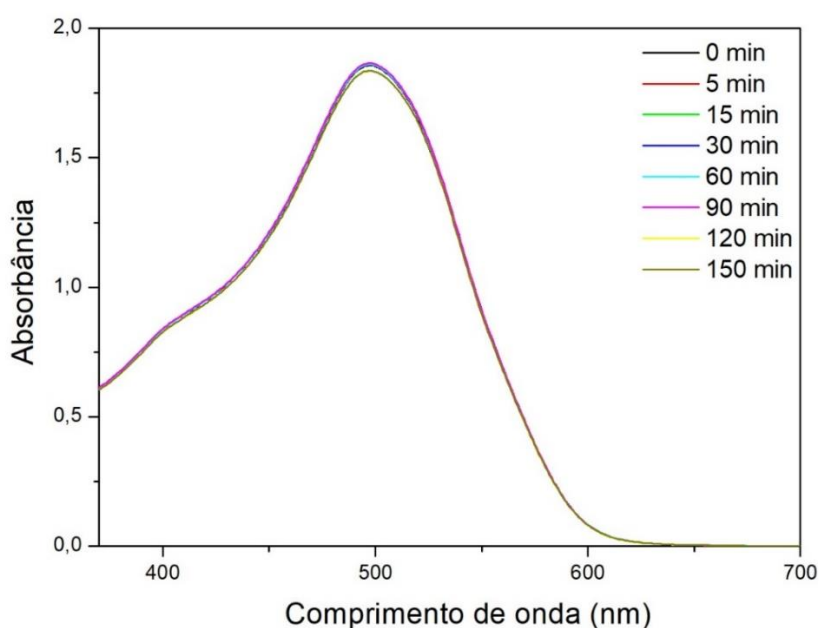
Com o objetivo de avaliar a eficiência dos materiais de estrutura pirocloro obtidos pelo método proteico modificado na adsorção de corante têxtil advindo de efluente industrial, foi realizado um estudo de adsorção utilizando os materiais sintetizados além de um comparativo com outros materiais adsorventes comercialmente utilizados.

4.5.1 Estudo da fotodegradação do efluente industrial

Uma das principais características dos corantes têxteis utilizados atualmente é a sua estabilidade de coloração, uma vez que os corantes devem ser capazes de se fixar de maneira permanente nas fibras dos tecidos. Desse modo, foi conduzido um estudo da fotodegradação do efluente industrial coletado afim de investigar se ele sofre alguma variação em sua estabilidade quando exposto à luz visível e agitação.

A Figura 41 apresenta os espectros UV-Vis da solução do corante industrial em diferentes tempos de agitação.

Figura 41 | Espectro UV-Vis da solução do corante industrial em diferentes tempos de agitação.



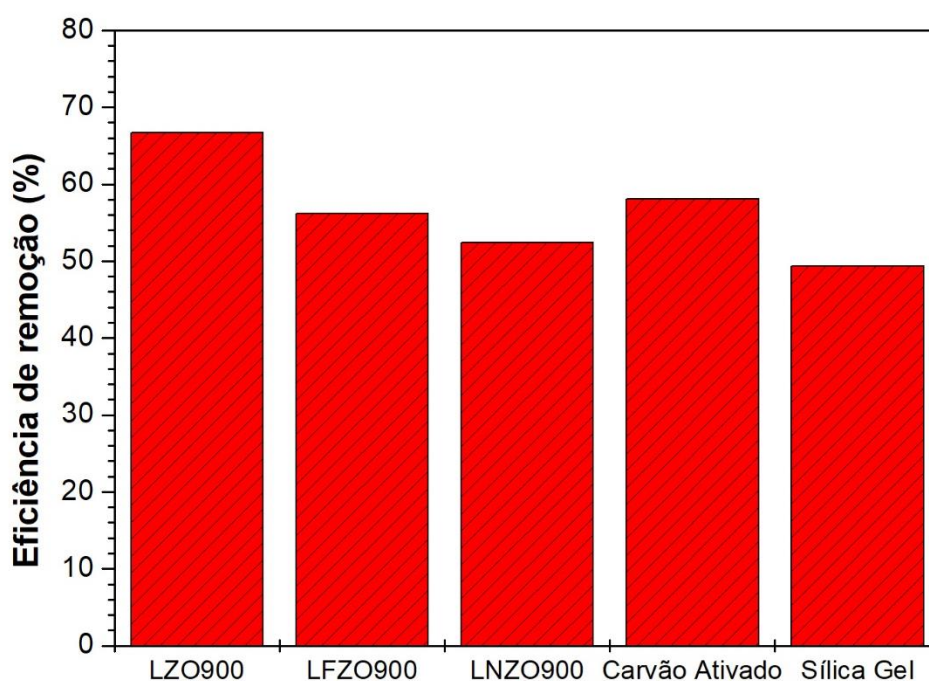
A partir da análise dos dados apresentados na figura 41 é possível observar que o corante industrial de coloração vermelha coletado de um efluente industrial não sofreu fotodegradação. Indicativo de sua estabilidade, um fator que contribui ainda

mais com a preocupação ambiental haja vista que a presença desses contaminantes em efluentes representa um alto risco ao meio ambiente [5,6].

4.5.2 Avaliação de diferentes materiais na adsorção do corante industrial

A Figura 42 apresenta um comparativo dos resultados do estudo de remoção do corante de efluente industrial utilizando diferentes materiais adsorventes: LZO900, LFZO900, LNZO900, carvão ativado comercial e sílica gel comercial.

Figura 42 | Eficiência de remoção do corante de efluente industrial usando diferentes materiais



Com base nos dados apresentados na Figura 42 é possível observar que o material LZO900 apresentou melhor resultado de adsorção do corante industrial. Em seguida o carvão ativado apresentou o melhor resultado e, logo após os materiais LFZO900, LNZO900 e sílica gel. Vale ressaltar que todos os materiais se mostraram eficientes no processo de adsorção do corante industrial com eficiências relativamente próximas.

Este estudo também foi realizado com os pós precursores dos materiais LZO900, LFZO900 e LNZO900, respectivamente LZO350, LFZO350 e LNZO350. Para melhor efeito de comparação de suas eficiências de adsorção foi construída a Tabela 11 que apresenta todos os valores obtidos considerando o máximo de

absorção do corante industrial coletado que foi de 498 nm, mesmo valor apresentado pelo corante vermelho do Congo utilizado neste trabalho.

Tabela 11 | Comparativos da eficiência (%) de remoção do corante industrial com os materiais adsorventes.

Materiais	Eficiência (%)
LZO900	67
LFZO900	56
LNZO900	52
Carvão Ativado	58
Sílica Gel	49
LZO350	41
LFZO350	35
LNZO350	39

Conforme apresentado na Tabela 11 os pós precursores dos materiais não apresentaram eficiência de remoção do corante do efluente industrial tão elevada quanto os materiais calcinados. Os resultados sugerem que pode existir uma importância/influência da estrutura cristalina formada na eficiência de remoção do corante. Os materiais LZO350, LFZO350 e LNZO350 foram tratados na temperatura de 350 °C, e nesta condição, uma estrutura cristalina de óxidos mistos não estavam formados e a interação adsorvato/adsorvente não se mostrou eficaz.

Uma observação relevante a ser feita é que o material LZO900 apresentou eficiência de adsorção equivalente a um material industrialmente utilizado que é o carvão ativado, principalmente em estações de tratamento de efluente industrial [94]. Que apesar de ser amplamente utilizado sofre com algumas limitações, como custo muitas vezes elevado e dificuldade de regeneração e disposição final [95-97].

Fato este que não foi observado nos materiais de estrutura pirocloro obtidos pelo método de baixo custo deste trabalho que é o proteico modificado, que se mostraram materiais eficientes na remoção de corantes têxteis além de apresentarem possibilidade de reutilização em ciclos mantendo alta eficiência sem a necessidade de etapas adicionais.

5 CONCLUSÕES

O método proteico modificado utilizando o colágeno como agente quelante mostrou-se eficaz na obtenção de óxidos mistos de estrutura pirocloro do tipo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Fe}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Zr}_{1,7}\text{O}_7$. Com base nos dados obtidos das análises feitas conclui-se que houve a formação da estrutura pirocloro $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ para todos os materiais.

Os difratogramas de raios X mostraram a obtenção de material monofásico para o LZO, além da formação de fases secundárias nos materiais LFZO e LNZO. A área superficial dos materiais obtidos foi elevada e o tamanho do cristalito foi o menor comparados com alguns métodos de síntese encontrados na literatura. Em comparação com outros pirocloros relatados na literatura o proteico modificado foi o que mais apresentou eficiência na formação da fase principal e o que menos apresentou formação de fases secundárias.

A análise por FTIR mostrou bandas características da ligação M-O evidentes nos materiais calcinados. A análise por termogravimetria apresentou uma perda de massa acentuada com produtos intermediários pouco estáveis. As micrografias apresentaram materiais particulados com morfologia irregular e o PCZ mostrou que o pH dos materiais está faixa de pH de 5,5 a 6,3.

Os materiais obtidos mostraram-se eficazes em estudos de remoção do corante vermelho do Congo sem a necessidade de ajustes de pH com valores de eficiência variando entre 79% e 93%. O material a base de ferro mostrou as maiores eficiências de adsorção. Os materiais apresentaram bons resultados no estudo de reuso em ciclo com destaque para o LZO. Em comparação com o material submetido novamente ao processo de calcinação os resultados foram satisfatórios, indicativo que não necessariamente os materiais precisam de novos tratamentos térmicos para manter alta eficiência de adsorção. Padrões de DRX indicaram a manutenção da estrutura pirocloro após estudos de adsorção.

Estes resultados indicam que os materiais de estrutura pirocloro obtidos através do método proteico modificado apresentam boa eficiência na aplicação de remoção de corantes têxteis além da possibilidade de reutilização.

6 REFERÊNCIAS

- [1] Gade, R., Ahemed, J., Yanapu, K. L., Abate, S. Y., Tao, Y.-T., & Pola, S. Photodegradation of organic dyes and industrial wastewater in the presence of layer-type perovskite materials under visible light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2018**, 6(4), 4504–4513. doi:10.1016/j.jece.2018.06.057.
- [2] Vörösmarty, C., McIntyre, P., Gessner, M. *et al.* Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*, **2010**, 467, 555–561. <https://doi.org/10.1038/nature09440>.
- [3] Almeida, E. J. R.; Dilarri, G.; Corso, C. R. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. Universidade Estadual Paulista (UNESP). Rio Claro – SP. **2016**.
- [4] Besegatto, Stefane Vieira. Desenvolvimento de catalisadores à base de óxidos metálicos mistos para degradação de contaminantes químicos orgânicos em ambiente escuro. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, **2021**.
- [5] Ferrari, Leila Denise Fiorentin. Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, SP, **2009**.
- [6] Liu, J., Wang, N., Zhang, H., & Baeyens, J. Adsorption of Congo red dye on $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles. *Journal of Environmental Management*, **2019**, 238, 473–483. doi:10.1016/j.jenvman.2019.03.009.
- [7] Souza, A. A.; Fernandes, J. B. R. ; Ribeiro, J. F. S. ; Souza, M. J. B. ; Garrido Pedrosa, A. M. . 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**, v. 67, p. 406-413. <https://doi.org/10.1590/0366-69132021673843146>.
- [8] Iqbal, M. J., & Ashiq, M. N. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 139(1), 57–66. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.007.

- [9] Carvalho, T. E. M. de, Fungaro, D. A., & Izidoro, J. de C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. *Química Nova*, **2010**, 33(2), 358–363. doi:10.1590/s0100-40422010000200023.
- [10] Da Silva Filho, S. H., Vinaches, P., & Pergher, S. B. C. Zeolite synthesis in basic media using expanded perlite and its application in Rhodamine B adsorption. *Materials Letters*, **2018**, 227, 258–260. doi:10.1016/j.matlet.2018.05.095.
- [11] Ribeiro, J. F. S., Souza, A. A., Lima, E. C. N. L., Souza, M. J. B., & Garrido Pedrosa, A. M. Efeito do método de síntese de materiais de LaNiO_3 com estrutura perovskita nas suas características e na remoção do corante azul de metileno do meio aquoso. *Scientia Plena*, **2021**, 16(12). doi: 10.14808/sci.plena.2020.127202.
- [12] Santos, A. G., Leite, J. O., Souza, M. J. B., Gimenez, I. F., & Pedrosa, A. M. G. Effect of the metal type in perovskites prepared by modified proteic method in dye adsorption from aqueous medium. *Ceramics International*, **2018**, 44(5), 5743–5750. doi:10.1016/j.ceramint.2017.12.232.
- [13] Nascimento ÉV, Garrido Pedrosa AM, Souza MJB. Development of $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ materials for Bezaktiv Blue removal in aqueous media. *Water Sci Technol*. **2021** Jun;83(11):2793-2808. doi: 10.2166/wst.2021.174. PMID: 34115632.
- [14] Thomson, J. B., Robert Armstrong, A., & Bruce, P. G. An Oxygen-Rich Pyrochlore with Fluorite Composition. *Journal of Solid State Chemistry*, **1999**, 148(1), 56–62. doi:10.1006/jssc.1999.8347
- [15] Passamani, E. C., Takeuchi, A. Y., Alves, A. L., Demuner, A. S., Favre-Nicolin, E., Larica, C., ... Gomes, A. M. Magnetocaloric properties of $(\text{La,RE})\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ compounds (RE=Y,Gd). *Journal of Applied Physics*, **2007**, 102(9), 093906. doi:10.1063/1.2803658
- [16] Bezerra Lopes, F. W., de Souza, C. P., Vieira de Moraes, A. M., Dallas, J.-P., & Gavarri, J.-R. Determination of $\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ pyrochlore phases from monazite–allanite ores. *Hydrometallurgy*, **2009**, 97(3-4), 167–172. doi:10.1016/j.hydromet.2009.02.007
- [17] Santos, A. G. dos; Silva, R. R. da; Dantas, A. G. O.; Lobato, M. F.; Souza, C. P. de. Efeito do pH, Razão molar de EDTA: Ácido cítrico: íons metálicos totais e do tratamento térmico na obtenção da BaCeO_3 com base no método de complexação

- EDTA-Citrato. Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, **2014** [S. l.], v. 9, n. 4, p. 149–162. Disponível em: <https://www.gvaa.com.br/revista/index.php/RVADS/article/view/2525>. Acesso em: 5 jan. 2023.
- [18] Santos, Andarair & Costa, Isabely & Santos, Francisco Klebson & Souza, Carlson. Efeito do método de complexação combinando edta - citrato e coprecipitação em meio oxalato na síntese da $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-d}$. HOLOS, **2015**, 3. 30. doi:10.15628/holos.2015.2160.
- [19] Santos, A. G., Leite, J. O., Souza, M. J. B., Gimenez, I. F., & Pedrosa, A. M. G. Effect of the metal type in perovskites prepared by modified proteic method in dye adsorption from aqueous medium. Ceramics International, **2018**, 44(5), 5743–5750. doi:10.1016/j.ceramint.2017.12.232
- [20] Eyring, L., O’Keeffe, M., *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, 1 ed., Institute for Advanced Study on the Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids, **1970**.
- [21] Marques, Maria Danielle Rodrigues. Efeito da dopagem nas propriedades físicas das famílias de pirocloros rutenados $\text{Gd}_{2-x}\text{MxRu}_2\text{O}_7$, com M=Ho ou Y e nos supercondutores $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{B}_2$. Tese de Doutorado. Pernambuco, **2014**.
- [22] Nobre, M. A. L.; Lanfredi, S. Comportamento elétrico em alta temperatura da fase tipo pirocloro $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$: parte I – condutividade. São Paulo. Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Cerâmica Eletro-eletrônica, **2000**, 31201.
- [23] Bezerra, Marta Maria de Moura. Síntese e caracterização de óxidos semicondutor a base de estanatos pelo método precursor polimérico. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Goiás, GO. **2015**.
- [24] Subramanian, M. A., Aravamudan, G., & Subba Rao, G. V.. Oxide pyrochlores — A review. Progress in Solid State Chemistry, **1983**, 15(2), 55–143. doi:10.1016/0079-6786(83)90001-8.
- [25] Atencio, D. *et al.* The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. The Canadian Mineralogist, **2010**, 48(3): 673. <https://doi.org/10.3749/canmin.48.3.673>.
- [26] Diniz-pinto, H. S. Pyrochlore der Pegmatit-Provinz Nazareno, Brasilien – Dissertation zur Erlangung des Grades “Doktor der Naturwissenschaft” am

Fachbereich Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz. Germany. 194 p. **2000**.

- [27] Weller, M. *et al.* Química Inorgânica. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, **2017**.
- [28] R. D. Shannon. *Acta Crystallographica Section A*, **1976**. 32:751.
- [29] Lian, J., Wang, S. X., Wang, L. M., & Ewing, R. C. Radiation damage and nanocrystal formation in uranium–niobium titanates. *Journal of Nuclear Materials* **2001**, 297(1), 89–96. doi:10.1016/s0022-3115(01)00585-2
- [30] Ayral, A., Hulea, V., Joulin, A. J., Céramiques pour l'environnement: filtres, membranes, adsorbants et catalyseurs, *Techniques de l'Ingénieur*, v. 16, **2014**, N4805–1- N4805–16.
- [31] Conte, Carlos Henrique. Utilização de catalisadores de cobre e cobalto suportados em CeO₂TiO₂ e matrizes de CeO₂-TiO₂, para redução de NO com CO na ausência ou presença de O₂. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos. SP, **2007**.
- [32] Cao, X., Vassen, R., Fischer, W., Tietz, F., Jungen, W., & Stöver, D. Lanthanum–Cerium Oxide as a Thermal Barrier-Coating Material for High-Temperature Applications. *Advanced Materials*, **2003**, 15(17), 1438–1442. doi:10.1002/adma.200304132.
- [33] Zahir, M. H., Suzuki, T., Fujishiro, Y., & Awano, M. Hydrothermal synthesis of Sr–Ce–Sn–Mn–O mixed oxidic/stannate pyrochlore and its catalytic performance for NO reduction. *Materials Chemistry and Physics*, **2009**, 116(1), 273–278. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.03.027.
- [34] Gaur, S., Haynes, D. J., & Spivey, J. J. Rh, Ni, and Ca substituted pyrochlore catalysts for dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, **2011**, doi:10.1016/j.apcata.2011.06.025.
- [35] Park, S., Hwang, H. J., Moon, J., Catalytic combustion of methane over rare earth stannate pyrochlore. *Catalysis Letters*, **2003**. v. 87, n 3-4, p. 219-223. doi:10.1023/A:1023626226464
- [36] Muccillo, E. N. S. Condutores de íons oxigênio: uma breve revisão. *Cerâmica*, **2008**, 54(330), 129–144. doi:10.1590/s0366-69132008000200002.

- [37] Menezes, J. C. A.; Macêdo, M. A. Filmes Finos de LiMn_2O_4 via processo sol-gel proteico. *Scientia Plena* **2005**, 1, 23-29.
- [38] Santos, J. C., Souza, M. J. B., Mesquita, M. E., & Pedrosa, A. M. G. Synthesis of LaNiO_3 perovskite by the proteic gel modified method using collagen. *Scientia Plena*, **2012**, 8, 3(a).
- [39] Santos, J. C.; Souza, M. J. B.; Ruiz, J. A. C.; Melo, D. M. A.; Mesquita, M. E.; Garrido Pedrosa, A. M. Synthesis of LaNiO_3 Perovskite by the Modified Proteic Gel Method and Study of Catalytic Properties in the Syngas Production. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2012**, 23, 1858–1862.
- [40] Júnior, Eugênio Oliveira Moraes. Desenvolvimento de catalisadores com estrutura perovskita do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ pelo método do gel proteico modificado com soja e colágeno. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Sergipe, SE, **2013**.
- [41] Silva, T. F.; Penna, A. L. B. Colágeno: Características químicas e propriedades funcionais. *Rev Inst Adolfo Lutz*. São Paulo, **2012**; 71:530-9.
- [42] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, INC: New York, **1990**.
- [43] GONÇALVES, G. C.; MENDES, E. E. ; PEREIRA, N. C. ; SOUSA, J. C. . Aproveitamento de Bagaço de Cana-de-açúcar na Produção de Carvão Ativado. *Revista Brasileira de Agroecologia*, v. 1, p. 611-614, **2006**.
- [44] Kunz, A., Peralta-Zamora, P., Moraes, S. G. DE., Duran, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Química Nova*, **2002**. v. 25, n. 1, p. 78-82.
- [45] Ministério do meio ambiente. Resolução Conama nº 357/2005. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> (acessada em 16 de julho de **2022**).
- [46] Dallago, R. M.; Smaniotto, A.; Oliveira, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como absorventes para remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 433-437, **2005**.
- [47] Andrade, T. D. et al. Adsorção de corante têxtil utilizando carvão ativado produzido a partir da palha de Azevém. *Anais do 10º salão internacional de ensino, pesquisa e extensão*. Universidade Federal do Pampa. Santana do Livramento. **2018**

- [48] Jabit, N. B.; The production and characterization of activated carbono using local agricultural waste through chemical activation process. **2007**. Dissertação de Mestrado.
- [49] Heylmann, K. K. A. *et al.* Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssgo no tratamento de efluente têxtil. *Eng Sanit Ambient.* **2021**. v.26 n.3. p. 485-489.
- [50] Yamazoe, S.; Kawawaki, T.; Shibata, K.; Kato, K.; Wada, T. Synthetic Mechanism of Perovskite-Type KNbO_3 by Modified Solid-State Reaction Process. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4498-4504.
- [51] Lessa, R. S. de F. Remoção de corantes azos aniônicos por adsorção em sílica gel funcionalizada com 3-Aminopropiltrietoxisilano. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, **2018**.
- [52] Nascimento, É. V. ; Garrido Pedrosa, A. M. ; Souza, M. J. B. . Development of $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ materials for Bezaktiv Blue removal in aqueous media. *Water Science and Technology.* **2021**. v. 83, p. 2793-2808.
- [53] Ribeiro, J.F.S ; souza, A.A. ; Lima, E.C.N.L. ; Souza, M. J. B. ; Pedrosa, Anne Michelle Garrido . Effect of synthesis method of LaNiO_3 type materials with perovskite structure on their features and in the methylene blue dye removal from aqueous media. *Scientia plena*, v. 16, p. 1-14, **2020**.
- [54] Santos, A G ; Leite, J O ; Gimenez, I F ; Souza, M J B ; Garrido Pedrosa, A M . Effect of the B-site cation from LaBO_3 and $\text{LaBO}_3/\text{TiO}_2$ (B = Mn or Ni) perovskites prepared by mechanosynthesis in adsorption of Congo red dye from aqueous medium. *Materials Research Express*, **2019**. v. 6, p. 105065.
- [55] De Souza, Marcelo José Barros; Ribeiro, Thaís Regina Silva; Silva, Thereza Helena Azevedo; de Melo Silva, David Clebson; Pedrosa, Anne Michelle Garrido; da Silva, Antonio Osimar Sousa. Study of liquid phase adsorption of congo red on micro and mesoporous adsorbents containing lanthanum. *Materials Research Express*, **2019**. v. 6, p. 105036.
- [56] Bradha, M.; Vijayaraghavan, T.; Suriyaraj, S. P.; Selvakumar, R.; Ashok, A, M. Synthesis of photocatalytic $\text{La}(1-x)\text{AxTiO}_{3.5-\delta}$ (A=Ba, Sr, Ca) nano perovskites and their application for photocatalytic oxidation of congo red dye in aqueous

- solution. *Journal of Rare Earths* **2015**, 33, 160-167.
- [57] Khandegar, V.; Saroha, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management* **2013**, 128, 949-963.
- [58] Brillas, E.; Martínez-Huitle, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 166–167, 603–643.
- [59] Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Durán, N. *Quim Nova* **2002**, 25, 78.
- [60] D'Souza, E.; Fulke, A. B.; Mulani, N.; Ram, A.; Asodekar, M.; Narkhede, N.; Gajbhiye, S. N. Decolorization of Congo red mediated by marine *Alcaligenes* species isolated from Indian West coast sediments. *Environmental Earth Sciences* **2017** 76,721.
- [61] Guo, J.; Khan, S.; Cho, S.; Kim, J. Preparation and immobilization of zinc sulfide (ZnS) nanoparticles on polyvinylidene fluoride pellets for photocatalytic degradation of methyleneblue in wastewater. *Applied Surface Science*, **2019**, 473, 425-432
- [62] Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Princípios de Bioquímica de Lehninger*, 5.ed. Porto Alegre: Artmed, **2011**.
- [63] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. 4ª ed. Cengage Learning: São Paulo, SP, **2010**.
- [64] Singh, H.; Rajput, J. K. Chelation and calcination promoted preparation of perovskite-structured BiFeO₃ nanoparticles: a novel magnetic catalyst for the synthesis of dihydro-2-oxypyrrroles. *Biomaterials* **2018**, 53, 3163-3188.
- [65] Gomes, M. A.; Magalhães, L. G.; Paschoal, A. R.; Macedo, Z. S.; Lima, A. S.; Eguiluz, K. I. B.; Salazar-Banda, G. R. An Eco-Friendly Method of BaTiO₃ Nanoparticle Synthesis Using Coconut Water. *Journal of Nanomaterials*. **2018**. 1-7.
- [66] Ionashiro, M. *Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial*. Giz Editorial: Araraquara, SP, **2004**.
- [67] Resende, Karen Abreu. Produção de hidrogênio a partir da fração aquosa do bio-óleo utilizando óxidos mistos a base de lantânio e níquel. Dissertação de Mestrado.

Universidade Federal de Uberlândia. Minas Gerais. **2013**.

- [68] Lin, K. Y. A.; Chen, Y. C.; Lin, Y. F. LaMO₃ Perovskites (M=Co, Cu, Fe and Ni) as Heterogeneous Catalysts for Activating Peroxymonosulfate in Water. Chem. Eng. Sci., **2017**, 160, 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.017>.
- [69] Melo, D. Q.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Raulino, G. S. C.; Nascimento, R. F. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais; Guimarães, A. C. L., Ed.; Fortaleza, **2014**. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4340.1041>.
- [70] Carvalho, D. S. de; Cionek, C. A. ; Barros, M. A. S. D. DE; Arroyo, P. A. . Estudo da adsorção e dessorção do corante azul reativo bf-5g em carvão ativado de osso. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. São Paulo: Editora Edgard Blücher, **2014**. v. 1. p. 9891-9898.
- [71] Debrassi, Aline; Largura, Maria Claudia Tonelli; Rodrigues, Clóvis Antônio. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. Química Nova, Vol. 34, No. 5, 764-770, **2011**.
- [72] Chatterjee, Sudipta; LEE, Dae S. Lee, Min W; Woo, Seung H. Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonioni or anionic surfactant. Bioresource Technology 100. 3862-3868. **2009**.
- [73] Ramon, Adriana Paula. Síntese e desempenho de catalisadores com estrutura do tipo pirocloro para produção de gás de síntese. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, **2016**.
- [74] Resende, Karen Abreu; Neto, R. C. Rabelo; Noronha, F. B. Hori, C. E. Aplicação e Caracterização de óxidos mistos do tipo pirocloro para a produção de hidrogênio a partir da fração aquosa do bio-óleo. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Santa Catarina. **2014**.
- [75] Ribeiro, Iasmin.; Lemos, Jéssica A. S.; Souza, Marcelo J. B.; PEDROSA, Anne Michelle Garrido. 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. Int. J. Mater. Res. **2022**; 113(10): 871-883.
- [76] Freitas, C. M. P. *et al.* Estudo da influência do ph na adsorção do corante vermelho congo utilizando carvão ativado obtido a partir da palha de café. Universidade Federal de Viçosa. Pará. **2019**.

- [77] Tavakkoli, H.; Hamed, F. Synthesis of $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ perovskite-type nanopowders for adsorptive removal of MB dye from water. *Res Chem Intermed* **2016**, 42, 3005-3027.
- [78] Hatem A. Al-Aoh, Ibrahim A. M. Mihaina, Meshari A. Alsharif, A. A. A. Darwish, M. Rashad, Syed Khalid Mustafa, Meshari M. H. Aljohani, Mohammed A. Al-Duais & H. S. Al Shehri: Removal of methylene blue from synthetic wastewater by the selected metallic oxides nanoparticles adsorbent: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Communications*. **2019**.
- [79] Silva, C. E. F.; Gama, B. M. V.; Gonçalves, A. H. S.; Medeiros, J. A.; Abud, A. K. S. Basic-dye adsorption in albedo residue: Effect of pH, contact time, temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences* **2019**.
- [80] Abdelwahab, O., Fouad, Y.O., Amin, N.K., Mandor, H.; Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto raw and activated guava (*Psidium guajava*) leaves. *Environ. Prog. Sustain*, **2015**. 34, 351–358.
- [81] Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M., Acıkyıldız, M., 2006. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite. *J. Haz. Mat.* **2006**. 6, 273–279.
- [82] Kula, I., & Ugurlu, M. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl_2 activation, *Bioresource Technology*, **2008**. 99, 492–501.
- [83] Zhao, M.; Yuan, Q.; Zhang, H.; Li, C.; Wang, Y.; Wang, W. Synergy of adsorption and photocatalysis on removal of high-concentration dye by $\text{Ag/AgCl/Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ nanocomposite using $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ as bismuth source. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, 782, 1049-1057.
- [84] Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Pinto, I. S.; Amavisca, C. V.; Royer, B.; Pinto, R. B.; Alencar, W. S.; Pereira, S. F. P. Application of Cupuassu Shell as Biosorbent for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solution. *J. Environ. Manage.*, **2011**, 92 (4), 1237–1247. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.12.010>.
- [85] Cardoso, N. F.; Pinto, R. B.; Lima, E. C.; Calvete, T.; Amavisca, C. V.; Royer, B.; Cunha, M. L.; Fernandes, T. H. M.; Pinto, I. S. Removal of Remazol Black B Textile

- Dye from Aqueous Solution by Adsorption. *Desalination*, **2011**, 269 (1–3), 92–103. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.047>.
- [86] Mimura, A. M. S., Vieira, T. V. de A., Martelli, P. B., & Gorgulho, H. de F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . *Química Nova*. **2010**. 33(6), 1279–1284. doi:10.1590/s0100-40422010000600012.
- [87] Toledo, T. V., Bellato, C. R., Pessoa, K. D., & Fontes, M. P. F. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Química Nova*. **2013**. 36(3), 419–425. doi:10.1590/s0100-40422013000300012.
- [88] Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S., & Jha, B. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Journal*, **2009**, 145(3), 489–495. doi:10.1016/j.cej.2008.05.002.
- [89] Calvet, R. Adsorption of Organic Chemicals in Soils. *Environmental Health Perspectives*, **1989**, 83, 145. doi:10.2307/3430653.
- [90] Sag, Y., & Kutsal, T. Determination of the biosorption activation energies of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*. *Process Biochemistry*, **2000**, 35(8), 801–807. doi:10.1016/s0032-9592(99)00154-5.
- [91] Lafi, R., Montasser, I., & Hafiane, A. Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration. *Adsorption Science & Technology*, **2018**, 026361741881922. doi:10.1177/0263617418819227.
- [92] Bassignana, P.; Cogrossi, C. Absorption ir du groupe -N=N- em colorants azoïques. *Tetrahedron*, **1964**, 20, 2361-2371.
- [93] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos. 7ª ed. LTC: Rio de Janeiro, RJ, **2007**.
- [94] Farias, R. S. de, Buarque, H. L. de B., Cruz, M. R. da, Cardoso, L. M. F., Gondim, T. de A., & Paulo, V. R. de. Adsorption of congo red dye from aqueous solution onto amino-functionalized silica gel. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, **2018**, 23(6), 1053–1060. doi:10.1590/s1413-41522018172982.
- [95] TOR, A., & CENGELÖGLÜ, Y. Removal of congo red from aqueous solution by

adsorption onto acid activated red mud. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, 138(2), 409–415. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.04.063.

- [96] Zhu, H.-Y., Fu, Y.-Q., Jiang, R., Jiang, J.-H., Xiao, L., Zeng, G.-M., ... Wang, Y. Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/Fe₃O₄/activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 173(2), 494–502. doi:10.1016/j.cej.2011.08.020.
- [97] Wang, L., Li, J., Wang, Y., & Zhao, L. Preparation of nanocrystalline Fe₃-xLa_xO₄ ferrite and their adsorption capability for Congo red. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.032

7 APÊNDICES

Figura 1 | Esponja formada após tratamento térmico.



Figura 2 | Pó precursor formado após maceração.



Figura 3 | Pós obtidos após calcinação a 900 °C.
a) LZO900, b) LFZO900, c) LNZO900



a)

b)

c)

Figura 4 | Efluente industrial coletado.



