



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**VERMICULITA REESTRUTURADA MODIFICADA COM NIÓBIO E
TUNGSTÊNIO APLICADOS COMO MATERIAL ADSORVENTE**

CLEITON SARMENTO SOUTO

SAPIENTIA AEDIFICAT

JOÃO PESSOA - PB

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**VERMICULITA REESTRUTURADA MODIFICADA COM NIÓBIO E
TUNGSTÊNIO APLICADOS COMO MATERIAL ADSORVENTE**

CLEITON SARMENTO SOUTO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química Inorgânica.

ORIENTADORA: Prof. Dra. Ana Paula De Melo Alves Guedes

JOÃO PESSOA - PB

2023

Vermiculita reestruturada modificada com nióbio e tungstênio aplicados como material adsorvente.

Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Cleiton Sarmiento Souto e aprovada pela banca examinadora em 28 de fevereiro de 2023.



Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes

DQ-UEPB

Orientadora/Presidente

Documento assinado digitalmente



NEDJA SUELY FERNANDES

Data: 28/02/2023 17:08:17-0300

Verifique em <https://verificador.iti.br>

Profa. Dra. Nedja Suely Fernandes

CCE/UEPB-Natal-RN

Examinadora externa



Profa. Dra. Marta Maria da Conceição

CTDR – UEPB

Examinadora interna

Assinaturas da Banca realizadas em 28/02/2023, digitalizadas e certificadas pela Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes (SIAPE 2558610) _____

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S726v Souto, Cleiton Sarmiento.

Vermiculita reestruturada modificada com nióbio e tungstênio aplicados como material adsorvente / Cleiton Sarmiento Souto. - João Pessoa, 2023.
80 f. : il.

Orientação: Ana Paula de Melo Alves Guedes.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Vermiculita. 2. Remoção de corantes. 3. Argilomineral. 4. Reestruturação ácida. I. Guedes, Ana Paula de Melo Alves. II. Título.

UFPB/BC

CDU 54(043)

AGRADECIMENTOS:

Aos meus pais Cleide e Osailton por todo amor e carinho;

Aos meus irmãos (Augusto, Caio e Amanda) por todo incentivo e ajuda;

A minha vó, Maria Souto, que sempre incentivou seu neto ao estudo;

A minha orientadora, Dr^a Ana Paula, por todos os ensinamentos, auxílios e paciência ao longo da pesquisa;

Aos irmãos que a vida me deu (Damião, Novato, Higor, Matemática, Ronier, Itamar, Luizinho, Jardel, Aderjunior, Ruan, Camila, Renata, Marquinhos, Igor) por sempre estarem dispostos a me ajudar quando precisei;

A Albaneide, José Gorete, Alcântara, Amanda soares e Izabella, por toda amizade e ajuda ao longo da pesquisa;

A todos os professores da UFPB que contribuíram com minha formação;

Ao CNPq pelo incentivo financeiro concedido.

RESUMO

Metodologias voltadas ao tratamento de afluentes é um ramo da pesquisa que é constantemente alvo de estudos em laboratórios de todo o mundo, isso ocorre tendo em vista a atual escassez de recursos hídricos, associados ao crescente número de poluentes emergentes encontrados. Dentre os poluentes encontrados nos efluentes podemos destacar os corantes, devido à grande produção anual desses produtos, aliados ao alto índice desses resíduos presentes nos recursos hídricos. Diversos métodos são utilizados para a remoção de poluentes emergentes, no qual pode-se destacar os processos adsorptivos. Essa problemática impulsiona a pesquisa a fim de se encontrar um material eficaz e de baixo custo para o tratamento de efluentes, dentre esses podemos destacar a vermiculita, tendo em vista esse argilomineral ser abundante no Brasil, e devido suas propriedades. Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo promover o aprimoramento da capacidade adsorptiva do argilomineral vermiculita, frente ao corante azul de metileno, através de modificações em sua estrutura. O trabalho consiste na síntese de argilominerais modificados através da vermiculita como sólido precursor, que posteriormente foram caracterizados por DRX; FTIR; e TG, e aplicados para a remoção do corante através de ensaios adsorptivos. As sínteses dos novos sólidos ocorreram através da reestruturação ácida da vermiculita, e pela sua modificação com nióbio e tungstênio pelo processo de precipitação-deposição das espécies metálicas. Através das matrizes sintetizadas foram realizados testes adsorptivos com variação de tempo, pH e concentração do adsorvente. Através da caracterização dos sólidos foi possível constatar a obtenção de novos materiais com estruturas modificadas. Através dos ensaios adsorptivos foi possível comprovar a melhoria da capacidade adsorptiva dos sólidos reestruturados, sendo a vermiculita ácida com nióbio a que apresentou os melhores resultados, apresentando uma capacidade máxima adsorptiva de $31,74 \text{ mg.g}^{-1}$. Diante disso, através da referida pesquisa foi constatado o aprimoramento da capacidade adsorptiva dos sólidos reestruturados e modificados com nióbio frente ao corante azul de metileno, sendo a ordem dos sólidos com melhor capacidade adsorptiva $V-W < V\text{-Puro} < V\text{-Nb} < Va\text{-W} < Va\text{-Puro} < Va\text{-Nb}$. Os resultados obtidos ao longo da pesquisa são importantes tendo em vista os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de corantes, além do baixo custo da matriz utilizada para os testes.

Palavras-chaves: Vermiculita, adsorção, remoção de corantes, argilomineral, reestruturação ácida.

ABSTRACT

Methodologies aimed at the treatment of effluents is a branch of research that is constantly the subject of studies in laboratories around the world, this occurs in view of the current scarcity of water resources, associated with the growing number of emerging pollutants found. Among the pollutants found in effluents, dyes can be highlighted, due to the large annual production of these products, combined with the high rate of these residues present in water resources. Several methods are used for the removal of emerging pollutants, in which adsorptive processes can be highlighted. This problem drives research in order to find an effective and low-cost material for the treatment of effluents, among which we can highlight vermiculite, considering that this clay mineral is abundant in Brazil, and due to its properties. Given the above, the present work aims to promote the improvement of the adsorptive capacity of the clay mineral vermiculite, against the methylene blue dye, through changes in its structure. The work consists of the synthesis of clay minerals modified using vermiculite as a precursor solid, which were later characterized by XRD; FTIR; and TG, and applied for dye removal through adsorptive assays. The syntheses of the new solids occurred through the acid restructuring of the vermiculite, and through its modification with niobium and tungsten through the process of precipitation-deposition of metallic species. Through the synthesized matrices, adsorptive tests were performed with variation of time, pH and concentration of the adsorbent. Through the characterization of the solids it was possible to verify the obtaining of new materials with modified structures. Through the adsorptive tests it was possible to prove the improvement of the adsorptive capacity of the restructured solids, being the acidic vermiculite with Niobium the one that presented the best results, presenting a maximum adsorptive capacity of 31.74 mg.g^{-1} . Therefore, through this research, it was verified the improvement of the adsorptive capacity of solids restructured and modified with niobium against the methylene blue dye, being the order of solids with better adsorptive capacity $V-W < V-Pura < V-Nb < Va-W < Va-Pura < Va-Nb$. The results obtained throughout the research are important in view of the environmental impacts caused by the improper disposal of dyes, in addition to the low cost of the matrix used for the tests.

Keywords: Vermiculite, adsorption, dye removal, clay mineral, acid restructuring.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Representação esquemático da folha octaédrica.....	17
Figura 3.2 - Representação esquemático da folha tetraédrica.	17
Figura 3.3 - Lâminas tetraédricas e octaédricas constituindo as camadas de argilominerais do tipo 1:1 e tipo 2:1.	18
Figura 3.4 - Modelo da estrutura da vermiculita.	20
Figura 3.5 - Representação da lamela da vermiculita	21
Figura 3.6 - Tipos de corantes de acordo com sua solubilidade	27
Figura 3.7 - Representação dos tipos de isotermas.	32
Figura 5.1 – Difratoograma de Raios – X da vermiculita pura.	41
Figura 5.2 – Difratoogramas das amostras V – pura, V-Nb e V-W.	42
Figura 5.3 – Difratoograma de raios – X da vermiculita reestruturada por tratamento ácido Va e das amostras Va-Nb e Va-W.	43
Figura 5.4 - Espectro infravermelho da Vermiculita Pura e Vermiculita ácida.	44
Figura 5.5 - Espectro infravermelho da V-Pura, V-Nb, e V-W.	46
Figura 5.6 - Espectro da Va-W, Va-Nb, e Va-Pura.	47
Figura 5.7 - Curvas de TG e DTG da V-Pura	48
Figura 5.8 - Curvas de TG e DTG da V-Nb.	48
Figura 5.9 - Curvas de TG e DTG da V-W.	49
Figura 5.10 - Curvas de TG e DTG da Va-Pura	50
Figura 5.11 - Curvas de TG e DTG da Va-Nb.....	50
Figura 5.12 - Curvas de TG e DTG da Va-W.	51
Figura 5.13 - Teste de adsorção com variação de pH	52
Figura 5.14 - Estrutura molecular do corante azul de metileno	53
Figura 5.15 - Imagens das matrizes – A: V-Pura; B: V-Pura após adsorção; C: V-Nb pós adsorção; D: V-W pós adsorção.	54
Figura 5.16 - Imagens das matrizes – A: Va-Pura; B: Va-Pura após adsorção; C: Va-Nb pós adsorção; D: Va-W pós adsorção.	55
Figura 5.17 - Teste de adsorção com variação de tempo.	55
Figura 5.18 - Isoterma não linear da V-Pura	59
Figura 5.19 - Isoterma não linear da V-Nb	60
Figura 5.20 - Isoterma não linear da V-W	60
Figura 5.21 - Isoterma não linear da Va-Pura	61
Figura 5.22 - Isoterma não linear da Va-Nb	61
Figura 5.23 - Isoterma não linear da Va-W	62
Figura 5.24 - Ajuste linear da isoterma de adsorção da matriz V-puro.	63
Figura 5.25 - Ajuste linear da isoterma de adsorção da matriz V-Nb.	63
Figura 5.26 - Ajuste linear da isoterma de adsorção da matriz V-W.	64
Figura 5.27 - Ajuste linear da isoterma de adsorção da matriz Va-Puro.	64
Figura 5.28 - Ajuste linear da isoterma de adsorção da matriz Va-Nb.	65
Figura 5.29 - Ajuste linear da isoterma de adsorção da matriz Va-W.	65
Figura 5.30 - Difratoograma de raios X dos sólidos após a adsorção.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Representação dos grupos dos argilominerais.	18
Tabela 3.2 - Aplicações da vermiculita no mercado mundial.	22
Tabela 3.3 - Tipos de equilíbrios de isothermas de acordo com RL.	34
Tabela 4.1 - Reagentes utilizados.	36
Tabela 5.1 - Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massa.	49
Tabela 5.2 - Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massa.....	51
Tabela 5.3 - % de remoção das matrizes.	57
Tabela 5.4 - Parâmetros das isothermas não lineares	62
Tabela 5.5 - Parâmetros das isothermas lineares.	66
Tabela 5.6 - Comparação dos parâmetros das isothermas lineares e não lineares.	67
Tabela 5.7 - Valores de RL para as isothermas	68

LISTA DE SIGLAS

C_e :	Concentração do adsorvato no equilíbrio;
C_o :	Concentração inicial do adsorvato;
DRX:	Difratometria de raios X;
FTIR:	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier;
K_L :	constante de interação adsorvato/adsorvente;
MEV:	Microscopia eletrônica de varredura;
pH:	potencial hidrogeniônico;
q:	capacidade de adsorção;
q_{max} :	capacidade máxima de adsorção;
R_L :	parâmetro de equilíbrio;
Va-Nb:	Vermiculita ácida modificada com nióbio;
Va-Pura:	Vermiculita Após reestruturação ácida;
Va-W:	Vermiculita ácida modificada com tungstênio;
V-Nb:	Vermiculita modificada com nióbio;
V-Pura:	Vermiculita natural;
V-W:	Vermiculita modificada com tungstênio.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS:.....	15
2.1 Objetivo Geral:	15
2.2 Objetivo Específico:	15
3. REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 Argilas e Argilominerais.....	16
3.1.2 Vermiculita	19
3.1.2 Reestruturação ácida de argilas.....	23
3.2 Nióbio E Tungstênio	24
3.3 Corantes	25
3.3.1 Corantes como poluentes	27
3.4 Adsorção	30
3.4.1 Isotermas de adsorção.....	31
3.3.2 Isoterma de Langmuir	33
3.3.3 Isoterma de Freundlich.....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Síntese das argilas modificadas	36
4.1.1 Vermiculita ácida (Va).....	36
4.1.2 Vermiculita modificada com metais de Nióbio e Tungstênio.....	36
4.2 Testes de adsorção	37
4.2.2 Testes de Adsorção Com Variação de Tempo	38
4.2.3 Teste de adsorção com variação de pH	38
3.2.4 Teste de adsorção para isoterma.....	39
4.4 Caracterização dos materiais.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1 Caracterizações dos sólidos.....	41
5.1.1 Difractometria de Raios-X dos sólidos adsorventes.....	41
5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	44
5.1.3 Análises termogravimétricas.....	47
5.2 Testes de adsorção	52
5.2.1 Avaliação da influência do pH	52
5.2.2 Variação de tempo.....	54
5.2.3 Análise das isotermas de adsorção	58

5.3 Difractogramas de raios-X dos sólidos após o teste adsorativo	68
6. CONCLUSÕES.....	71
REFERÊNCIAS	72

1. INTRODUÇÃO

A escassez de água é uma preocupação pertinente nos dias atuais, tendo em vista o crescente aumento populacional, que por sua vez, proporcionam um crescimento nas atividades industriais. A maioria das atividades industriais desenvolvidas na sociedade requerem uma grande quantidade de água para suprir todas as etapas dos processos, além de partes dessas, ainda promoverem o descarte inadequado de resíduos no meio aquoso. Devido isso, cada vez mais se faz necessário estudos voltados a meios eficazes de descontaminação dos resíduos provenientes da indústria.

Dentre os poluentes encontrados nos efluentes pode-se destacar os corantes, devido à grande produção anual desses produtos, aliados ao alto índice desses resíduos presentes nos recursos hídricos. A principal indústria consumidora de corantes, e consequentemente maior promotora de resíduos desse produto são as indústrias têxteis. Estudos apontam a indústria têxtil como uma das que mais contribuem para a poluição dos efluentes, sendo cerca de 17% a 20% da poluição da água proveniente de operações de tingimento e acabamento de textura. Estima-se que todos os anos cerca de 20 mil toneladas de corantes são descartadas em efluentes em razão de boa parte desses não serem completamente fixados nos tecidos, e devido processos inadequados de tingimento (Sharma, et al 2021); (Monteiro et al., 2017).

Os corantes descartados pelas indústrias são de difícil degradação, tendo em vista a complexidade de suas moléculas associados ao fato de boa parte dessas não serem biodegradáveis e estáveis a luz e calor (Morais, et al 2019). Os resíduos de corantes são diretamente prejudiciais aos seres vivos, devido sua alta toxicidade, carcinogenicidade, além de poder proporcionar efeitos mutagênicos (Zhang et al 2022); além de promoverem impactos ambientais associados a diminuição da penetração da luz nos corpos d'água, proporcionando assim diminuição da fotossíntese, estresse metabólico, danos ao nível de oxigênio da água, morte e diminuição do crescimento da fauna, desequilíbrio no ecossistema aquático, entre outros (Kumar et al., 2020).

Diante do exposto, fica nítido a necessidade do desenvolvimento de metodologias, eficazes e de baixo custo, destinadas a remoção de poluentes de corantes do meio aquoso. Dentre os métodos utilizados para a remoção de poluentes emergentes pode-se destacar

os processos adsorptivos devido à variedade de sólidos adsorventes encontrados, associado à sua eficácia na remoção (NASCIMENTO, et al; 2020).

Dentre os diversos tipos de materiais que podem ser utilizados como adsorventes ganham destaque os argilominerais, devido suas propriedades químicas e físicas. O argilomineral utilizado ao longo da pesquisa foi a vermiculita devido suas propriedades de superfície, somadas a sua porosidade e carga superficial negativa de suas lamelas. Outro fator que foi fundamental na escolha do sólido foi o fato da sua abundância no Brasil, associado a possibilidade de sua utilização como precursor para a síntese de novos sólidos. As modificações da superfície da vermiculita conferem novas propriedades de interesse nas mais diversas áreas (OLIVEIRA, 2019), RABELLO; RIBEIRO, 2021).

Nesse contexto, o trabalho teve como objetivo a modificação do argilomineral vermiculita, tanto através de uma reestruturação ácida, quanto através da sua modificação com nióbio e tungstênio; visando assim o aprimoramento da capacidade adsorptiva desses sólidos, para assim promover uma metodologia viável e eficaz para a remoção de corantes presentes nos efluentes.

2. OBJETIVOS:

2.1 Objetivo Geral:

O objetivo geral desse trabalho é promover o aprimoramento da capacidade adsorptiva do argilomineral vermiculita, frente ao corante azul de metileno, através de modificações em sua estrutura.

2.2 Objetivo Específico:

- ✓ Obter a vermiculita reestruturada através do tratamento ácido do filossilicato;
- ✓ Sintetizar compósitos pelo processo de precipitação-deposição das espécies metálicas nos suportes vermiculita e vermiculita reestruturada.
- ✓ Caracterizar as matrizes sintetizadas;
- ✓ Avaliar a capacidade adsorptiva dos sólidos frente ao corante azul de metileno;
- ✓ Caracterizar os sólidos após os testes de adsorção.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta sessão será feita uma breve revisão dos conceitos gerais sobre argila e argilominerais, dentro deste tema, foi dado destaque a vermiculita e a reestruturação ácida de argilominerais. Também será abordado os corantes como poluente e conceitos teóricos sobre adsorção.

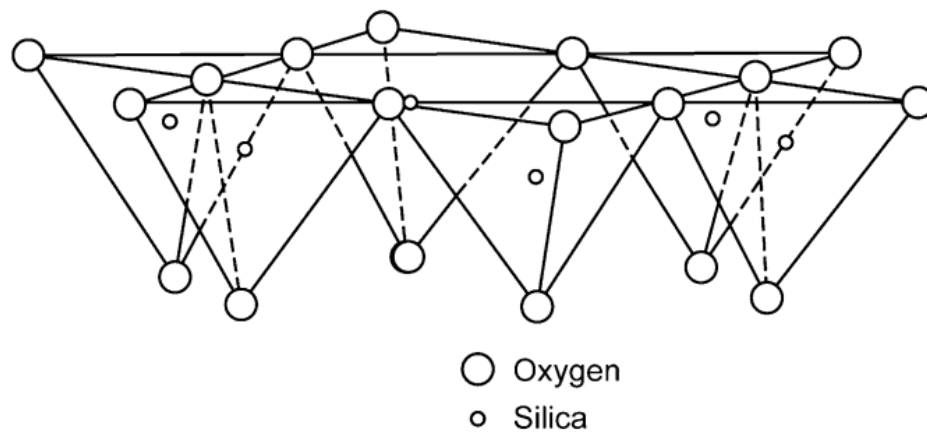
3.1 Argilas e Argilominerais

As argilas são utilizadas pela humanidade desde a antiguidade, quando esses materiais eram utilizados para produção de adornos de barro e utensílios domésticos (ACEVEDO et al., 2017). Com o passar dos anos as argilas se tornaram objetos de estudo para diversas áreas, tais como: química, agronomia, mineralogia e tecnologia dos materiais. A vasta área de aplicação dessa classe de materiais é justificada pelas características e propriedades presentes nesses sólidos, fazendo com que esses possuam aplicações distintas, como por exemplo: Como material adsorvente de poluentes; carregadores de moléculas de fármacos e excipientes na indústria farmacêutica; utilização na construção civil; catálise; em processos de remediação de solos; entre outras (RATHORE; KUMAR, 2021).

As argilas podem ser definidas como sólidos terrosos, naturais, de granulação fina, e que quando umedecidos com água apresentam plasticidade. Essa classe de materiais possuem um diâmetro inferior a 2 μm , sendo dividido em diferentes tipos, sendo o termo argilominerais é designado aos filossilicatos (RAMOS et al., 2019).

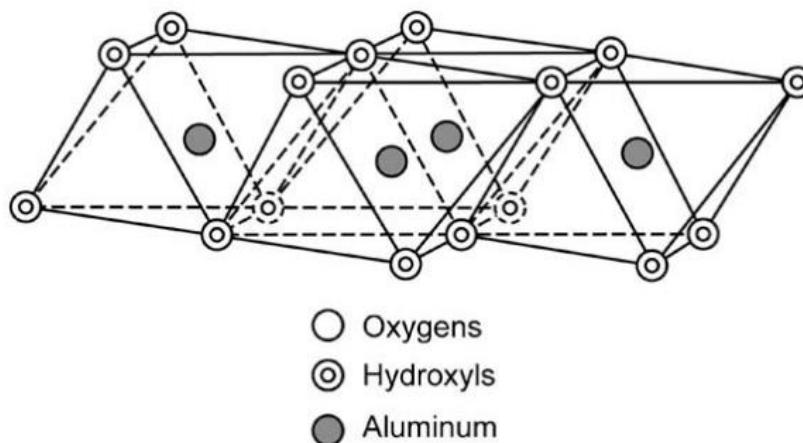
Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais, esse material é formado por silicatos hidratados que formam estruturas em camadas constituídas por folhas de tetraedros e octaedros. Os tetraedros são formados por Si-O com cantos compartilhados, em que cada tetraedro compartilha três de seus cantos com três tetraedros vizinhos (Figura 3.1), resultando em uma formula estrutural de (Si_2O_5) . As folhas de octaedros (Figura 3.2) são constituídas por cátions de metais di e trivalentes ligados a ânions de O^{2-} e OH^- (MUHAMMED et al., 2021).

Figura 3.1 - Representação esquemático da folha tetraédrica.



Fonte: Murray (2006).

Figura 3.2 - Representação esquemático da folha octaédrica.



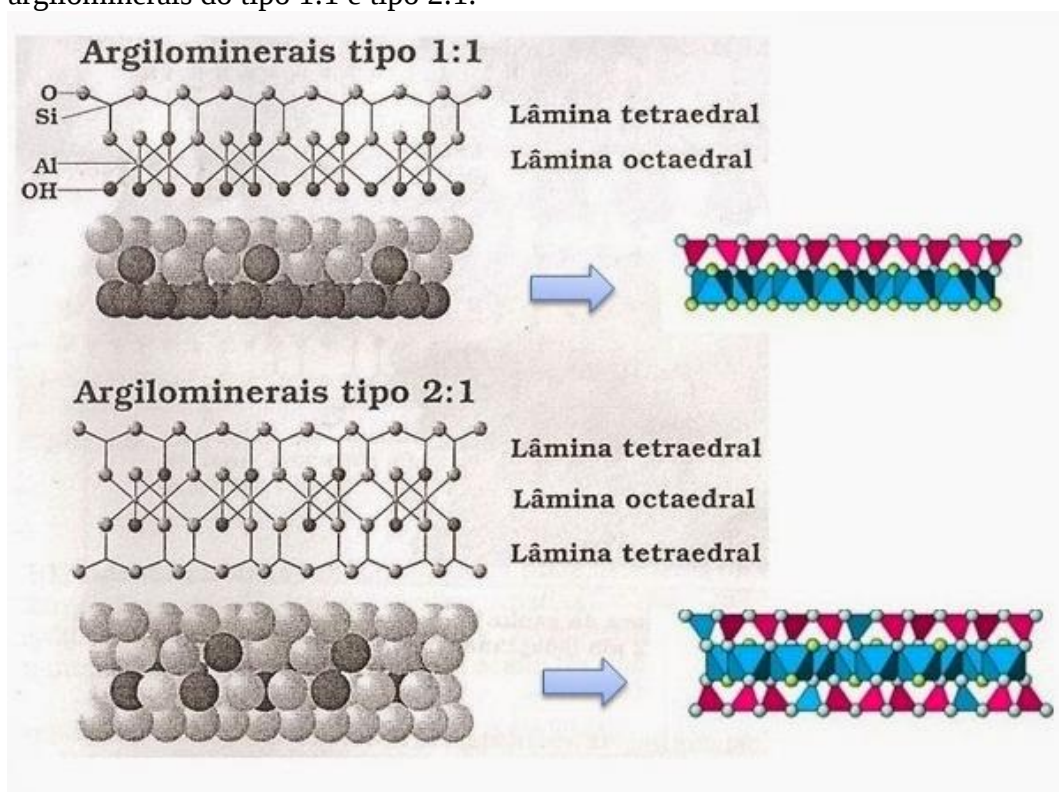
Fonte: Murray (2006).

A estrutura dos argilominerais é formada por lamelas, que são constituídos por átomos firmemente ligados entre si em duas direções no espaço. A região entre uma lamela e outra é chamada de região interlamelar, e essa é formada por átomos fracamente ligados em direções perpendiculares às lamelas (LI et al., 2020).

Os diferentes grupos dos argilominerais são organizados de acordo com as semelhanças em composição química e na estrutura cristalina. A classificação com base na estrutura cristalina é dividida em dois tipos: estruturas 1:1 e 2:1. A estrutura do tipo 1:1 é formada por uma folha de octaedro e uma folha de tetraedro, formando uma camada de duas folhas; já a do tipo 2:1 é constituída por uma folha de octaedro intercalado entre

duas folhas de tetraedros, formando assim uma camada com três folhas (MUHAMMED et al., 2021), (SARTORI et al., 2011), como pode ser visto na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Lâminas tetraédricas e octaédricas constituindo as camadas de argilominerais do tipo 1:1 e tipo 2:1.



Fonte: Mineralogia e química do solo (2014).

Os argilominerais são classificados de acordo com a forma que estão organizadas as diferentes células unitárias, em função de suas composições químicas e das características da sua estrutura cristalina (VIOTTI, 2006). Os grupos dos argilominerais estão representados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Representação dos grupos dos argilominerais.

ELEMENTOS DOMINANTES	TIPO	GRUPO
Al	1:1	Caulinita
Mg	1:1	Serpentinas
Mg, Fe ²⁺	2:1	Talco-Pirofilita
SiO ₂	2:1	Micas
Al, Mg, Na, Fe ³⁺	2:1	Esmectitas ou montmorilonitas

Mg, Fe, Al, Fe³⁺	2:1	Vermiculitas
Mg, Fe, Al	2:1	Cloritas
Mg, Al	2:1	Paligorsquista ou sepiolita
Mg, Fe²⁺, K, Al, Fe³⁺, Na, Ca	Regulamente	Ilita-Montmorilonita
	interestratificada	
	Irregularmente interestratificada	Montmorilonita-Vermiculita
Mineralóides	2:7	Alofanos

Fonte: VIOTTI, 2006.

Uma outra forma de classificar um argilomineral é de acordo com o tipo de cátion presente na folha octaédrica, podendo ser dividido em: dioctaédricas e trioctaédricas. Se o cátion no centro do octaedro for preferencialmente divalente (Ex: Mg^{2+}), todos os sítios octaédricos estarão ocupados e este será trioctaédrico. Para íons trivalentes (Al^{3+}), onde só 2/3 dos sítios estão ocupados, se tem argilas do tipo dioctaédrico (NEUMANN et al., 2000).

Os argilominerais possuem uma carga parcial negativa em suas lamelas provenientes de trocas isomórficas em nível de camada tetraédrica, em que o SiO^{4+} pode ser trocado por Al^{3+} ou Fe^{3+} ; e em nível de camada octaédrica temos a troca de Al^{3+} por Fe^{2+} , Mg^{2+} , ou outro cátion metálico bivalente que possa participar dessa troca. A carga negativa encontrada nas lamelas é neutralizada através de cátions de compensação solvatados posicionados no espaço interlamelar (MUHAMMED et al., 2021).

Os argilominerais são amplamente utilizados como material adsorvente, estando essa aplicação diretamente relacionada à capacidade de troca iônica e a sua elevada área superficial que pode ser alterada pelo pH, tempo de contato, temperatura do meio e ainda a concentração do adsorvato (ELGAMOUZ et al., 2019) (MAGED et al., 2019).

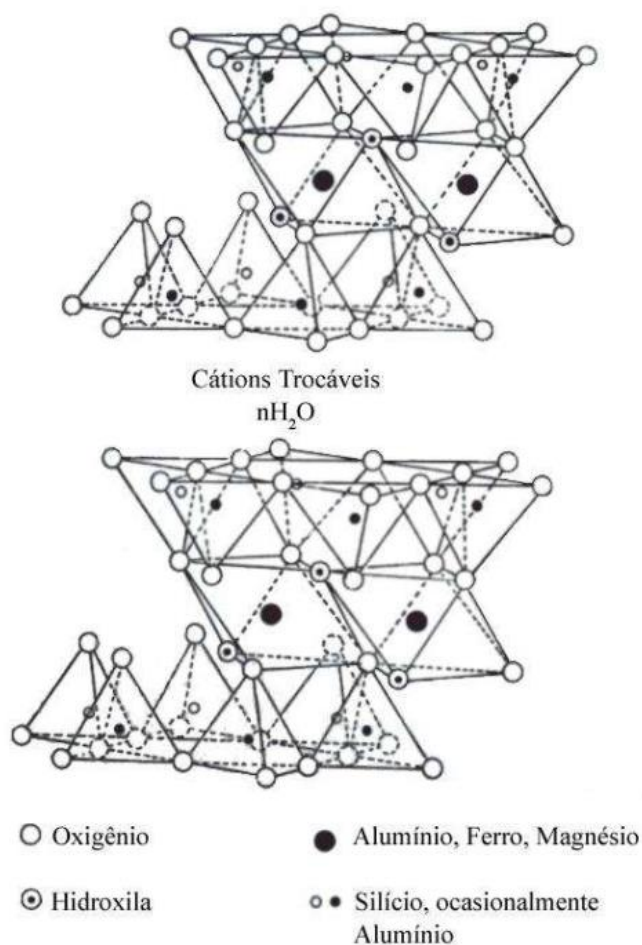
3.1.2 Vermiculita

O nome vermiculita é derivado do latim vermicularis, que significa forma de verme, ou pequeno verme. Este nome se deve ao fato que, quando aquecido a altas temperaturas este argilomineral apresenta forma semelhante a um verme (RABELLO; RIBEIRO, 2021).

A vermiculita é um argilomineral hidratado pertencente à classe dos silicatos lamelares, podendo apresentar-se na forma dioctaédrica ou trioctaédrica. Suas características físicas assemelham-se às da mica, e os principais componentes de sua estrutura são magnésio, alumínio e ferro. Este argilomineral possui uma célula unitária do tipo 2:1, em que se tem duas folhas de tetraedros de silício tetracoordenado e uma folha de octaedros de alumínio hexacoordenado entre si. As folhas tetraédricas são compostas por tetraedros de silício (SiO_2), enquanto que $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ constituem a rede octaédrica, sendo $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} (PERGHER, 1999), (RABELLO; RIBEIRO, 2021).

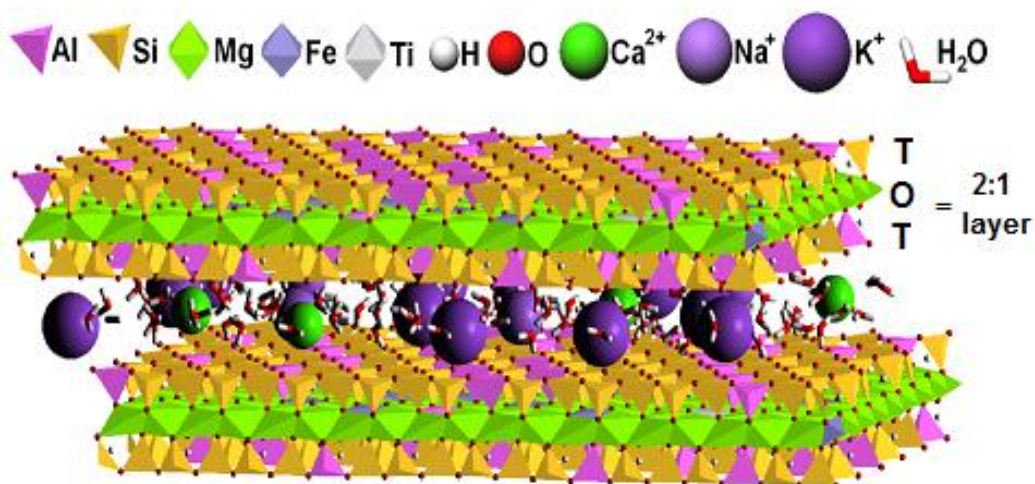
Abaixo tem-se a representação da estrutura da vermiculita, na qual a Figura 3.4 apresenta sua estrutura ressaltando os detalhes das camadas tetraédricas e octaédricas, enquanto que a Figura 3.5 mostra uma visão mais ampla das lamelas, juntamente com seus íons de compensação.

Figura 3.4 - Modelo da estrutura da vermiculita.



Fonte: Peralta (2009).

Figura 3.5 - Representação da lamela da vermiculita.



Fonte: Valaskova; Marta (2012).

Os países com maior percentual de produção da vermiculita são África do Sul, Estados Unidos e Brasil. As principais reservas do argilomineral no Brasil encontram-se nos estados de Goiás (18,44%), Paraíba (19,32%), Bahia (13,47%), Piauí (0,93%) e Pernambuco (0,04%) (OLIVEIRA, 2019).

No estado natural os espaços interlamelares da vermiculita são de ordem de 14,2 Å, sendo um dos destaques dessa região a presença de moléculas de água que são envolvidas na formação do mineral e na prevenção de colapsos das lamelas. As moléculas de água presentes nesses espaços podem ser quase ou totalmente retiradas por aquecimento moderado, devido estas não estarem submetidas a ligações fortes (TUCHOWSKA et al., 2019).

Este mineral apresenta no interior de suas lamelas uma carga parcial negativa, que se concentra na rede tetraédrica, devido as substituições isomórficas, ocasionada pela troca do Si^{4+} , nos sítios tetraédricos, por Al^{3+} . Buscando a neutralidade eletrônica da estrutura, íons de carga positiva, normalmente solvatados ocupam a região interlamelar, sendo estes conhecidos como íons de compensação, geralmente cátions de Na, Ca e Mg, estes íons, também conhecidos como íons trocáveis, proporcionam a vermiculita a possibilidade de realizar reações de troca iônica (TEODORO et al., 2020).

A vermiculita é um material não abrasivo, de pH essencialmente neutro, inodoro, inerte, não se decompõe, além de ser isolante térmico devido sua alta temperatura de síntetização (PERALTA, 2009).

Devido às suas características peculiares, a vermiculita apresenta propriedades físico-químicas especiais, podendo ser utilizada como catalisador, devido sua alta resistência térmica e sua tendência em formar sítios ácidos do tipo Brønsted (BEZERRA et al., 2015); como material adsorvente, devido suas propriedades de superfície, somadas a sua porosidade e carga superficial negativa de suas lamelas devido as reações de substituições isomórficas; além do seu uso na construção civil; e agricultura (URGANTE et al., 2008). Na tabela 3.2 está representado as diferentes aplicações da vermiculita no mercado mundial.

Tabela 3.2: Aplicações da vermiculita no mercado mundial.

ÁREA	USO
Construção civil	Isolante térmico e acústico em paredes; Isolamento termoacústico de forros, assoalhos e paredes; Miolos de divisória e portas corta-fogo; Agregado leve para concreto; Cargas em tintas e massas para paredes tetos e portais; Massa em blocos de concreto e tijolos leves para a construção; Argamassa de proteção em piscinas de vinil.
Indústrias	Isolante termoacústico para construção naval; Revestimento para tubulações; Revestimento de moldes para fundições de ferro e alumínio; Moldes de proteção de estruturas metálicas submetidas a temperaturas elevadas; Elemento filtrante; Blocos e cerâmicas refratárias; Uso para absorção e adsorção; Componente de aumento de viscosidade de óleos lubrificantes.
Agricultura e horticultura	Fonte de nutrientes (Ca, K, Mg) no período de estiagem; Retentores de água em jardinagem e agricultura; Germinação de sementes; Condicionador de solos ácidos e argilosos; Veículo para inseticidas, herbicidas, fungicidas e fulmigantes.
Outras aplicações	Fabricação de pneus e pastilhas de freios; Pastas e lubrificantes inertes e não graxosos; Embalagens a prova de choque e fogo; Incubação de ovos de répteis; Confecção de pedras artificiais; Cascos de barcos e canoas.

Fonte: (BEZERRA et al., 2015); (URGANTE et al., 2008).

A utilização da vermiculita como material adsorvente tem-se mostrado promissora devido suas propriedades, tais como: porosidade; carga superficial negativa de suas lamelas; alta área superficial; e facilidade em realizar reações de troca iônica. Com isso, vários pesquisadores buscam utilizar essas características para utilizar este argilomineral na remoção de compostos orgânicos poluentes (FRANÇA; LUZ, 2002).

A vermiculita vem sendo estudada por diversos pesquisadores ao longo dos anos, tendo em vista suas várias aplicações e devido este argilomineral apresentar-se como um ótimo precursor na formação de novos materiais híbridos, seja através de reações na superfície externa e/ou no espaço interlamelar do sólido.

3.1.2 Reestruturação ácida de argilas

A reestruturação ácida de argilas é um procedimento que proporciona uma maior eficácia em processos adsorptivos e catalíticos, que ocorre devido a modificações estruturais desses sólidos, sendo principalmente, devido ao aumento da área superficial, maior acidez superficial e porosidade, além de maior estabilidade térmica. Para a ativação ácida são utilizados ácidos inorgânicos fortes, normalmente, H_2SO_4 e HCl . A modificação estrutural dos sólidos ocorre através da dissolução de algumas impurezas; substituição de alguns cátions de compensação por íons hidroxônio (H_3O^+); e dissolução de cátions de magnésio (Mg^{2+}), alumínio (Al^{3+}), e ferro (Fe^{2+} e/ou Fe^{3+}) (FERREIRA; FIGUEREDO, 2012) (MORALES-CARRERA et al., 2009).

A intensidade do tratamento ácido deve ser escolhida a partir das propriedades que se queira dar prioridade no material, visando assim sua futura aplicação. Na catálise, por exemplo, dar-se-á prioridade a um material com alta acidez de Brønsted, e com isso deve-se realizar um tratamento ácido moderado, pois este aumenta o número de sítios ácidos na superfície, enquanto que um tratamento mais forte e demorado pode ocasionar a diminuição desses sítios devido a destruição parcial da estrutura cristalina (BERTELLA et al., 2012). Por outro lado, quando se quer um sólido para ser aplicado como adsorvente deve-se realizar um tratamento com altas concentrações de ácidos, devido este proporcionar um material bastante poroso (TEIXEIRA-NETO et al., 2009).

A reestruturação ácida de argilas ocorre através do contato entre sólido e o ácido sob condições operacionais específicas. Dentre as principais variáveis de síntese pode-se destacar: concentração do ácido; tempo de síntese; razão argila/ácido; temperatura; natureza do ácido; e tamanho das partículas dos sólidos (FERREIRA; FIGUEREDO, 2012).

3.2 Nióbio e tungstênio

Os metais de transição são de suma importância para o desenvolvimento de pesquisas para as mais diversas áreas, dentre esses pode-se destacar o nióbio e o tungstênio devido suas aplicações e em razão da frequência de seus minerais no Brasil.

O nióbio é um metal de transição que possui aplicações em diversas áreas distintas, esse teve seu primeiro relato em 1801, quando foi descoberto por Charles Hatchett, que o batizou de Colúmbio, no entanto, o metal ainda não tinha sido isolado da sua matriz mineral. Apenas em 1844 que o mineralogista Heinrich isolou o metal e o nomeou de “Nióbio”. Durante alguns anos houve divergência quanto ao nome do metal, até que em 1950 a IUPAC interviu quanto a essa nomenclatura e decidiu pelo nome de “Nióbio” (BRUZIQUESI, et al., 2019).

Um dos fatores que favorecem o uso de nióbio e diversas indústrias é a sua abundância no Brasil, sendo o país detentor de 98% das reservas mundiais de nióbio. As principais reservas brasileiras são encontradas nos estados de Minas Gerais, Goiás, Amazonas, Rondônia e Paraíba (PRASAD, 2021).

As principais aplicações do nióbio no cenário mundial são: seu uso como catalisador; uso em ligas; uso na fabricação de vidros com alto índice de refração, alta constante dielétrica e aumento da transmitância; e por fim, seu uso em baterias (BRUZIQUESI, et al., 2019).

Dentre os compostos a base de nióbio pode-se destacar o ácido nióbico (NbO_2OH), também conhecido como óxido hidróxido de nióbio, ou óxido de nióbio hidratado. Esse composto é amplamente utilizado em diversas áreas, isso se deve às suas propriedades, como por exemplo a presença de sítios ácidos superficiais, o que leva ao aumento da atividade catalítica e adsorativa em algumas reações e sistemas. O ácido nióbico é um composto amorfo, dependendo da temperatura de aquecimento, que apresenta estruturas octaédricas (NbO_6) com elevadas distorções (AGUIAR, 2022).

Devido suas propriedades peculiares, o ácido nióbico vem sendo constantemente estudado para sua utilização na funcionalização de argilominerais, visando assim aprimorar suas aplicações.

Outro metal constantemente utilizado em pesquisas é o tungstênio. O tungstênio é um metal de transição que foi descoberto em 1783 pelos irmãos espanhóis Juan José e Fausto de Elhuyar através da redução do ácido túngstico com carvão vegetal (PAULINO; AFONSO, 2013).

O tungstênio é considerado o 18º elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo destacados jazidas deste metal no Brasil, sendo as principais encontradas em Pará, Rondônia, Rio Grande do Sul, Santa Catarina, São Paulo e Rio Grande do Norte. Dentre as principais aplicações dos compostos de tungstênio podemos destacar seu uso para confecção de equipamentos com elevada resistência; uso em ligas metálicas; produção de tintas; uso em catálise; confecção de filamentos de lâmpadas incandescentes; contatos elétricos; etc (SILVA, 2019).

3.3 Corantes

O uso dos corantes pelo homem teve início em uma época antes de cristo (a.c.), mas vale ressaltar que nesse tempo só se tinham corantes de origem natural, sendo esses, muitas vezes, de difícil extração e conseqüentemente de alto valor, de modo que apenas pessoas com alto poder financeiro utilizavam roupas tingidas. Para demonstrar as dificuldades encontradas na época para realizar a extração desses materiais pode-se destacar o corante Púrpura Tíria, em que para se ter 1,4 g desse eram necessários mais de 12 mil caracóis (FILIPPI, 2019).

O desenvolvimento da sociedade associado ao aumento populacional proporcionou a necessidade de novos corantes e novas cores, fazendo-se necessário o desenvolvimento de novas rotas para adquirir esses produtos de maneira que proporcione uma quantidade elevada, com baixo custo e alta durabilidade (YADAV et al., 2022).

Um marco importante na indústria de corantes ocorreu em 1856, quando foi sintetizado o primeiro corante sintético pelo químico William Henry Perkin. A descoberta ocorreu de forma acidental, quando Perkin tentava sintetizar o quinino (agente antimalárico) através da oxidação da anilina. No decorrer da síntese, o químico notou que o frasco utilizado ficou com uma coloração púrpura intensa quando esse entrou em contato com etanol, e com isso o químico foi o responsável pela descoberta do primeiro corante sintético que posteriormente foi chamado de Mauveína. Após essa data, diversos outros tipos de corantes sintéticos foram sintetizados, fazendo com que a indústria dos corantes fosse crescendo cada vez mais (SILVEIRA, 2022).

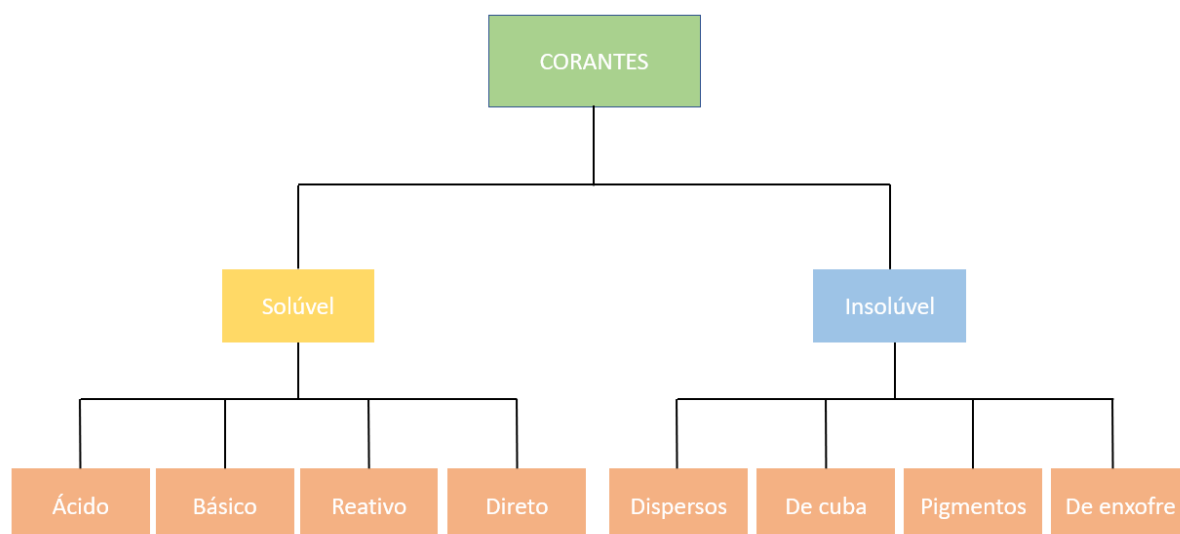
Segundo resolução do ministério da saúde (1977), Os corantes poderão apresentar-se isolados ou sob a forma de mistura de pó, em solução ou associados a solventes e veículos, e podem ser definidos como a substância ou a mistura de substâncias

que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de objetos e alimentos (e bebida).

Os corantes possuem diversas classificações, tais como: corante orgânico natural, aquele obtido a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal, cujo principal corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado; corante orgânico sintético, aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado; corante artificial, é o corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais; corante orgânico sintético idêntico ao natural, é o corante orgânico sintético cuja estrutura química é semelhante à do princípio ativo isolado de corante orgânico natural; corante inorgânico, aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados a seu emprego em alimento; caramelo, o corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares à temperatura superior ao ponto de fusão; caramelo (processo amônia), é o corante orgânico sintético idêntico ao natural obtido pelo processo amônia (BRASIL, 1977).

As moléculas de corante utilizados pela indústria podem ser divididas em duas partes principais: a primeira é a responsável pela sua fixação à fibra dos tecidos; enquanto que a segunda é responsável pelo tingimento dos tecidos (BERRADI et al., 2019).

Os corantes podem, ainda, ser agrupados de acordo com sua solubilidade em água (Figura 3.6), podendo esses serem divididos em corantes insolúveis e corantes solúveis em água (BERRADI et al., 2019).

Figura 3.6: Tipos de corantes de acordo com sua solubilidade

Fonte: Adaptado de SHARMA et al., 2021

Dentre as classificações apresentadas, dar-se-á uma ênfase maior aos corantes solúveis em água, e dentre esses pode-se destacar o azul de metileno como sendo um composto orgânico aromático, pertencente ao grupo dos corantes básicos, seu uso é frequente em indústrias têxteis, de papel, além do seu uso para tingimento de madeira (BUEVAS et al., 2023) (NAUSHAD et al., 2019). Devido esse ser amplamente utilizado em produções de larga escala, pode-se destaca-lo como sendo um poluente emergente frequentemente encontrado. Dentre os pontos negativos do seu descarte inadequado, pode-se citar seu potencial carcinogênico e sua capacidade de inibir a síntese de pigmentos de clorofila após sua exposição, diminuindo assim a taxa de fotossíntese (SHARMA et al., 2021).

A exposição ou inalação ao azul de metileno pode prejudicar de forma direta a saúde humana, pois o contato com esse corante pode prejudicar a respiração, pode causar danos permanentes aos olhos, além de poder proporcionar queimaduras tóxicas, náuseas, vômitos, aumento de sudorese, distúrbios mentais e anemia metemoglobina (BOUSHEHRIAN et al., 2020).

3.3.1 Corantes como poluentes

Com o passar dos anos, os avanços tecnológicos e o aumento de produção da indústria, proporcionaram uma maior geração de resíduos no meio ambiente, afetando principalmente os recursos hídricos. Dentre os diferentes tipos de poluentes encontrados

nos efluentes, ganham destaques os corantes, devido à alta quantidade desses produtos que chegam aos recursos hídricos (CORDEIRO; BRITO, 2019).

Os corantes são de suma importância para diversas áreas da indústria, tendo em vista que, produtos com acabamentos coloridos possuem um maior valor de mercado, além de apresentarem uma maior demanda. Devido isso, nota-se um aumento da produção de corantes em diversas áreas distintas (MOHAMAD et al., 2022). No entanto, essas indústrias têm proporcionado águas residuais contendo quantidades de corantes acima dos níveis permitidos para o meio ambiente. Estudos indicam que aproximadamente 2,15 x10⁹ toneladas de águas residuais com corantes são descartadas anualmente pelas indústrias têxteis (ALHARBI et al., 2023).

Estima-se que atualmente sejam produzidos em escala industrial cerca de 10 mil diferentes corantes, representando uma produção mundial em torno de 700 mil toneladas por ano (PINHEIRO et al., 2022). Dentre todos os corantes que são conhecidos atualmente, cerca de vinte por cento desse total são utilizados pela indústria têxtil, sendo essa considerada a indústria que mais utiliza corantes (CASTRO et al., 2021).

A indústria têxtil é considerada uma das principais promovedoras da poluição de águas subterrâneas e superficiais, devido seu alto consumo de água aliado a grande quantidade de resíduos gerados. Estudos indicam que para a fabricação de 8 mil quilos de tecidos tingidos a indústria têxtil utiliza cerca de 1,6 milhões de litros de água, e parte desses voltam aos efluentes contaminados por corantes (SHARMA et al., 2021).

Estudos apontam a indústria têxtil como uma das que mais contribuem para a poluição dos efluentes, sendo cerca de 17% a 20% da poluição da água proveniente de operações de tingimento e acabamento de textura. Estima-se que todos os anos cerca de 20 mil toneladas de corantes são descartadas em efluentes em razão de boa parte desses não serem completamente fixados nos tecidos, e devido processos inadequados de tingimento (SHARMA et al., 2021); (MONTEIRO et al., 2017).

A legislação brasileira Conama (Nº 357) divide a água em algumas classes de acordo com o seu uso. A água de classe II possui alguns usos específicos, sendo o seu principal “ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional”, segundo o referido conselho, o limite de coloração para que um determinado efluente possa ser descartado em um corpo de água é de 75 mg Pt/L (miligramas de platina por

litro), sendo esse um problema para as indústrias têxteis, devido alguns corantes apresentarem uma coloração intensa em baixas concentrações (CONAMA, 2011); (CONAMA, 2005).

Os corantes descartados pelas indústrias são de difícil degradação, tendo em vista a complexidade de suas moléculas associados ao fato de boa parte dessas não serem biodegradáveis e estáveis a luz e calor (MORAIS et al., 2019). Um dos principais problemas ambientais causados por corantes no meio aquoso está relacionado com o fato desses resíduos provocarem a diminuição da penetração da luz nos corpos d'água, fazendo com que ocorra o aumento da demanda bioquímica de oxigênio, prejudicando as atividades fotossintéticas do meio. Essa interferência na entrada de luz pode provocar estresse metabólico, danos ao nível de oxigênio da água, morte e diminuição do crescimento da fauna, desequilíbrio no ecossistema aquático, entre outros (KUMAR et al., 2020); (PINHEIRO et al., 2022).

Os seres humanos também são vítimas diretas desse poluente, seja pela ingestão oral, respiratória e até mesmo pelo contato com a pele. Os corantes podem causar sérios riscos à saúde devido sua alta toxicidade, carcinogenicidade, além de poder proporcionar efeitos mutagênicos (ZHANG et al., 2022).

Com o passar dos anos nota-se o agravamento dos impactos ambientais causados por efluentes contaminados por corantes, devido isso, novas tecnologias e metodologias estão sendo constantemente desenvolvidas com o intuito de degradar ou imobilizar esses compostos em efluentes têxteis, visando assim um tratamento correto dessa classe de poluente (CASTRO et al., 2021).

Dentre as diversas classes de corantes utilizados atualmente, destacam-se, negativamente os corantes orgânicos sintéticos e os corantes inorgânicos, devido seu alto impacto ambiental. Os corantes orgânicos sintéticos podem apresentar carcinogenicidade, além de não serem, normalmente, biodegradáveis. Já os corantes inorgânicos possuem seu destaque por tornarem o metal solúvel em meio aquoso e aumentar sua biodisponibilidade (FILLIPE, 2019).

Atualmente os principais processos de tratamento presentes nas indústrias têxteis, voltados para os resíduos de corantes, estão fundamentadas na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguida de tratamento biológico via sistema

de lodo ativado. Apesar de o sistema apresentar uma eficácia relativamente alta, de 80%, esse ainda não é um método apropriado, tendo em vista que o acúmulo de lodo com alto teor de corante adsorvido impossibilita qualquer tentativa de reaproveitamento, fazendo com que ocorra o aumento da quantidade desse material (KUNZ et al., 2002).

Devido esses empasses encontrados no tratamento de efluentes das indústrias têxteis é de suma importância o desenvolvimento de métodos eficazes para o seu tratamento. Segundo Montanher, et al (2019), ao observar os últimos avanços no tratamento de corantes e efluentes têxteis pode-se destacar os processos adsorptivos como sendo uma metodologia promissora na remoção de corantes devido à variedade de sólidos adsorventes encontrados.

3.4 Adsorção

Tendo em vista o atual problema causado por resíduos de corantes descartados no meio ambiente, diferentes métodos para remover esse poluente foram desenvolvidos, tais como filtração por membrana; coagulação e precipitação; oxidação com ozônio; processos avançados de oxidação com H_2O_2/UV , H_2O_2/Fe^{2+} ; degradação enzimática; adsorção; e entre outras. Dentre as metodologias desenvolvidas para solucionar esse empasse, podemos dar ênfase aos processos adsorptivos, também conhecida por extração em fase sólida. Diversos tipos de sólidos foram estudados ao longo dos anos com o intuito de serem utilizados como materiais adsorventes (GHOSH et al., 2021).

A utilização de materiais adsorventes para a remoção de corantes provenientes de indústrias têxteis vem ganhando cada vez mais espaço nas pesquisas atuais. Esse fato pode ser justificado devido alguns fatores, tais como a simplicidade do método, baixo custo inicial, eficácia na remoção de poluentes, não exposição de poluentes tóxicos e possibilidade de reutilização do adsorvente (BOUSHEHRIANA et al., 2020).

A adsorção é um processo que consiste na transferência de massa de moléculas ou íons presentes em solução, sejam essas líquidas ou gasosas, até a superfície do material adsorvente, ficando esses retidos no sólido. Processos adsorptivos estudam a capacidade de certos sólidos em reter em sua superfície determinadas substâncias. Devido a adsorção ocorrer na superfície externa do sólido, quanto maior a área superficial da matriz, mais favorável será a utilização desse material para metodologias adsorptivas (NASCIMENTO et al., 2020).

A adsorção ocorre quando moléculas do adsorvato são retidas na superfície do material adsorvente, enquanto que o termo “dessorção” designa o processo inverso, sendo esses dois processos encontrados quando temos o sistema adsorção em equilíbrio. Esse tipo de fenômeno é dependente das condições em que ele se encontra, como por exemplo: temperatura; pH; tipo de adsorvato e tamanho de sua molécula; concentração do adsorvato; tipo de adsorvente; e pressão (DUARTE-NETO et al., 2014).

Assim como todos os processos químicos, a adsorção busca a formação de um sistema mais estável, e para que isso ocorra o adsorvente deve possuir energia superficial livre, de modo que a sua interação com o adsorvato proporcione uma diminuição dessa energia (FILIPPI, 2019).

Os processos adsorptivos podem ser classificados em dois tipos: a adsorção química; e a física. Essa divisão ocorre com base no tipo e intensidade de interação entre o adsorvato e a superfície. Na fisissorção a ligação entre a superfície e o adsorvato envolve uma interação fraca, que pode ser atribuída às forças de Van Der Waals. Já na quimissorção ocorrem novas ligações resultantes da troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, sendo essa uma interação bem mais forte do que a encontrada na adsorção física (NASCIMENTO et al., 2020).

O processo adsorptivo chega ao fim quando o sistema atinge um equilíbrio dinâmico entre a adsorção e dessorção, com isso, ambos os processos continuam ocorrendo, mas com velocidades iguais. Através de resultados com o sistema em equilíbrio, pode-se realizar uma análise das características macroscópicas, e com isso consegue-se obter o tipo de adsorção que ocorre, o tamanho dos poros do material, assim como dados termodinâmicos, afim de se conseguir controlar melhor o processo, e com isso obter melhores resultados (FILIPPI, 2019).

3.4.1 Isotermas de adsorção

Para ter dados mais satisfatórios, os ensaios adsorptivos são realizados utilizando uma massa fixa do material adsorvente, e concentrações iniciais variadas do adsorvato. A partir dos dados obtidos é possível construir um gráfico de capacidade de adsorção do adsorvente (q) versus a concentração de adsorvato no equilíbrio (C_e), essa plotagem é conhecida como isoterma de adsorção. A palavra isoterma está associada com o fato de os testes ocorrerem sob condições isotérmicas (NASCIMENTO et al., 2014).

Para obtermos os valores de “ q ” devemos ter em mente uma relação estequiométrica, em que a quantidade de adsorvato que foi adsorvido deve ser igual à

quantidade desse que foi removida da solução. O valor de “q” está expresso na equação 3.1 (NASCIMENTO et al., 2014).

$$q = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (Eq.3.1)$$

Onde:

q: capacidade de adsorção;

C_o: Concentração inicial do adsorvato;

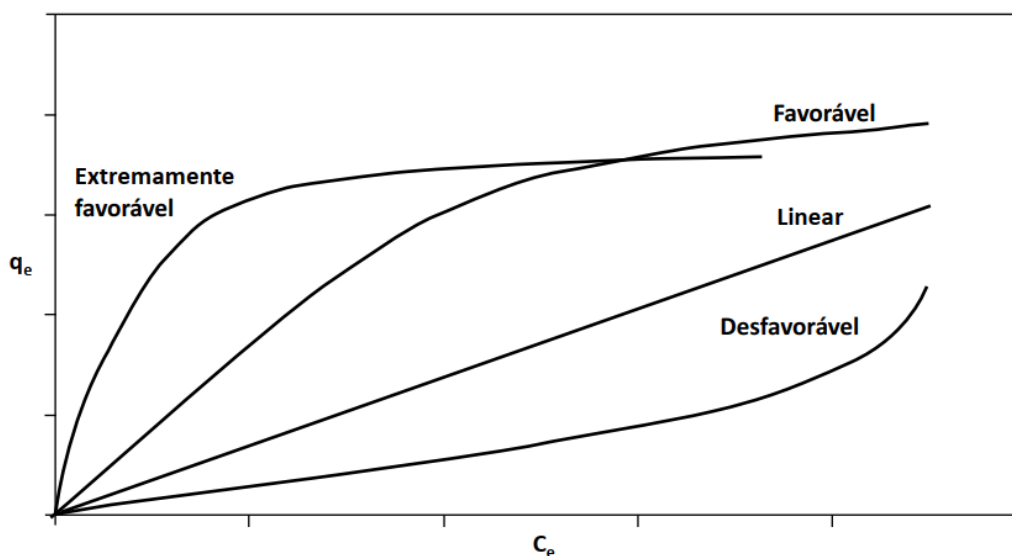
C_e: Concentração do adsorvato no equilíbrio;

V: Volume

m: Massa

A isoterma tem como função descrever o equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração da solução contendo o adsorvato, isso em temperatura e pressão constante. Os gráficos plotados através dos dados obtidos nos testes de adsorção proporcionam informações valiosas sobre o mecanismo de adsorção, a capacidade máxima de adsorção, interação entre adsorvente e adsorvato, bem como propriedades do adsorvente (WANG; GUO, 2020). A figura 3.7 representa os diferentes tipos de isotermas.

Figura 3.7: Representação dos tipos de isotermas.



Fonte: (NASCIMENTO et al., 2014).

Cada tipo de isoterma irá apresentar propriedades distintas uma das outras. Isoterma linear: O valor de “q” é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato

na fase fluida. Isoterma favorável: O valor de “q” é alto para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. Isoterma irreversível: O valor de “q” independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. Isoterma desfavorável: O valor de “q” é baixo, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida (WU et al, 2019).

Muitas equações de isoterma foram propostas por dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais q versus C_e , dentre estas, pode-se destacar, pela sua maior frequência, as equações de Langmuir e Freundlich. Vale ressaltar que existem outros modelos de isothermas mais complexos, tais como: Radke e Prausnitz; Redlich-Peterson; Temkin e Dubinin-Radushkevich; e Brunauer-Emmett-Teller. A modelagem dos dados obtidos através dessas equações proporciona informações importantes sobre a adsorção, como por exemplo, a capacidade máxima de adsorção do material (POSSEBON; VIEIRA, 2021).

3.3.2 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas em estudos de isothermas de adsorção. Esse modelo apresenta algumas características específicas, tais como: Para a equação de Langmuir, existe apenas um número definido de sítios; os sítios possuem energias iguais e as moléculas adsorptivas não interagem entre si; a adsorção será em uma monocamada; e cada sítio deve comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO et al., 2014). A equação 3.2 apresenta a isoterma de Langmuir.

$$q = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (Eq. 3.2)$$

Onde:

q: quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1})

Através dos valores da constante de adsorção (K_L), e da concentração inicial do adsorvato, é possível calcular o valor do parâmetro admissional (R_L). Através do valor de

R_L é possível constatar a qual tipo de isoterma os dados experimentais se adequam, isso, de acordo com a favorabilidade ou reversibilidade do processo (NARDELI, 2020).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Em que:

R_L : parâmetro de equilíbrio;

K_L : constante de Langmuir;

C_0 : concentração inicial mais alta do metal (mg.L^{-1}).

Tabela 3.3: Tipos de equilíbrios de isotermas de acordo com R_L .

Valor do parâmetro de equilíbrio (R_L)	Tipo de equilíbrio para a isoterma
$R_L > 1$	Isoterma não favorável
$R_L = 1$	Isoterma Linear
$0 < R_L < 1$	Isoterma favorável
$R_L = 0$	Isoterma irreversível

Fonte: Araújo, A. L. P; e colaboradores (2011).

A equação 3.3 (equação de Langmuir), pode ser rearranjada para outras formas lineares, para que assim possa ser possível encontrar os valores de K_L e $q_{\max}$.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{\max} \cdot C_e} \quad (\text{Eq 3.4})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} \quad (\text{Eq.3.5})$$

3.3.3 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich foi um dos primeiros a estudar a relação entre a quantidade de material adsorvido com a concentração desse em solução. Esse modelo possui algumas propriedades importantes, tais como: o seu uso em sistemas não ideais; em superfícies heterogênicas; além do seu uso em adsorção por multicamadas. Esse modelo considera o sólido heterogêneo, e caracteriza os vários tipos de sítios de adsorção, considerando esses com diferentes energias adsorptivas (NASCIMENTO, et al; 2020). A equação 3.7 apresenta a isoterma de Freundlich.

$$q = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{eq. 3.6})$$

A equação acima pode ser expressa na forma linearizada tomando o logaritmo de cada lado:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Sendo:

q : quantidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1});

$1/n$: constante relacionada a heterogeneidade da superfície;

K_f constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A vermiculita utilizada ao longo da pesquisa é proveniente da cidade de Santa Luzia, Paraíba, sendo esse argilomineral posteriormente caracterizado. Os reagentes utilizados para os testes de adsorção e para a síntese dos sólidos modificados estão apresentados no quadro abaixo.

Tabela 4.1: Reagentes utilizados.

REAGENTE	FORMULA MOLECULAR	MARCA
Tungstato de sódio	Na_2WO_4	Synth
Ammonium niobium oxalate	$\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	CBMM
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Isofar
Azul de metileno	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	Vetec
Hidróxido de sódio	NaOH	Dinâmica
Ácido clorídrico	HCl	ALPHATEC

Fonte: Próprio autor

4.1 Síntese das argilas modificadas

4.1.1 Vermiculita ácida (Va)

A vermiculita foi submetida ao processo de reestruturação ácida segundo a metodologia de Wanderley (2009). Nesse processo, 40g do sólido V-Pura foi colocado em contato com 400 mL de uma solução de ácido sulfúrico à 2 mol.L^{-1} , formando um sistema com razão de argila/ácido igual a 1g/10mL. O sistema em destaque ficou a uma temperatura de 80 °C e sob agitação constante, com o auxílio de um agitador magnético.

O sistema ficou sob essas condições por 6 horas, e após o tempo estipulado o sólido foi filtrado e lavado sucessivas vezes com água destilada. Após as lavagens o sólido foi levado para secagem em estufa, a uma temperatura de 70 °C por 24 horas.

4.1.2 Vermiculita modificada com metais de nióbio e tungstênio

A vermiculita foi modificada através do metal nióbio, formando assim a vermiculita com nióbio (V-Nb) e a vermiculita ácida com nióbio (Va-Nb); e foi modificada ainda com o metal tungstênio, formando assim a vermiculita com tungstênio (V-W) e vermiculita ácida com tungstênio (Va-W). Vale ressaltar que a síntese dos materiais ocorreram segundo a mesma metodologia, a diferença entre essas é que para a formação dos sólidos modificados com nióbio foi utilizado uma solução de sal de nióbio

(Ammonium niobium oxalate), enquanto que para os sólidos modificados com tungstênio foi utilizado uma solução de tungstato de sódio. Destaca-se ainda que para a síntese dos sólidos reestruturados modificados foram usadas a vermiculita ácida como material precursor.

A síntese dos sólidos modificados ocorreu seguindo a metodologia de Miranda (2019). Inicialmente foi preparada 250 mL de uma solução do sal metálico (ammonium niobium oxalate ou tungstato de sódio) a uma concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, e posteriormente foram adicionados 5g do sólido precursor ao sistema. Com a mistura sob agitação, foram adicionados lentamente NaOH até a solução atingir pH 7,0. O pH do sistema foi estabelecido através de um pHmetro de bancada.

Após o sistema atingir o pH estipulado a mistura foi levada para aquecimento em estufa a 70°C , por 72 horas. Após o tempo estipulado o sólido foi retirado da estufa e submetido a filtração a vácuo seguido de sucessivas lavagens com água destilada.

Com o término das lavagens dos sólidos esses foram levados para secagem em estufa a uma temperatura de 70°C durante 24 horas, obtendo assim, ao final do processo, o sólido desejado.

4.2 Testes de adsorção

Para os testes de adsorção foram utilizadas todas as matrizes sintetizadas: vermiculita pura (V-Puro); vermiculita ácida (Va); vermiculita com nióbio (V-Nb); vermiculita com tungstênio (V-W); vermiculita ácida com nióbio (V-Nb); vermiculita ácida com tungstênio (V-W).

Visando melhores resultados quanto a adsorção desses sólidos frente ao corante azul de metileno, os testes ocorreram com variações de tempo, pH e variação da concentração da solução de adsorvato, para assim obter as isotermas de adsorção das matrizes m estudo.

A quantificação dos sobrenadantes em estudo ocorreu por meio do espectrofotômetro UV/Vis da marca Agilent Technologies Cary 60, modelo G6860A, utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Para a obtenção das concentrações após os testes adsorptivos foi necessário o auxílio de uma curva padrão com

concentrações variadas e pré-estabelecidas do azul de metileno. As análises espectroscópicas ocorreram em triplicata.

A variação de concentração com os testes adsorptivos foram avaliadas através do monitoramento da quantificação do sobrenadante por UV/VIS em um comprimento de onda de $\lambda = 660$ nm, com o auxílio da curva padrão, juntamente com a lei de Beer-Lambert (eq. 4.1).

$$A = \epsilon.b.c \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Sendo “A” a absorvância da amostra analisada (sem unidade), “b” do caminho óptico (cm), “c” concentração da solução em estudo (mol L^{-1}), e “ ϵ ” absorvividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

4.2.2 Testes de adsorção com variação de tempo

Os testes de adsorção tiveram início com a adição de 0,1g da matriz, em 500 mL de uma solução de azul de metileno à 8 ppm (massa/volume). O sistema foi adicionado em um béquer envolto de papel alumínio, para que esse não sofresse ação da luz, ficando sob agitação até a saturação de todas as matrizes.

No decorrer do teste, em intervalos de tempo pré-determinados foram retiradas alíquotas desse sistema, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, e posteriormente essas passaram por uma quantificação de sua concentração através de Espectroscopia UV-Visível (UV-Vis). Através das concentrações obtidas foi possível plotar um gráfico que indicasse a diminuição de corante no sistema com o passar do tempo.

4.2.3 Teste de adsorção com variação de pH

Os testes de adsorção com variação de pH ocorreram com soluções de azul de metileno a 8 ppm, com valores de potencial hidrogeniônico variando entre 4 e 10 (4; 5; 6; 7; 8; 9; e 10). Os pH's das soluções foram ajustados através de soluções de hidróxido (1 mol.L^{-1}) de sódio e ácido clorídrico (1 mol.L^{-1}).

Os testes de adsorção ocorreram com todas as soluções que tiveram seu pH ajustado, e com isso, cada matriz proporcionou 7 sistemas diferentes, cada um com um valor de pH.

Posteriormente foram adicionadas 0,01 g da matriz a 50 mL da solução de corante, ficando sob agitação por 9 horas. Foi escolhido o tempo de 9 horas, pois através do teste com variação de tempo foi visto que após 9 horas as matrizes já estariam saturadas. Após o tempo estipulado o sobrenadante foi quantificado através do UV-Vis.

3.2.4 Teste de adsorção para isoterma

Os testes de adsorção para a montagem da isoterma foram realizados através de uma massa fixa da matriz, e concentrações variadas e preestabelecidas do corante azul de metileno. As análises ocorreram com 8 concentrações distintas de azul de metileno, e consequentemente 8 sistemas distintos, sendo essas variando entre 2,5 ppm a 20 ppm (2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20).

Os testes de adsorção com variação de concentração ocorreram com 0,01g da matriz, suspensa em 50 mL de solução de corante, ficando esses sistemas sob agitação constante por 9 horas a temperatura ambiente. Com o término do tempo estipulado o sobrenadante foi quantificado por UV-Vis.

Após a quantificação do sobrenadante, foram plotados gráficos dos principais modelos de isotermas, para que assim fosse possível estabelecer qual modelo era mais adequado para o sistema proposto. Através das isotermas obtidas foram calculados os parâmetros de adsorção das matrizes a partir das equações de isoterma, seguindo as equações propostas pelo modelo mais adequado para os materiais adsorventes.

Posteriormente foram calculados os parâmetros das isotermas através das equações do modelo de Langmuir com o auxílio do software oringin versão 8.0.

4.4 Caracterização dos materiais

Difratometria de raios-X (DRX)

Os Difractogramas de Raios X dos sólidos em estudo foram obtidos a partir de um difratograma da Shimadzu, modelo XRD-6000, operando a uma voltagem de 30 kV e corrente elétrica de 30 mA. As varreduras ocorreram na faixa de 2θ de 5° a 80°, utilizando como fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Os

valores para os espaçamentos basais foram calculados através da lei de Bragg, equação 4.2:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Sendo:

n: um número inteiro;

λ : comprimento de onda da radiação incidente (Cu);

d: a distância entre os planos; e

θ : o ângulo de incidência.

Espectroscopia de absorção do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR apresentadas nesse trabalho foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). A caracterização ocorreu em um Espectrofotômetro marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21. A faixa de análise realizada foi de 4000 – 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 20 acumulações. O teste ocorreu no modo transmitância, utilizando pastilhas de KBr.

Análise termogravimétrica e termogravimétrica derivada (TD/DTG)

As medidas termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), no departamento de engenharia mecânica da UFPB. As análises foram realizadas em um equipamento DTG-60H da Shimadzu. As medidas ocorreram em uma atmosfera de nitrogênio com intervalo de aquecimento de 25 °C até 800 °C, e razão de aquecimento 10 °C/min.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

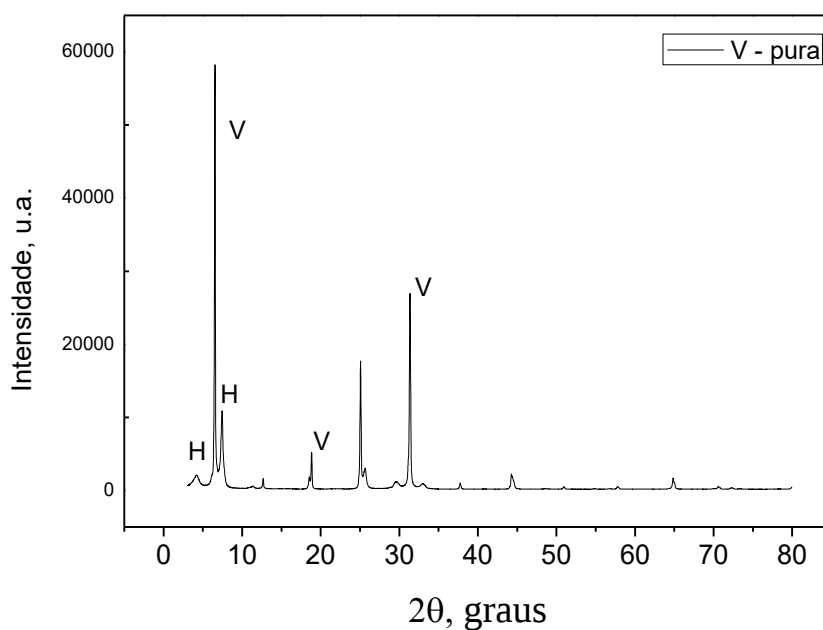
Os resultados e discussões deste trabalho estão divididos em duas partes: a primeira apresenta as caracterizações do material precursor e dos materiais obtidos pelo tratamento ácido e pela incorporação das espécies de nióbio e tungstênio aos suportes; a segunda descreve os resultados obtidos nos testes dos sólidos como adsorvente do corante azul de metileno.

5.1 Caracterizações dos sólidos

5.1.1 Difratometria de Raios-X dos sólidos adsorventes.

O difratograma de raios – X da vermiculita pura (V- Pura) pode ser observado na Figura 5.1. É possível observar reflexões características da vermiculita (no difratograma indicado por V). Dentre os picos característicos da vermiculita nota-se a reflexão referente ao plano principal da vermiculita (002) em $2\theta = 6,47^\circ$, sendo a distância interlamelar calculada igual a 13,7 Å. O plano 002 corresponde ao empilhamento das lamelas, sendo esse característico de um argilomineral do tipo 2:1. As demais reflexões presentes no difratograma resultam de argilominerais associados a vermiculita, como por exemplo, a biotita, hidrobiotita, dentre outros argilominerais no seu estado interestratificado (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA 2005) (JCPDS card 16-613).

Figura 5.1 – Difratograma de Raios – X da vermiculita pura.



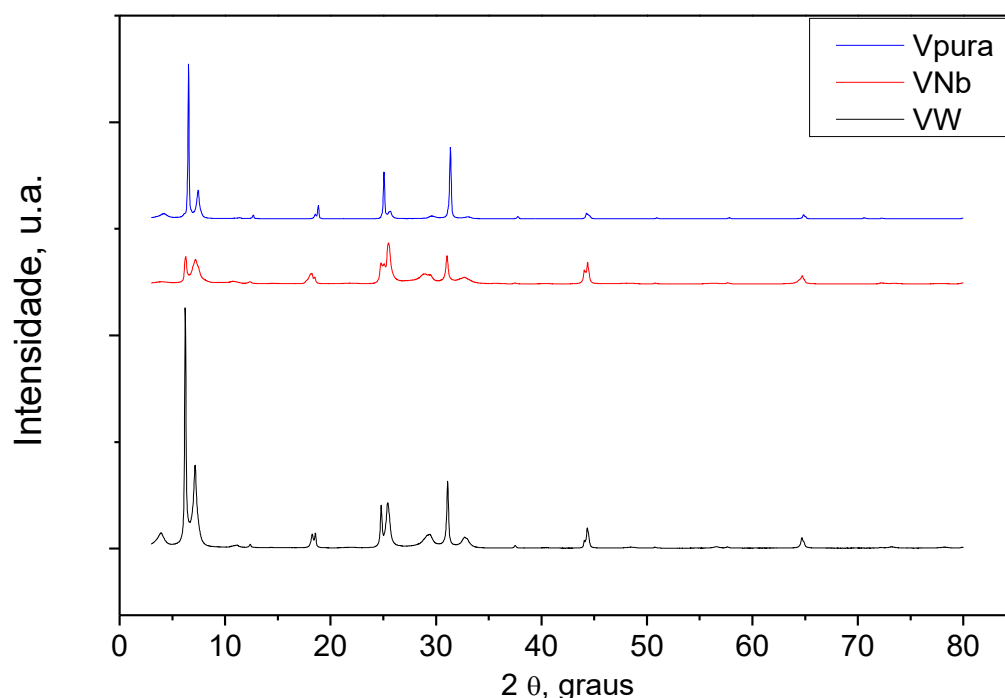
Fonte: Próprio autor.

Após estudos na literatura foi possível constatar que a presença de hidrobiotita em um material é indicada pelo aparecimento de picos com valores de d em torno de 12 e 21 Å. Ao observar o referido difratograma nota-se a presença desses picos com valores de 2θ respectivamente iguais à $7,46^\circ$ e $4,08^\circ$. HILLIER (2013) relata que o maior espaçamento é às vezes referido como um pico de superrede que surge quando há uma interestratificação ordenada de 10 Å (mica) e 14 Å (vermiculita). O termo hidrobiotita foi definida com precisão por Brindley e colaboradores (1983), em que de forma geral podemos descrevê-la como uma camada mista de mica/vermiculita, com proporções subiguais de camada. A presença de minerais acessórios em vermiculitas e hidrobiotitas é comum dentre esses materiais (Frank; Edmond, 2001; Hindman, 2006).

Observa-se ainda a reflexão característica da biotita em $2\theta = 25,65^\circ$. É possível constar a presença de impureza de quartzo no material, através do pico com $2\theta = 29,59^\circ$. (SANTOS et al., 2016); (LUZ; LINS, 2005).

A figura 5.2 Apresenta o difratograma da vermiculita incorporada com ácido nióbio e tungstênico.

Figura 5.2 – Difratogramas das amostras V – pura, V-Nb e V-W.



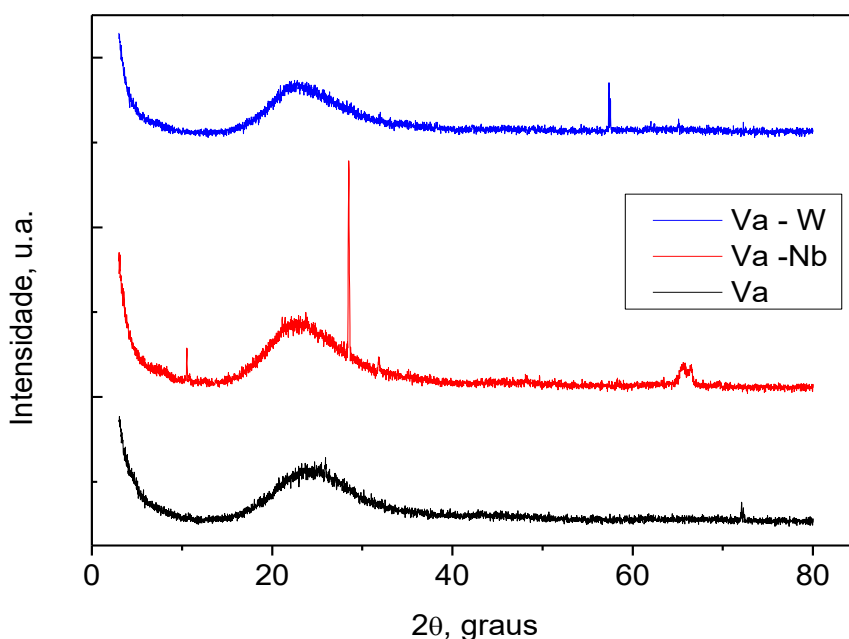
Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas das amostras modificadas demonstram alterações pouco significativas nas posições dos picos, tendo valores de d para a V-Pura, V-Nb e V-W,

respectivamente, iguais a 13,7 Å; 14,1 Å; e 14,2 Å. Através dos valores calculados nota-se um aumento no valor de d para os sólidos modificados. É possível constatar que para a amostra modificada com o ácido nióbbico pode-se ver uma diminuição significativa na intensidade dos picos referentes a vermiculita. Os resultados indicam que os metais provavelmente estão na superfície externa do material, isso já era esperado por dois fatores: i) as fontes das espécies metálicas são aniônicas e o argilomineral em estudo é catiônico e ii) as espécies formadas após hidrólise são insolúveis em água, logo, o mais provável seja a deposição das partículas do precipitado na superfície. O interesse no compósito formado se dá pela modificação das características da superfície, conferindo-lhe novos sítios ativos e defeitos, além de alterar a carga da superfície. Destaca-se ainda o fato de estudos envolvendo as espécies citadas ainda são escassos na literatura, principalmente para as espécies de tungstênio.

A outra modificação proposta foi a reestruturação ácida da vermiculita. Como descrito anteriormente, o tratamento ácido é conhecido na literatura por conferir alta área superficial e porosidade ao sólido, estas propriedades são importantes tanto para a dispersão da fase ativa, como também, para as propriedades adsorptivas. O difratograma para a vermiculita reestruturada pelo tratamento ácido é apresentado na figura 5.3.

Figura 5.3 – Difratoograma de raios – X da vermiculita reestruturada por tratamento ácido Va e das amostras Va-Nb e Va-W.



Fonte: Próprio autor

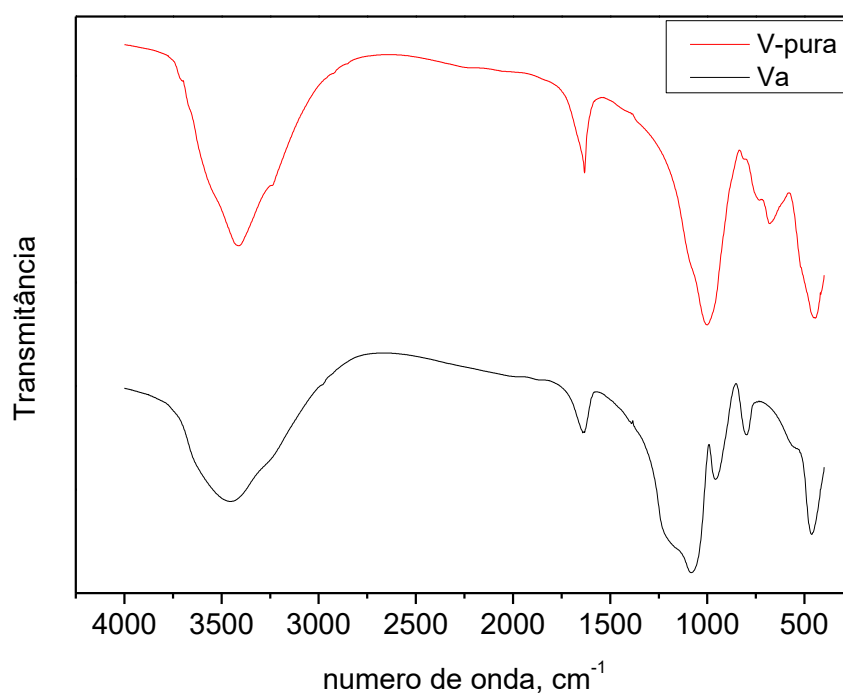
Ao analisar o difratograma da vermiculita após o tratamento ácido nota-se mudanças significativas, quando comparados com os resultados do seu sólido precursor. Inicialmente observa-se uma diminuição significativa na intensidade do difratograma de raios X dos materiais modificados acidamente. Nota-se ainda que o sólido lixiviado passa a apresentar uma estrutura amorfa, essa perda da cristalinidade do sólido após o tratamento ácido é proveniente da dissolução de metais, anteriormente presentes na estrutura cristalina, após o tratamento. Devido parte dos metais estruturais da vermiculita passarem por uma dissolução após o processo, isso faz com que ocorra a destruição da estrutura cristalina do material, estando assim justificado o desaparecimento dos picos intensos que são característicos do sólido precursor. O surgimento dos novos picos referentes as fases ativas das espécies metálicas, podem ser observados na figura 5.3.

Observa-se no difratograma de raios X da Va-Nb o aparecimento de picos referentes ao nióbio, sendo respectivamente NaNbO_3 monoclinico (JCPDS 01-074-2449 e 00-044-0060) e NaNbO_3 ortorrômbico (JCPDS 00-033-1270).

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A figura 5.4 relaciona os espectros da vermiculita pura, juntamente com o sólido reestruturado e suas modificações.

Figura 5.4: Espectro infravermelho da Vermiculita Pura e Vermiculita ácida.



Fonte: Próprio autor

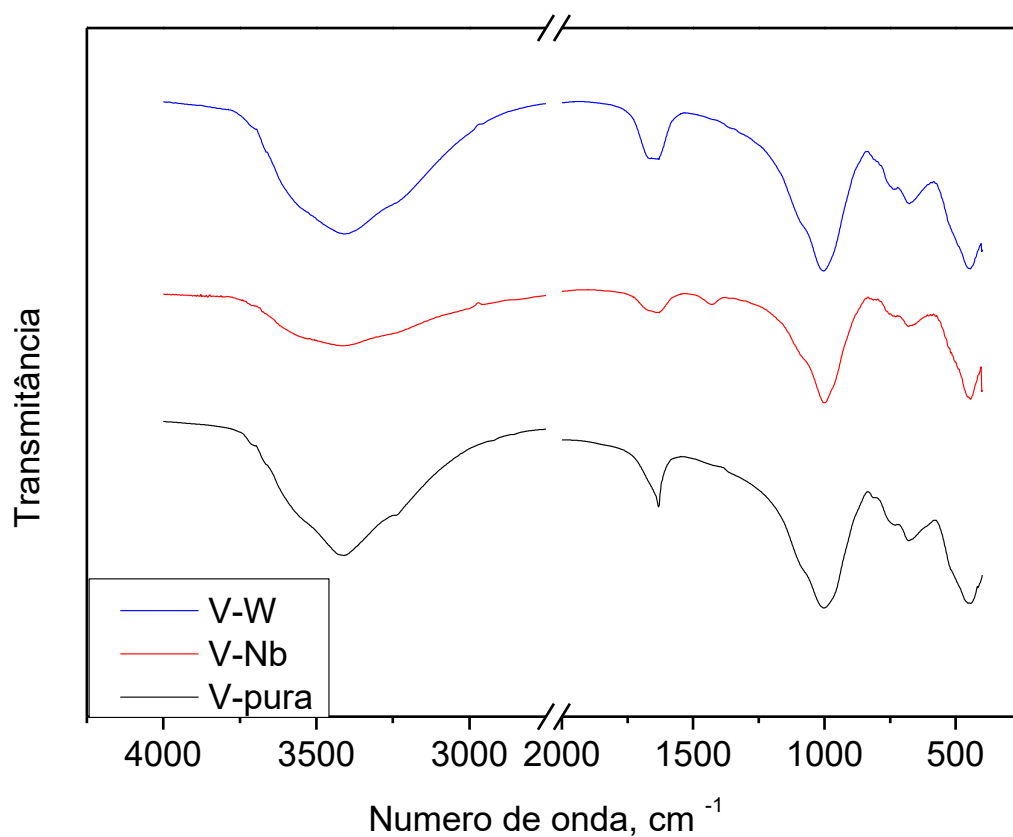
Ao observar o espectro da vermiculita nota-se algumas bandas características do material. Observa-se as bandas próximas a 1630 e 3420 cm^{-1} que são atribuídas, respectivamente, as deformações angular e axial associadas aos grupos OH. A banda intensa com absorção em 1000 cm^{-1} corresponde as deformações axiais dos grupos Si-O. Observa-se ainda bandas referentes aos grupos M-O, sendo a banda em aproximadamente 675 cm^{-1} associada ao estiramento vibracional do metal alumínio nos sítios tetraédricos. Os grupos M-O, em que os metais são Fe, Al ou Mg, em sítios octaédricos, absorvem entre 800 e 900 cm^{-1} , podendo ser associado a banda, pouco intensa, próxima a 815 cm^{-1} e esses grupos (AUERBACH, et al; 2004).

Ao analisar os espectros dos sólidos após a reestruturação, nota-se algumas modificações devido ao tratamento ácido. É possível constatar um deslocamento nas bandas referentes as deformações associadas aos grupos OH, anteriormente estavam em 1630 cm^{-1} e 3420 cm^{-1} , e após o tratamento houve o deslocamento para 1645 cm^{-1} e 3460 cm^{-1} , respectivamente. A banda referente aos grupos siloxanos, encontrados anteriormente em 1000 cm^{-1} , deslocou-se para 1080 cm^{-1} , sendo esta região característica das sílicas. Os deslocamentos encontrados nos sólidos reestruturados são provenientes das mudanças na estrutura cristalina do material, fazendo com que ocorram alterações e mudanças nas energias de ligações (MOUZDAHIR, et al; 2009).

Ao observar os espectros, é possível constatar o surgimento de uma nova banda em aproximadamente 954 cm^{-1} , sendo essa associada a deformação axial dos grupos silanóis (Si-OH), formados no processo ácido. Nota-se, ainda, que a banda referente ao estiramento vibracional do metal alumínio nos sítios tetraédricos, em aproximadamente 675 cm^{-1} , não está mais presente no sólido reestruturado, estando essa ausência relacionando a dissolução de alumínio após o processo ácido (Temuujin et al., 2003).

Na figura 5.5 é possível observar o espectro da vermiculita pura, e seus sólidos modificados com Nb e W.

Figura 5.5: Espectro infravermelho da V-Pura, V-Nb, e V-W.

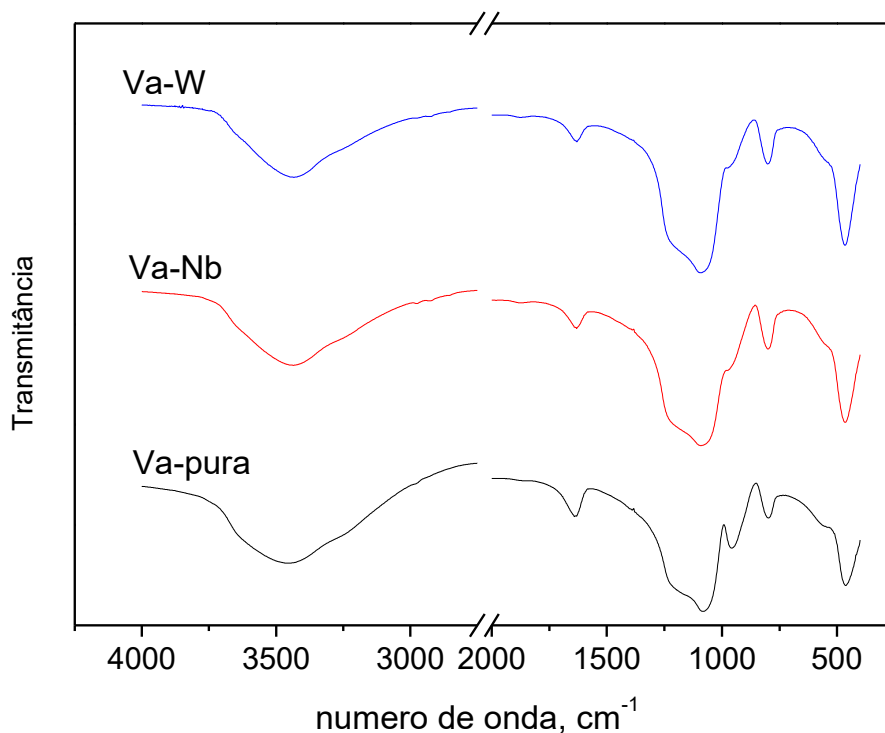


Fonte: Próprio autor

Ao observar os espectros infravermelhos dos sólidos após a modificação com os metais nota-se uma diminuição na intensidade das bandas. O não aparecimento de alguns picos associados aos metais pode estar associado ao fato de os bandas presentes nesses e nas matrizes se apresentarem com um número de onda próximos, causando assim uma possível sobreposição de banda.

Na figura 5.6 é possível observar o espectro infravermelho da vermiculita ácida, e seus sólidos modificados com Nb e W.

Figura 5.6: Espectro da Va-W, Va-Nb, e Va-Pura.



Fonte: Próprio autor

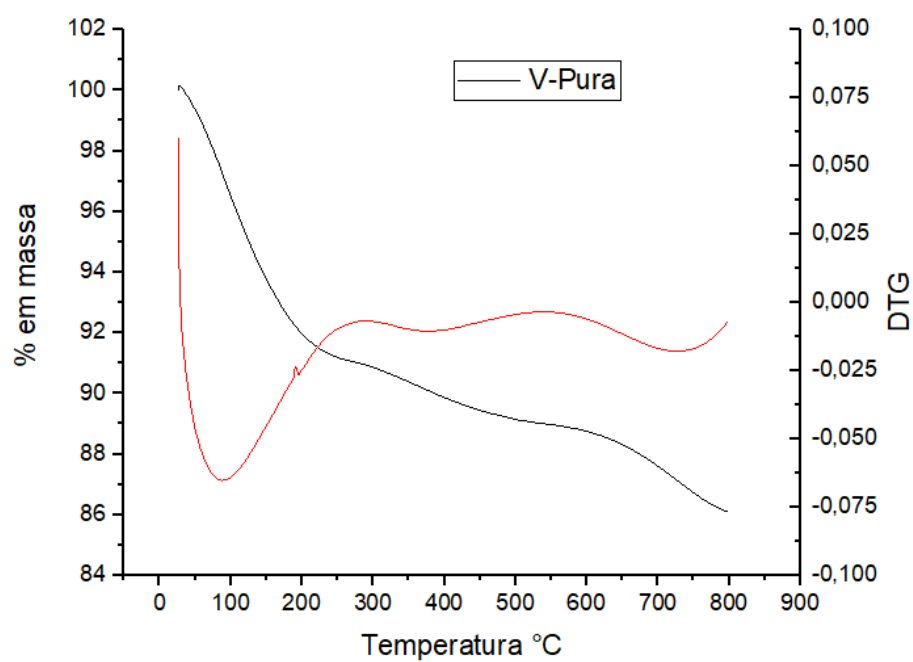
Ao observar os espectros obtidos pela incorporação das espécies de nióbio e tungstênio, é possível constatar a diminuição da banda em aproximadamente 954 cm^{-1} , sendo essa associada a deformação axial dos grupos silanóis (Si-OH), formados no processo ácido, sugerindo a interação das espécies metálicas com estes sítios. Os demais sinais dos espectros são preservados para ambos os sólidos.

O não aparecimento de algumas bandas associadas aos metais pode estar associado ao fato de as bandas presentes nesses e nas matrizes se apresentarem com um número de onda próximos, causando assim uma possível sobreposição de banda.

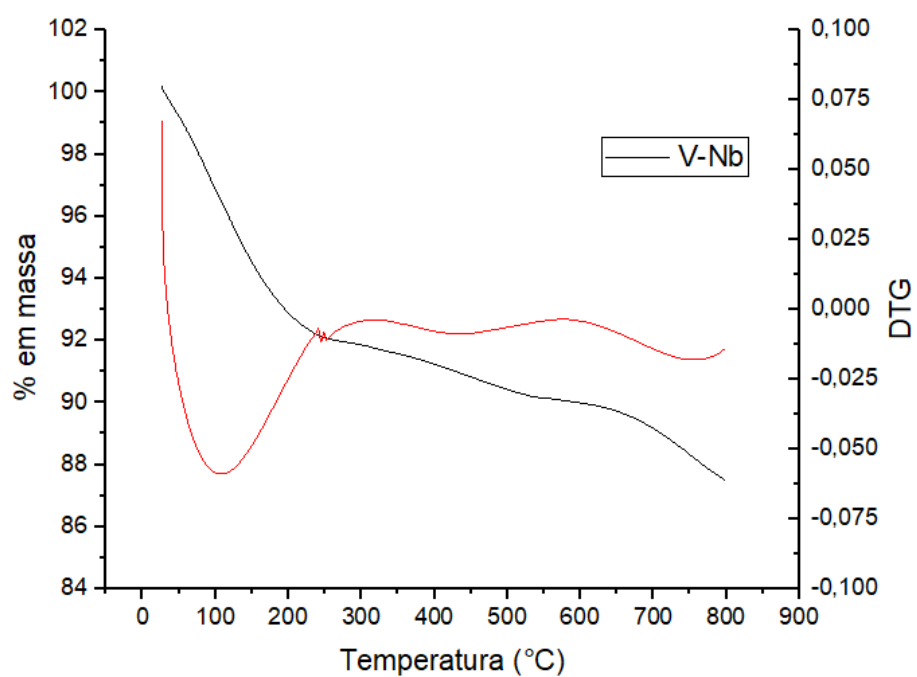
5.1.3 Análises termogravimétricas

5.1.3 Análises termogravimétricas e termogravimétricas derivadas

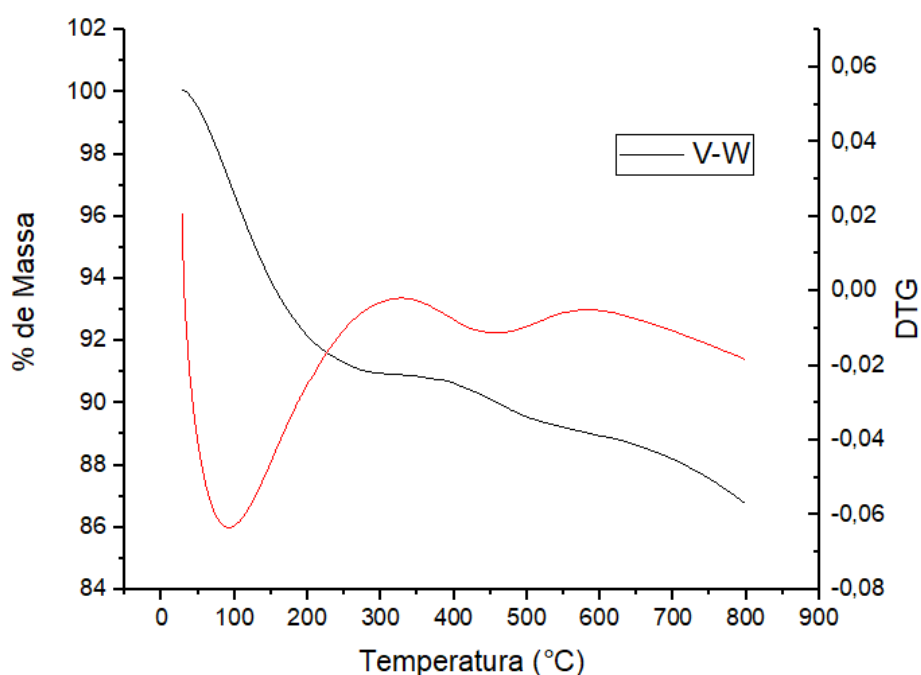
Nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 temos respectivamente as curvas de TG e DTG para a vermiculita pura, vermiculita com nióbio e vermiculita com tungstênio. Na tabela 5.1 estão apresentados os valores de perda de massa no seu referido intervalo de temperatura.

Figura 5.7: Curvas de TG e DTG da V-Pura.

Fonte: Próprio autor

Figura 5.8: Curvas de TG e DTG da V-Nb.

Fonte: Próprio autor.

Figura 5.9: Curvas de TG e DTG da V-W.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.1: Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massa.

AMOSTRAS	FAIXA DE TEMPERATURA			PERCA DE MASSA (%)		
EVENTO	I	II	II	I	II	III
V-Pura	30 - 273	318 - 399	592 - 800	8,97	0,17	2,7
V-Nb	30 - 275	330 - 550	598 - 800	8,05	1,55	2,49
V-W	30 - 301	336 - 556	595 - 800	9,05	0,88	2,19

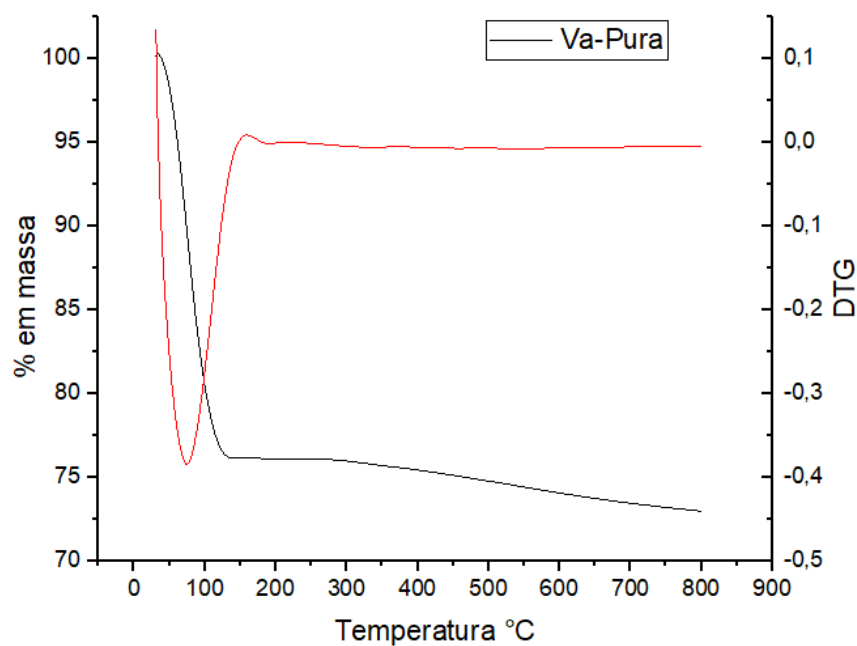
Fonte: Próprio autor.

O primeiro ponto a se observar sobre as curvas de TG e DTG apresentados é o fato de que os três sólidos apresentam curvas semelhantes a respeito da sua perda de massa com o aumento da temperatura. Ao analisar os referidos gráficos nota-se o primeiro evento de perda de massa por volta de 30 °C, em que esse está relacionado a desidratação devido a perda de moléculas de água que se encontram no espaço espaço interlamelar e adsorvidas na superfície do material (ALVES et al., 2014).

Observa-se que as porcentagens de massa perdida pelos sólidos ao final do teste foram bem próximas, sendo os valores para V-Pura, V-Nb e V-W respectivamente iguais a 14 %, 13% e 14%.

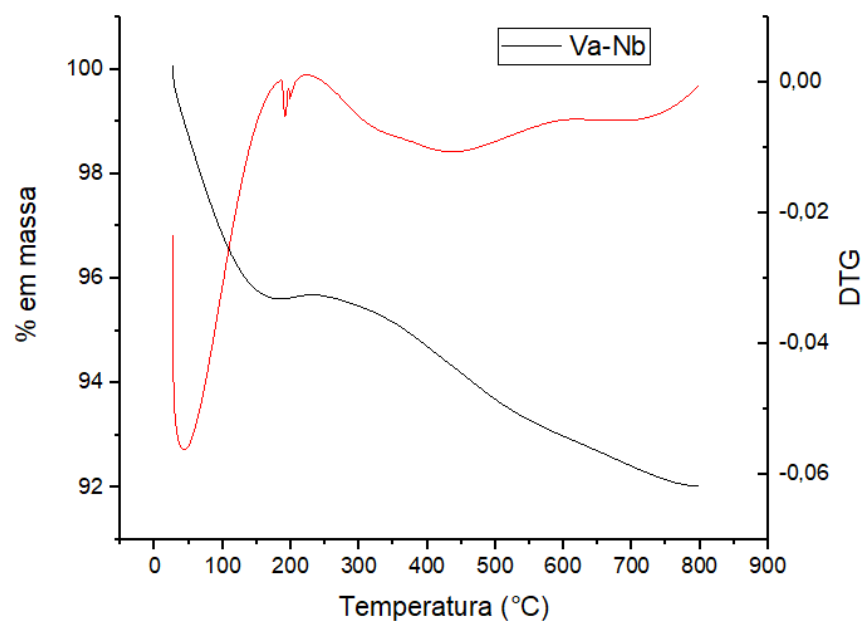
Nas figuras 5.10; 5.11; e 5.12 temos respectivamente as curvas de TG e DTG para a vermiculita ácida pura, vermiculita ácida com nióbio e vermiculita ácida com tungstênio. Na tabela 5.2 estão apresentados os valores de perda de massa no seu referido intervalo de temperatura.

Figura 5.10: Curvas de TG e DTG da Va-Pura.

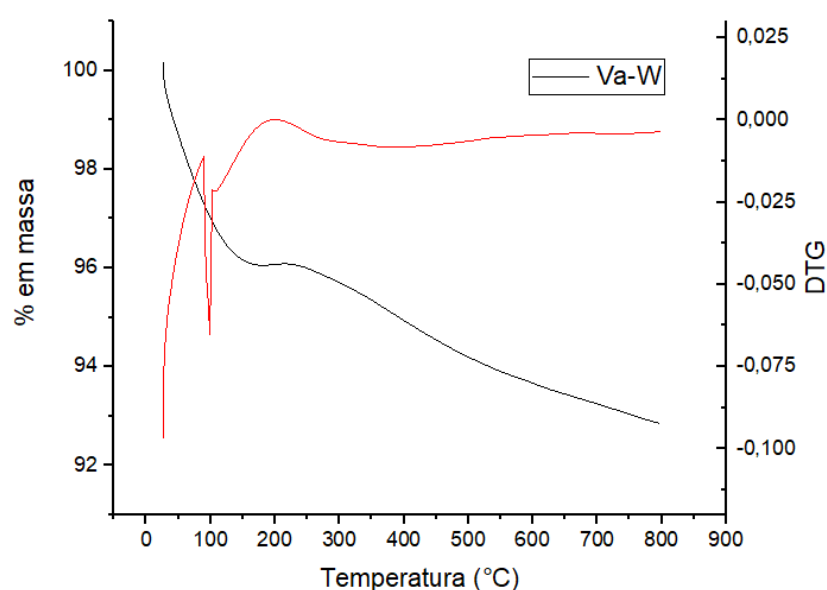


Fonte: Próprio autor.

Figura 5.11: Curvas de TG e DTG da Va-Nb.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.12: Curvas de TG e DTG da Va-W.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.2: Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massa.

AMOSTRAS	FAIXA DE TEMPERATURA		PERCA DE MASSA (%)	
EVENTOS	I	II	I	II
Va-Pura	30 – 128	172 - 800	23,66	3,17
Va-Nb	26 - 202	228 - 800	4,37	3,7
Va-W	26 - 213	227 - 800	3,94	3.15

Fonte: Próprio autor.

O primeiro ponto a se observar é que as análises termogravimétricas dos sólidos reestruturados apresentam curvas semelhantes. Observa-se o primeiro evento logo no início do teste, sendo esse associado a perda de moléculas de água.

Ao comparar a curva de TG da vermiculita ácida pura e os sólidos não reestruturados, apresentados anteriormente, nota-se que esse sólido apresenta uma perda de massa mais elevada, sendo essa de aproximadamente 27,04 %, enquanto que os sólidos sem o tratamento ácido chegaram a uma perda máxima de aproximadamente 14%. Esse fato pode ser justificado tendo em vista que, segundo a literatura, a vermiculita ácida possui uma maior quantidade de poros e maior área superficial, e devido isso esse sólido possui uma maior quantidade de água em sua estrutura, e conseqüentemente esse terá uma maior perda de água com o aumento de temperatura, proporcionando assim uma maior perda de massa (CHEN et al., 2022).

Quando comparado a curva de TG da vermiculita ácida pura com os sólidos reestruturados modificados com nióbio e tungstênio nota-se que os sólidos modificados com os metais apresentam uma menor perda de massa, até mesmo quando comparados com os sólidos não reestruturados ácidamente. Essa menor perda de massa na Va-Nb e Va-W pode estar associado ao fato de que parte dos poros e sítios que antes continham moléculas de água, após a modificação com os metais, passam a conter compostos metálicos de Nb e W, e com isso esses possuem uma menor quantidade de água em sua estrutura, e consequentemente terão uma menor perda de massa com o aumento da temperatura.

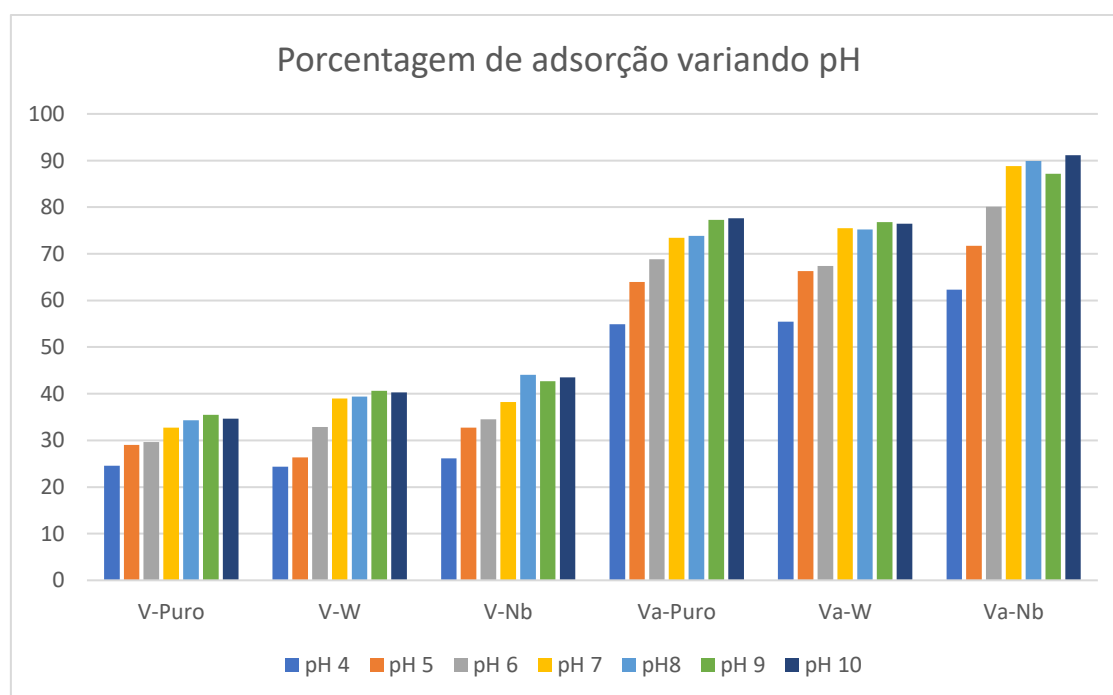
Outro fato a se observar é o fato de os termogramas dos sólidos reestruturados apresentam 2 eventos, enquanto que os sólidos não reestruturados apresentam 3 eventos de perda de massa. Os valores de perda de massa ao final do teste para a Va-Puro, Va-Nb e Va-W são respectivamente iguais à 27,04%; 8,01%; e 7,16.

5.2 Testes de adsorção

5.2.1 Avaliação da influência do pH

A influência do pH para testes de adsorção do corante azul de metileno foram avaliadas em pH = 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10. Os resultados encontrados estão apresentados na figura 5.13.

Figura 5.13: Teste de adsorção com variação de pH

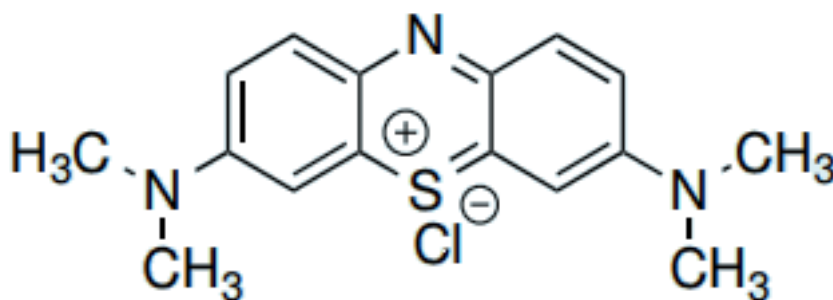


Fonte: Próprio autor.

Através do referido gráfico nota-se que o corante azul de metileno sofreu influência nos testes de adsorção com a variação do pH do sistema. Segundo Nascimento, et al (2020), o pH é um parâmetro que possui forte influência sobre os processos de adsorção, tendo em vista que esse determina a carga de superfície do adsorvente, além de governar as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato.

Foi possível constatar que os testes realizados em meios ácidos apresentaram uma diminuição na quantidade de corante adsorvido, quando comparados com os meios alcalinos e neutro. A diminuição da capacidade adsortiva da matriz perante o corante em pH's ácidos pode ser justificado devido o azul de metileno ser um corante de caráter catiônico (Fig. 5.14), e com isso, quando esse está em um meio rico em cátions hidrônios pode haver uma competição entre o H^+ em solução e suas moléculas, diminuindo assim a eficiência de adsorção (LEAL, et al 2012).

Figura 5.14: Estrutura molecular do corante azul de metileno



Fonte: Costa, et al (2018).

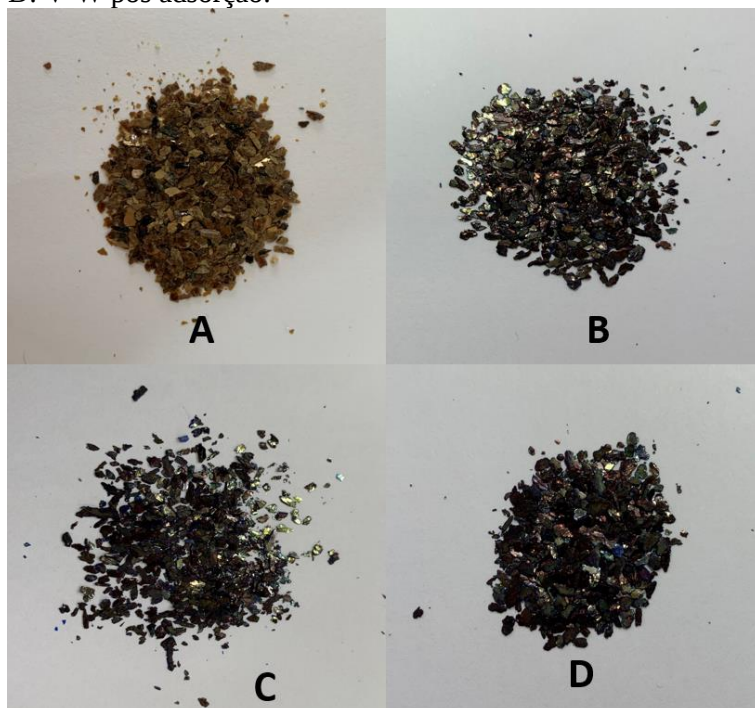
A maior capacidade adsorptiva do corante quando em pH's alcalino vai ao encontro de trabalhos vistos na literatura, Lima (2020); Leal e colaboradores (2012); e Tessaro (2015).

Embora os resultados tenham comprovado o favorecimento da adsorção do corante azul de metileno em pH's mais alcalinos, vale ressaltar que a variação na capacidade adsortiva em meios básicos é pequena, devido isso, e pensando em evitar tratamentos futuros para neutralização dos descartes gerados optou-se por realizar os testes futuros, sem a alteração do pH.

5.2.2 Variação de tempo

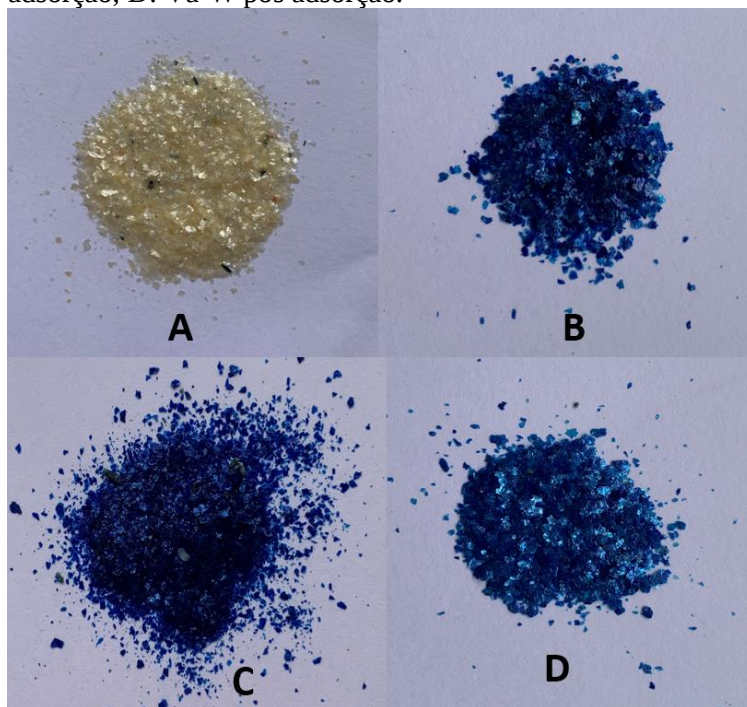
O primeiro ponto a se observar com o final do teste de adsorção foi a mudança de coloração das matrizes após o processo adsortivo. Nota-se uma mudança sutil na coloração dos sólidos não reestruturados após o teste (Fig. 5.15). Já quando foi realizado uma comparação com os sólidos reestruturados é possível constatar uma mudança significativa na coloração, em que anteriormente os sólidos apresentavam uma coloração esbranquiçada, e após o processo adsortivo passaram a apresentar uma coloração azul intensa (Fig. 5.16). Os sólidos quando modificados com os metais não apresentam mudanças de coloração, devido isso as comparações de mudança de cor ocorreram entre os sólidos pós teste adsortivo e seu precursor inicial, sendo vermiculita pura ou vermiculita ácida.

Figura 5.15: Imagens das matrizes – A: V-Pura; B: V-Pura após adsorção; C: V-Nb pós adsorção; D: V-W pós adsorção.



Fonte: Próprio autor

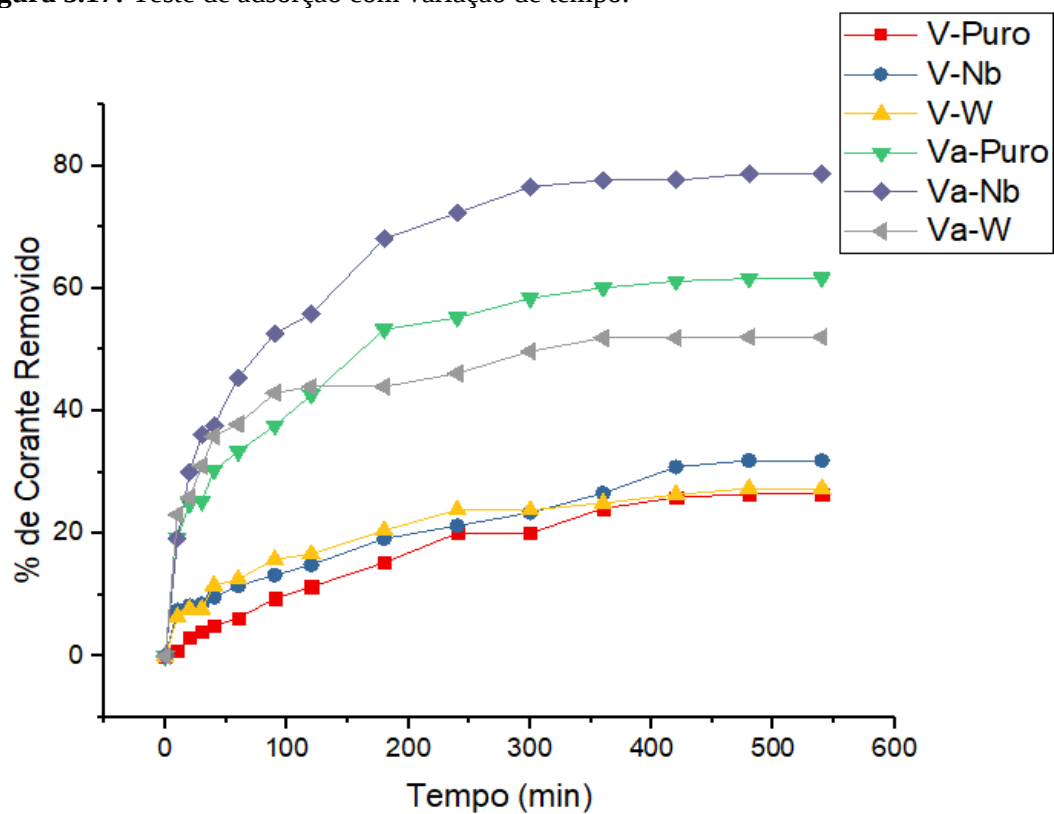
Figura 5.16: Imagens das matrizes – A: Va-Pura; B: Va-Pura após adsorção; C: Va-Nb pós adsorção; D: Va-W pós adsorção.



Fonte: Próprio autor

Na figura 5.17 tem-se a representação dos resultados do teste de adsorção com variação de tempo.

Figura 5.17: Teste de adsorção com variação de tempo.



Fonte: Próprio autor

Ao observar a curva do gráfico dos sólidos que apresentaram melhores resultados, Va-Puro, Va-Nb e Va-W; nota-se que esses possuem uma capacidade adsortiva com variação de tempo mais acentuada nos primeiros minutos do teste. Através do gráfico observa-se ainda que a capacidade adsortiva desses sólidos começam a diminuir, e com isso sua curva fica menos acentuada, em um tempo de aproximadamente 300 minutos.

Ao observar os resultados referentes aos sólidos não reestruturados (V-Pura; V-Nb; e V-W) nota-se que esses não apresentaram uma curva muito acentuada nem mesmo nos primeiros minutos de teste, indicando assim que a adsorção não ocorre de maneira rápida.

A curva mais acentuada no início do teste adsortivo para os sólidos reestruturados, e consequentemente uma maior velocidade de remoção do poluente, pode ser justificada por dois motivos: I- pela presença de uma maior área superficial disponível do adsorvente, e com isso as moléculas do corante podem interagir mais facilmente com os sítios adsortivos; II- devido uma forte interação entre o adsorvente e o adsorvato (BARBOSA et al., 2022). O tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente é de suma importância para a obtenção de uma metodologia eficaz para o tratamento de efluentes, tendo em vista que a remoção célere do poluente associada ao alcance do equilíbrio em um curto espaço de tempo indica a matriz como eficiente para retirada do poluente do efluente.

Segundo Chen e colaboradores (2022), a vermiculita após passar pelo tratamento ácido esse argilomineral perde sua estrutura cristalina e passa a possuir uma estrutura amorfa, além de apresentar uma maior quantidade de poros, maior números de sítios adsortivos, e ainda uma maior área superficial. Esses resultados aqui apresentados favorecem a capacidade adsortiva dos sólidos, como veremos mais adiante.

Segundo Carvalho e colaboradores (2010), uma curva de forma simples e contínua até a saturação indicam uma deposição em monocamada, diante disso podemos sugerir que a adsorção esteja ocorrendo em monocamada. A comprovação quanto ao tipo de adsorção que está acontecendo será obtido através dos resultados das isotermas.

Como citado anteriormente os resultados com as matrizes não reestruturadas não apresentaram uma curva de adsorção acentuada, essa pode ser justificada devido a menor área superficial desses sólidos, e consequentemente menos sítios adsortivos estarão disponíveis para as moléculas de corante, dificultando assim o contato entre o adsorvente e adsorvato.

Ao observar o tempo, aproximado, para a saturação das matrizes nota-se que os sólidos reestruturados atingiram o equilíbrio de forma mais célere, com um tempo de aproximadamente 300 minutos. Ao analisar os sólidos que não passaram pelo tratamento ácido nota-se que esses atingiram o equilíbrio em um tempo superior, em aproximadamente 420 minutos.

Através da figura 5.9 é possível observar o comportamento da capacidade adsortiva de cada sólido com o passar do tempo, além da possibilidade de uma comparação da capacidade adsortiva máxima de cada matriz. Diante disso, nota-se que o sólido que apresentou os melhores resultados adsortivos quanto ao corante azul de metileno foi a Va-Nb, na qual apresentou uma capacidade máxima de adsorção do corante igual à 78,72 %.

Na tabela 5.3 tem-se a representação da porcentagem de adsorção de cada matriz ao final do teste adsortivo.

Tabela 5.3: % de remoção das matrizes.

MATRIZ	% DE ADSORÇÃO AO FINAL DO TESTE (%)
V-Puro	26,44
V-W	27,36
V-Nb	31,91
Va-Puro	61,73
Va-W	52,05
Va-Nb	78,72

Fonte: Próprio autor

O primeiro ponto a se observar é que os sólidos após a reestruturação ácida passaram a apresentar uma melhor capacidade adsortiva, em que este pode estar associado a novos sítios ácidos de Bronsted-Lowry aliados a uma maior área superficial após a modificação estrutural (WANDERLEY, A. F.; 2007) (CHEN et al., 2022). Ao compararmos a V-Pura e a Va-Pura no final do teste, com ambos na sua capacidade máxima de adsorção, nota-se o sólido precursor com uma porcentagem de remoção do corante de 26,44%, enquanto que o sólido lixiviado remove 61,72 % do corante do meio.

Considerando os resultados apresentados nota-se que os sólidos modificados com nióbio apresentaram melhores resultados adsortivos, quando comparados aos seus sólidos

precursores. Ao comparar os resultados entre os sólidos reestruturados observa-se uma melhora significativa da capacidade adsorviva da Va-Nb, quando comparado ao Va-Puro. Ao realizar essa comparação com os sólidos sem o tratamento ácido é possível constatar uma pequena melhora na capacidade adsorviva do V-Nb, quando comparado ao V-Puro. Diante do exposto é possível afirmar que o sólido com o tratamento ácido apresentou resultados mais significativos quanto a modificação com nióbio para testes adsorvivos.

Ao analisar os sólidos modificados com tungstênio, observa-se que a V-W não apresentou uma diferença significativa da capacidade adsorviva, quando comparado a V-Pura. Ao fazer um comparativo entre os sólidos reestruturados nota-se que até os primeiros 120 minutos de teste a matriz Va-W apresentou melhores resultados do que seu precursor. Após os 120 minutos de análise a Va-Puro passou a apresentar melhores resultados, sendo assim constatou-se uma diminuição na capacidade adsorviva do sólido após a modificação com tungstênio.

5.2.3 Análise das isotermas de adsorção

Através da isoterma de adsorção é possível obter parâmetros que sejam capazes de indicar quanto de azul de metileno está sendo adsorvido em cada matriz, além de indicar qual a quantidade máxima de corante que pode ser adsorvida por esses sólidos.

Para se averiguar em qual modelo de isoterma os ensaios adsorvivos ficariam mais adequados, foram plotados gráficos segundo Langmuir e também Freundlich. A partir desses foi possível constatar um maior valor de correlação quadrática (R^2) para as isotermas de Langmuir, sendo esse o modelo utilizado para a análise das isotermas apresentadas a seguir. Diante disso as isotermas apresentadas nas figuras 5.18 – 5.23 foram plotadas de acordo com a equação 5.1.

Os resultados encontrados referentes aos parâmetros da adsorção, que serão apresentados mais adiante, foram obtidos através do software oringin versão 8.0 através da equação 5.1 para as isotermas não lineares e a equação 5.2 para as isotermas com ajuste linear.

$$q = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (Eq. 5.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} \quad (Eq. 5.2)$$

Sendo:

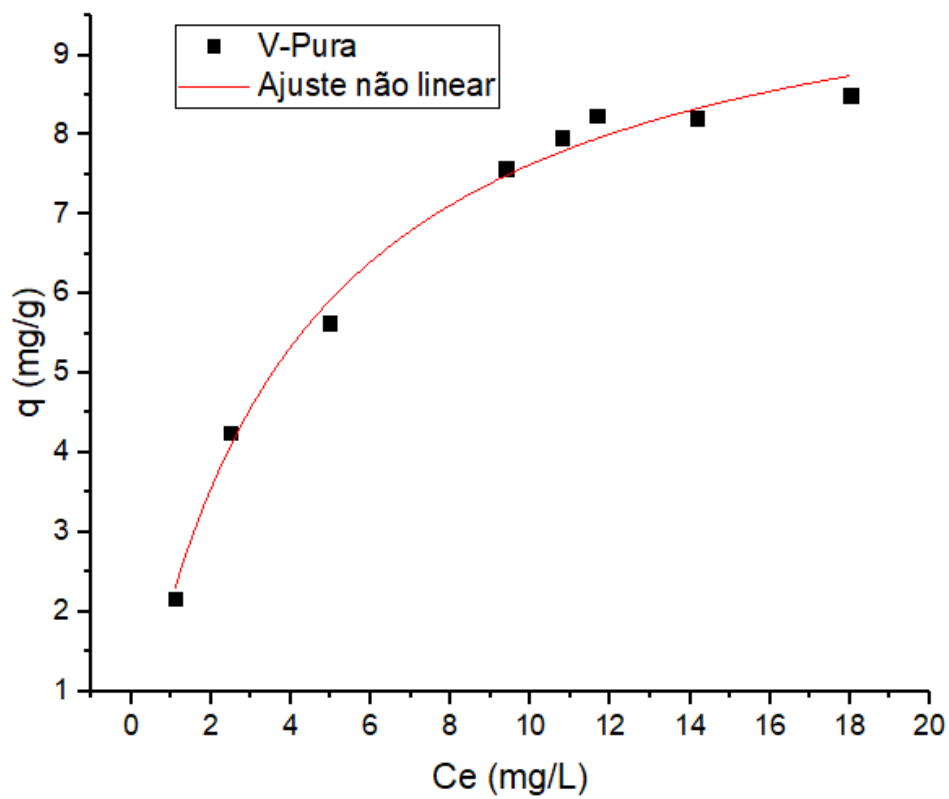
q : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

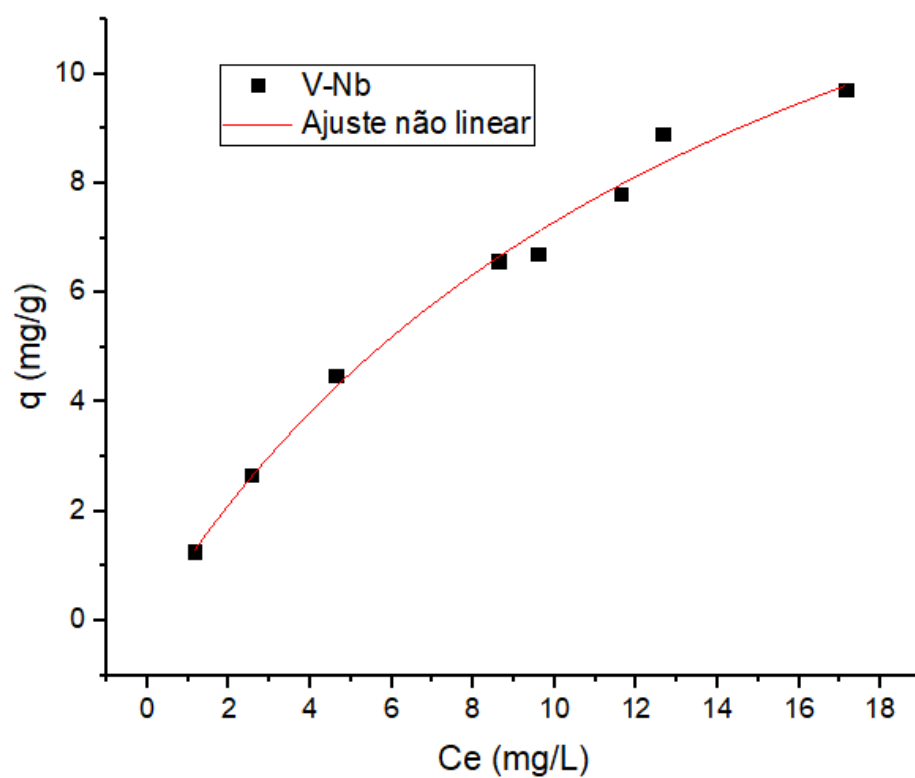
K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1})

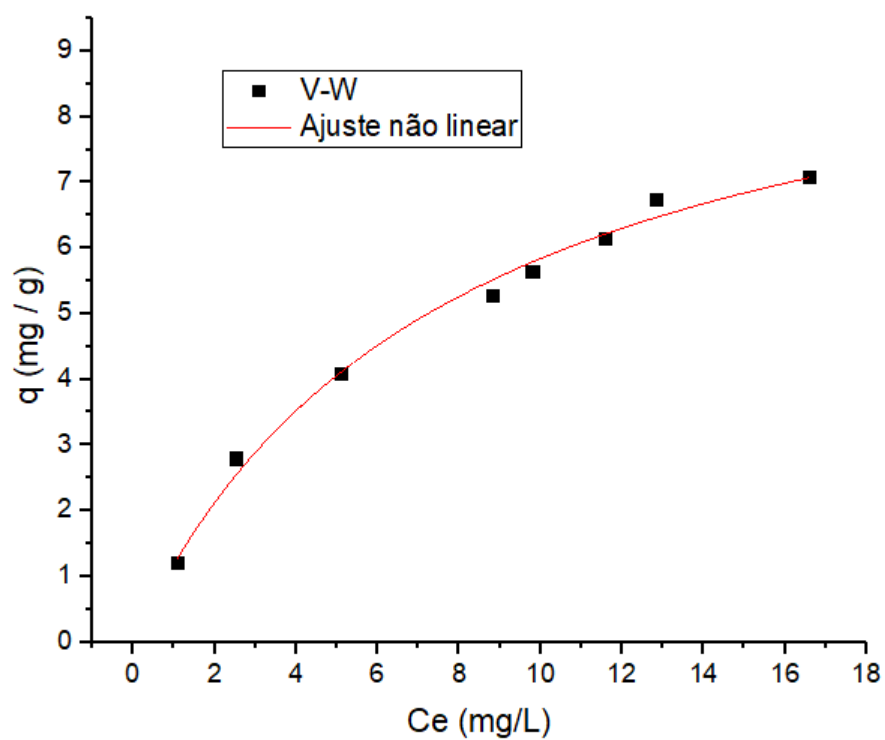
Figura 5.18: Isoterma não linear da V-Pura



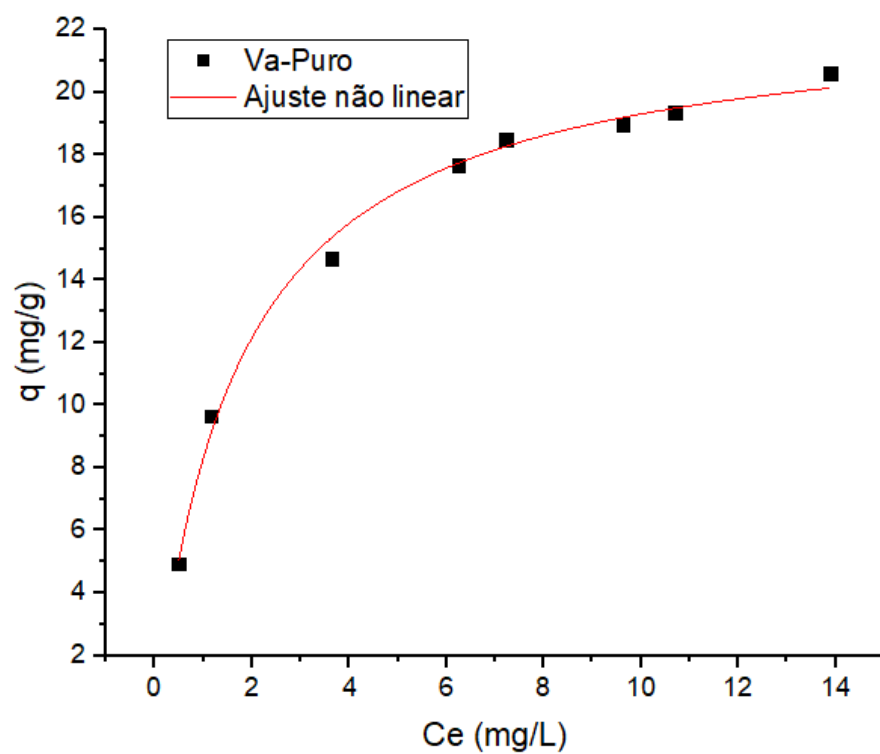
Fonte: Próprio autor

Figura 5.19: Isoterma não linear da V-Nb

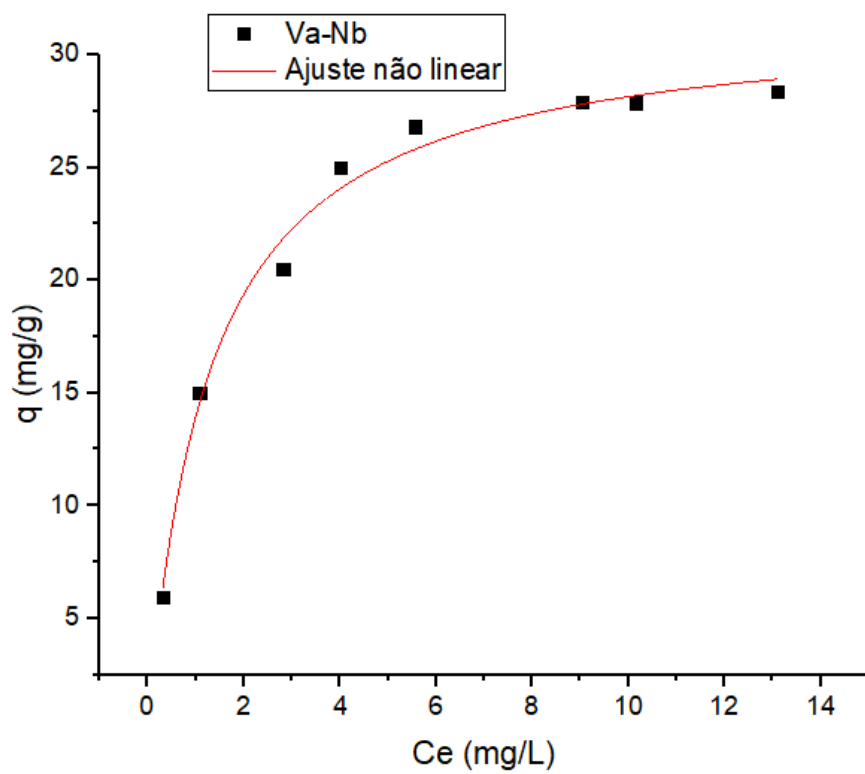
Fonte: Próprio autor

Figura 5.20: Isoterma não linear da V-W

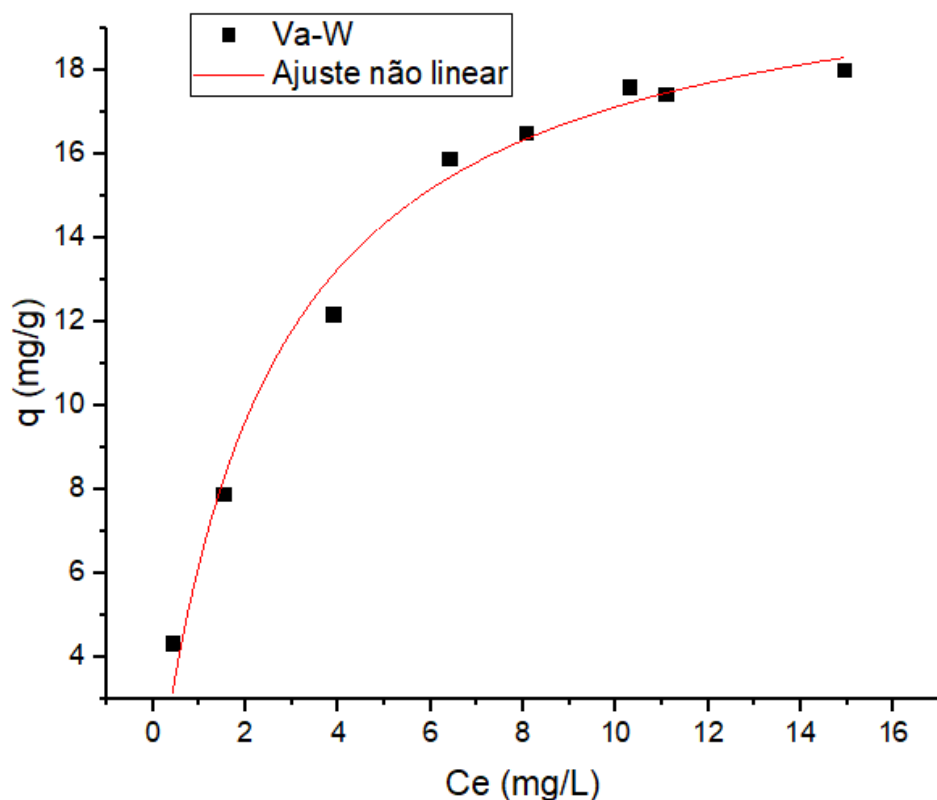
Fonte: Próprio autor

Figura 5.21: Isoterma não linear da Va-Puro

Fonte: Próprio autor

Figura 5.22: Isoterma não linear da Va-Nb

Fonte: Próprio autor

Figura 5.23: Isoterma não linear da Va-W

Fonte: Próprio autor

Os parâmetros obtidos através das isotermas não lineares estão expressas na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Parâmetros das isotermas não lineares.

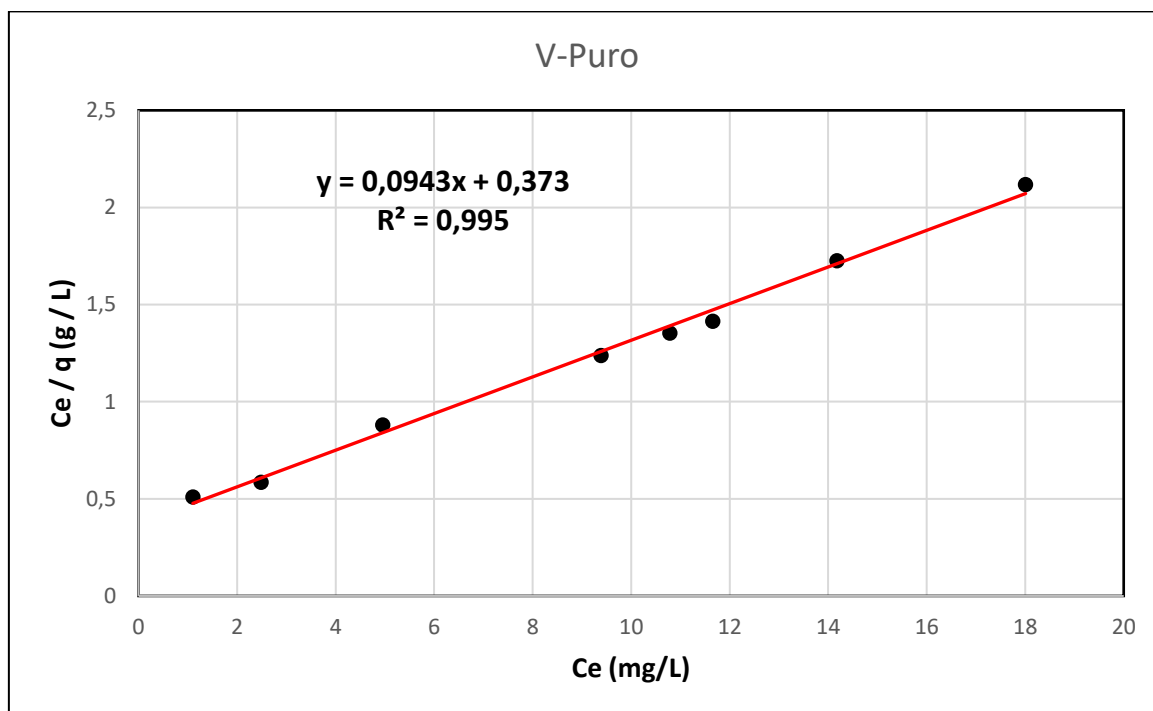
MATRIZ	PARAMETROS		
	$q_{\max}$	K_L	R^2
V-Puro	10,6936	0,2487	0,9917
V-Nb	18,7036	0,0640	0,9914
V-W	10,3980	0,1281	0,9923
Va-Puro	22,6274	0,5798	0,9948
Va-Nb	31,7380	0,7837	0,9903
Va-W	21,2534	0,4151	0,9846

Fonte: Próprio autor

Como medida de comparação e com o intuito de obter resultados mais completos referentes adsorção dos sólidos, foram realizados ajustes lineares das isotermas de Langmuir segundo a equação 5.2. Esse modelo de linearização foi utilizado tendo em vista a sua simplicidade na obtenção dos parâmetros; e devido seu uso recorrente na

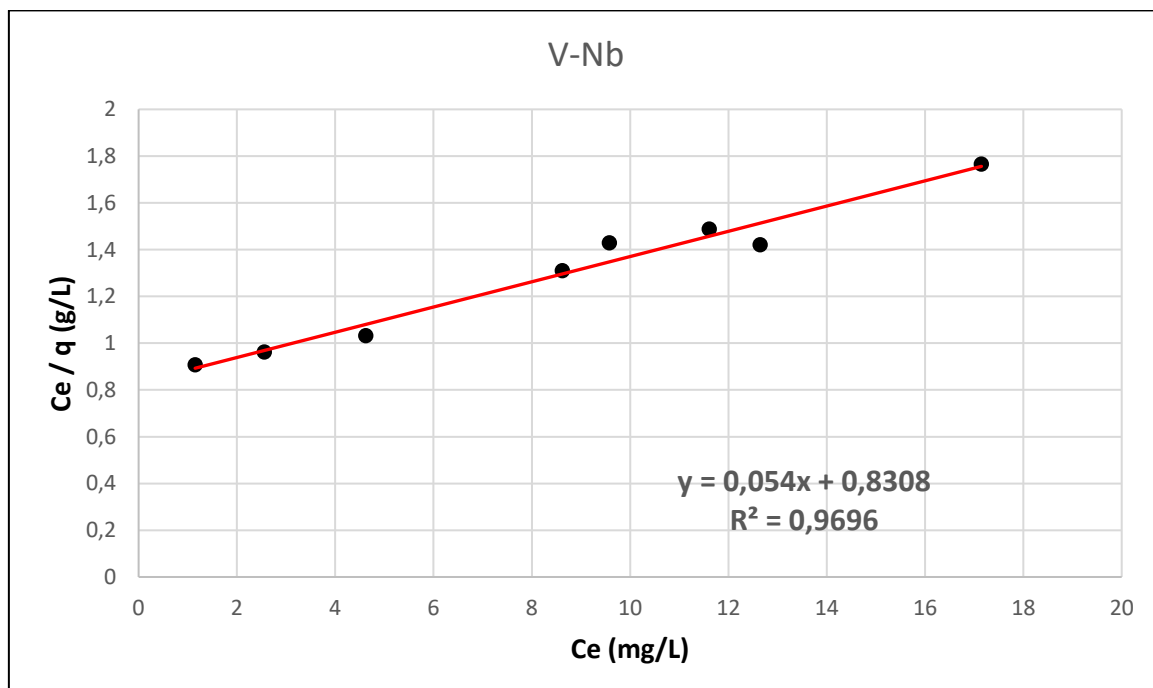
literatura. As equações linearizadas das isotermas estão representadas nos gráficos 5.24 – 5.29.

Figura 5.24: Ajuste linear da isoterma de adsorção da matriz V-puro.

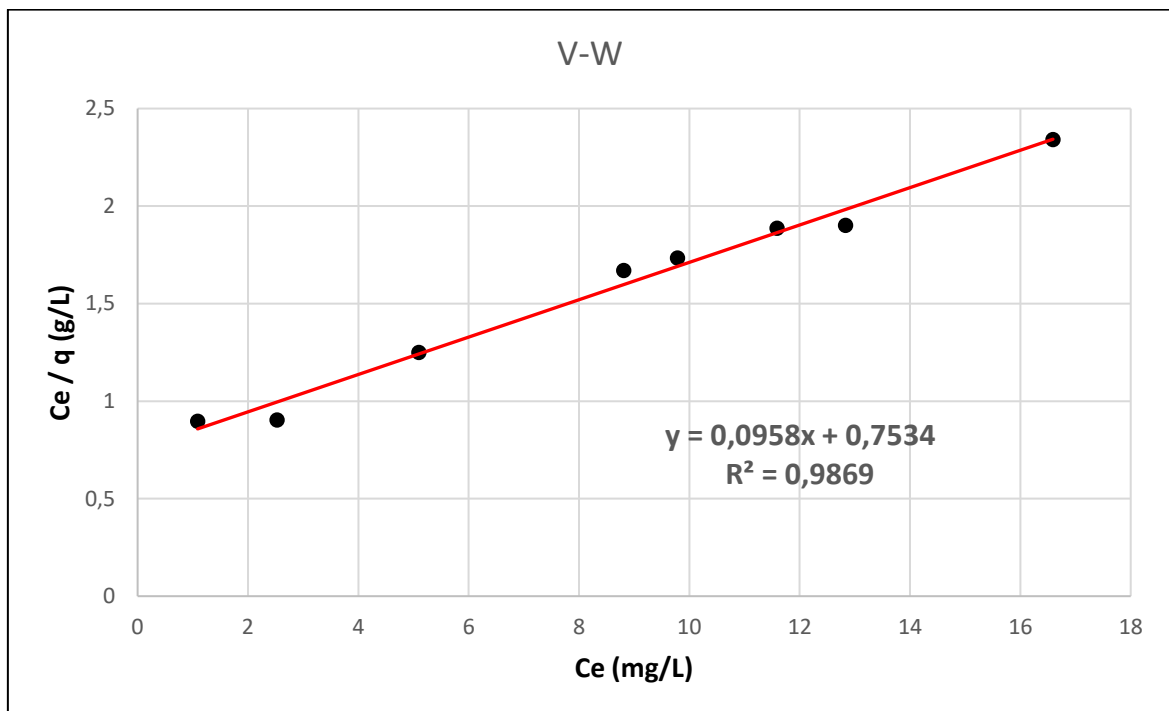


Fonte: Próprio autor

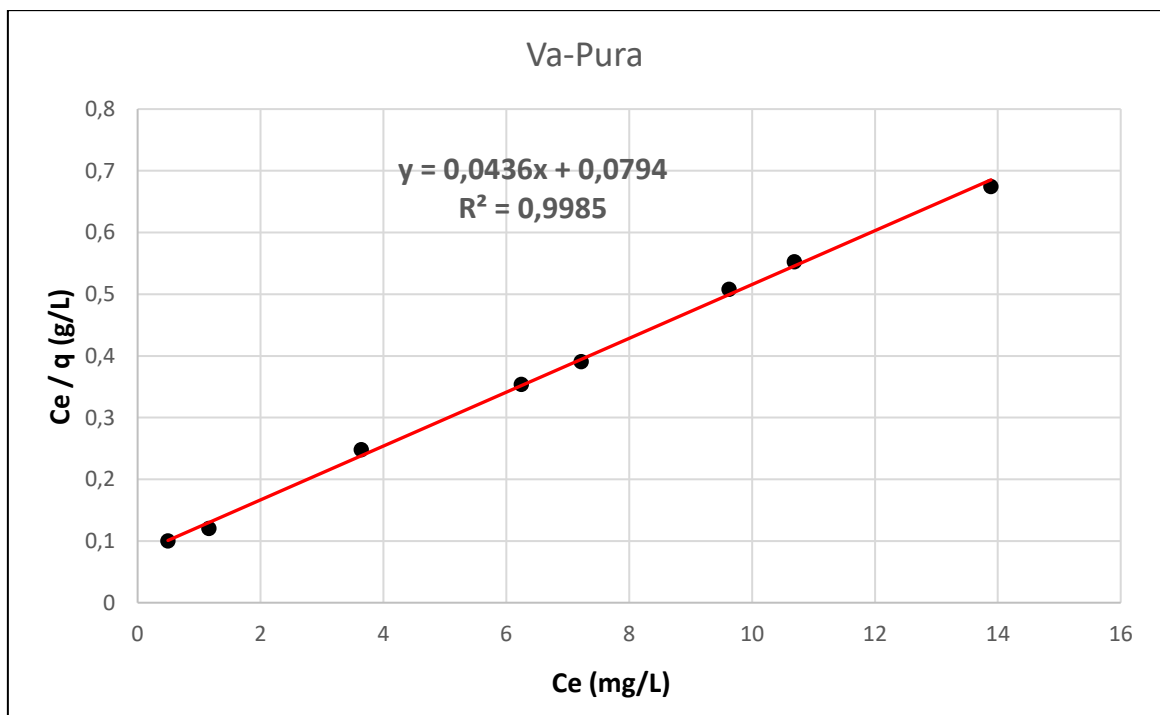
Figura 5.25: Ajuste linear da isoterma de adsorção da matriz V-Nb.



Fonte: Próprio autor

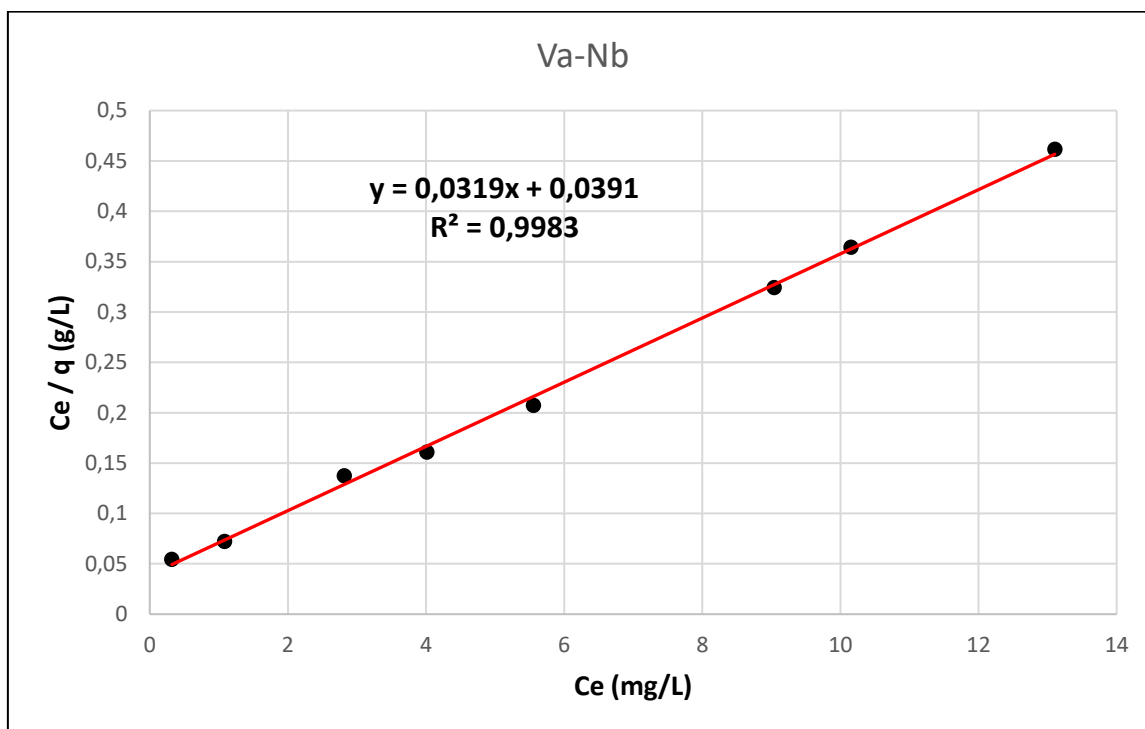
Figura 5.26: Ajuste linear da isoterma de adsorção da matriz V-W.

Fonte: Próprio autor

Figura 5.27: Ajuste linear da isoterma de adsorção da matriz Va-Puro.

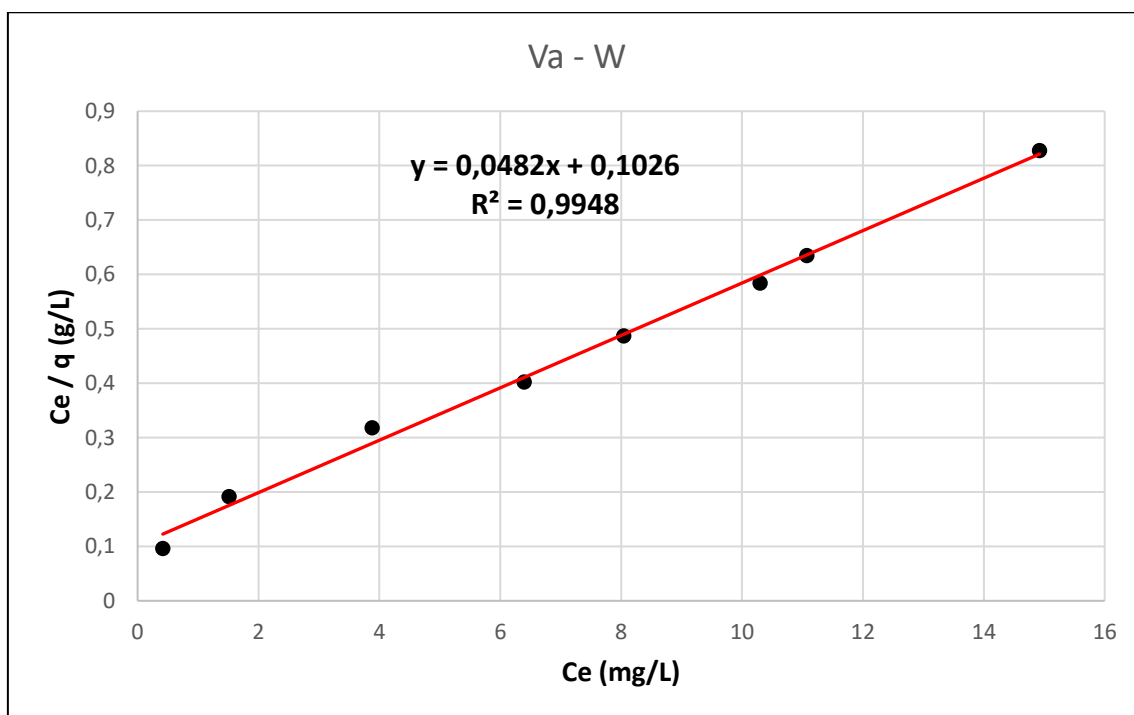
Fonte: Próprio autor

Figura 5.28: Ajuste linear da isoterma de adsorção da matriz Va-Nb.



Fonte: Próprio autor

Figura 5.29: Ajuste linear da isoterma de adsorção da matriz Va-W.



Fonte: Próprio autor

Os parâmetros obtidos através do ajuste linear das isotermas estão expressas na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Parâmetros das isotermas lineares.

MATRIZ	PARAMETROS		
	$q_{\max}$	K_L	R^2
V-Puro	10,6044	0,2528	0,9950
V-Nb	18,5185	0,0650	0,9696
V-W	10,4384	0,1271	0,9869
Va-Puro	22,9357	0,5491	0,9985
Va-Nb	31,3480	0,8159	0,9983
Va-W	20,7469	0,4698	0,9948

Fonte: Próprio autor

A partir das isotermas apresentadas é possível comprovar que os ensaios adsorptivos das matrizes apresentadas se adequam ao modelo de Langmuir, tendo em vista que os valores de R^2 são mais elevados do que os encontrados em outros modelos, além do fato de os valores de correção quadrática estarem próximos de 1. Diante do exposto, pode-se constatar que a adsorção ocorre por monocamada, na qual os sítios adsorptivos possuem energias iguais e as moléculas adsorvidas não interagem entre si; pode-se destacar ainda que existem um número finito de sítios, e cada um desses devem comportar apenas uma única molécula.

Através do comparativo das isotermas foram constatados valores de R^2 maiores para as isotermas linearizadas. Esses valores mais altos podem ser justificados por Filippi (2019). Segundo o autor, a forma linear da equação de Langmuir considera o peso dos desvios padrões igualmente em cada ponto, podendo ocasionar erros nos coeficientes obtidos, e com isso forçando o ajuste dos dados a uma reta. Diante disso é sempre importante trabalhar com a equação linearizada e a não linearizada.

Ao comparar as duas formas de isotermas é possível comprovar que os parâmetros obtidos são bem próximos entre a isoterma linear e não linear. Na tabela 5.6 está apresentado a comparação dos parâmetros das isotermas lineares e não lineares.

Tabela 5.6: Comparação dos parâmetros das isothermas lineares e não lineares.

		PARAMETROS		
MATRIZ	MODELO	$q_{\max}$	K_L	R^2
V-Puro	Não Linear	10,6936	0,2487	0,9917
	Linear	10,6044	0,2528	0,9950
V-Nb	Não Linear	18,7036	0,0640	0,9914
	Linear	18,5185	0,0650	0,9696
V-W	Não Linear	10,3980	0,1281	0,9923
	Linear	10,4384	0,1271	0,9869
Va-Puro	Não Linear	22,6274	0,5798	0,9948
	Linear	22,9357	0,5491	0,9985
Va-Nb	Não Linear	31,7380	0,7837	0,9903
	Linear	31,3480	0,8159	0,9983
Va-W	Não Linear	21,2534	0,4151	0,9846
	Linear	20,7469	0,4698	0,9948

Fonte: Próprio autor

Através dos parâmetros obtidos pelas isothermas é possível constatar que a matriz que possui uma maior capacidade adsorptiva frente ao azul de metileno é a Va-Nb, com uma capacidade máxima de adsorção ($q_{\max}$) de 31,74 mg.g⁻¹. Outro ponto importante a se observar é a comprovação da melhora da capacidade adsorptiva dos sólidos após o tratamento ácido do material, estando esse associado as novas propriedades e nova estrutura cristalina do material.

Ao analisar os parâmetros obtidos com as isothermas nota-se que a ordem das melhores matrizes para a adsorção do corante vai ao encontro dos resultados obtidos anteriormente, sendo V-W < V-Puro < V-Nb < Va-W < Va-Puro < Va-Nb. Diante do exposto é possível comprovar a eficácia dos sólidos modificados com nióbio, tendo em vista o aumento da sua capacidade adsorptiva.

Ao analisar os sólidos modificados com tungstênio nota-se uma pequena modificação na sua capacidade adsorptiva, além de os sólidos modificados apresentarem resultados inferiores ao seu precursor. Diante disso, nota-se uma diminuição na capacidade adsorptiva do material após a modificação com W.

O valor de K_L é a constante de interação entre adsorvato e adsorvente, correspondendo a afinidade entre os sítios presentes na superfície do adsorvente e do adsorvato. Os valores encontrados para essa constante corroboram com os resultados apresentados até o momento, tendo em vista um aumento significativo nos valores de K_L para os materiais reestruturados acidamente, além de apresentar a Va-Nb como material que possui maior interação com o azul de metileno.

Um outro parâmetro essencial para as isotermas é a constante admissional chamada de parâmetros de equilíbrio (R_L). Essa constante é responsável por apresentar informações sobre a favorabilidade e reversibilidade do processo. Segundo Nascimento e colaboradores (2014), valores de R_L entre 0 e 1 indicam uma adsorção favorável; quando $R_L > 1$ há indicativo de que o soluto prefere a fase sólida (isoterma desfavorável); e $R_L = 1$ corresponde a isoterma linear. Os resultados de R_L foram obtidos através da equação 5.4.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

Na tabela 5.7 estão representados os valores de R_L para as isotermas apresentadas anteriormente.

Tabela 5.7: Valores de R_L para as isotermas

MATRIZ	R_L
V-Puro	0,1826
V-Nb	0,4646
V-W	0,3025
Va-Puro	0,0874
Va-Nb	0,0661
Va-W	0,1180

Fonte: Próprio autor

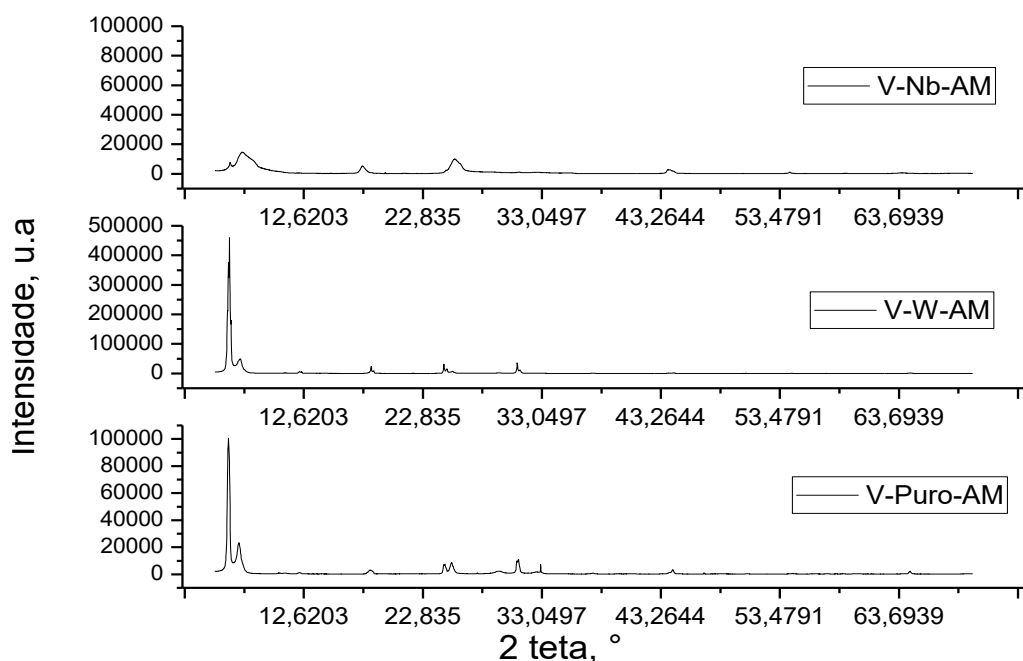
Através dos valores de R_L apresentados nota-se que todas as isotermas apresentam adsorção favorável, tendo em vista que os resultados se encontram entre 0 e 1; sendo esse um resultado positivo para os ensaios adsorptivos das matrizes com o corante azul de metileno.

5.3 Difractogramas de raios-X dos sólidos após o teste adsorptivo

O padrão das amostras referentes a amostras V-puro, V-Nb e V-W após a adsorção do corante não sofrem alterações significativas (Figura 5.30). No entanto, o sólido

modificado com as espécies de nióbio, observa-se uma diminuição no pico 002, este plano é atribuído ao empilhamento das lamelas do suporte, e a diminuição da sua intensidade é associado a processos de esfoliação e/ou delaminação (TIAN et al., 2019).

Figura 5.30: Difratoograma de raios X dos sólidos após a adsorção.



Fonte: Próprio autor

Segundo Gardolinski e Lagaly (2005) a esfoliação é a decomposição de grandes agregados em partículas menores, enquanto a delaminação denota o processo de separação de camadas individuais das partículas. Existem vários estudos utilizando diferentes rotas experimentais visando a obtenção de nanocamadas de materiais lamelares para os mais diversos fins. Em condições experimentais adequadas, a entrada de algumas moléculas como a ureia causam o enfraquecimento das ligações de hidrogênio entre as camadas e, portanto, as camadas podem ser deslocadas umas em relação às outras. A vermiculita não é tão expansível quanto a montmorilonita devido a sua elevada carga superficial, ou seja, apenas alguns grupos de moléculas como aminas quaternárias conseguem gerar um espaço interlamelar grande ou quando esses argilomineral é aquecido rapidamente a altas temperaturas. O comportamento tão singular da amostra V-Nb diante das amostras azul de metileno, demonstram como a presença das espécies de nióbio alteram a natureza do argilomineral estudado, tendo-se assim comportamento

distinto da amostra de origem. O achado pode indicar uma nova rota para obtenção de materiais delaminados, onde a incorporação de compostos de nióbio é determinante para o comportamento do material.

6. CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização obtidos nesse trabalho comprovam a formação de novos sólidos através do tratamento ácido e da modificação das matrizes com metais. Ao observar o DRX da vermiculita ácida, em comparativo com a vermiculita pura, nota-se uma mudança significativa na estrutura do material, indicando que o sólido após o tratamento passou a apresentar uma estrutura amorfa.

Através da caracterização dos sólidos modificados com nióbio e tungstênio é possível constatar uma modificação efetiva desses sólidos, sendo assim comprovada a formação de novas matrizes.

Ao realizar testes adsorptivos com variação de pH foi possível comprovar que os sólidos possuem sua capacidade adsorptivas, frente ao azul de metileno, reduzidas em sistemas ácidos, estando esse resultado associado ao fato de o azul de metileno ser um corante de caráter catiônico, e com isso, quando esse está em um meio rico em cátions hidrônios pode haver uma competição entre o H^+ em solução e suas moléculas, diminuindo assim a eficiência de adsorção. Os testes em meio básico não tiveram mudanças significativas na capacidade adsorptiva.

Os resultados dos testes com variação de tempo indicaram uma saturação da matriz em um tempo de aproximadamente 6 horas. Através do referido teste foi observado que o sólido Va-Nb foi o que apresentou a maior capacidade adsorptiva, estando esse relacionado a presença de novos sítios adsorptivos no material.

Através das isotermas de adsorção foi possível observar que os sólidos após a reestruturação ácida passaram a apresentar um aumento significativo na sua capacidade adsorptiva. A partir dos resultados da isoterma foi possível comprovar essa maior eficiência através dos valores de q_{max} , sendo destacado um maior valor de capacidade máxima de adsorção para os sólidos reestruturados, e dentre os sólidos ácidos o Va-Nb apresentou o maior valor de q_{max} , comprovando assim a eficácia da modificação do sólido com Nióbio para adsorção do corante.

Diante dos resultados expostos nessa pesquisa é possível comprovar o aprimoramento da capacidade adsorptiva das matrizes após tratamento ácido e a através da sua modificação com Nióbio.

REFERÊNCIAS

- Acevedo, N. I. Alvarez; Rocha, M. C. G.; Bertolino, L. C. (2017). Mineralogical characterization of natural clays from Brazilian Southeast region for industrial applications. *Cerâmica*, 63(366), 253–262. doi:10.1590/0366-69132017633662045.
- AGUIAR, Guilherme Carletti de. Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos a base de nióbio para oxidação do tioanisol. 2022. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufop.br/handle/123456789/14891>
- Alharbi, H. A., Hameed, B. H., Alotaibi, K. D., Al-Oud, S., & Al-Modaihsh, A. S. (2023). Conversion of a mixture of date palm wastes to mesoporous activated carbon for efficient dye adsorption. *Materials Research Express*. DOI 10.1088/2053-1591/acb2b6
- Araujo, A. L. P., Silva, M. C. C., Gimenes, M. L., & Barros, M. A. S. D. (2011). Estudo Termodinâmico da Adsorção de Zinco em Argila Bentonita Bofe Calcinada. *Scientia Plena*, 5(12). Disponível em: <https://scientiaplena.org.br/sp/article/view/680>.
- Auerbach, Scott; Carrado, Kathleen; Dutta, Prabir; (2004). *Handbook of Layered Materials* || . , 10.1201/9780203021354(), -. doi:10.1201/9780203021354.
- Barbosa, A. dos S. ., Araujo, M. E. B., & Rodrigues , M. G. F. . (2022). Síntese da zeólita NaA utilizando material de baixo custo e aplicação como adsorvente na remoção do corante violeta cristal. *Conjecturas*, 22(5), 167–181. <https://doi.org/10.53660/CONJ-942-K19>.
- BERRADI, Mohamed; HSISSOU, Rachid; KHUDHAIR, Mohammed; ASSOUAG, Mohammed; CHERKAOUI, Omar; EL BACHIRI, Abderrahim; EL HARFI, Ahmed. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, n. 11, 2019. DOI: 10.1016/J.HELİYON.2019.E02711.
- Bertella, F., Schwanke, A. J., Lopes, C. W. W., & Penha, F. G. (2010). Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita. *Rio Grande do Sul*. Disponível em: https://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/127_127.pdf.
- Boushehrian, Masoumeh Meigoli; Hossein, Esmaili; Rauf, Foroutan. (2020). Ultrasonic assisted synthesis of Kaolin/CuFe₂O₄ nanocomposite for removing cationic dyes from

aqueous media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103869–. doi:10.1016/j.jece.2020.103869.

BRASIL, Ministério da Saúde. CNNP. RESOLUÇÃO - Nº 44, DE 1977. Brasília, 1997. Disponível em:

https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/cnnpa/1977/res0044_00_00_1977.html

BRINDLEY, G. W.; ZALBA, Patricia E.; BETHKE, Craig M. Hydrobiotite, a regular 1: 1 interstratification of biotite and vermiculite layers. *American Mineralogist*, v. 68, n. 3-4, p. 420-425, 1983.

Buelvas, D. D. A., Camargo, L. P., Salgado, I. K. I., Vicentin, B. L. S., Valezi, D. F., Dall'Antonia, L. H., ... & Di Mauro, E. (2023). Study and optimization of the adsorption process of methylene blue dye in reusable polyaniline-magnetite composites. *Synthetic Metals*, 292, 117232. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117232>

Carvalho, Terezinha Elizabeth Mendes de; Fungaro, Denise Alves; Izidoro, Juliana de Carvalho (2010). Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. *Química Nova*, 33(2), 358–363. doi:10.1590/s0100-40422010000200023.

Castro, D. A., Milhomema, M. P. S., Pereira, D. H., Leal, P. V. B. (2021). Gurupi isotherms plot (gip): uma ferramenta com interface gráfica intuitiva e gratuita como alternativa para o cálculo de parâmetros de isoterma de adsorção. *Química Nova*, Vol. 44, No. 8, 1028-1035. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170752>.

Castro, M. C., Alves, E. S., Saqueti, B. H. F., & Montanher, S. F. (2021). Estudo de adsorção do corante Nylosan azul N-BLN têxtil em resíduos de semente de maracujá. *Research, Society and Development*, 10(13), <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i13.21594>.

Chen, X., Tong, D., Fang, Z., Gao, Z., & Yu, W. (2022). Vermiculita de lixiviação ácida: um catalisador sólido multifuncional com um campo fortemente eletrostático e ácido de Brönsted para despolimerização de celulose em água. *Moléculas*, 27 (10), 3149. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27103149>.

CONAMA, resolução nº 357, de 17 de março de 2005, e resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em:

https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conam_a_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcdaltrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf.

Cordeiro, J. L. C., & Brito, S. M. de O. (2019). Prospecção Tecnológica sobre Métodos de Tratamento de Água Contendo Corantes e Pigmentos. *Cadernos De Prospecção*, 12(4), 907. <https://doi.org/10.9771/cp.v12i4.30694>.

Costa, D. M. A., & de Melo, J. J. S. (2018). Estudo da capacidade de remoção de azul de metileno pela biomassa da casca do limão taiti (*Citrus Latifolia*). *Holos Environment*, 18(2), 271-282. DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/holos.v18i2.12285>.

DA SILVA, RENATO F. (2020) A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. *Revista Processos Químicos*, v. 14, n. 27, p. 73-82. DOI: <https://doi.org/10.19142/rpq.v14i27.577>

Duarte-Neto, J. F., Cartaxo, J. M., Neves, G. A., & Menezes, R. R. (2014). Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 9(1), 51-59. ISSN 1809-8797.

Elgamouz, Abdelaziz; Tijani, Najib; Shehadi, Ihsan; Hasan, Kamrul; Al-Farooq Kawam, Mohamad (2019). Characterization of the firing behaviour of an illite-kaolinite clay mineral and its potential use as membrane support. *Heliyon*, 5(8), e02281–. doi:10.1016/j.heliyon.2019.e02281

Ferreira, M. B. P., & de Figueredo, G. P. (2012, August). A influência da ativação ácida nas propriedades físico-químicas de argilas esmectitas maranhenses. In VII CONNEPI-Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação.

FILIPPI, N. G. Estudo da adsorção de corantes em meio aquoso utilizando um material híbrido a base de sílica. 2019. Dissertação (Mestrado). Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/215273>.

França, S. C. A., & LUZ, A. (2001). Utilização da Vermiculita como Adsorvente de Compostos Orgânicos Poluentes. Relatório Técnico, Cetem/MCT 20p.

FRANK, David; EDMOND, Lorraine. Feasibility for identifying mineralogical and geochemical tracers for vermiculite ore deposits. US Environmental Protection Agency, Region 10, 2001.

FREITAS, Fernanda Monteiro. Estudo do processo de compactação de óxidos de nióbio pelo método de centrifugação. 2019. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/27127>.

Gardolinski, J., & Lagaly, G. (2005). Grafted organic derivatives of kaolinite: I. Synthesis, chemical and rheological characterization. *Clay Minerals*, 40(4), 537-546. doi:10.1180/0009855054040190.

Ghosh, Indrajit; Kar, Sayanti; Chatterjee, Tamasha; Bar, Nirjhar; Kumar Das, Sudip; (2021). Adsorptive removal of Safranin-O dye from aqueous medium using coconut coir and its acid-treated forms: Adsorption study, scale-up design, MPR and GA-ANN modeling . *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, (), -. doi:10.1016/j.scp.2021.100374

Hillier, S., Marwa, E. M. M., & Rice, C. M. (2013). On the mechanism of exfoliation of ‘Vermiculite’. *Clay Minerals*, 48(4), 563-582. doi:10.1180/claymin.2013.048.4.01.

Hindman J.R. (2006) Vermiculite. Pp. 10151026 in: *Industrial Minerals and Rocks, Commodities, Markets and Uses*, 7th ed. (J.E. Kogel, N.C. Trivedi, M.J. Barker & S. Krukowski, editors) Society of Mining, Metallurgy and Exploration.

<http://mineralogiaequimicadosolo.blogspot.com/2014/04/composicao-da-fase-solida-mineral-do.html>.

Hu, Xiaofei; Deng, Hucheng; Lu, Chang; Tian, Yuanyuan; Jin, Zhehui (2019). Characterization of CO₂/CH₄ Competitive Adsorption in Various Clay Minerals in Relation to Shale Gas Recovery from Molecular Simulation. *Energy & Fuels*, (), acs.energyfuels.9b01610-. doi:10.1021/acs.energyfuels.9b01610.

Instituto Brasileiro d Mineração. Informações sobre a economia mineral Brasileira 2020. 1.ed. - Brasília: IBRAM, 2020.

Kimura, I. Y., Gonçalves Jr., A. C., Stolberg, J., Laranjeira, M. C. M., & Fávere, V. T. de. (1999). Efeito do ph e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por

microesferas de quitosana. *Polímeros*, 9(3), 51–57. doi:10.1590/s0104-14281999000300010.

Kumar, D., Singh, H., Raj, S., Soni, V., 2020. Chlorophyll a fluorescence kinetics of mung bean (*Vigna radiata* L.) grown under artificial continuous light. *Biochem. Biophys. Reports* 24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbrep.2020.100813>

Kunz, Airton; Peralta-Zamora, Patricio; Moraes, Sandra Gomes de; Durán, Nelson (2002). Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, 25(1), 78–82. doi:10.1590/S0100-40422002000100014.

Leal, P. V. B., Gregório, A. M., Otoni, E., da Silva, P. R., Krauser, M. D. O., & Holzbach, J. C. (2012). Study of adsorption of methylene blue dye in waste babaçu. *Journal of Biotechnology and Biodiversity*, 3(4), 166-171. ISSN: 2179-4804.

Li, Xiong; Liu, Na; Tang, Luobin; Zhang, Jianguo (2020). Specific elevated adsorption and stability of cations in the interlayer compared with at the external surface of clay minerals. *Applied Clay Science*, 198(), 105814–. doi:10.1016/j.clay.2020.105814

Lima, A. F., Fagnani, H. M. C., Santos, W. L F., Barros, M. A. S. D. (2020). Adsorção de azul de metileno em hidrocarvões de resíduos têxteis. *revista Matéria*, v.25, n.4. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200004.1185>.

Luz, A. B. D., & Lins, F. A. F. (2005). Rochas & minerais industriais: usos e especificações. CETEM/MCT.

Maged, A., Kharbish, S., Ismael, I.S., Bhatnagar, A. (2020). Characterization of activated bentonite clay mineral and the mechanisms underlying its sorption for ciprofloxacin from aqueous solution. *Environ Sci Pollut Res* 27, 32980–32997. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09267-1>

Maged, Ali; Iqbal, Jibran; Kharbish, Sherif; Ismael, Ismael Sayed; Bhatnagar, Amit (2019). Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: characterization, sorption and mechanistic studies. *Journal of Hazardous Materials*, (), 121320–. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121320

Mineralogia e química do solo. Composição da fase sólida mineral do solo. 28 de abril de 2014. Disponível em:

Mohamad F M Y., Aziz, A., & Ahmad, M. A. (2022). Conversion of teak wood waste into microwave-irradiated activated carbon for cationic methylene blue dye removal: Optimization and batch studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(9), 104081.

Montanher, S. F., Farias, L. B. N. de, & Dalpasquale, M. (2019). Adsorção de corantes têxteis em serragem de MDF (Medium-Density Fiberboard) / Adsorption of MDF (Medium-Density Fiberboard) sawdust. *Brazilian Journal of Development*, 5(9), 14776–14789. <https://doi.org/10.34117/bjdv5n9-078>

Monteiro, Mônica S.; de Farias, Robson F.; Chaves, José Alberto Pestana; Santana, Sirlane A.; Silva, Hildo A.S.; Bezerra, Cícero W.B. (2017). Wood (*Bagassa guianensis* Aubl) and green coconut mesocarp (*cocos nucifera*) residues as textile dye removers (Remazol Red and Remazol Brilliant Violet). *Journal of Environmental Management*, 204(), 23–30. doi:10.1016/j.jenvman.2017.08.033

Morais, Medeiros, R., Santana, G. M., Lelis, R. C. C., Schueler, M. V. E., Morbeck, F. L., & Paes, J. B. (2019). Produção de carvão ativado a partir de *Eucalyptus dunni* para adsorção de corante azul de metileno. *Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)*, 10(1). Disponível em: <https://periodicos.ufpel.edu.br/ojs2/index.php/cienciadamadeira/article/view/13560>

Morales-Carrera, Ana M.; Varajão, Angélica F. D. C.; Gonçalves, Marcos A.; Stachissini, Antônio S. (2009). Argilas bentoníticas da península de Santa Elena, Equador: pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. *Química Nova*, 32(9), –. doi:10.1590/S0100-40422009000900009.

Mouzdahir, Y. E.; Elmchaouri, A.; Mahboub, R.; Gil, A.; Korili, S.A. (2009) Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. , 189(1), 2–5. doi:10.1016/j.powtec.2008.06.013.

Muhammed Nasiru Salahu; Olayiwola Teslim; Elkatatny Salaheldin; (2021). A review on clay chemistry, characterization and shale inhibitors for water-based drilling fluids . *Journal of Petroleum Science and Engineering*, (), –. doi:10.1016/j.petrol.2021.109043.

Murray, Haydn H. (2006). [Developments in Clay Science] *Applied Clay Mineralogy - Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays Volume 2* || Chapter 2 Structure and Composition of the Clay

Minerals and their Physical and Chemical Properties. , (), 7–31. doi:10.1016/S1572-4352(06)02002-2.

MUSTROPH, H. Dyes, General Survey. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, p. 1–38, 2014.

Nardeli, Jéssica Verger. Avanços das Pesquisas e Inovações na Engenharia Química. Ponta Grossa, PR: Atena, 2020. DOI: 10.22533/at.ed.539202003.

NASCIMENTO, Ronaldo F.; LIMA, Ari C.A.; VIDAL, Carla B.; MELO, Diego Q.; RAULINO, Giselle S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza, CE. Imprensa universitária, 2014. 256 p.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>.

Naushad, Mu; Alqadami, Ayoub Abdullah; AlOthman, Zeid Abdullah; Alsohaimi, Ibrahim Hotan; Algamdi, Mohammad Saad; Aldawsari, Abdullah Mohammed (2019). Adsorption kinetics, isotherm and reusability studies for the removal of cationic dye from aqueous medium using arginine modified activated carbon. Journal of Molecular Liquids, (), 111442–. doi:10.1016/j.molliq.2019.111442.

Neumann, Miguel G.; Gessner, Fergus; Cione, Ana P. P.; Sartori, Rogério A.; Cavaleiro, Carla C. Schmitt (2000). Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. Química Nova, 23(6), 818–824. doi:10.1590/s0100-40422000000600016.

OLIVEIRA, João Leonardo Freitas. Cinética e pirólise do óleo de licuri (Syagrus coronata) utilizando vermiculita sódica/ácida com óxido de zinco para obtenção de bio-óleo. 2019. 89f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/27570>

PERALTA, M. M. C. Tratamento químico de uma vermiculita visando seu uso em compósito de polipropileno. Dissertação (mestrado em engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, São Paulo – SP, 2009. DOI: 10.11606/D.3.2009.tde-13102009-161509.

Pergher, S. B., Corma, A., & Fornes, V. (1999). Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades. *Química nova*, 22, 693-709. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421999000500013>.

POSSEBON, E.; VIEIRA, M. F. (2021). Isotermas de adsorção de ivermectina em carvão ativado funcionalizado com grafeno. *Engineering Sciences*, v.9, n.2, p.101-109, 2021. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2318-3055.2021.002.0009>

Prasad, M. N. V. (Ed.). (2021). *Handbook of Assisted and Amendment-enhanced Sustainable Remediation Technology*. Chichester: Wiley. DOI: 10.1002/9781119670391.

Rabello, Lucas Gomes; Ribeiro, Roberto Carlos da Conceição; (2021). A novel vermiculite/ vegetable polyurethane resin-composite for thermal insulation eco-brick production. *Composites Part B: Engineering*, (), – . doi:10.1016/j.compositesb.2021.109035

Ramos, Sileide de Oliveira; Dantas, Gerbeson Carlos Batista; Lira, Hélio de Lucena; Pimentel, Patrícia Mendonça; Marciano, João Emanuel Araújo (2019). Caracterização de argilas de novos jazimentos situados em Parelhas/RN, Brasil, visando aplicação na indústria cerâmica. *Matéria* (Rio de Janeiro), 24(2), –. doi:10.1590/s1517-707620190002.0667

Rathore, P. K. S., & kumar Shukla, S. (2021). Improvement in thermal properties of PCM/Expanded vermiculite/expanded graphite shape stabilized composite PCM for building energy applications. *Renewable Energy*, 176, 295-304. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.068>

Santos, Saloana S.G.; Pereira, Mariana B.B.; Almeida, Ramon K.S.; Souza, Antônio G.; Fonseca, Maria G.; Jaber, M. (2016). Silylation of leached-vermiculites following reaction with imidazole and copper sorption behavior. *Journal of Hazardous Materials*, 306(), 406–418. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.11.042.

Satori, R. A., Morais, L. C., Consolin-Filho, N., Marques, D. D., Gessner, F. (2011). SARTORI, et al. Adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilominerais: análise dos tamanhos das partículas. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 4, P. 584-588. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000400006>.

Sharma, Jyotshana; Sharma, Shubhangani; Soni, Vineet; (2021). Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review . Regional Studies in Marine Science, (), -. doi:10.1016/j.rsma.2021.101802

SILVA, L. R. DA. TUNGSTÊNIO. 2019. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economiamineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017>.

Silveira, T. G. O., Hidrogéis de poliacrilamida e nanomateriais de carbono funcionalizados para adsorção de corantes catiônicos. (Dissertação). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Minas Gerais. 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/48654>

Sultana, M., Rownok, M. H., Sabrin, M., Rahaman, M. H., & Alam, S. N. (2022). A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. Cleaner Engineering and Technology, 6, 100382. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100382>

Teixeira-Neto, Érico; Teixeira-Neto, Ângela Albuquerque (2009). Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. Química Nova, 32(3), 809–817. doi:10.1590/S0100-40422009000300023.

Temuujin, Jadambaa; Okada, Kiyoshi; MacKenzie, Kenneth J.D. (2003). Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching. , 22(4), 0–195. doi:10.1016/s0169-1317(02)00158-8.

Teodoro, L., Parabocz, C. R. B., & Rocha, R. D. C. D. (2020). Caracterização da argila vermiculita expandida: avaliação dos padrões físico-químicos e mineralógicos para aplicação como adsorvente. Matéria (Rio de Janeiro), 25. Doi: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200004.1151>

Tessaro, M. Estudo da remoção do azul de metileno utilizando Bagaço de malte como bioissorvente. 2015. Trabalho de conclusão de curso de graduação do curso de Tecnologia em Processos Químicos.

Tian, Weiliang; Li, Zhong; Zhang, Kewei; Ge, Zhenhong (2019). Facile synthesis of exfoliated vermiculite nanosheets as a thermal stabilizer in polyvinyl chloride resin. *RSC Advances*, 9(34), 19675–19679. doi:10.1039/c9ra02134e.

Tuchowska, Magdalena; Wołowiec, Magdalena; Solińska, Agnieszka; Kościelniak, Anita; Bajda, Tomasz (2019). Organo-Modified Vermiculite: Preparation, Characterization, and Sorption of Arsenic Compounds. *Minerals*, 9(8), 483–. doi:10.3390/min9080483

Ugarte, J. F. O., Sampaio, J. A., & França, S. C. A. (2005). Ministério da Ciência e Tecnologia, Centro de Tecnologia Mineral–CETEM, Coordenação de Processos Minerais–COPM, Vermiculita, Capítulo 32 (pp. 677-698). Rio de Janeiro: CT2005-143-00: Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações.

Valaskova, Marta (2012). Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application || Vermiculite: Structural Properties and Examples of the Use. , 10.5772/2708(Chapter 3), –. doi:10.5772/51237.

VIOTTI, G. C. A. Desenvolvimento e caracterização de argilas organofílicas para uso em alimentação animal como adsorvente inativador de micotoxinas: aflatoxina B1 e fumonisina B1. Florianópolis, 2006, 216 p. Tese (Doutorado em engenharia química). Universidade Federal de Santa Catarina. 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/89509>.

WANDERLEY, A. F., et al, Interaction of divalent cations Zn, Cd and Hg on surface of silica gel with aminoethanethiol as evaluated by calorimetric titration, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87: 621, 2007.

Wang, J., Guo, X., Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere* (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.

Wu, Y., Su, M., Chen, J., Xu, Z., Tang, J., Chang, X., & Chen, D. (2019). Adsorção superior de laranja de metila por microesferas de h-MoS₂: estudos isotérmicos, cinéticos e termodinâmicos. *Corantes e Pigmentos*, 170, 107591. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107591>.

Yadav, S., Tiwari, K. S., Gupta, C., Tiwari, M. K., Khan, A., & Sonkar, S. P. (2022). A brief review on natural dyes, pigments: Recent advances and future perspectives. *Results in Chemistry*, 100733. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100733>

Zhang, H., Xing, L., Liang, H., Ren, J., Ding, W., Wang, Q., ... & Xu, C. (2022). Efficient removal of Remazol Brilliant Blue R from water by a cellulose-based activated carbon. *International Journal of Biological Macromolecules*, 207, 254-262. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.174>

ZOLLINGER, H. *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. 3 ed. Zurich: Wiley, 2003.