

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

RHAFANEL CAINÃ SANTOS DE MELO

**APLICAÇÃO DE ORGANOARGILAS E ALUMINOSILICATOS PARA
TRATAMENTO DE MISTURAS ÓLEO/ÁGUA.**

João Pessoa – Paraíba

2022

RHAFANEL CINÃ SANTOS DE MELO

**APLICAÇÃO DE ORGANOARGILAS E ALUMINOSILICATOS PARA
TRATAMENTO DE MISTURAS ÓLEO/ÁGUA.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química do DQ/CCEN/UFPB, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Paula de Melo Alves Guedes

Área de concentração: Química Inorgânica

* Bolsista CAPES

João Pessoa – Paraíba
2022

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M528a Melo, Rhafael Cainã Santos de.

Aplicação de organoargilas e aluminossilicatos para
tratamento de misturas óleo/água / Rhafael Cainã Santos
de Melo. - João Pessoa, 2022.

81 f. : il.

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

1. Química inorgânica. 2. Separação água/óleo. 3.
Vermiculita. I. Guedes, Ana Paula de Melo Alves. II.
Título.

UFPB/BC

CDU 546(043)



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

Ata da Sessão Pública para avaliar o Trabalho de Dissertação de Mestrado do aluno **Rhafaél Cainã Santos de Melo**, submetido à obtenção do grau de Mestre em Química – **Área de Concentração em QUÍMICA INORGÂNICA**, deste Programa de Pós-Graduação em Química, do CCEN/UFPB.

Aos vinte e nove dias do mês de abril do ano de dois mil e vinte e dois, às catorze, reuniram-se em cerimônia pública em modelo webconferência no endereço eletrônico <https://meet.google.com/ujn-hady-pzz>, divulgado amplamente por e-mail e no SIGAA, os membros da comissão constituída na forma e termos do Artigo 82º do Regulamento Geral dos Programas de Pós-Graduação *Stricto Sensu* da Universidade Federal da Paraíba, composta pelos professores: **Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes**, do Departamento de Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, Orientadora e Presidente da Banca Examinadora; **Albaneide Fernandes Wanderley**, do Centro de Formação de Professores da Universidade Federal de Campina Grande, Cajazeiras-PB (Examinadora externa) e **Dra. Marta Maria da Conceição**, do Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional (CTDR), da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB (Examinadora interna) a fim de examinar o mestrando **Rhafaél Cainã Santos de Melo** ao grau de mestre em química, **área de concentração em QUÍMICA INORGÂNICA**. Além dos examinadores e do examinado, compareceram remotamente na webconferência também representantes do corpo docente e do corpo discente. Iniciando a sessão, a professora **Ana Paula de Melo Alves Guedes**, na qualidade de Presidente da referida banca, comunicou aos presentes qual o fim da reunião e os procedimentos de encaminhamentos da mesma. A seguir, concedeu à palavra ao mestrando para que fizesse oralmente a exposição do seu trabalho de dissertação de mestrado, sob o título **“Aplicação de organoargilominerais modificados com ácido nióico e aluminossilicatos para tratamento de misturas óleo/água”**. Concluída a exposição, a senhora presidente solicitou que fosse feita a argüição por cada um dos examinadores. Após o que, foi concedida a palavra ao mestrando para que respondesse e esclarecesse as questões levantadas. Terminadas as argüições, a Banca Examinadora passou a proceder à avaliação e julgamento do mestrando. Em seguida, a senhora presidente declarou que a Banca Examinadora considerou, segundo o Artigo 83º do Regulamento Geral dos Programas de Pós-Graduação *Stricto Sensu*, da Universidade Federal da Paraíba, **Aprovada**, a dissertação apresentada e defendida pelo mestrando **Rhafaél Cainã Santos de Melo**, concedendo-lhe, assim, o grau de **Mestre em Química**, área de concentração em **QUÍMICA INORGÂNICA**. Logo após a avaliação da comissão julgadora, a Orientadora preencherá um formulário juntamente com o Relatório Final de Dissertação de Mestrado, a fim de que o mesmo seja homologado pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química. E, para constar, eu, **Dr. Marcos Antonio Gomes Pequeno**, secretário da reunião, lavrei a presente Ata, que assino junto com os membros da Banca Examinadora. João Pessoa, 29 de abril de 2022. E, segue com as assinaturas de:

Dr. Marcos Antonio Gomes Pequeno
Secretário


Profª. Dra. Albaneide Fernandes Wanderley
Examinadora


Profª. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes
Orientadora/Presidente


Profª. Dra. Marta Maria da Conceição
Examinadora

Assinaturas da Banca realizadas em modo Webconferência em 29/04/2022, digitalizadas e certificadas pela Profª. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes (SIAPE 2558033) em 29/04/2022 _____

DEDICATÓRIA

À minha amada mãe, por todas as vezes que me levou à escola em dias chuvosos e, chegando lá, me limpou os pés com uma toalhinha antes de me calçar os sapatos; e ao Thiago, que dos braços do Pai certamente olha por mim e se alegra com mais esta conquista que tem tudo a ver com ele.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por ter me dado força, sobretudo nas longas estadias no laboratório;

às minhas mãe e avó, que sempre me apoiaram e incentivaram a alçar voos mais altos;

ao meu padraсто, Lauro, pelo exemplo de força, fé e amor, sempre inabaláveis;

à minha sogra, Professora Dr^a Márcia Pontieri, que me incentivou a fazer a seleção de mestrado;

à minha orientadora, professora Dr^a Ana Paula de Melo Alves Guedes, pela ajuda indispensável, paciência e direção;

ao corpo técnico do LACOM, sobretudo aos técnicos Saulo de Tarso e Ginetton Ferreira, sem os quais não poderia ter realizado meus experimentos;

aos colegas de laboratório, especialmente Ana Zélia, pela paciência em me ensinar a trabalhar num laboratório de química, a Lais Chantelle, pelas infinitas análises de DRX e Infravermelho e Kelvin, pelas vidrarias e boas conversas;

aos professores do programa, especialmente a professora Dr^a Ieda Maria Garcia dos Santos, pelo exemplo de profissional que ela é;

à CAPES, pelo financiamento aos meus estudos.

“Enquanto conseguirmos dizer
'isto é o pior', o pior ainda está por vir”.

(Allan Massie)

RESUMO

A escassez significativa de água e energia limpa se apresenta como um dos maiores desafios para as sociedades modernas. A contaminação por óleo torna-se uma grande preocupação ambiental, pois resíduos destes materiais são gerados, por exemplo, pela indústria do couro, têxtil, alimentícia, siderúrgica, petroquímica, mineração e metalurgia; além da poluição causada por óleos comestíveis. A indústria do petróleo, para além de sua importância na economia global, está associada a dois problemas fundamentais: a geração de água produzida – seu efluente gerado em maior quantidade – e os acidentes ambientais com derramamento de óleo. Dentre as estratégias convencionais de tratamento e remediação dos efluentes e impactos ambientais envolvidos nestas problemática estão técnicas tradicionais como flotação, hidrocilonagem, uso de barreiras e *skimmers*. Na atualidade, porém, crescem cada vez mais estratégias bioinspiradas e utilização de materiais naturais para separação de óleo e água. Neste sentido, este trabalho investiga a aplicação de materiais compósitos produzidos mediante modificação de vermiculita natural do estado da Paraíba, funcionalizada com brometo de cetiltrimetilamonio e ácido nióbio, além do efeito do tratamento alcalino com NaOH, analisando sua aplicação em estratégias adsorptivas e de separação, para tratar misturas de água e óleo, emulsionado ou não. Os materiais desenvolvidos foram caracterizados mediante DRX, TGA, espectroscopia na região do infravermelho, MEV e EDS. Estes resultados mostraram que a organofilização da matriz vermiculita ocorre com adesão do tensoativo na região interlamelar do argilomineral. Este processo introduz uma carga parcial positiva na superfície do material, propiciando a deposição do ácido nióbio e a formação de uma rugosidade hierárquica micro/nano estruturada. Testes de adsorção, transcorridos com misturas de água e querosene, mostraram que os sólidos desenvolvidos adsorvem óleo, com eficiências superiores a 75%. Os modelos cinéticos de adsorção mostraram ajuste adequado ao modelo de pseudo segunda ordem, com erros percentuais inferiores a 4%. Nas estratégias de separação por uso de *skimmers*, a amostra organofílica com incorporação de ácido nióbio mostrou eficiência muito superior às demais, capturando uma massa de óleo quase 30 vezes maior do que a massa de sólido utilizada. Nas estratégias de filtração, os materiais modificados com ácido nióbio e submetidos ao tratamento alcalino, quando previamente hidratados, mostraram capacidade de separar misturas bifásicas de querosene e água, a partir da retenção do óleo. Estes filtros demonstraram repetibilidade de uso com eficiências de recuperação da massa de óleo utilizada superiores a 94%.

Palavras-chave: adsorção, separação água/óleo, nióbio, vermiculita, hidrofobicidade.

ABSTRACT

The scarcity of water and clean energy presents itself as one of the biggest challenges for modern societies. Oil contamination becomes a major environmental concern, as residues of these materials are generated, for example, by the leather, textile, food, steel, petrochemical, mining and metallurgy industries; in addition to pollution caused by edible oils. The oil industry, in addition to its importance in the global economy, is associated with two fundamental problems: the generation of produced water – its effluent generated in greater quantity – and environmental accidents with oil spills. Among the conventional strategies of treatment and remediation of effluents and environmental impacts involved in these problems are traditional techniques such as flotation, hydrocycloning, use of barriers and skimmers. Nowadays, however, bioinspired strategies and the use of natural materials for oil and water separation are increasingly growing. In this context, this work investigates the application of composite materials produced by modifying natural vermiculite from the state of Paraíba, functionalized with cetyltrimethylammonium bromide and niobic acid, beyond the effect of alkaline treatment with NaOH, analyzing its application in adsorptive and separation strategies, to treat mixtures of water and oil, emulsified or not. The developed materials were characterized by XRD, TGA, infrared spectroscopy, SEM and EDS. These results showed that the organophilization of the vermiculite matrix occurs with adhesion of the surfactant in the interlamellar region of the clay mineral. This process introduces a partial positive charge on the surface of the material, allowing the deposition of niobic acid and the formation of a micro/nano-structured hierarchical roughness. Adsorption tests, carried out with mixtures of water and kerosene, showed that the solids developed adsorb oil, with efficiencies above 75%. The kinetic adsorption models showed adequate fit to the pseudo second order model, with percentage errors below 4%. In the separation strategies using skimmers, the organophilic sample with niobic acid incorporation showed much higher efficiency than the others, capturing an oil mass almost 30 times greater than the solid mass used. In the filtration strategies, the materials modified with niobic acid and submitted to alkaline treatment, when previously hydrated, showed the ability to separate biphasic mixtures of kerosene and water, with oil retention. These filters have demonstrated repeatability of use with recovery efficiencies of the used oil mass above 94%.

Keywords: adsorption, water/oil separation, niobium, vermiculite, hydrophobicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – a) sistema de separação de óleo/água por flotação. b) sistema de separação de óleo/água por hidrociclonagem.	21
Figura 2 – barreira de contenção e Skimmer.	22
Figura 3 – Morfologia da superfície de uma superfície de folha de lótus e uma gota de água no topo da superfície exibindo alto ângulo de contato.	24
Figura 4 – esquema representativo da interação da gota de água com diferentes níveis de rugosidade superficial.	25
Figura 5 – Gotas de óleo debaixo d'água exibindo altos ângulos de contato quando colocadas na face inferior da folha.....	25
Figura 6 – Retenção de óleo e passagem da água através de uma camada de fluorosurfactante.	26
Figura 7 - a) Vermiculita in natura - b) Vermiculita expandida termicamente.....	28
Figura 8 - estrutura cristalina da vermiculita.	28
Figura 9 - a) estrutura tetraédrica do silicato. b) conformação hexagonal da folha tetraédrica.....	29
Figura 10 - a) folha trioctaédrica. b) folha dioctaédrica.	29
Figura 11 - Diferentes tipos de surfactantes.....	31
Figura 12 – estruturas da zeólita natural e da zeólita pós tratamento alcalino – diminuição da razão Si/Al e crescimento da quantidade de grupos hidroxíla.	35
Figura 13 – sistema de separação óleo/água.	35
Figura 14 – microscopia eletrônica de varredura (a-b) da malha original e c-d) da malha modificada, apresentando a formação de rugosidade hierárquica por deposição dos nanotubos de aloisita modificada.	36
Figura 15 – imagens das gotículas de a) óleo e água (colorida com azul de metileno) sobre a superfície da malha virgem e b) gotas de diferentes materiais sobre a superfície da malha modificada. c) ângulo de contato e d) de deslizamento da água sobre a superfície da malha modificada.	37
Figura 16 – a-c) montagem experimental do processo de separação água/óleo. d) eficiência do processo para diferentes materiais.	38
Figura 17 – teste de ângulo de gota a) antes e b) após deposição de PDMS na superfície da vermiculita expandida.	39

Figura 18 – a) estratégia de coluna de absorção. b) estratégia de <i>skimmer</i> . c) estratégia de remoção ativa.	40
Figura 19 - Estrutura do ácido nióbio.....	41
Figura 20 – MEVs (a) da vermiculita natural e (b) dos depósitos de KNbO_3 na superfície da argila. Microscopia (c) da vista lateral das folhas de vermiculita natural e (d) das folhas afastadas pela presença dos depósitos de KNbO_3	42
Figura 21 – Mapa de Dispersão por EDS do nióbio e outros componentes presentes nas (a) vermiculita sódica e (b) ácida, ambas funcionalizada com Nb_2O_5	44
Figura 22 – esquema descritivo das sínteses realizadas.....	46
Figura 23 – Mecanismo de adsorção.....	50
Figura 24 - gráfico de absorvância x concentração para diferentes concentrações de solução de querosene em clorofórmio.....	52
Figura 25 – esquema de fabricação dos <i>Skimmers</i>	53
Figura 26 – esquema de fabricação da coluna de separação. a) projeto de fabricação e b) esquema de montagem.	54
Figura 27 - DRX da amostra de vermiculita bruta V.B	56
Figura 28 – DRX das amostras V.O e V.O.HNb em comparação com a amostra V.B.	57
Figura 29 - Modelo proposto para as alterações (organofilização e deposição de ácido nióbio) na vermiculita bruta.	58
Figura 30 - DRX das amostras não organofilizadas V.HNb e V.NaOH, em comparação com a amostra V.B.....	58
Figura 31 - Espectroscopia de infravermelho para a amostras de vermiculita bruta e organofílica.	60
Figura 32 - superposição dos espectros de absorção de infravermelho para as amostras V.B, V.O, V.NaOH, V.HNb e V.OHNb.	61
Figura 33 – mapeamento da dispersão do nióbio, em violeta, nas amostras a) V.HNb e b) V.O.HNb.....	62
Figura 34 – MEVs das amostras V.B, V.O e V.NaOH.....	63
Figura 35 – MEVs com aumento de a) 20.000, b) 45.000 vezes para a amostra V.HNb.	63
Figura 36 – MEV com aumento 100.000 vezes para a amostra V.HNb.....	64
Figura 37 – MEVs com aumento de a) 20.000 e b)/c) 50.000 vezes para a amostra V.O.HNb.	65

Figura 38 – TGA para as amostras VB, V.O. e V.O.HNb.....	66
Figura 39 – gráficos de a) % de remoção e c) capacidade adsortiva, no tempo, para os sólidos V.B, V.O e V.O.HNb.....	68
Figura 40 – Ajuste linear ao modelo de a) pseudo primeira ordem e b) pseudo segunda ordem para os sólidos V.B, V.O e V.O.HNb.	70
Figura 41 – massa de querosene recuperada ao longo do tempo (dias) para os <i>skimmers</i> produzidos com os sólidos V.B, V.O, V.HNb e V.O.HNb.....	72
Figura 42 – percentual de recuperação da massa de querosene nas 10 primeiras reutilizações dos filtros produzidos com os sólidos V.NaOH e V.HNb previamente hidratados.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Bandas de absorção no infravermelho e os respectivos grupos associados a cada região de absorção.	60
Tabela 2 – composição relativa das espécies investigadas mediante EDS	62
Tabela 3 – faixa de temperatura e perda de massa percentual para os eventos térmicos sofridos pelas amostras V.B, V.O e V.O.HNb.....	66
Tabela 4 – percentuais de remoção e capacidades de adsorção – levantamento da literatura.	69
Tabela 5 – ajuste dos dados aos modelos de primeira e pseudo segunda ordem para os materiais V.B, V.O e V.O.HNb.	70
Tabela 6 – ganho de massa do sistema com skimmer ao longo dos dias.....	71
Tabela 7 – relação entre a massa de querosene capturado e a massa de sólido depositado em cada skimmer.....	72
Tabela 8 – percentual de querosene recuperado com relação a massa inicial de querosene adicionada.	73
Tabela 9 – resumo do comportamento dos ensaios de filtração.....	73
Tabela 10 – percentual de recuperação de primeiro uso nos ensaios de filtração.....	74
Tabela 11 – tempo de escoamento (t), altura da coluna de fluido (h), fluxo volumétrico (F) e pressão da coluna de fluido (P) registrados no ensaio de separação com as membranas dos materiais V.O, V.O.HNb. V.HNb e V.NaOH.....	75

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 ASPECTOS AMBIENTAIS	18
3.2 TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO	21
3.3 SUPERFÍCIES BIOINSPIRADAS	23
3.4 VERMICULITA	27
3.5 FUNCIONALIZAÇÃO DA VERMICULITA	30
3.6 ALUMINOSILICATOS NA SEPARAÇÃO DE MISTURA ÓLEO/ÁGUA..	32
3.6.1 Estratégias adsortivas	32
3.6.2 Estratégias de separação.....	34
3.7 NIÓBIO E ÁCIDO NIÓBICO	40
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	45
4.1 REAGENTES.....	45
4.2 SÍNTESE DOS SÓLIDOS	45
4.2.1 Organofilização e incorporação do ácido nióbio	45
4.2.2 Vermiculita tratada com hidróxido de sódio	46
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS.....	47
4.3.1 Difração de raios X.....	47
4.3.2 Espectroscopia de absorção do infravermelho com transformada de Fourier (FITR)	47
4.3.3 Termogravimetria	47
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS).....	47
4.4 METODOLOGIA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	48
4.4.1 Água produzida sintética	49
4.4.2 Ensaio de tempo.....	49
4.4.3 Cinética de adsorção	50

4.4.3.1	Modelo de pseudoprimeira ordem	51
4.4.3.2	Modelo de pseudosegunda ordem	51
4.4.4	Curva de calibração	51
4.5	METODOLOGIA DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO	52
4.5.1	Separação com <i>Skimmers</i>	52
4.5.2	Separação com filtração em coluna	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1	ANÁLISES DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X.....	56
5.2	ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	59
5.3	ANÁLISES DE EDS E MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA 61	
5.4	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	66
5.5	ENSAIOS DE BANHO FINITO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO	67
5.6	SEPARAÇÃO COM <i>SKIMMERS</i>	71
5.7	SEPARAÇÃO POR FILTRAÇÃO	73
6	CONCLUSÕES	76
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1 INTRODUÇÃO

A escassez significativa de água e energia limpa se apresenta como um dos maiores desafios para as sociedades modernas. A contaminação por óleo, uma das principais fontes de poluição da água, torna-se uma grande preocupação ambiental, pois resíduos destes materiais são gerados por uma ampla gama de indústrias, incluindo a do couro, têxtil, alimentícia, siderúrgica, petroquímica, mineração e metalurgia; além da poluição doméstica, causada por óleos comestíveis Liu *et al* (2018). Segundo Corrêa *et al.* (2018), ao analisar os dados que mostram que um litro de óleo pode poluir até um milhão de litros de água, é possível mensurar o tamanho do dano que o óleo de cozinha pode causar ao meio ambiente, quando indevidamente descartado na rede de esgoto ou corpos hídricos. Liu *et al* (2018) citam que, de acordo com algumas estatísticas, o custo do descarte de água é de mais de 38,3 bilhões de dólares por ano.

Segundo Bhushan, (2019), a contaminação por óleo também pode ocorrer durante a operação de máquinas, ocasionada por vazamentos, uma vez que este material é comumente usado como lubrificante. Paralelamente, derramamentos de óleo também acontecem durante a exploração e transporte de petróleo e devem continuar a ocorrer enquanto a sociedade for dependente do combustível fóssil.

As técnicas de separação óleo-água são de interesse em aplicações industriais e importantes para a sustentabilidade e proteção ambiental. Para separar misturas imiscíveis de óleo e água, métodos físicos tradicionais, como separação por gravidade, centrifugação, sedimentação e separação por hidrociclone, são amplamente utilizados. Esses métodos, entretanto, consomem muito tempo ou muita energia. Para as emulsões mais complexas, demulsificantes químicos e métodos de quebra eletrolítica das emulsões são comumente usados. No entanto, a complexidade e o alto consumo de energia desses processos aumentam o custo de implementação.

Quando nos referimos à remediação de derramamentos de óleo, diversos outros métodos são usados pela indústria do petróleo. Dispersantes tóxicos podem ser aplicados para reduzir a tensão interfacial entre as fases e facilitar a fragmentação do óleo em gotículas menores. No entanto, a toxicidade e a baixa biodegradabilidade, tanto do óleo quanto do dispersante, tornam o uso de tais produtos químicos, indesejável. A remoção do óleo da superfície da água com barreiras absorventes é outro método de remediação. Esta metodologia, no entanto, depende de condições favoráveis, incluindo águas calmas

e baixas velocidades do óleo. Métodos adicionais de coleta do óleo utilizam outros materiais absorventes, como zeólitas e organoargilas; ou até fibras naturais, como palha, celulose ou lã. No entanto, muitos desses materiais também têm tendência a absorver água, o que pode diminuir sua eficiência (BHUSHAN, 2019).

Adicionalmente, a purificação da água também pode ser alcançada pela utilização de filtros de separação e membranas, que repelem uma fase líquida deixando a outra passar. Estes equipamentos são comumente projetados para permeação máxima, ao custo de algum grau de seletividade, e é a esta abordagem que este trabalho se dedica.

O projeto se propõe a obter novos materiais bioinspirados, onde as características hidrofóbicas/oleofílicas são atribuídas pela intercalação de moléculas orgânicas à vermiculita e ampliadas pela deposição de partículas de ácido de nióbio, conferindo-lhes uma rugosidade hierárquica, além do efeito sinérgico entre as fases. A escolha da vermiculita se deve à forte interação que este material tem com compostos de nióbio, conforme estudos que apontam as ligações O-Nb-O, entre cátions Nb^{5+} e os grupos silanóis do argilomineral, como responsáveis por este fenômeno (WANG. *et al.*, 2016; BATISTA *et al.*, 2019). Soma-se a isso, a abundância da vermiculita no estado da Paraíba e do nióbio, no Brasil.

Outra abordagem estudada foi a diminuição da razão Si/Al, adaptando a estratégia empregada por Wang. *et al.* (2021) na modificação de zeólitas. Seguindo a metodologia utilizada pelos autores, o tratamento alcalino da vermiculita surge com o potencial de gerar defeitos na estrutura do sólido, aumentando a quantidade de grupos aluminóis e silanóis, tornando-a superhidrofílica/oleofóbica. Espera-se assim, materiais de baixo custo e com alto poder de separação de misturas de óleo/água.

Embora a literatura apresente alguns estudos, citados anteriormente, com compósitos argila/óxidos de nióbio e esteja repleta de pesquisas envolvendo argilas e surfactantes (CURBELO, 2002; CARMODY *et al.*, 2006; MOTA *et al.*, 2011; RAMOS *et al.*, 2016), estudos focados no desenvolvimento de compósitos argila/surfactante/óxidos de nióbio são escassos e o mesmo acontece com a vermiculita tratada com hidróxido de sódio. Evidentemente também se nota a falta de literatura sobre a aplicação destes materiais na separação de misturas óleo-água, o que justifica o estudo presente.

2 OBJETIVOS

Objetivos gerais:

Avaliar a utilização das vermiculitas natural e modificadas na remoção e separação de misturas óleo/água.

Objetivos específicos:

- Sintetizar materiais compósitos suportados em vermiculita para avaliar os efeitos da organofilização e funcionalização com ácido nióbio;
- Avaliar o efeito do tratamento com hidróxido de sódio na vermiculita;
- Caracterizar os materiais obtidos;
- Avaliar suas aplicações na adsorção de óleo emulsificado em água produzida sintética;
- Descrever o modelo de ajuste mais adequado à cinética de adsorção;
- Avaliar a viabilidade das estratégias de separação de misturas água/óleo com *skimmer* e filtração.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ASPECTOS AMBIENTAIS

Em 2019, no Brasil, ocorreu um grande derramamento de óleo que atingiu uma larga extensão do litoral do país, especialmente as praias nordestinas. Este evento causou impactos ambientais envolvendo diversos aspectos relacionados ao mar. Houve prejuízo à qualidade da água e comprometimento da faixa de areia, impedindo o acesso para o lazer. Isto causou prejuízos não só ao setor turístico e de comércio da região, mas especialmente para a biota marinha, que depende do mar para abrigo ou forrageio. Como consequência, os recursos pesqueiros também foram afetados (PENA *et al.*, 2020).

Evidentemente, derramamentos de óleo causam danos não só ao meio ambiente, mas também contaminam fontes de água potável. A contaminação da água, com uma variedade de produtos químicos, é uma grande preocupação diante do crescimento da população mundial e da industrialização. Vários contaminantes orgânicos presentes na água apresentam riscos à saúde e isto se deve às práticas inseguras de descarte de resíduos. Como consequência, estima-se que mais de 800 milhões de pessoas, no mundo, não têm acesso a água "limpa" (BHUSHAN, 2019).

Na contaminação da água pelo óleo, as duas substâncias não são solúveis ou miscíveis. Assim, os sistemas formados podem ser divididos em misturas imiscíveis e emulsões. O primeiro caso é comum em contaminação de corpos hídricos e vazamentos de óleo, enquanto o segundo é característico de resíduos líquidos. Enquanto as misturas imiscíveis são visivelmente distinguíveis pela separação de fases, ocasionada pela diferença de densidade entre os materiais que as constituem, emulsões são uma forma de mistura mais intensa, onde microgotículas de um líquido se encontram dispersas no meio do outro, demandando agitação mecânica e/ou o uso de emulsionantes para sua formação. Emulsificantes são usados para evitar que as gotículas suspensas se aglutinem e quebrem a emulsão. Com base nas fases dispersas, as emulsões óleo-água podem ser de dois tipos: emulsões óleo-em-água e água-em-óleo (BHUSHAN, 2019). Exemplos comuns de emulsões óleo em água são o leite e a tinta à base de água. Em se tratando de emulsões de água em óleo, podemos citar a margarina e maionese.

Em termos de atividade industrial, a exploração de petróleo gera elevados volume de resíduos líquidos, dentre os quais a água produzida é o principal. Segundo Cabral e

Santos (2019), denomina-se água produzida, ou água de produção, a mistura de água de formação do poço produtor, água de condensação, de injeção e de dessalinização do petróleo obtido.

Em sua maioria, quando um poço de exploração é recém-aberto, a pressurização natural favorece a extração e a produção de água originária do próprio poço é pequena. Na medida em que a exploração vai avançando, a pressão no poço diminui, acarretando aumento do contato entre o óleo e a água presente. Este processo, em associação aos movimentos do fluido migrando no interior da rocha reservatório, faz com que hidrocarbonetos sejam dispersos na fase aquosa, elevando o grau de emulsão do óleo em água (ARAÚJO *et al.*, 2017).

Assim, na medida em que injeção de água vai sendo utilizada para promover a extração do óleo, a proporção água/óleo aumenta consideravelmente no decorrer da vida produtiva do poço (GABARDO, 2007).

Em termos de composição, os teores de sais dissolvidos encontrados nessas águas podem variar bastante, sendo, em média, de três a quatro vezes superiores aos normalmente existentes na água do mar (35 g/L). Esta elevada concentração de sais advém da água de formação, que diz respeito a água do mar ou doce que foi represada no poço petrolífero há milhões de anos, em consequência da acumulação de sais, íons e demais substâncias, ao longo do tempo. Este volume representa a maior parcela do total de água produzida (GOMES, 2014; THOMAS, 2001).

Uma vez retirado do poço produtor, o petróleo passa por processos de separação. É nessa etapa que a água produzida é separada da corrente de hidrocarbonetos. Este efluente precisa, então, ser submetido a processos de tratamento, o que possibilita a recuperação de parte do óleo emulsionado e propicia a obtenção dos parâmetros ambientais, preconizados pela legislação vigente, para condicioná-lo ao devido descarte ou reinjeção.

De acordo com a Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, a água produzida gerada na exploração de óleo e gás somente pode ser lançada diretamente num corpo receptor se as concentrações de óleos minerais forem de até 20 mg/L. Para o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás, entretanto, segundo a Resolução CONAMA nº 393, de 8 de agosto de 2007, o descarte deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de

óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L (BRASIL, 2007, 2011).

No contexto da exploração industrial de óleo e gás, o maior derrame de petróleo no mar não foi provocado por acidente, mas sim pela guerra. Em janeiro 1991, durante a guerra do Golfo, enquanto as forças iraquianas deixaram o Kuwait, receberam ordens para abrirem as válvulas dos poços de petróleo e atearam fogo na região, como medida para impedir o pouso das tropas dos Estados Unidos. Apenas três meses depois do início do incêndio foi possível fechar o último poço, o que ocasionou o derrame de 240 milhões de galões de petróleo no Golfo Pérsico, desencadeando um desastre ambiental sem precedentes. Quando abordamos acidentes industriais, entretanto, o derrame ocorrido no Golfo do México, em abril de 2010, é considerado o maior. Após um derrame de um jato de óleo no fundo do mar, que resultou na explosão da plataforma Deepwater Horizon, o óleo fluiu de forma contínua por mais de 85 dias. Nesse desastre morreram 11 trabalhadores e a quantidade estimada de óleo vazado, segundo Bueno de Castro, Martins e Ferreira (2015), foi de 210 milhões de galões de petróleo. O meio ambiente foi extremamente afetado. As manchas de óleo se estenderam por quase 1000 km, cobrindo a costa e, segundo o Centro de Diversidade Biológica, o derramamento matou mais de 82.000 aves, 25.900 mamíferos marinhos, 6.000 tartarugas marinhas e dezenas de milhares de peixes, entre outros animais. O ano de 1979, por sua vez, também foi marcado por grandes acidentes com derramamento de óleo. Em junho, na Baía de Campeche, Golfo do México, cerca de 140 milhões de galões de jorraram num período de dez meses, resultando numa mancha de aproximadamente 2.850 km². Um mês depois, o Mar do Caribe, conhecido pela sua beleza exuberante, registrou mais uma ocorrência. O acidente se deu durante uma tempestade tropical, onde dois navios-tanque, o Atlantic Empress e o Aegean Captain, colidiram. Estima-se que de 88,3 milhões de galões de petróleo foram despejados no mar, num acidente que vitimou 26 membros da tripulação quando o Atlantic Empress explodiu. O quinto maior derramamento aconteceu novamente no Golfo Pérsico, durante a guerra Irã-Iraque, no ano de 1983. Um petroleiro atingiu a plataforma de do campo de Nowruz, causando a morte de 11 pessoas e o derramamento de 80 milhões de galões de petróleo (MESQUITA, 2019).

Tendo em vista as características descritas dos diferentes tipos de misturas óleo-água, são descritas, a seguir, técnicas comumente usadas para separação destes sistemas

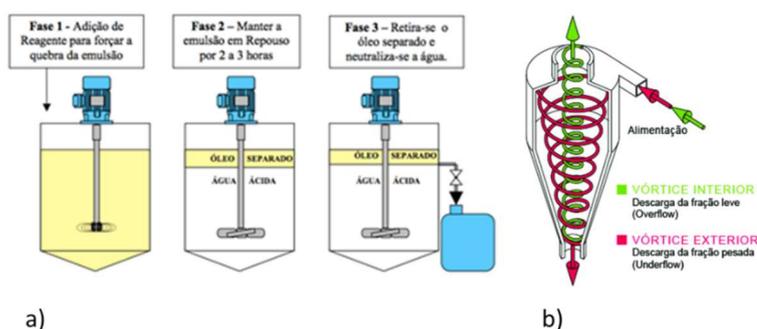
e purificação de água. Posteriormente, trataremos de aplicações de materiais bioinspirados que podem ser utilizados para o mesmo fim.

3.2 TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO

Como discutido anteriormente, a água produzida é um subproduto da exploração do petróleo e que apresenta característica de sistema emulsionado. Sua utilização para reinjeção ou devolução aos corpos hídricos demanda a aplicação de uma ou mais técnicas para adequá-lo à destinação escolhida.

Na atualidade, os hidrociclones e sistemas de flotação são os métodos de separação óleo/água mais comumente empregados pela indústria do petróleo. A flotação consiste na recuperação do resíduo de óleo através de separação gravitacional, enquanto que os hidrociclones procuram acelerar este processo mediante aplicação de uma força centrífuga. Na hidrociclonação, ocorre a separação do efluente em duas correntes, uma mais pesada, contendo a água e sólidos, e outra mais leve, contendo o óleo em maior proporção (THOMAS, 2001). A figura 1, a e b, mostra representações esquemáticas de processos de flotação e hidrociclonação, respectivamente.

Figura 1 – a) sistema de separação de óleo/água por flotação. b) sistema de separação de óleo/água por hidrociclonação.



Fonte: TECITEC (2021); SOUZA JÚNIOR, MOREIRA & HEINECK (2018)

Quando há derramamento de óleo em um corpo hídrico, entretanto, a característica da mistura é totalmente diversa daquela encontrada num sistema emulsionado, isto é: a maior parte do óleo se encontra na superfície, devido a diferença de polaridade e menor densidade deste em relação à água.

Em virtude desse fato, as técnicas de separação também são absolutamente distintas daquelas citadas anteriormente. Szewczyk (2006) elenca as mais comuns para contenção e recuperação de óleo flutuante no mar:

a) Barreiras de contenção e *skimmers*

As barreiras de contenção possuem a finalidade de conter derramamentos de petróleo e derivados, concentrando, bloqueando ou direcionando a mancha de óleo para locais menos vulneráveis ou mais favoráveis ao seu recolhimento. A contenção do óleo é, normalmente, associada a ações de remoção do óleo, sendo usados uma série de equipamentos como "*skimmers*", barcaças recolhedoras, cordas oleofílicas, caminhões-vácuo, absorventes granulados, entre muitos outros. O bombeamento a vácuo é a remoção ativa, por aspiração, do óleo acumulado, mediante uso de caminhões-vácuo ou bombas-vácuo, que transferem o óleo para algum recipiente. Entretanto, a solução mais comum para remover o óleo derramado no ambiente marinho é o uso de barreiras associadas aos "*skimmers*", dispositivos de sucção que flutuam e retiram o óleo da superfície da água, conforme apresentado na figura 2.

Figura 2 – barreira de contenção e Skimmer.



Fonte: ELASTECH (2022)

b) Dispersantes químicos

Os dispersantes são formulações químicas de natureza orgânica que visam emulsionar o petróleo na água e, assim, facilitar a biodegradação pela flora e fauna, acelerando o processo de autodepuração. São constituídos por surfactantes e solventes que propiciam a sua difusão no óleo. Os dispersantes são aplicáveis a situações de derramamento de óleo onde o prejuízo ambiental é considerado menor do que quando

comparado a um derrame sem qualquer tratamento; ou se outra medida adicional à contenção não for eficaz.

c) Queima *in-situ*

Nomeia-se queima *in-situ* o processo de queima do óleo derramado no mar, quando no local ou nas proximidades de onde se deu o derramamento. A técnica passou a ser regulamentada, no Brasil, a partir da publicação da Resolução CONAMA 482, de 3 de outubro de 2017, tendo sua aplicação associada a avaliação de diversos parâmetros, como distância para a costa e unidades de conservação, modelo de dispersão atmosférica do material produzido pela combustão, presença de mamíferos marinhos na região do derrame, efeitos sofridos por populações próximas, que possam ser afetadas pelas produtos da queima (BRASIL, 2017), tipo de barreira a ser utilizada (do tipo antifogo), a distância da mancha para embarcação avariada, entre outros aspectos.

d) Absorventes

Materiais absorventes de petróleo e derivados são altamente eficiente na remoção de óleo em terra ou água. São encontrados na forma granulada ou envolvidos por tecidos porosos formando "salsichões" ou "almofadas", sendo aplicados diretamente sobre o óleo. Podem absorver até 25 vezes seu próprio peso em óleo. São materiais hidrofóbicos, flutuantes, que podem ser torcidos e reaproveitados.

Como visto, misturas óleo/água exibem diferenças significativas em termos de metodologia de tratamento em função do grau de dispersão da fase orgânica na fase aquosa. Na próxima seção se faz um levantamento bibliográfico de estudos voltados para estes dois sistemas distintos. Nota-se que há de se falar em “remoção”, quando o analito está emulsionado na fase aquosa – característica de águas produzidas - enquanto que, quando o óleo é sobrenadante – característica de vazamentos de óleo combustível – o termo empregado é “separação”.

3.3 SUPERFÍCIES BIOINSPIRADAS

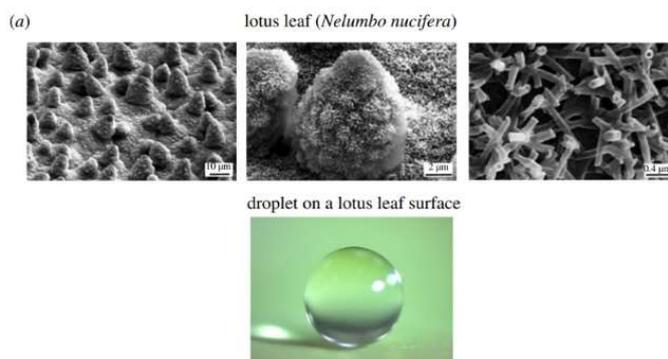
Como mencionado, devido a imiscibilidade entre água e óleo, as misturas geradas por esses dois constituintes podem ser descritas como misturas imiscíveis ou emulsões.

Sendo assim, naturalmente, as estratégias de remediação para esses dois sistemas também são distintas.

Bhushan (2019), realizou um levantamento com diversas publicações trazendo abordagens bioinspiradas de separação óleo-água para limpeza de derramamento de óleo e purificação de água. O autor apresenta estratégias comuns de purificação usadas na separação de misturas água-óleo, assim como estratégias envolvendo o que chama de “superfícies bioinspiradas”, pensadas para o mesmo fim.

Observa-se que, mesmo quando em meio a águas barrentas, as folhas de lótus encontram-se limpas e livres de umidade. Analisando a composição química e estrutural delas, descobriu-se a presença de nanotubos de cera que formam papilas na superfície da folha. Essa combinação gera uma região superhidrofóbica, evidenciada pelo alto ângulo de contato entre as gotículas de água e a superfície, conforme apresentado na figura 3.

Figura 3 – Morfologia da superfície de uma superfície de folha de lótus e uma gota de água no topo da superfície exibindo alto ângulo de contato.

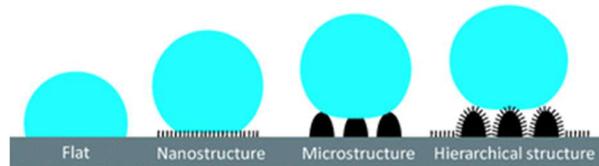


Fonte: BHUSAN (2019)

A fim de elucidar o papel da aspereza e do recobrimento de ceras nas propriedades autolimpantes da superfície da folha de lótus, muitos cientistas desenvolveram diversas pesquisas. Segundo Zhang *et al.* (2016, *apud* Neinhaus, 1997; Barthlott, 1997 e Jiang, 2004), mais de 300 tipos de plantas pesquisadas apresentaram comportamento autolimpante, como o da folha de lótus. As pesquisas determinaram que esta propriedade se deve à rugosidade da estrutura e a hidrofobicidade das ceras epicuticulares destas espécies, além da existência de finas nanoestruturas ramificadas que recobrem cada micropapila da superfície da folha de lótus. Este tipo de composição micro e

nanoestrutural é o que se entende por micro-nano estruturas hierárquicas (figura 4) e é responsável pela superhidrofobicidade e baixa aderência que a folha de lótus exibe.

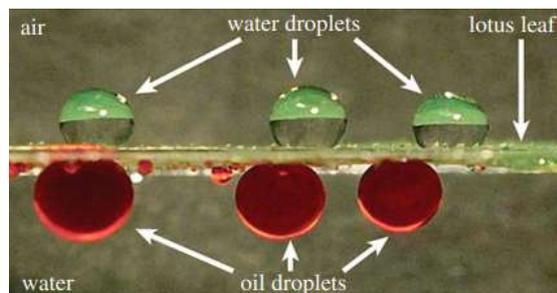
Figura 4 – esquema representativo da interação da gota de água com diferentes níveis de rugosidade superficial.



Fonte: KOCH *et al.* (2009)

O uso desta lógica de design permite o desenvolvimento de materiais porosos, de superfície coberta por um revestimento rugoso e com energia superficial superior às tensões superficiais típicas dos óleos (porém inferiores à apresentada pela água), de modo que a umidade fique retida externamente, enquanto o óleo passa através dos poros do sólido. Alternativamente, outra possibilidade de aplicação se baseia na propriedade de uma superfície ser superhidrofílica e superoleofílica, simultaneamente, em determinadas condições, mas, em outro contexto, assumir uma característica específica. É o caso do verso da folha de lótus, que não apresenta os nanotubos de cera encontrados na parte superior e, por consequência, exibe característica omnifílica. Entretanto, quando flutuando sobre o espelho d'água, a parte submersa apresenta comportamento superoleofóbico (figura 5). Semelhantemente, a pele de tubarão exibe comportamento superhidrofílico e superoleofílico quando em contato com o ar, mas, quando submersa, absorve água e forma uma película hídrica que lhe confere propriedade superoleofóbica.

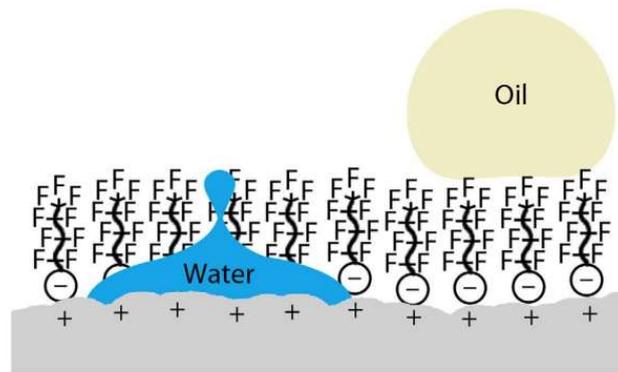
Figura 5 – Gotas de óleo debaixo d'água exibindo altos ângulos de contato quando colocadas na face inferior da folha.



Fonte: BHUSAN (2019)

Para fabricar uma superfície superhidrofóbica/superoleofílica, um silano não fluorado pode ser aplicado a uma superfície com rugosidade hierárquica. Associada a uma estrutura porosa, esse recobrimento permite a passagem do óleo enquanto a água fica coletada na superfície. Do contrário, para fabricar uma superfície superoleofóbica/superhidrofílica, um fluorosurfactante pode ser empregado. Após a deposição, as caudas fluoradas se direcionam para a interface com o ar, enquanto a cabeça hidrofílica se orienta para a interface com o sólido. Como resultado, as moléculas de água podem penetrar através dos defeitos na camada fluorada mais externa, em direção à região hidrofílica abaixo, enquanto as moléculas de óleo são retidas na camada superior, conforme ilustrado na figura 6.

Figura 6 – Retenção de óleo e passagem da água através de uma camada de fluorosurfactante.



Fonte: adaptado de BROWN E BHUSAN (2015)

É importante destacar que, em superfícies superoleofílicas, com o avanço da absorção de óleo, a eficiência da separação costuma decair na medida em que a superfície filtrante vai sendo impregnada por ele, necessitando de limpeza e troca. Assim, são preferíveis superfícies porosas superoleofóbicas/superhidrofílicas, onde a água passa e o óleo é retido, especialmente quando a separação é feita por gravidade. Assim, a modificação de superfícies com substâncias que tenham a capacidade de reter ou permitir a passagem de um determinado material (água ou óleo), está no centro das estratégias bioinspiradas para aplicação em métodos de tratamento de água. Neste contexto, materiais argilominerais, como a vermiculita, se apresentam como ótimos candidatos para serem utilizados como matriz. A vermiculita, em especial, apresenta características importantes, como elevada área superficial e porosidade e dela trataremos a seguir.

3.4 VERMICULITA

Segundo Urgarte *et al.* (2008), a vermiculita, é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro, com uma estrutura micáceo-lamelar e clivagem basal, cuja fórmula estrutural é dada por $(Al, Si)(Mg, Fe, Al)_3O_{10}(OH)_2Mg_x(H_2O)_n$. Seu nome é derivado do latim *vermiculus*, que significa “pequeno verme”, e se deve ao fato de que, sob aquecimento, o material se expande e movimenta-se de forma semelhante ao rastejar de um verme.

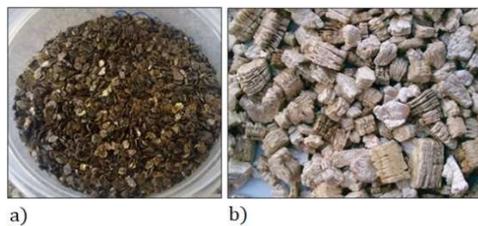
Sua descoberta se deu em 1824, em Worcester, Massachusetts, EUA, e, a partir deste evento, surgiram muitas outras ocorrências, começando com a exploração do mineral em 1915 no Colorado, pela Denver Mining & Manufacturing Co. No Brasil, a primeira jazida de vermiculita registrada no Departamento Nacional de Produção Mineral encontra-se em Congonhal, Tatuí – SP, onde o início da fase de lavra ocorreu a partir de 1954. Este produto passou a ter relevância econômica em 1971, mediante exploração das jazidas de São Luiz de Montes Belos – MG. Na região nordeste, a Eucatex Mineração do Nordeste iniciou suas operações em 1977, na cidade de Paulistana – PI. Já na década de 1980, na Paraíba, a União Brasileira de Mineração entrou em operação nas proximidades do município de Santa Luzia, tornando-se a segunda maior produtora nacional de concentrado de vermiculita. Em relação a sua composição, as vermiculitas de Santa Luzia (PB) possuem camadas mistas interestratificadas de vermiculita com talco, hidrobiotita, biotita e flogopita. Os minérios brasileiros não contêm asbestos, favorecendo o melhor aproveitamento econômico do bem mineral, com consequente aumento de valor agregado (LEITÃO, 2003; HANKEN, RAPOSO e SILVA, 2009; UGARTE *et al.*, 2008).

Num panorama global, os quatro maiores produtores deste minério concentraram 82% da produção mundial, sendo o maior deles a África do Sul, que representa 38% da produção, seguida pelos EUA, com 22,4%, e do Brasil, com 12,8%. No país, os principais depósitos e jazidas de vermiculita com relevância econômica situam-se nos estados de Goiás, Paraíba, Bahia, Piauí e Pernambuco. Os dados estatísticos indicam que suas reservas correspondem a 14% do total no mundo (BRASIL, 2018).

A vermiculita exhibe importantes características que a tornam adequada para aplicação em processos de adsorção, uma vez que possui elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa). A sua capacidade de troca iônica alcança valores na faixa entre 100 e 130 meq/100 g (UGARTE *et al.*, 2008).

Martins *et al.* (2001) chamam a atenção para o fato de que um dos grandes destaques desse material é sua capacidade de se esfoliar, quando exposto repentinamente a altas temperaturas. Este efeito é consequência da grande quantidade de moléculas de água presentes no espaço interlamelar do mineral, que são expulsas violentamente pela ação térmica. Como consequência, suas camadas se afastam paralelamente à base, e a vermiculita aumenta, em volume, de 10 a 25 vezes, resultando em um extraordinário crescimento da área superficial frente a massa específica. A figura 7 mostra a vermiculita *in natura* e o resultado do efeito expansivo do tratamento térmico:

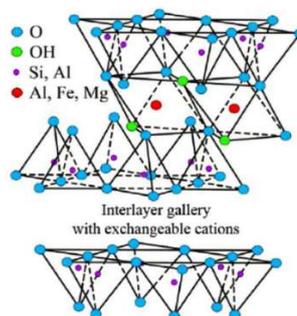
Figura 7 - a) Vermiculita *in natura* - b) Vermiculita expandida termicamente.



Fonte: HARVEY e LAGALY (2006)

Semelhantemente aos grupos das micas, a vermiculita apresenta estrutura cristalina lamelar e é formada por uma célula unitária com estrutura argilomineral 2:1, apresentando duas camadas constituídas de tetraedros de silício (tetracoordenado), intercaladas por uma camada octaédrica de alumínio (hexacoordenado), conforme apresentado na figura 8 (UGARTE *et al.*, 2008).

Figura 8 - estrutura cristalina da vermiculita.

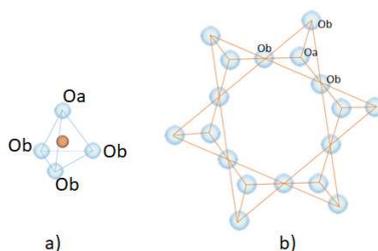


Fonte: ALMASRI (2018)

Os grupos tetraédricos e octaédricos têm seus vértices compostos por íons oxigênio e íons hidroxila, coordenados a pequenos cátions. No caso das folhas

tetraédricas, o Si^{4+} , com certo grau de substituição isomórfica, pode ser trocado, principalmente, por cátions de Al^{3+} (UGARTE *et al.*, 2008). Conforme Sampaio (2006), evidenciando sua caracterização como pertencente ao grupo dos filossilicatos, a vermiculita apresenta compartilhamento dos três oxigênios localizados na base dos tetraedros (oxigênios basais), formando estruturas planares nestas camadas, resultando numa conformação hexagonal, como mostra a figura 9.

Figura 9 - a) estrutura tetraédrica do silicato. b) conformação hexagonal da folha tetraédrica.

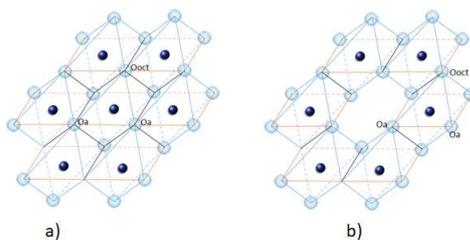


Fonte: O autor

Oa: Oxigênio apical. Ob: Oxigênio basal

Nos sítios octaédricos, o cátion central de Al^{3+} pode dar lugar, principalmente, a cátions de Mg^{2+} , apresentando também isomorfismo. Esse tipo de substituição incorre na existência de dois tipos argilominerais associados à vermiculita, a saber, suas variedades trioctaédrica e dioctaédrica. Este fenômeno está relacionado a carga do cátion presente nos sítios octaédricos e resulta no preenchimento total ou parcial destes. A prevalência, por exemplo, do cátion Mg^{2+} , incorre no preenchimento de todos os seis sítios octaédricos e a vermiculita será da forma trioctaédrica. Entretanto, quando ao invés do Mg^{2+} , encontra-se Al^{3+} em seu lugar, somente dois terços dos sítios são ocupados, sendo assim chamada de vermiculita dioctaédrica (MIRANDA, 2019). Estas possíveis estruturas são mostradas na figura 10.

Figura 10 - a) folha trioctaédrica. b) folha dioctaédrica.



Fonte – O autor

Oa: Oxigênio apical. Ooct: Oxigênio partilhado apenas entre octaedros.

Entre as camadas t-o-t existem duas ou mais folhas de moléculas água arranjas de forma hexagonal, onde cátions trocáveis, especialmente Mg, Ca e Na, encontram-se empacotados entre as folhas de moléculas de água. No estado natural, os espaços interlamelares ocupados por água e os demais cátions de hidratação são da ordem de 14,2 Å. Essa água interlamelar não está submetida a fortes interações e, como já dito, pode ser removida através de aquecimento moderado. Quando há total remoção da água, o espaçamento se retrai para cerca de 9,3 Å, que corresponde a espessura de uma lamínula (VALDIVIEZO e SOUZA, 2011; VALDIVIEZO *et al.*, 2002).

A vermiculita exhibe cargas negativas superficiais permanentes, em virtude da presença de grupos hidroxilos e, especialmente, por consequência das substituições isomórficas nas folhas tetraédricas e octaédricas. A substituição de um íon de maior valência por outro, de menor valência, resulta num excesso de cargas negativas, compensadas pela presença de cátions inorgânicos. Esses cátions sofrem hidratação forte, tornando o espaço interlamelar das argilas hidrofílico. Assim sendo, as argilas naturais apresentam afinidade fraca com compostos orgânicos hidrofóbicos, sendo raramente usadas para a adsorção de poluentes orgânicos (PIRES, 2004; MIRANDA, 2019)

Ugarte *et al.* (2008), destacam que uma aplicação atrativa para a vermiculita é como material adsorvente/absorvente, devido às propriedades de troca iônica que possui, semelhante a outras argilas e zeólitas, e afirma que é possível empregar sua utilização em processos de remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais dissolvidos.

3.5 FUNCIONALIZAÇÃO DA VERMICULITA

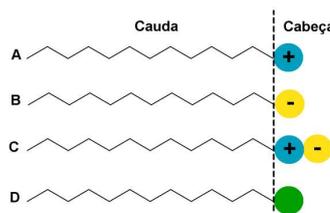
Em termos das possíveis modificações nas características naturais de argilominerais, como a vermiculita, diversas estratégias são possíveis, dentre as quais ativação térmica, ácida e básica, pilarização com sais complexos, organofilização com sais quaternários de amônio ou cera de carnaúba, além da introdução de óxidos metálicos, como os derivados de nióbio, em sua estrutura (QUARTARONE, NEVES e CALDAS, 2012; FERNANDES e DA SILVA, 2014; RAMOS *et al.*, (2016); MOTA *et al.*, 2011; CURBELO, 2002; MIRANDA, 2019; BATISTA *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2016).

Para efeito da discussão pretendida neste trabalho, serão abordados processos de organofilização e introdução de derivados de nióbio, além da ativação básica do argilomineral.

Uma vez que as argilas naturais possuem caráter hidrofílico, aplicações da vermiculita na remoção de compostos orgânicos demandam alteração de sua constituição primária. Diante disso, Silva (2015) esclarece que o caráter hidrofílico das argilas pode ser alterado para hidrofóbico e organofílico a partir, da troca de seus cátions inorgânicos, naturalmente presentes em sua estrutura, por cátions orgânicos, como o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio. Esta alteração permite uma de suas principais aplicações: o tratamento de efluentes contendo moléculas orgânicas, como os compostos da gasolina, óleo diesel, petróleo e efluentes da indústria têxtil, mediante adsorção. Argilas organofílicas têm sido obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nessas dispersões aquosas as lamelas, devem encontrar-se umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos que irão organofiliza-las. Dessa forma, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions da argila sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica e aumentando seu espaçamento interlamelar (LÍBANO, RAMOS FILHO e MARIANO, 2019).

Os surfactantes são substâncias naturais ou sintéticas de natureza anfifílica, isto é, moléculas que apresentam uma região polar, hidrofílica; e outra apolar, lipofílica ou hidrofóbica. A porção apolar, também denominada de cauda, é constituída por uma cadeia carbônica, enquanto a porção polar, ou cabeça, pode apresentar grupos iônicos, não iônicos ou anfóteros, que se comportam como ácido ou base a depender do pH do meio. A classificação em aniônicos, catiônicos, não iônicos ou anfóteros, depende do grupo presente na parte polar, conforme a figura 11 (OLIVEIRA e DIAS, 2017).

Figura 11 - Diferentes tipos de surfactantes.



Fonte: OLIVEIRA & DIAS (2017).

surfactantes catiônicos (A), aniônicos (B), anfóteros (C) e não iônicos (D). A cauda corresponde à porção apolar e a cabeça à porção polar.

Os surfactantes aniônicos, ao se ionizarem em solução aquosa, ofertam íons de carga negativa para a superfície ativa. Estes surfactantes são os mais utilizados em aplicações industriais, devido a seu baixo custo de produção e elevada utilização em qualquer tipo de detergente. Os surfactantes catiônicos, por sua vez, ao se ionizarem em solução aquosa, ofertam íons carregados positivamente na superfície ativa. Nesta classe se destacam os sais quaternários de amônio, como o cloreto de dodecilamônio (DAC) e o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Surfactantes não-iônicos têm estrutura análoga aos já citados, porém, não se ionizam em solução aquosa. Na ausência de carga eletrostática, as interações entre as cabeças dos surfactantes não-iônicos e a superfície ativa são dominadas por impedimento estérico. Os surfactantes anfóteros são aqueles que possuem cargas positivas e negativas em sua cabeça polar. Essa classe de surfactantes, quando em solução aquosa, exibe características aniônicas ou catiônicas, a depender das condições de pH da solução (MIRANDA, 2019).

3.6 ALUMINOSILICATOS NA SEPARAÇÃO DE MISTURA ÓLEO/ÁGUA

3.6.1 Estratégias adsorptivas

Carmody et al. (2006), estudaram a adsorção de hidrocarbonetos em argilas organofilizadas e suas implicações na remediação de derramamentos de óleo. Segundo os autores, esmectitas são largamente usadas em diversas aplicações, devido a sua excelente capacidade de troca catiônica, de inchamento e elevada área superficial, resultando em uma forte capacidade adsorptiva e absorptiva. Devido a hidratação de cátions inorgânicos nos espaços interlamelares desses materiais, a superfície da argila apresenta característica hidrofílica e, por isso, argilas naturais costumam ser ineficazes para adsorção de compostos orgânicos. Assim, embasados por estudos que demonstram os efeitos da modificação de montmorilonitas a partir da introdução de surfactantes catiônicos, como compostos quaternários de amônio, no espaço interlamelar; os autores avaliaram o desempenho da montmorilonita sódica e da bentonita submetidas a troca catiônica com brometo de octadeciltrimetilamônio, brometo de dodecildimetilamônio e DHTDMAC na adsorção de hidrocarbonetos. Os óleos usados foram diesel, óleo hidráulico e óleo de motor. No decorrer do trabalho, verificou-se que a capacidade adsorptiva estava intimamente ligada ao tipo de tensoativo utilizado na modificação da argila. O estudo destaca a comparação entre as argilas modificadas com materiais comerciais para a

mesma aplicação. Como resultado, ficou demonstrada melhor eficiência das argilas modificadas, que expressaram capacidade de retenção de óleo entre 88 e 90%, em comparação com os materiais comerciais de referência, que tiveram valores entre 66 e 85% para o mesmo parâmetro.

Modificações térmicas também são comumente empregadas na investigação da capacidade de remoção de óleos e graxas em efluentes aquosos. Turak e Afşar (2007) estudaram amostras de montmorilonita, illita, moscovita e caulinita termicamente ativadas para determinar suas respectivas capacidades de adsorção de hidrocarbonetos dispersos em água. Utilizando a metodologia de extração do óleo residual com tricloroetileno, após as corridas de adsorção, as concentrações residuais foram determinadas a partir de espectrofotometria na região do UV. Como resultado, observou-se um leve aumento da capacidade adsorptiva com a elevação da temperatura, seguido de grande diminuição da retenção de hidrocarbonetos quando as temperaturas se elevam demais. As capacidades de remoção percentuais estiveram entre 78% e 98%, com valor máximo atingido pela amostra de Illita.

Em busca de avaliar a capacidade de remoção de óleo utilizando vermiculita e atapulgita organofilizadas, Ramos *et al.* (2016), submetem amostras de vermiculita a expansão térmica e, posteriormente, realizaram troca catiônica com brometo de cetiltrimetilamonio nas duas variedades de argilominerais: a vermiculita expandida e a atapulgita *in natura*. O procedimento experimental foi realizado a partir de um planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais. As melhores capacidades de remoção encontradas foram de 90,8% para a vermiculita expandida e de 67,57% para a atapulgita, com capacidades de adsorção de 16,98 mg/g e 7,23 mg/g para estes materiais, respectivamente.

Mota *et al.* (2011) desenvolveram um estudo para examinar o efeito da organofilização de argilas naturais, novamente com um sal quaternário de amônio, para avaliar a capacidade deste material de remover óleo em emulsão. Dessa vez trata-se do cloreto de alquil-dimetil-benzil amônio. Após as corridas de adsorção, o óleo residual foi recuperado por extração com clorofórmio e sua concentração residual, analisada mediante espectrofotometria na região do UV, com comprimento de onda de 262 nm. Ademais, os resultados mostraram aumento do espaçamento interlamelar da argila tratada em comparação com a amostra natural (de 13,39 Å para 21,01 Å), confirmando a troca catiônica e demonstrando que o sal quaternário de amônio de fato se depositou na região

interlamelar da argila. Nos testes de banho finito, os melhores resultados foram obtidos com altas concentrações de óleo (500 mg/L) e mostraram independência da agitação. Os testes conduzidos a 0 e 200 rpm, nessas condições, apresentaram 95,03% e 94,78% de remoção, respectivamente, com a mais alta capacidade de remoção sendo de 48,65 mg/g.

Trabalhando com o tratamento de emulsões de óleo em água através da adsorção em carbono ativado, bentonita e carbono depositado, Okiel, El-Sayed e El-Kady (2011), avaliaram o efeito do tempo de contato, dosagem de adsorvente e concentração do adsorvato, além dos estudos de equilíbrio, para determinar que o modelo de Freundlich é o que melhor retrata o comportamento isotérmico deste processo adsortivo. As amostras de carbono ativado e da argila bentonita foram obtidas de fornecedores comerciais, com granulometria de 300 e 200 mesh, respectivamente. Já a amostra de carbono depositado foi coletada da pilha de um gerador diesel, na forma de um pó fino a 300 mesh. Em sua metodologia experimental, após o tempo de contato com os sólidos, as amostras foram filtradas em papel filtro. O óleo residual foi determinado, após extração com solvente orgânico, mediante espectroscopia no infravermelho. Com diferentes condições experimentais, a amostra de bentonita apresentou remoção de 98,23%, o carbono ativado obteve 93,54% e a amostra de carbono depositado alcançou 97,5% de remoção.

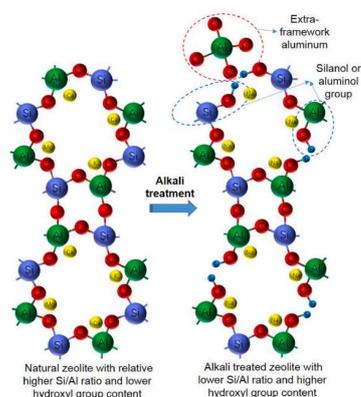
3.6.2 Estratégias de separação

Wang *et al.* (2021), desenvolveram um trabalho com o uso de tecido revestido por micro/nano estruturas de sílica/zeólita alcalina para separação de óleo e íons de metais pesados. Foram utilizadas zeólitas naturais, aluminossilicatos porosos e hidratados, bastante hidrofílicas e de elevada capacidade de troca iônica.

Considerando que a hidrofilicidade e a capacidade de troca iônica desses materiais são restringidas pela alta relação Si/Al e limitado conteúdo de grupos OH, foram desenvolvidas membranas a partir de um tecido de poliéster impregnado com zeólita natural alcalina, que possui relativa baixa razão Si/Al e alta quantidade de grupos OH. Como impregnante, foi escolhida a nano-sílica, devido sua alta hidrofilicidade.

Das análises de DRX e FRX, constatou-se que o a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, após tratamento alcalino, caiu de 4,19. para 3,07. Isto alterou a natureza do material, pela introdução de grupos silanóis e aluminóis, e aumentou a quantidade de hidroxilas na estrutura, conforme apresentado na figura 12:

Figura 12 – estruturas da zeólita natural e da zeólita pós tratamento alcalino – diminuição da razão Si/Al e crescimento da quantidade de grupos hidroxila.



Fonte: WANG *et al.* (2021)

Resultados de microscopia de força atômica mostraram que a formação de rugosidade micro/nano hierárquica está associada à contribuição de micropartículas de zeólitas e nanopartículas de sílica.

Complementarmente, os testes de afinidade à água mostraram que o tratamento básico aumentou a hidrofilicidade na zeólita, confirmando o efeito da diminuição da razão Si/Al. Mediante o método do ângulo de contato, constatou-se que, em meio subaquático, a amostra alcalina obteve superlipofobicidade, com ângulo de contato superior a 150°.

Para os testes de separação das misturas água/óleo, filtros foram desenvolvidos a partir de uma montagem onde as membranas foram fixadas entre duas folhas de teflon e seladas com resina epóxi. Estes filtros, então, foram montados num sistema entre dois tubos de vidro e pré-umedecidos para depois receber 20 mL de uma mistura 50/50, em volume, de água e óleo, sob ação apenas da gravidade. A montagem do sistema de separação está representada na figura 13:

Figura 13 – sistema de separação óleo/água.



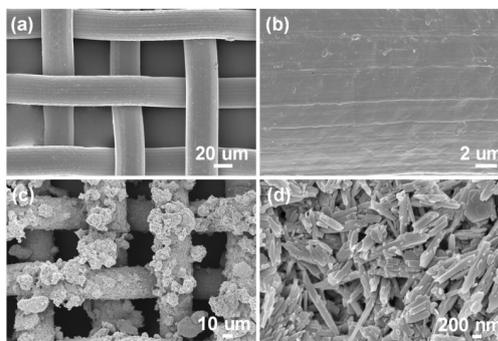
Fonte: WANG *et al.* (2021)

Os dados obtidos mostraram que a eficiência da separação foi de 99,4% e 98% para a amostra alcalina na recuperação de querosene e cicloexano, respectivamente. Outro aspecto potencializado pelo tratamento alcalino, com resultante acréscimo da afinidade à água na superfície do material, foi o fluxo de líquido através do filtro. Observou-se valores de 2,36, 1,66 e 0,93 L/m²s para os filtros produzidos com zeólita alcalina, zeólita natural e sílica, respectivamente.

Em seu trabalho, Guo *et al.*, (2018) estudaram uma estratégia facilitada para preparação de filtros superhidrofóbicos para separação de misturas óleo/água com matriz aloisita, um aluminossilicato de composição geral $[Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O]$ e geralmente na forma de uma estrutura tubular oca. Trata-se de um material de folha dupla (1:1) com abundância de grupos Si-OH e Al-OH. Adicionalmente, em comparação com outros materiais nanométricos, os nanotubos de haloisita (HNTs) são mais baratos, amigáveis ao meio ambiente e abundantes. Assim, a estratégia apresentada pelos pesquisadores buscou propor uma metodologia simples a partir da aspersão por spray de uma mistura de epoxy e HNTs modificados pela adição de hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS) em uma malha de aço inoxidável.

A análise de MEV (figura 14) deixa evidente que a malha original possui superfície lisa, ao passo que a malha revestida apresenta deposição de nanocristais em forma de bastonetes, responsáveis pela formação de uma superfície com rugosidade hierárquica, semelhante ao que se encontra na folha de lótus.

Figura 14 – microscopia eletrônica de varredura (a-b) da malha original e c-d) da malha modificada, apresentando a formação de rugosidade hierárquica por deposição dos nanotubos de aloisita modificada.



Fonte: GUO *et al.* (2018)

Deste modo, a malha que, originamente, era hidrofílica e superoleofílica, após o tratamento, tornou-se superhidrofóbica. A figura 15 apresenta as imagens do comportamento das gotículas de óleo, água e outros materiais sobre a superfície da malha virgem e pós tratamento:

Figura 15 – imagens das gotículas de a) óleo e água (colorida com azul de metileno) sobre a superfície da malha virgem e b) gotas de diferentes materiais sobre a superfície da malha modificada. c) ângulo de contato e d) de deslizamento da água sobre a superfície da malha modificada.



Fonte: GUO *et al.* (2018)

Segundo os autores, o motivo pelo qual a malha tratada se torna superhidrofóbica pode ser explicado pela equação 1, de Cassie-Baxter:

$$\cos(\theta_A) = f(\cos\theta + 1) \quad (1)$$

Nesta equação, θ_A , θ e f representam, respectivamente, o ângulo de contato real e ideal, com a superfície e a área geométrica fracionária da interface entre o sólido e a gota. Sua aplicação se dá quando há aprisionamento de ar em lacunas entre a gota de líquido e a superfície do sólido. Desta forma, a presença do ar corta o contato entre a gota e a superfície, diminuindo o valor de f e (no intervalo de 0 a 180 °) aumentando o valor de θ_A . Portanto, a hidrofobicidade da superfície aumenta.

Com a confirmação das propriedades superhidrofóbicas do material, os autores transcorreram testes de separação da mistura óleo/água. A metodologia empregada é a mesma já citada anteriormente, no trabalho produzido por Wang *et al.* (2021), conforme a figura 16.

Os materiais n-hexano, isoctano, éter de petróleo, óleo vegetal e xileno foram misturados a iguais volumes de água para formar uma mistura. Uma malha superhidrofóbica foi fixada num separador em miniatura e recebeu 20 mL de mistura óleo/água. Observou-se que o óleo penetrou a malha rapidamente, enquanto a água ficou

presa no separador. Neste processo, a única força motriz era a própria gravidade. Após coleta da água separada e sua pesagem, a eficiência do processo foi medida. Os ensaios de separação levaram cerca de 16 s para se completar, com eficiência de separação de pelo menos 98%.

Figura 16 – a-c) montagem experimental do processo de separação água/óleo. d) eficiência do processo para diferentes materiais.

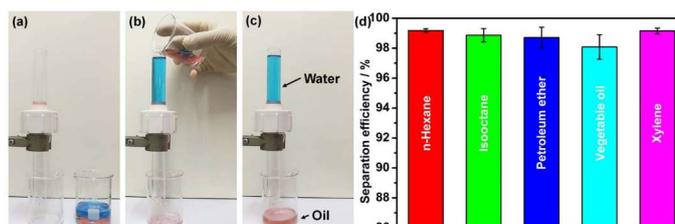


Fig. 7. a-c) Experimental setup of oil-water mixture separation. d) Efficiency of different oil-water mixture separation with the coated mesh.

Fonte: GUO *et al.* (2018)

Nguyen *et al.* (2021), volta a mencionar a importância da aplicação de materiais inspirados no comportamento superhidrofóbico apresentado pela folha de lótus. Menciona, como vimos até aqui, que a estratégia usual de síntese desses materiais funcionalizados é a preparação de uma matriz hospedeira, dotada de rugosidade hierárquica, e modificada com algum material hidrofóbico que lhe traga diminuição energia superficial. Nesse contexto, muitos materiais sorventes têm sido desenvolvidos, incluindo nanopartículas, tecidos poliméricos, membranas de nanofios, malhas de metal, esponjas de polímeros e materiais porosos a base de carbono. Adicionalmente, os pesquisadores abordam o fato de que a vermiculita, por suas características de geração de poros por tratamento químico ou térmico, leveza, não toxicidade, abundância e previsibilidade do tamanho de poro; tem sido atrativo para pesquisadores que trabalham com a modificação de sua superfície pra remoção de óleo.

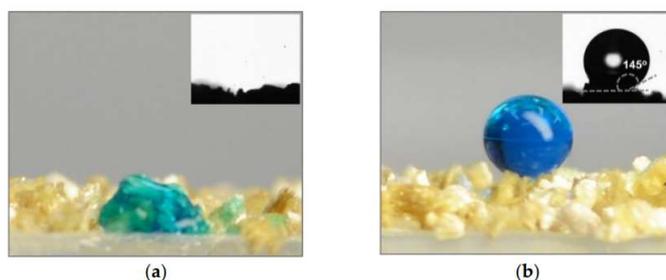
Nguyen e sua equipe reportam o uso do Polidimetilsiloxano (PDMS) – agente de revestimento hidrofóbico não tóxico e razoavelmente estável termicamente - em diversas pesquisas de desenvolvimento de materiais aplicados em processos de separação de misturas óleo/água. Além disso, o trabalho reporta pesquisas envolvendo o desenvolvimento de “*skimmers*” em forma de barril, cujas tampas são impregnadas de material superhidrofóbico/superoleofílico. Este dispositivo é parcialmente imerso, estando em contato com o óleo sobrenadante e a água, permitindo que as espécies orgânicas passem pela superfície seletivamente permeável, sendo coletadas no interior do

dispositivo. Esse sistema é interessante pois não depende da quantidade de material hidrofóbico, mas do tamanho do recipiente que vai coletar a fase oleica.

Assim, ancorados neste *background*, os autores desenvolveram sorventes superhidrofóbicos de vermiculita expandida, revestida com PDMS, para separação de misturas óleo/água. Aqui, a vermiculita foi esfoliada pelo uso de solução aquosa de água oxigenada, a fim de produzir uma matriz de suporte porosa, densamente capilarizada e leve. Sua superfície foi posteriormente modificada através da incorporação do PDMS por deposição térmica de vapor, formando uma camada ultrafina e de baixa energia superficial.

A mudança na propriedade de molhabilidade após a deposição do PDMS foi avaliada pelo método da gota fixa, com partículas de vermiculita posicionadas sobre fita adesiva (figura 17).

Figura 17 – teste de ângulo de gota a) antes e b) após deposição de PDMS na superfície da vermiculita expandida.



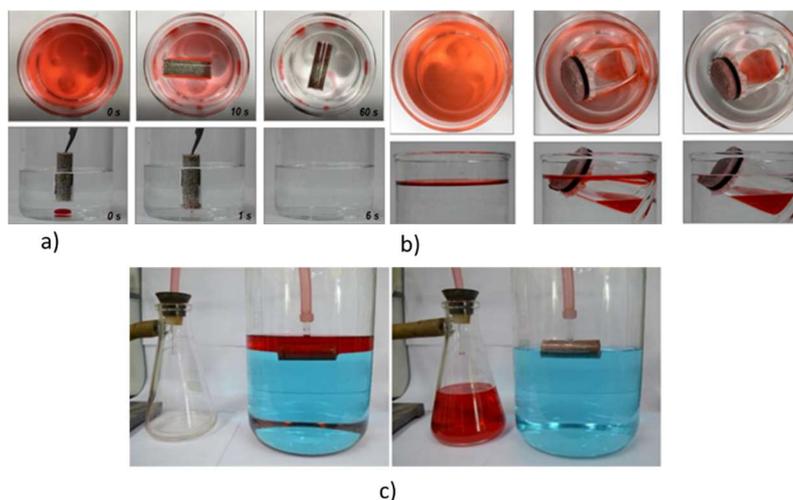
NGUYEN *et al.* (2021)

A amostra pura absorveu a gota de água em menos de 1 s, enquanto a amostra hidrofobizada apresentou ângulo de contato de 145°.

Para os testes de remoção de óleo foram desenvolvidas três estratégias distintas. Na primeira, figura 18 a, foi fabricada uma coluna de absorção em um tubo plástico. Neste experimento, a remoção do óleo superficial se deu em apenas 60 s, enquanto a remoção da gotícula de óleo submerso ocorreu em menos de 1 s. Na segunda estratégia, figura 18 b, uma espécie de “pele”, feita a partir de uma malha de nylon repleta de vermiculita + PDMS, atua como entrada de fluxo. O tempo necessário para que 20 mL de n-hexano fossem recolhidos pelo sistema fabricado com apenas 1 g de vermiculita + PDMS foi de 60 s, de modo que a capacidade de remoção foi de 13,1 g/g. Finalmente, a terceira estratégia empregada (figura 18 c) foi a fabricação de um sistema ativo, onde um tubo de

vidro em forma de T foi conectado a uma bomba de sucção a vácuo. Este ensaio durou 120 s e removeu 385 mL de n-hexano. Isto corresponde a uma taxa de remoção de 3.2 mL/s.

Figura 18 – a) estratégia de coluna de absorção. b) estratégia de *skimmer*. c) estratégia de remoção ativa.



NGUYEN *et al.* (2021)

É importante salientar que, no primeiro experimento, o volume de óleo absorvido é limitado pela quantidade de material absorvente utilizado. No segundo caso, a quantidade de óleo removido é limitada pelo tamanho do frasco coletor. A terceira estratégia, porém, é limitada apenas pelo tempo de operação da bomba.

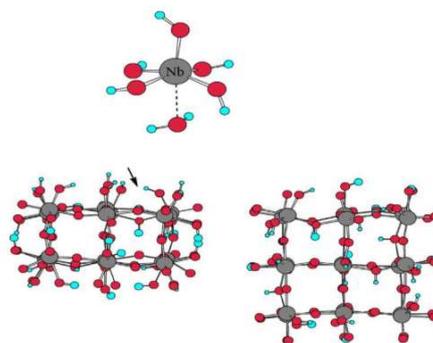
3.7 NIÓBIO E ÁCIDO NIÓBICO

No passado o nióbio foi um material pouco utilizado, devido a seu custo elevado, uma vez que era obtido por meio do tratamento de um mineral pouco abundante conhecido como columbita-tantalita. Na década de 50, entretanto, foram descobertas, no Brasil e Canadá, reservas de outro mineral, o pirocloro, onde o nióbio está presente na forma de óxido. Isso levou a uma melhoria na disponibilidade e consequentemente no preço desse metal (MIRANDA, 2019).

Atualmente o Brasil possui 98% das reservas mundiais e é o maior produtor (91%) de nióbio, seguido pelo Canadá e a Austrália com 1,5 e 0,5%, respectivamente. As reservas brasileiras estão distribuídas nos estados de Minas Gerais, Goiás, Amazonas, Rondônia e Paraíba.

O ácido nióbico (NbO_2OH) ou Nb_2O_5 hidratado, representado na figura 19, é um material amorfo, dependendo da temperatura de aquecimento, que apresenta estruturas octaédricas (NbO_6) com elevadas distorções, diretamente relacionadas à sua alta acidez de Lewis por possuir ligações $\text{Nb}=\text{O}$; além de também atuar como ácido de Brønsted. Este material pode ser sintetizado a partir da hidrólise de um complexo de nióbio solúvel em água, como o oxalato amoniacal de nióbio, que gera um precipitado branco e insolúvel. As propriedades ácidas do NbO_2OH e a hidrofobicidade parcial agregada pela presença de agentes surfactantes, são potenciais para utilização em catálise ácida e em reações envolvendo sistemas bifásicos (MIRANDA, 2019).

Figura 19 - Estrutura do ácido nióbico.



Fonte: DE OLIVEIRA (2014)

Diversas pesquisas têm mostrado a aplicação de óxidos derivados de nióbio na funcionalização de materiais argilominerais, em especial a vermiculita, para, por exemplo, aplicações catalíticas. Destaca-se a incorporação de rugosidade hierárquica proveniente dos aglomerados da fase metálica que se formam na superfície dos materiais escolhidos como suporte.

Wang *et al* (2016) informam que o Niobato de potássio atrai atenções por suas boas propriedades ferroelétricas e fotocatalíticas. Estes efeitos, porém, são restritos a quando o material se encontra bem disperso e o tamanho de partícula é suficientemente pequeno. Nestas condições, com elevada área superficial, sua atividade fotocatalítica é potencializada. Adicionalmente, o efeito catalítico deste sólido só se observa sob luz UV, que corresponde a apenas 4% da energia solar. Este fato, juntamente com a dificuldade de recuperar um catalizador na forma de pó, motivou os pesquisadores a desenvolverem estratégias onde a fase ativa é dispersa em um suporte, auxiliando na recuperação do material e expandindo a resposta catalítica para a região do visível.

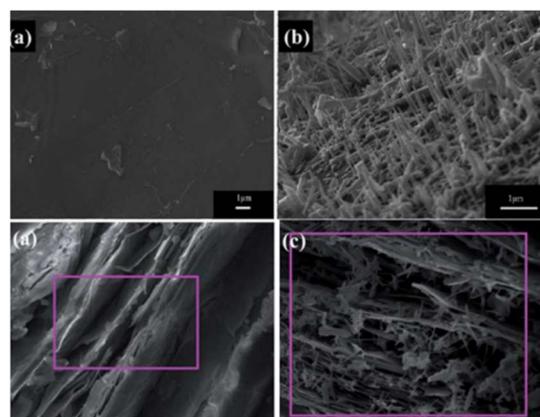
Para tanto, o material escolhido pelos pesquisadores para ser utilizado como suporte foi a Vermiculita, por conta de sua elevada área superficial, capacidade de absorção, estabilidade térmica e reprodutibilidade.

Sobre a introdução do niobato na estrutura da vermiculita, Wang *et al* (2016, *apud* NEUMANN *et al*, 2011), informam que a presença de um baixo percentual de nióbio, naturalmente preexistente na vermiculita, pode favorecer o crescimento *in situ* para o KNbO_3 . Os autores reportaram que a interação entre a vermiculita e o óxido de nióbio adicionado se deve à forte ligação O-Nb-O, para o cátion Nb^{5+} do composto KNbO_3 /Vermiculita sintetizado. Assim, mediante processo hidrotermal *in situ*, fotocatalizadores tridimensionais de niobato de potássio suportados em vermiculita foram sintetizados para remoção de cor.

Observa-se, nos resultados de microscopia eletrônica de varredura obtidos pelos autores, que a superfície suave da vermiculita foi cravada por “agulhas” nanométricas de KNbO_3 , adicionando uma rugosidade hierárquica ao material. Adicionalmente, nota-se que estas estruturas se formaram também na região entre as folhas empilhadas, características da vermiculita, causando afastamento entre elas.

A figura 20 mostra a superfície (a) da vermiculita natural e a formação (b) dos depósitos nanométricos de KNbO_3 que crescem perpendicularmente à superfície da argila. Adicionalmente, também vemos (c) a vista lateral das folhas de vermiculita natural empilhadas e (d) a presença dos bastões de KNbO_3 que crescem nas faces internas do material, afastando as folhas entre si.

Figura 20 – MEVs (a) da vermiculita natural e (b) dos depósitos de KNbO_3 na superfície da argila. Microscopia (c) da vista lateral das folhas de vermiculita natural e (d) das folhas afastadas pela presença dos depósitos de KnbO_3



WANG *et al* (2016)

Retornando ao contexto dos combustíveis, Batista *et al* (2019), chama a atenção para o fato de que, uma vez que as reservas de petróleo têm diminuído enquanto a demanda energética apenas cresce, e levando em consideração os problemas ambientais associados à indústria do óleo e do gás; estratégias amigáveis ao meio ambiente estão sendo buscadas. Neste contexto o biodiesel surge como uma fonte que, inclusive, já está difundida no Brasil onde, por lei, adicionam-se 10% em volume ao diesel de origem fóssil.

Como efeito colateral da indústria do biodiesel, entretanto, temos a crescente produção de glicerol, como um subproduto de sua rota de síntese.

Estudos tem mostrado que uma alternativa para este problema é a pirolise do glicerol para produção de gás de síntese e outros derivados com valor agregado. Este processo, entretanto, demanda escolha adequada do catalizador. Neste contexto, derivados de nióbio, como o pentóxido de nióbio, surgem novamente como alternativa aplicável.

Como dito anteriormente, a dispersão da fase ativa e o tamanho de partícula são fatores determinantes na eficiência da aplicação.

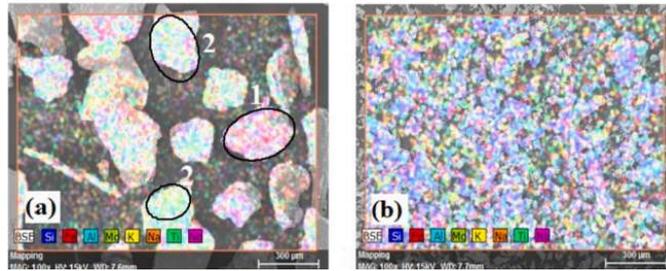
Neste contexto, os autores lançam mão, novamente, da vermiculita como um material natural que pode ser utilizado como suporte, desta vez para o pentóxido de nióbio, com aplicação catalítica.

O argilomineral foi submetido a troca catiônica para obtenção de vermiculita sódica e, posteriormente, uma parte foi tratada com ácido clorídrico, que é responsável por remover cátions da estrutura, formando poros e aumentando a área superficial da vermiculita.

A introdução do pentóxido de nióbio ocorreu mediante impregnação das amostras de vermiculita com solução de oxalato amoniacal de nióbio, seguida de calcinação.

Os pesquisadores mostraram que, em termos estruturais, nota-se que a ativação ácida da vermiculita incorre em diminuição do seu tamanho de partícula. Este efeito induz uma melhor dispersão da fase ativa do metal na superfície da argila, evidenciada no mapeamento de EDS, onde o nióbio aparece em violeta. A figura 21 mostra que, enquanto a vermiculita sódica apresenta regiões com aglomerados de nióbio (1) e outras com baixa presença do metal (2), o mapeamento da variante tratada com HCl apresenta dispersão muito mais homogênea.

Figura 21 – Mapa de Dispersão por EDS do nióbio e outros componentes presentes nas (a) vermiculita sódica e (b) ácida, ambas funcionalizada com Nb₂O₅.



BATISTA *et al* (2019)

O nióbio aparece em violeta.

Segundo os autores, na amostra submetida a ativação ácida, a forte ligação Si-O-Nb impede a formação de partículas cristalinas do metal, de modo que o Nb₂O₅ se apresenta no estado amorfo e bem melhor disperso.

Assim, a funcionalização da vermiculita com derivados de nióbio é beneficiada pela força da ligação entre o cátion Nb⁵⁺ e os grupos silanóis do argilomineral (WANG *et al.*, 2016; BATISTA *et al.*, 2019), tornando-o um ótimo candidato a suporte para a fase que contém o metal.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia experimental adotada para alcançar os objetivos traçados para este estudo é descrita a seguir.

4.1 REAGENTES

A vermiculita utilizada nos testes conduzidos neste trabalho é proveniente da cidade de Santa Luzia, município do estado da Paraíba, Brasil.

Na preparação dos sólidos adsorventes foram utilizados o oxalato amoniacal de nióbio (CBMM, 99%), hidróxido de sódio P.A. (SYNTH, 99%) e brometo de cetiltrimetilamônio (AMRESCO).

Para obtenção da curva de calibração para análises dos teores de querosene emulsionado, bem como na etapa de extração foi utilizado clorofórmio (QHEMIS, 99,8%).

Para preparação da água produzida sintética, foi utilizada o querosene comercial da marca King e cloreto de sódio P.A (Química Moderna, 99,5%).

Para limpeza das folhas de poliéster foram utilizados álcool etílico P.A./ACS (Neon, 95%) e acetona P.A (Neon 99,62%).

Para pigmentação do querosene, nos ensaios de separação, foi utilizado corante comercial azul, da marca Altezza.

4.2 SÍNTESE DOS SÓLIDOS

4.2.1 Organofilização e incorporação do ácido nióbio

Seguindo a metodologia proposta por Miranda (2019), foi realizada a organofilização de 24 gramas de vermiculita bruta (V.B), com uma solução de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) a 0,02 mol/L, na proporção 50 ml de solução de CTAB para cada grama da argila. Esta mistura foi submetida a agitação de 250 rpm, por 5 horas, na temperatura de 40 °C.

Após este processo, o sólido foi filtrado, lavado e seco em estufa por 24 horas, a 70 °C. O material obtido recebeu a codificação V.O, que se refere a vermiculita organofílica.

A deposição do NbO_2OH foi realizada para uma amostra de vermiculita bruta e repetido para uma amostra de vermiculita organofílica.

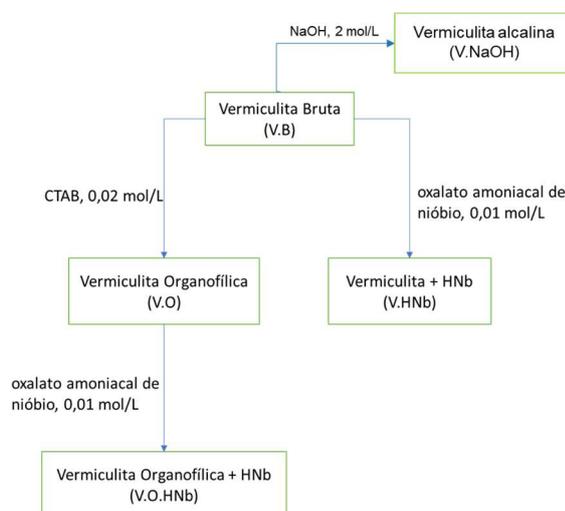
O processo se deu mediante reação de 100 mL de solução do sal precursor oxalato amoniacal de nióbio, $(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, em concentração de 0,01 mol/L, para cada 2 g de argila. A solução de sal precursor, juntamente com a vermiculita, foi posta em sistema de agitação a 300 rpm, com temperatura na faixa de 65°C , sob adição gradual de NaOH (1 mol/L), por gotejamento, até que fosse atingido o pH 7,0. Em seguida, a mistura foi colocada em estufa, a 70°C , durante 72 h para, posteriormente, a fase sólida ser separada do sobrenadante, por filtração, e lavada exaustivamente com água destilada. Uma vez finalizado esse processo, o sólido foi novamente seco em estufa, a 70°C , por 24 horas.

Os sólidos obtidos após este processo foram codificados como V.HNb e V.O.HNb, que se referem às amostras de vermiculita pura e organofílica com adição de ácido nióbico, respectivamente.

4.2.2 Vermiculita tratada com hidróxido de sódio

Conforme a metodologia descrita por Wang *et al.* (2021), 25 g de vermiculita foram tratados com solução de 2 mol/L de NaOH, na proporção 50 mL/5 g. A mistura foi submetida a agitação por 48 h, sob temperatura de 80°C . Após esse processo, o sólido foi separado por filtração, lavado com água destilada e seco em estufa a 70°C , por 24 h. A figura 22 apresenta o resumo esquemático dos processos descritos acima:

Figura 22 – esquema descritivo das sínteses realizadas.



Fonte: o autor.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS

4.3.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo Lab X/XRD-6000, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre, de comprimento de onda de 1,5406 Å, como fonte de radiação monocromática. Foram feitas varreduras no intervalo entre 3 e 80°, para 2θ , com um passo de 0,02° e velocidade de 0,5 grau por minuto.

Os espaçamentos interplanares das amostras foram calculados através da Lei de Bragg (equação 2), onde:

- n representa a ordem da reflexão;
- λ representa o comprimento de onda da radiação incidente
- d representa a distância entre os planos
- θ representa o ângulo de incidência

$$n * \lambda = 2 * d * \sin(\theta) \quad (2)$$

4.3.2 Espectroscopia de absorção do infravermelho com transformada de Fourier (FITR)

Os espectros na região do IV foram obtidos com o uso de um espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo IRPrestige-21. A faixa de análise foi da região de 2000 a 400 cm^{-1} , na proporção KBr em amostra (100:1), com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações.

4.3.3 Termogravimetria

As análises foram conduzidas em aparelho DTG-60 SHIMADZU. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, com amostras aquecidas num intervalo de 30 °C até 900 °C. A atmosfera utilizada foi de nitrogênio (N_2), com vazão de 50 mL/min. Os porta amostras utilizados foram de alumina.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS)

As microscopias eletrônicas de varredura e as análises de composição e mapeamento das espécies químicas nas amostras, realizadas mediante EDS, foram

conduzidas num aparelho TESCAN MIRA3 FEG-SEM. Nas análises de EDS, foram investigados os percentuais relativos de Si, Mg, Fe, Al, K, Na, Ca e Ti; comuns, segundo a literatura, na composição de vermiculitas naturais. Foi também investigada a presença de Nióbio para caracterizar a introdução da espécie nas amostras modificadas com o ácido nióbio.

4.4 METODOLOGIA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Na condução dos ensaios de tempo foi utilizado o método do banho finito (ARAÚJO *et al.*, 2017; MOTA *et al.*, 2011; OKIEL, EL-SAYED e EL-KADY, 2011).

Nesta técnica, uma massa conhecida de adsorvente (W) é adicionada a um certo volume (V), de dispersão, com uma concentração (C_0) do material disperso. Esta mistura é posta sob agitação durante um determinado tempo, em temperatura fixa. A diminuição da concentração do adsorvato, ao longo do tempo, confirma a ação adsorvente do sólido utilizado.

A adsorção se processa até que a quantidade de adsorvato retido na superfície do adsorvente não varie mais, entrando em equilíbrio com a concentração presente no seio da fase fluida. À concentração final do material disperso, chamamos C_e , e a capacidade adsortiva, calculada como a massa de soluto adsorvida na superfície do adsorvente, por unidade de massa deste, representamos pela letra q_e .

A partir de um balanço de massa simples entre as condições inicial e final, a condição de equilíbrio fornece a seguinte expressão (equação 3), a uma determinada temperatura:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (3)$$

As concentrações, no tempo, são obtidas pelo método do clorofórmio. Nesta metodologia, utiliza-se o princípio analítico da espectrofotometria UV-Vis, com a utilização do clorofórmio como fase solvente para a extração do querosene emulsificado. Inicialmente é feita uma curva de calibração de concentração versus absorbância, utilizando concentrações diferentes e conhecidas do querosene em clorofórmio.

O melhor comprimento de onda para a determinação de querosene em clorofórmio é na faixa de 260 nm. Nesse valor, a diferença entre as absorbâncias das duas espécies é a maior possível. A interação com a radiação, por parte do clorofórmio, é mínima. O

querosene, por sua vez, exibe máxima absorção (ARAÚJO *et al.*, 2017; MOTA *et al.*, 2011).

4.4.1 Água produzida sintética

A utilização de água produzida sintética tem como motivação estabelecer uma reação modelo, de modo que uma menor quantidade de interferentes analíticos diminua o risco de interferência nos resultados dos ensaios adsorptivos. Os componentes do efluente sintético são: água destilada, cloreto de sódio e querosene comercial. A água foi preparada com uma concentração de 400 mg/L de querosene comercial, de modo a simular água produzida com teor de óleos e graxas próximos a 400 ppm, segundo adaptação da metodologia empregada por Araújo *et al.* (2017), e 140 mg/L de cloreto de sódio, a fim de simular os teores de sais dissolvidos comumente encontrados nessas águas (THOMAS, 2001).

Após juntar todos os componentes, a mistura foi posta em agitação de 1100 RPM, por 20 minutos, para promover a melhor emulsificação possível.

4.4.2 Ensaio de tempo

Com base nos trabalhos de Curbelo (2002), Araújo *et al.* (2017) e Okiel, El-Sayed e El-Kady (2010), o ensaio de avaliação da remoção do querosene foi conduzido, com duração de 50 min.

Os ensaios de adsorção e a determinação dos teores do querosene residual foram executados segundo a metodologia do banho finito e do método do clorofórmio, respectivamente.

Nos testes cinéticos, 5 amostras, com massas de 12,5 mg, para cada sólido, foram colocadas em agitação (200 RPM), com 25 mL de água produzida sintética. Cada amostra foi retirada em intervalos de 10 min e separadas por filtração em papel quantitativo.

Na etapa de leitura, para cada 25 mL de amostra foram adicionados 5 mL de clorofórmio, submetidos a 10 minutos de agitação magnética. A fase solvente é coletada após separação em funil. Em seguida, as amostras são novamente centrifugadas (7500 RPM por 5 min), para remoção de resquícios de água, e a leitura da absorbância é feita no espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-2550, no comprimento de onda de 260 nm.

4.4.3 Cinética de adsorção

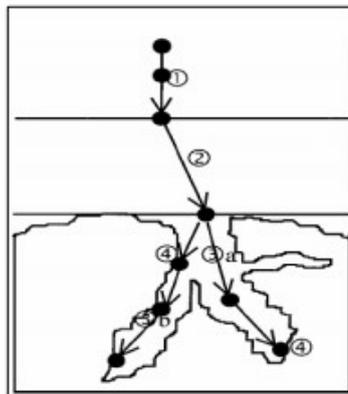
A Cinética de adsorção se refere a taxa de remoção do soluto (adsorvato) contido na fase fluida com respeito do tempo.

Para adsorver na superfície de um adsorvente, o soluto difunde através do seio do fluido até atingir a camada limite, isto é, a região ao redor do sólido onde se identifica um gradiente de concentração. Havendo porosidade, o adsorvato pode difundir-se pelo líquido no interior dos poros ou aderir as paredes internas e seguir ao longo da superfície.

As etapas deste mecanismo são descritas graficamente por Souza e Paternella (2021) na figura 23.

1. difusão do soluto do seio do fluido até a camada limite;
2. difusão do soluto através da camada limite que envolve a superfície do adsorvente;
3. difusão no interior poroso da partícula (a) no poro e (b) na superfície;
4. adsorção na superfície.

Figura 23 – Mecanismo de adsorção.



Fonte: SOUZA & PATERNELLA (2021)

Em se tratando de modelos ajustados por dados empíricos, diversos modelos cinéticos lineares são utilizados para avaliar o mecanismo que controla o processo adsorptivo (reação química, difusão ou transferência de massa), sendo os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem os mais comuns (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Deste modo, a metodologia matemática empregada para modelar o processo adsorptivo é como descrita a seguir:

4.4.3.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

Este modelo é descrito pela equação de Lagergren (equação 4):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

Onde:

k_1 é a constante de taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}).

q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g).

q_t é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg/g).

A devida manipulação da equação 4 resulta na equação 5, linearizada:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (5)$$

Onde o valor de k_1 pode ser determinado pelo gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

4.4.3.2 Modelo de pseudosegunda ordem

Este modelo pode ser expresso pela equação 6

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Onde:

k_2 é a constante de taxa de adsorção de pseudosegunda ordem (g/mg min).

Cuja devida manipulação resulta na equação 7, linearizada:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

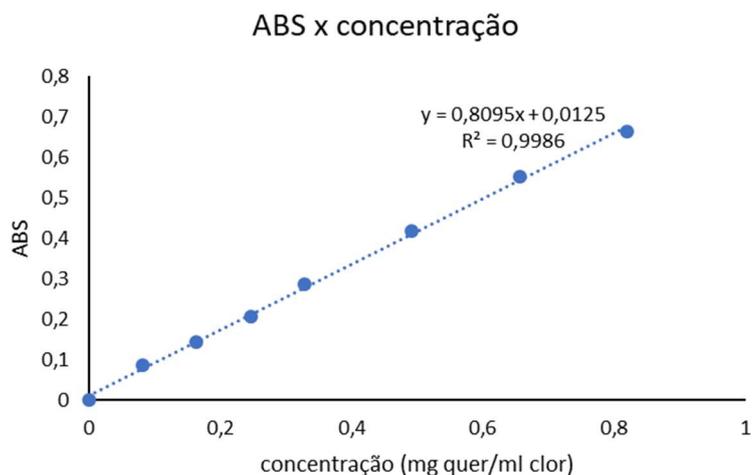
Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva obtida do gráfico t/q_t versus t , com relação de linearidade (R^2) próxima de 1.

4.4.4 Curva de calibração

A curva de calibração foi construída a mediante preparação de sete concentrações distintas de querosene em clorofórmio. Inicialmente foi produzida uma solução padrão de 1000 ppm (v/v), e esta foi diluída para 800, 600, 400, 300, 200 e 100 ppm.

A absorbância foi lida no espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-2550, no comprimento de onda de 260 nm, e o resultado da regressão linear se encontra na figura 24.

Figura 24 - gráfico de absorvância x concentração para diferentes concentrações de solução de querosene em clorofórmio.



Fonte: O autor.

A equação obtida pela regressão linear (Equação 8) apresentou elevado ajuste linear, com R^2 de 0.9986.

$$ABS = 0.8095 * (concentração) + 0.0125 \quad (8)$$

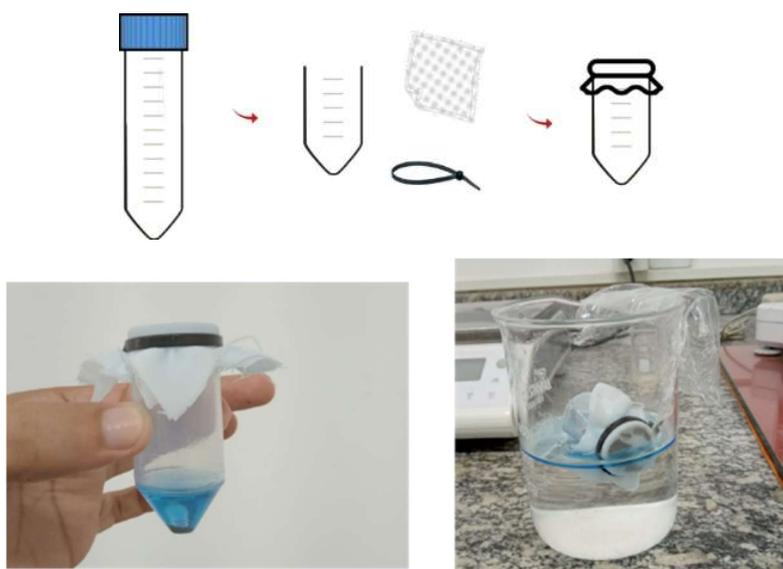
4.5 METODOLOGIA DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO

4.5.1 Separação com *Skimmers*

Adaptando a metodologia descrita por Nguyen *et al.* (2021), foram desenvolvidos *Skimmers* para avaliar a capacidade dos materiais sintetizados recuperarem querosene sobrenadante. Nesta metodologia, o volume coletado não depende da massa de sólido, mas do volume do recipiente utilizado na fabricação do *Skimmer*.

Pequenos pedaços de tecido de poliéster, conforme metodologia descrita por Wang *et al.* (2021), foram cortados em quadrados de 5 x 5 cm, lavados com água destilada, álcool absoluto (30 min) e acetona (30 min). Após a limpeza, o material foi seco em estufa por 24 h a 60 °C. Em seguida, um tubo Falcon de 50 mL foi tomado e cortado na altura referente a marcação de 25 mL. Uma tampa permeável foi fabricada com duas películas de tecido do poliéster previamente limpas entre as quais foram depositados 100 mg de cada sólido. A tampa permeável foi, então, presa às paredes do tubo com uma presilha plástica, conforme a figura 25:

Figura 25 – esquema de fabricação dos *Skimmers*.



Fonte: O autor

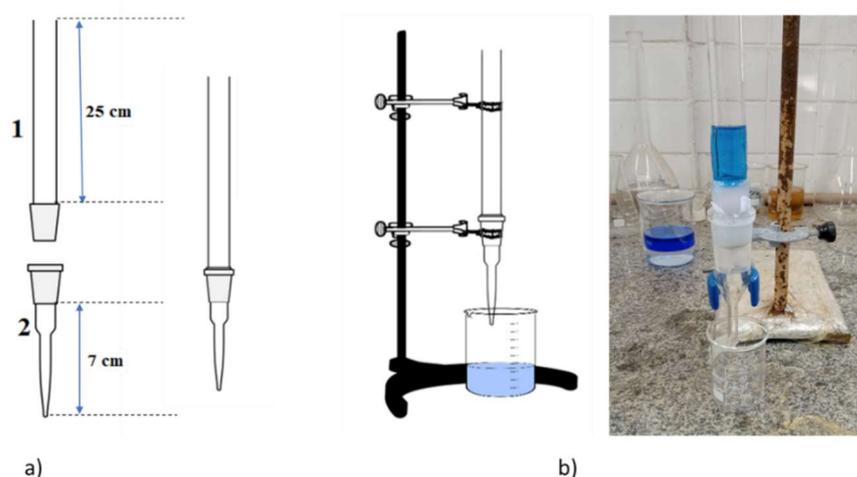
Após a preparação dos *skimmers*, 25 mL de querosene pigmentada com corante comercial (cristal azul, Altezza) juntamente com 300 mL de água destilada, foram adicionados a um béquer. Os *skimmers* foram submersos, erguidos e deixados gotejar até que o excesso de líquido tenha escoado. O conjunto foi pesado em vidro de relógio e reintroduzido ao béquer. Posteriormente, em intervalos de 3, 5, 7, 14 e 25 dias, novas pesagens foram realizadas mediante a mesma metodologia, de modo que se pudesse acompanhar o processo de captura do querosene sobrenadante.

4.5.2 Separação com filtração em coluna

Segundo a metodologia adaptada de Wang *et al.* (2021) e Guo *et al.* (2018), foram desenvolvidos filtros para avaliar a capacidade de aplicação dos sólidos na produção de membranas permeáveis à água ou ao querosene, dependendo da natureza da modificação realizada na estrutura base da vermiculita.

Os filtros foram produzidos segundo a mesma metodologia da película absorvente dos *skimmers*. Além disso, foi construída uma coluna para acomodação dos filtros, garantindo perfeita vedação, de modo que o único caminho possível para o fluxo de líquido seja através da membrana. A figura 26 apresenta o esquema visual da coluna desenvolvida.

Figura 26 – esquema de fabricação da coluna de separação. a) projeto de fabricação e b) esquema de montagem.



Fonte: O autor

Nesta metodologia, foram produzidos três filtros para cada material, cada filtro foi encaixado entre as peças 1 e 2, da coluna, para, em seguida, receber 20 mL de uma mistura 50/50%, em volume, de água e querosene. No primeiro conjunto de ensaios os filtros foram mantidos secos, ao ar, antes de receberem o volume da mistura. No segundo conjunto de ensaios os filtros foram previamente hidratados e, na terceira bateria de experimentos, cada filtro foi previamente umectado com querosene.

Nos ensaios de separação, para calcular o fluxo de filtrado através das membranas, o tempo de escoamento do fluido permeável foi registrado. Adicionalmente, após o processo, foi-se adicionando mais do fluido retido até que o limite de resistência à pressão da coluna de líquido fosse atingido. Assim, com o tempo de escoamento, o volume separado e a altura da coluna formada sobre a membrana; foi possível calcular o fluxo volumétrico e a pressão limite após a qual as primeiras gotas do retido começam a percolar o meio filtrante.

A equação 9 foi utilizada para calcular o fluxo através da seção transversal da área da membrana:

$$F = \frac{V}{A t} \quad (9)$$

Onde:

- F representa o fluxo volumétrico pela seção transversal por onde escoo o filtrado;
- V representa o volume escoado (L);

- A representa a área da seção transversal por onde escoar o filtrado (m^2);
- t representa o tempo de filtração (s).

A equação 10, por sua vez, foi utilizada pra determinar a pressão da coluna de líquido retida sobre a membrana:

$$P = \rho g h \quad (10)$$

Onde:

- P representa a pressão (Pa);
- ρ representa a densidade do fluido (kg/m^3);
- g representa a gravidade padrão ao nível do mar (m/s^2);
- h representa a altura da coluna de líquido retida sobre a seção transversal da membrana.

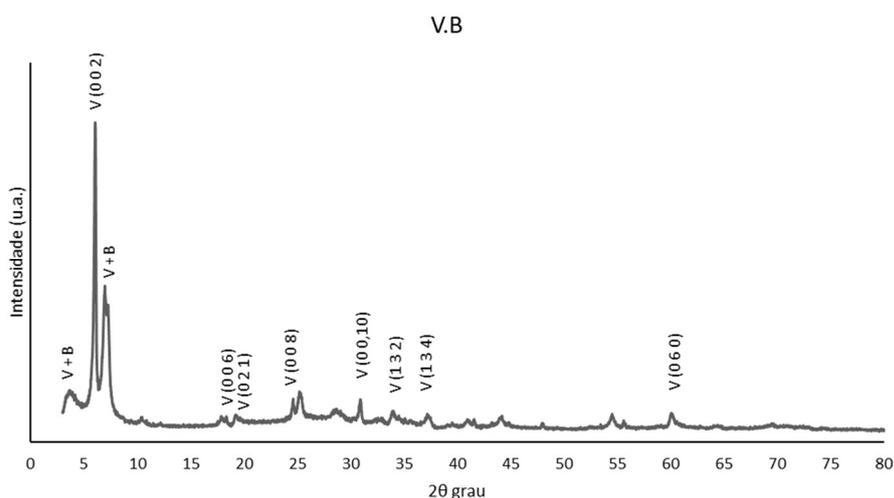
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISES DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X

A partir do cruzamento de dados apresentados por Valdiviezo *et al.* (2002), Martins *et al.* (2001), Fernandes e Da silva (2014), e Assunção (1985); foi possível indexar os picos presentes no difratograma de raios-x da vermiculita bruta. As distâncias interplanares associadas as reflexões analisadas no DRX da vermiculita bruta e nas demais modificações foram calculadas com a equação 2, que se refere à Lei de Bragg.

Os resultados de DRX para a vermiculita bruta se encontram na figura 27:

Figura 27 - DRX da amostra de vermiculita bruta V.B



Fonte: O autor

V – Vermiculita, B – Biotita.

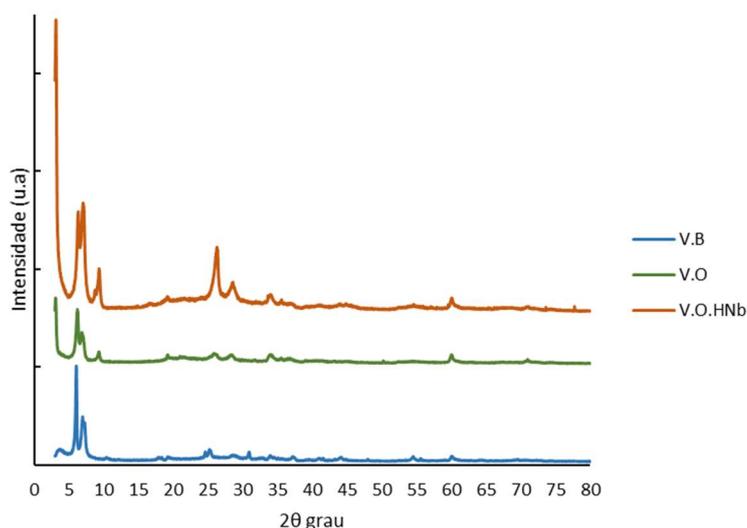
O segundo pico, indexado com o identificador V, representa a reflexão no plano principal da vermiculita, $d(0\ 0\ 2)$, correspondente a um ângulo 2θ de $6,06^\circ$, o que equivale a uma distância interlamelar de $14,57\ \text{Å}$. Este valor está de acordo com a literatura (MIRANDA, 2019; VALDIVIEZO *et al.*, 2002; MARTINS *et al.*, 2001; FERNANDES e DA SILVA 2014; ASSUNÇÃO, 1985).

As demais reflexões indexadas também com o identificador V, se referem a outros picos característicos da vermiculita. Reflexões indexadas com os identificadores V + B, se referem a presença de interstratificação de biotita.

De acordo com Alves (2009), a reflexão no plano $d(0\ 6\ 0)$ possibilita a distinção entre as variedades dioctaédricas e trioctaédricas, pois a dimensão de b , na célula unitária, é sensível ao tamanho dos cátions que ocupam os sítios da folha octaédrica. Para valores de $d(0\ 6\ 0)$ entre 1,49 e 1,50 Å, a argila é dioctaédrica, ao passo que, para valores entre 1,51 e 1,53 Å, a argila é trioctaédrica.

Deste modo, para um ângulo 2θ de $60,05^\circ$, com $d(0\ 6\ 0)$ de 1,53 Å, é possível afirmar que a vermiculita analisada é do tipo trioctaédrica. Os resultados do difratograma de raio-x para as amostras organofilizadas V.O e V.O.HNb, em comparação com a matriz bruta se encontram na figura 28:

Figura 28 – DRX das amostras V.O e V.O.HNb em comparação com a amostra V.B.



Fonte: O autor

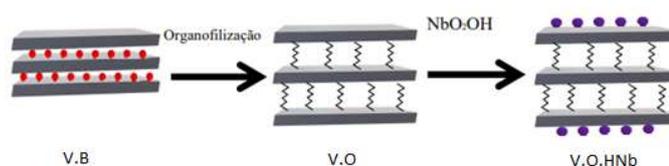
Ao se comparar os difratogramas da vermiculita organofilizada com CTAB com o da vermiculita bruta, pode-se dizer que, estruturalmente, os dois materiais são semelhantes. A alteração mais significativa, no entanto, se deve a diminuição nos valores de 2θ do primeiro pico característico da vermiculita, passando de $6,06^\circ$ a $3,08^\circ$, com um consequente aumento do espaçamento interlamelar $d(0\ 0\ 2)$, de 14,33 para 28,67 Å. Essa elevação do distanciamento interlamelar é um indicativo que o surfactante foi incorporado entre as lamelas do material, por troca catiônica.

O difratograma da amostra V.O.HNb, por sua vez, não apresentou nenhum pico característico representativo do ácido níobico. Segundo Miranda (2019), isso se deve ao fato de que este material apresenta estrutura amorfa, além da argila estar em maior

quantidade. Com relação ao espaçamento interlamelar relativo ao primeiro pico característico, $d(0\ 0\ 2)$, da vermiculita, o ângulo 2θ é de $3,14^\circ$, e está associado a uma distância de $28,16\ \text{\AA}$ entre as lamelas. Este valor é praticamente o mesmo que o apresentado na vermiculita organofílica, sugerindo que não há incorporação do NbO_2OH na região entre as lamelas. Se o oxihidróxido de nióbio foi incorporado com sucesso, a inferência é que sua deposição se dá na superfície do sólido.

Assim, com base na análise dos resultados de DRX, de acordo com o modelo proposto por Miranda (2019), acredita-se que a incorporação do CTAB se deu, de fato, na região interlamelar, restando ao ácido nióbio fixar-se à superfície, como apresentado na figura 29:

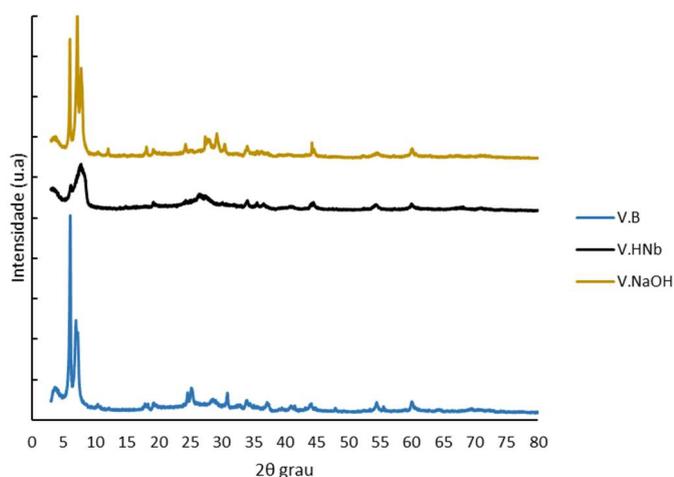
Figura 29 - Modelo proposto para as alterações (organofilização e deposição de ácido nióbio) na vermiculita bruta.



Fonte: adaptado de MIRANDA (2019)

O resultado dos difratogramas das amostras não organofilizadas, V.HNb e VNaOH, em comparação com a amostra bruta, se encontram na figura 30.

Figura 30 - DRX das amostras não organofilizadas V.HNb e V.NaOH, em comparação com a amostra V.B.



Fonte: O autor

Para a amostra V.HNb, o alargamento e a diminuição das reflexões podem ser explicados pela presença do ácido nióbio na estrutura, por se tratar de um material de natureza amorfa. No pico $d(0\ 0\ 2)$, característico da vermiculita, o ângulo 2θ foi mantido na região de $6,143^\circ$, associado a um espaçamento interlamelar de $14,37\ \text{Å}$. Pode-se afirmar, portanto, que não houve deposição de ácido nióbio na região entre as lamelas e sim na superfície do material.

Quanto ao DRX da amostra de vermiculita após tratamento alcalino, é possível ver que a ação do NaOH não introduz mudanças significativas na estrutura do material e, semelhantemente ao que foi observado na amostra V.HNb, o pico mais característico da vermiculita, relacionado a difração no plano $d(0\ 0\ 2)$, foi mantido na mesma região, exibindo espaçamento interlamelar praticamente igual ao da amostra bruta, por volta de $14,66\ \text{Å}$.

5.2 ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

A partir do cruzamento de dados apresentados por Líbano, Ramos Filho e Mariano (2019), Silva (2015), Hanken (2014) e Hanken, Raposo e Silva (2009); foi possível localizar as bandas de absorção características e identificar os grupos específicos presentes nos materiais analisados, segundo seu modo vibracional.

Na região em torno de $3442\ \text{cm}^{-1}$, a absorção diz respeito aos modos vibracionais associados aos grupos O-H estruturais e da água, presentes na amostra. As absorções na região de 2970 e $2875\ \text{cm}^{-1}$, referem-se às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico dos grupos CH_2 , respectivamente, evidenciando a presença de matéria orgânica na amostra de vermiculita pura. Na região de $1647\ \text{cm}^{-1}$, a absorção corresponde à deformação angular H-O-H, confirmando a presença de água na região interlamelar da vermiculita. A absorção na região de $993\ \text{cm}^{-1}$ deve-se ao estiramento assimétrico dos grupos Si-O-Si e Si-O-Al, presentes nas folhas tetraédricas e octaédricas. Na região de $810\ \text{cm}^{-1}$, a absorção é atribuída às vibrações de deformação da ligação Al-OH e as demais absorções observadas se devem as vibrações dos grupos Al-O/Si-O.

A tabela 1 apresenta as bandas de absorção associadas aos grupos identificados nas amostras de vermiculita bruta:

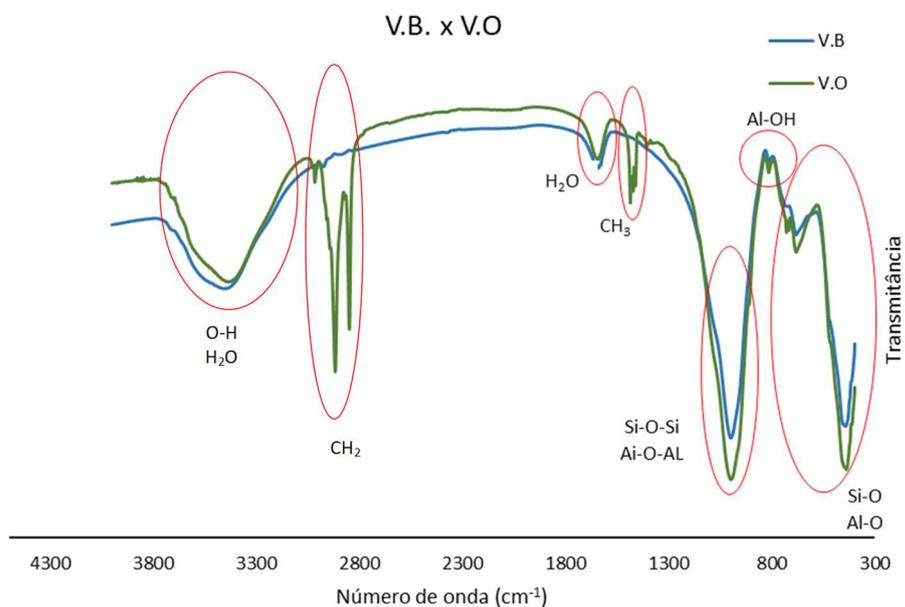
Tabela 1 - Bandas de absorção no infravermelho e os respectivos grupos associados a cada região de absorção.

Atribuição das bandas do espectro de infravermelho da vermiculita pura	
Posição (número de onda cm-1)	Atribuição
3442	Vibrações dos grupos OH estrutural e da água
2970	Estiramento assimétrico do grupo CH ₂
2875	Estiramento simétrico do grupo CH ₂
1647	Deformação angular O-H-O
993	Estiramento assimétrico Si-O-Si/Si-O-Al
810	Deformação Al-OH
740	Vibração Si-O/Al-O
686	Vibração Si-O/Al-O
441	Vibração Si-O

Fonte: LÍBANO, RAMOS FILHO e MARIANO (2019), SILVA (2015), HANKEN (2014) e HANKEN, RAPOSO & SILVA (2009)

Os resultados da espectroscopia de infravermelho para as amostras de vermiculita bruta e organofílica estão mostrados na a figura 31, apresentando os grupos característicos associados a cada região de absorção.

Figura 31 - Espectroscopia de infravermelho para a amostras de vermiculita bruta e organofílica.



Fonte: O autor

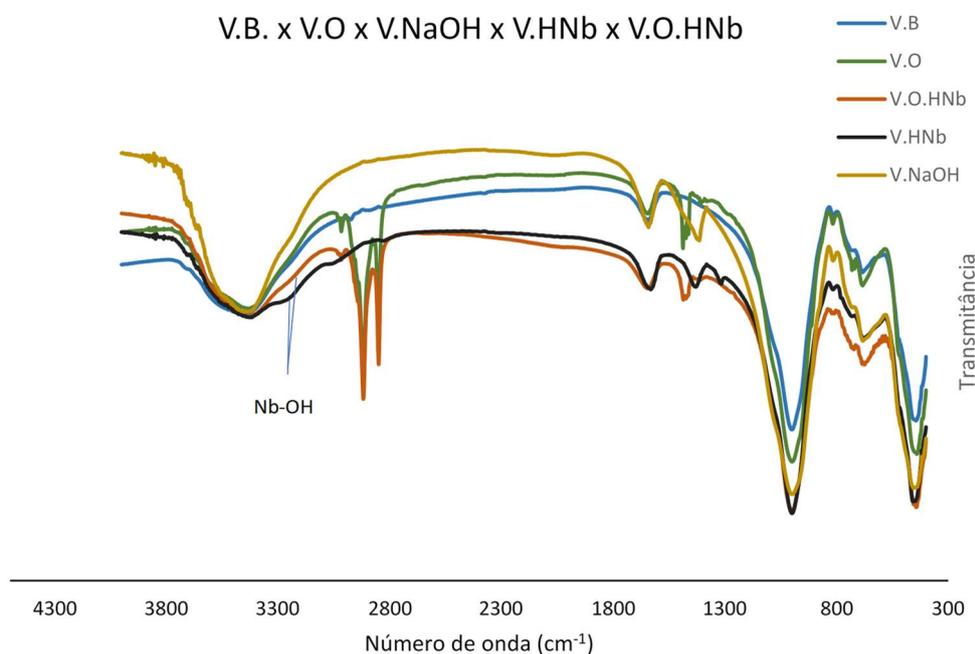
Analisando os espectros de infravermelho para as amostras V.B e V.O, vê-se o surgimento de novas bandas de absorção na região de 1487 e 1473 cm⁻¹. Essas bandas dizem respeito a vibrações de flexão do grupo CH₃, presente na estrutura do sal

quaternário de amônio (SILVA, 2015). Nota-se, também, a intensificação da absorção na região de 2916 e 2848 cm^{-1} , associadas ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos CH_2 , outrora presentes apenas na forma de matéria orgânica residual, na vermiculita bruta, mas agora detectados com mais intensidade por também fazerem parte da estrutura do CTAB.

Segundo Araújo (2016), o NbO_2OH apresenta bandas de absorção nas regiões de 505, 585 e 884 cm^{-1} . Todas essas regiões, no entanto, são sobrepostas por absorções também presentes na vermiculita, de modo que não ficam evidentes no espectro de absorção de infravermelho. Há também, segundo a mesma autora, outra banda de absorção característica do NbO_2OH , na faixa de 3236 cm^{-1} , que diz respeito a ao estiramento do grupo OH ligado ao metal. Esta banda fica especialmente evidente quando os espectros de absorção de infravermelho das amostras são sobrepostos.

A figura 32 apresenta essa superposição entre os espectros para todas as amostras.

Figura 32 - superposição dos espectros de absorção de infravermelho para as amostras V.B, V.O, V.NaOH, V.HNb e V.OHNb.



Fonte: O autor

5.3 ANÁLISES DE EDS E MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA

A tabela 2 apresenta os resultados das análises de EDS para todos os sólidos utilizados.

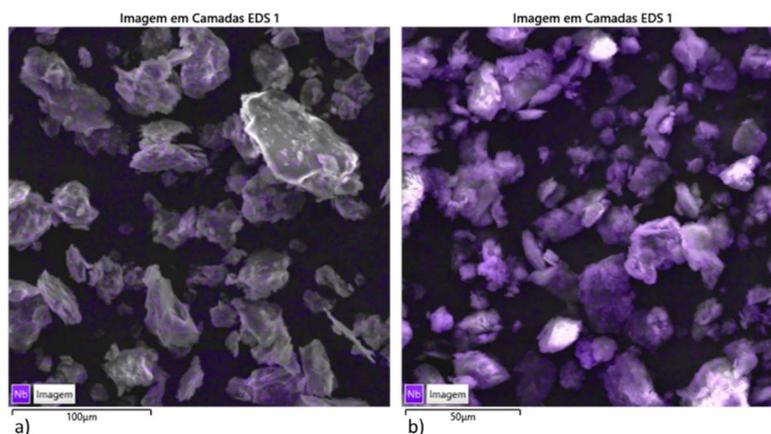
Tabela 2 – composição relativa das espécies investigadas mediante EDS

Espécies	V.B	V.O	V.HNb	V.O.HNb	V.NaOH
Si	41,2	39,2	38,0	37,1	40,2
Mg	20,1	21,3	21,3	20,4	22,6
Fe	15,8	14,6	15,2	11,5	14,4
Al	12,2	13,2	13,2	12,2	13,0
K	6,5	6,5	6,4	4,9	5,2
Na	2,0	3,5	3,8	0,2	1,6
Ti	1,9	1,6	1,6	1,4	1,3
Ca	0,3	0,2	0,2	0,0	1,6
Nb	0,0	0,0	0,4	12,2	0,1

Fonte: o autor

Em seu trabalho, Wang *et al.* (2021) sugere que o tratamento básico em zeólitas, que também apresentam óxidos de silício e alumínio em sua composição, incorre em diminuição da razão Si/Al e no aumento de grupos silanóis e aluminóis, tornando o material mais hidrofílico. Conforme os dados da tabela 2, observa-se, na comparação entre as amostras V.B e V.NaOH, uma leve diminuição da razão Si/Al, da ordem de 3,37 para 3,09. Paralelamente, enquanto a presença de nióbio, na amostra V.HNb, vai a 0,4%; na amostra V.O.HNb este percentual salta a 12,2%. O mapeamento da distribuição do nióbio nas amostras V.HNb e V.O.HNb, apresentado na figura 33, mostra a dispersão do metal:

Figura 33 – mapeamento da dispersão do nióbio, em violeta, nas amostras a) V.HNb e b) V.O.HNb



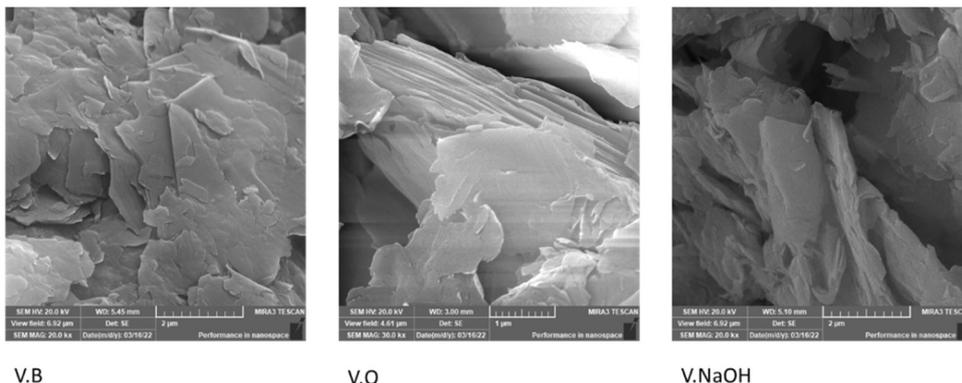
Fonte: O autor

Assim, tanto as quantidades percentuais relativas, apontadas na tabela 2, quanto os mapeamentos de nióbio, apresentados na imagem 33, demonstram claramente como a

deposição da fase contendo o metal se deu de forma muito mais efetiva na amostra organofílica que na amostra apenas funcionalizada com ácido nióbbico.

Ao observar as microscopias eletrônicas das amostras de vermiculita bruta, organofílica e alcalina, percebemos a característica geral deste argilomineral: material lamelar com estrutura de placas sobrepostas, conforme a figura 34:

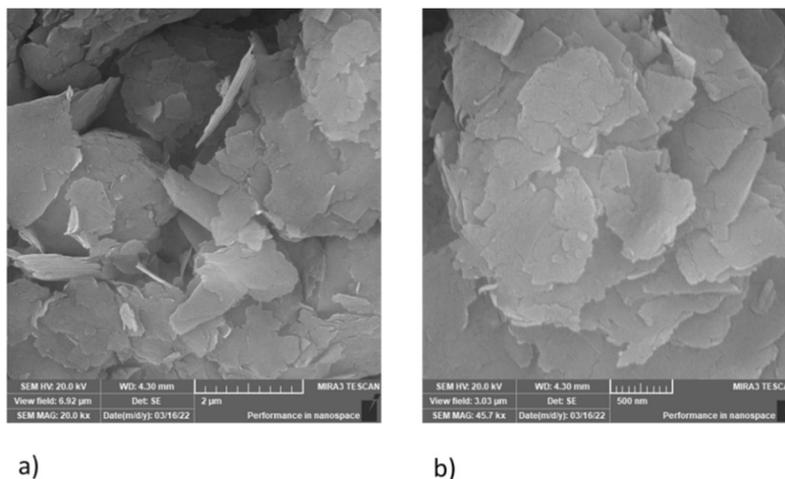
Figura 34 – MEVs das amostras V.B, V.O e V.NaOH



Fonte: O autor

Para a amostra V.HNb, as microscopias a), b), com aumentos de 20 e 45 mil vezes, conforme a figura 35, vemos as mesmas características que aquelas observadas nas amostras de vermiculita bruta, organofílica e alcalina.

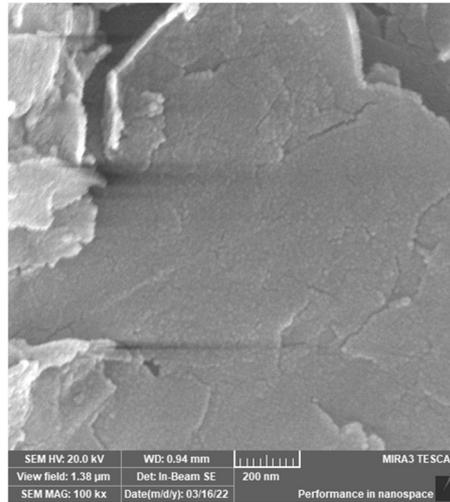
Figura 35 – MEVs com aumento de a) 20.000, b) 45.000 vezes para a amostra V.HNb.



Fonte: O autor.

A partir de 100 mil vezes de aumento, entretanto, é possível notar a presença de uma granulosidade na superfície das placas da argila, indicando a deposição de algum material que se distingue da vermiculita, conforme figura 36:

Figura 36 – MEV com aumento 100.000 vezes para a amostra V.HNb.



Fonte: O autor.

Segundo Miranda (2019), em virtude das substituições isomórficas de Al^{3+} por Mg^{2+} e de Si^{4+} por Al^{3+} , nas camadas octaédricas e tetraédricas, respectivamente, a carga superficial na vermiculita é sempre negativa em meio aquoso. Observa-se, porém, que com a incorporação de um surfactante na região interlamelar, é possível provocar alterações na carga superficial, gerando uma superfície parcial ou totalmente positiva.

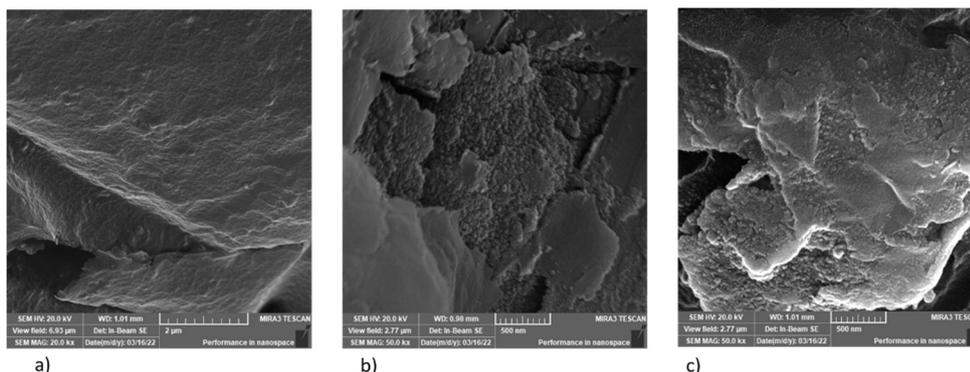
Considerando que o material adquira carga superficial positiva, a utilização de uma fonte de nióbio aniônica, como o oxalato amoniacal de nióbio, deve favorecer interação eletrostática entre o ânion que contém o metal e a superfície do argilomineral, seguida de hidrólise com formação de NbO_2OH . Paralelamente, quando a carga superficial é negativa, a fonte aniônica de nióbio, em virtude da repulsão coulombiana, deve proporcionar hidrólise e formação de NbO_2OH em solução, com posterior deposição na superfície do argilomineral. Nesta segunda hipótese o suporte não teria boa dispersão da fase metálica. Assim, na primeira hipótese, seria possível observar, mediante técnica adequada, a formação de depósitos de ácido nióbico dispersos sobre a superfície do material.

Os resultados de EDS e os mapeamentos de nióbio, apresentados anteriormente, são os primeiros indicativos de que, de fato, o processo de organofilização é determinante para a dispersão da fase contendo o metal na superfície da argila. A diferença de percentual e no mapeamento do nióbio nas amostras V.HNb (0,4%) e V.O.HNb (0,12%) são os primeiros resultados indicativos de que a troca dos cátions interlamelares pelo sal

quaternário de amônio dirige e potencializa a incorporação do ácido de nióbio na superfície do material.

Neste sentido, as microscopias da amostra V.O.HNb, conforme apresentadas na figura 37, confirmam os resultados de EDS e mapeamento do nióbio, assim como demonstram a presença dos depósitos de ácido nióbico, visíveis desde aumentos da ordem de 20 mil vezes:

Figura 37 – MEVs com aumento de a) 20.000 e b)/c) 50.000 vezes para a amostra V.O.HNb.



Fonte: O autor.

Assim, com base nas características morfológicas adquiridas pelas amostras modificadas com NbO_2OH , é possível inferir que os aglomerados observados são provenientes do metal. Adicionalmente, a elevada deposição da fase contendo o metal na superfície da amostra V.O.HNb, em comparação com a amostra V.HNb, também corrobora as hipóteses levantadas.

É possível dizer que a baixa concentração de aglomerados depositados na superfície do material V.HNb está de acordo com a hipótese de formação do NbO_2OH em solução, mediante hidrólise, sucedida de deposição na superfície negativa da argila. Isso está em linha com a baixa dispersão percebida da fase que contém o metal, nesta amostra.

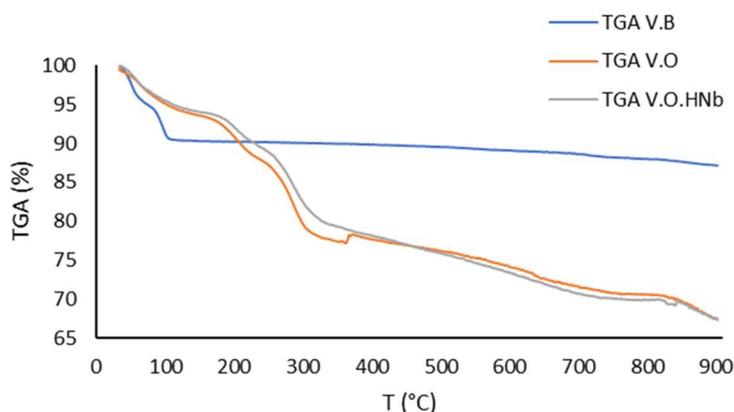
Paralelamente, considerando o aumento do espaçamento interlamelar observado na amostra de vermiculita organofílica (confirmado por DRX), podemos inferir que a incorporação do agente surfactante se dá no espaço entre as lamelas do material. Esta incorporação, portanto, atribui característica parcial ou totalmente positiva para a superfície da argila organofílica, sustentando a hipótese de que a formação do NbO_2OH

se dá na superfície do material e explica a elevada concentração de aglomerados atribuídos à fase que contém o nióbio, observados nas micrografias do material V.O.HNb.

5.4 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

A figura 38 apresenta as curvas de termogravimetria para os sólidos estudados. Assim, é possível avaliar os eventos térmicos sofridos pelo material enquanto a temperatura é gradualmente aumentada.

Figura 38 – TGA para as amostras VB, V.O. e V.O.HNb.



Fonte: O autor.

A tabela 3 resume as faixas de temperatura nas quais foram identificados eventos de perda de massa.

Tabela 3 – faixa de temperatura e perda de massa percentual para os eventos térmicos sofridos pelas amostras V.B, V.O e V.O.HNb.

Amostra	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Evento
V.B	35 – 67,1	3,8	I
	67,1 – 110	5,86	II
V.O	35 - 150	6,51	I
	150 - 245	6,14	II
	245 - 350	10,06	III
V.O.HNb	35 - 155	6,16	I
	155 - 238	4,25	II
	238 - 344	9,88	III

Fonte: O autor.

A termogravimetria do sólido V.B apresenta dois eventos de perda de massa entre 35 °C e 110 °C. Segundo dados da literatura, vermiculitas naturais costumam apresentar dois picos de temperatura nas faixas de 35 a 115 °C e 150 a 200 °C, relacionados ao desprendimento de moléculas de água adsorvidas à superfície e na região interlamelar do silicato. (GOMES, VISCONTE e PACHECO, 2010; SILVA *et al.*, 2014). A amostra em questão, porém, apresentou estes dois eventos térmicos num intervalo inferior (até 110 °C). Este resultado é corroborado pelo trabalho de Miranda (2019), com vermiculita proveniente da mesma região (Santa Luzia, PB).

Assim como obtido por Gomes, Visconte e Pacheco (2010), a análise do sólido organofílico apresentou os dois primeiros eventos (perda de umidade e água na região interlamelar) nos intervalos de 35 - 150 °C e 150 - 245 °C, além de um terceiro evento na faixa de 245 – 350 °C, que corresponde à decomposição do sal quaternário de amônio. Este resultado, assim como o aumento do espaçamento interlamelar, identificado pelo difratograma de raios-x, é mais uma evidência da incorporação do CTAB à matriz vermiculita.

Segundo Miranda (2019), o ácido nióbio puro e o ácido nióbio coprecipitado com CTAB possuem curvas de termogravimetria bem semelhantes. O primeiro, numa faixa de 22 – 80 °C, apresenta eventos térmicos de perda de umidade, seguida de liberação da água quimicamente ligada, juntamente com a desidroxilação das hidroxilas estruturais ligadas ao metal, num intervalo de 241 °C a 307 °C. O ácido nióbio organofilizado, por sua vez, apresenta os mesmos fenômenos em intervalos de 22 °C a 70 °C e 228 °C a 341 °C.

Assim, avaliando o comportamento da perda de massa para o composto V.O.HNb, juntamente com os dados apresentados na tabela 2, nota-se que esta amostra exibe comportamento semelhante à amostra V.O. Nos primeiros dois eventos temos as mesmas liberações de umidade e água interlamelar, ao passo que o terceiro evento corresponde tanto à degradação do surfactante quanto à desidroxilação das hidroxilas ligadas ao nióbio.

5.5 ENSAIOS DE BANHO FINITO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO

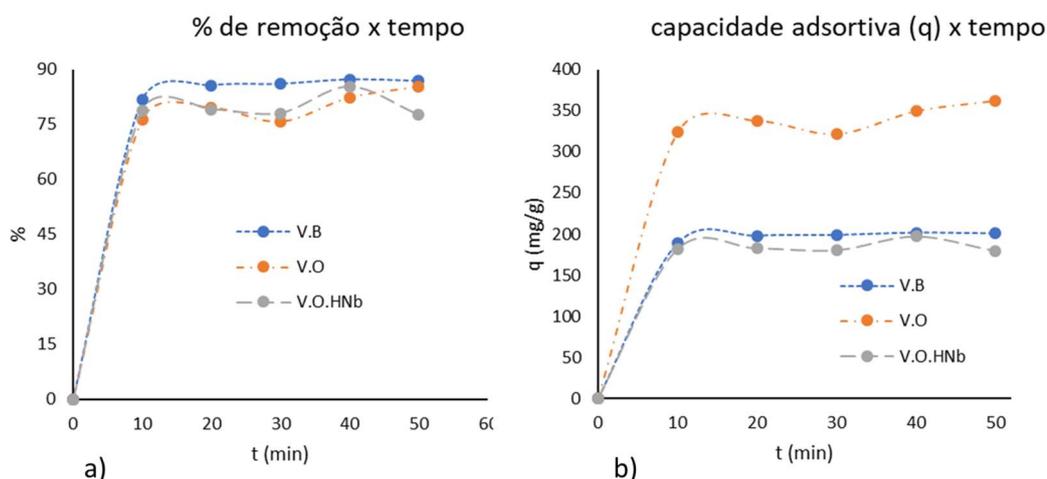
Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção foram determinados segundo a metodologia do banho finito e as concentrações residuais de querosene emulsionado na

água produzida sintética, após o tempo de contato, foram medidas pelo método do clorofórmio, conforme descrito na seção 4.4.

A capacidade de adsorção (q_e), para cada sólido, foi calculada de acordo com a equação 3.

Os resultados deste procedimento estão representados na figura 39:

Figura 39 – gráficos de a) % de remoção e c) capacidade adsortiva, no tempo, para os sólidos V.B, V.O e V.O.HNb.



Fonte: O autor.

Os resultados cinéticos obtidos para as amostras V.B, V.O e V.O.HNb mostram que a cinética de decaimento da concentração do analito (querosene) é bastante rápida. Nos primeiros 10 minutos de processo já é possível notar que as capacidades adsortivas e os percentuais de remoção atingem seus respectivos patamares. A amostra de vermiculita bruta exibe uma assíntota bem definida e, a partir de 20 minutos de contato, seu percentual de remoção fica em torno de 86%. Em termos do percentual de remoção, as amostras V.O.HNb e V.O, tiveram desempenhos bem semelhantes, a menos de um pequeno decaimento da amostra contendo nióbio, no último ponto. Os percentuais finais de remoção, para estas duas amostras, foram de 77,61 e 85,27%, respectivamente.

Com relação à capacidade adsortiva, entretanto, a amostra V.O atingiu valores bem superiores aos das amostras V.B e V.O.HNb, que tiveram desempenhos bem próximos, com valores finais de 200,88 e 179,56 mg/g, respectivamente. Cabe ressaltar que as condições experimentais, sobretudo a concentração inicial do analito, exercem influência importante, sobretudo nos valores alcançados pela capacidade adsortiva.

As concentrações finais alcançadas pelas amostras tratadas com os sólidos V.B e V.O.HNb foram de 15,24 e 25,9 mg/L, inferiores aos 29 mg/L exigidos pela Resolução CONAMA n° 393, para descarte em plataformas marítimas. As amostras tratadas com V.O alcançaram valores ligeiramente acima do limite estabelecido (31 mg/L).

Observou-se, experimentalmente, que a amostra contendo o nióbio possui característica hidrofóbica. No momento da adição da água produzida sintiética, amontoados agregados do sólido V.O.HNb se mantinham unidos, no fundo do Erlenmeyer, envoltos pela fase fluida, mas sem se misturar com ela. Estes agregados sólidos só se dispersavam após o início da agitação. Portanto, se supõe que a vermiculita bruta, por seu caráter hidrofílico, tenha tido mais sucesso em se misturar no efluente e encontrar as gotículas de querosene dispersas. A tabela 4 apresenta valores de percentual de remoção e capacidades de adsorção de pesquisas, já citadas, desenvolvidas, sobretudo, com argilominerais, juntamente com os dados obtidos por este trabalho:

Tabela 4 – percentuais de remoção e capacidades de adsorção – levantamento da literatura.

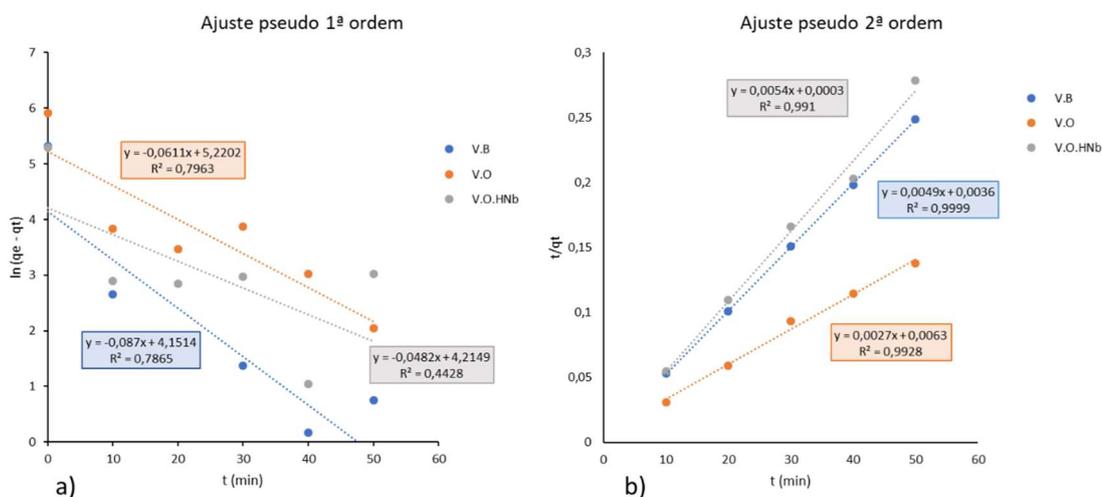
Fonte	Materiais	% de remoção	Capacidades de adsorção (mg/g)
Carmody et al. (2006)	Mont. e bent. organofílicas	De 88 a 90 %	De 1200 a 7200
Mota et al. (2011)	Verm. organofílica	95,03%	48,65
Turak e Afşar (2007)	Mont., ilita, moscov. e caul. termicamente ativadas	De 7 a 98%	-
Ramos et al. (2016)	Verm. expandida e atapul.	90,8 e 67,57%	16,98 e 7,23
Okiel, El-Sayed e El-Kady (2011)	C ativ., bent. e C dep.	83,5; 94,5 e 96,5%	334, 378 e 386
O autor	V.B, V.O e V.O.HNb	85,22; 85,27 e 77,61%	200,88; 362,25 e 179,56

Fonte: O autor.

Os valores divergem bastante, entre si, pois, além da característica do sólido utilizado, dependem de diversas outras variáveis, como concentração inicial, tipo de adsorvato, temperatura, etc.

Com relação ao ajuste dos dados aos modelos cinéticos de pseudo primeira e segunda ordem, com ajuste linear, a partir das equações 3 e 5, os resultados são como mostra a figura 40:

Figura 40 – Ajuste linear ao modelo de a) pseudo primeira ordem e b) pseudo segunda ordem para os sólidos V.B, V.O e V.O.HNb.



Fonte: O autor.

A tabela 5 expande os resultados apresentados na figura 40:

Tabela 5 – ajuste dos dados aos modelos de primeira e pseudo segunda ordem para os materiais V.B, V.O e V.O.HNb.

Modelos	Sólidos		
	V.B	V.O	V.O.HNb
Pseudo primeira ordem			
qe exp. (mg/g)	200,88	362,25	179,56
qe calc. (mg/g)	63,52	184,97	67,68
Erro %	68,37	48,93	62,30
k ₁ (min ⁻¹)	0,087	0,061	0,0482
R ²	0,7865	0,7963	0,4428
Pseudo segunda ordem			
qe exp. (mg/g)	200,88	362,25	179,56
qe calc. (mg/g)	204,08	370,37	185,18
Erro %	1,59	2,24	3,12
k ₁ (g/mg min)	0,0067	0,0011	0,0972
R ²	0,9999	0,991	0,9928

Fonte: O autor.

A análise gráfica da figura 40 já permite supor que o modelo de pseudo segunda ordem é o mais adequado para descrever o processo adsorptivo para todos os sólidos. Da tabela 6, porém, podemos extrair informações quantitativas para embasar esta afirmação.

Em se tratando de um ajuste linear, sabe-se que, quanto mais aproximado da unidade estiver o coeficiente de correlação (R²), mais ajustados à reta estarão os dados

analisados. Sendo assim, corroborando a percepção visual das curvas plotadas na figura 44, os valores de R^2 , quando do ajuste ao modelo de pseudo primeira ordem, deixam claro que esta modelagem não se aplica ao fenômeno observado. Todos os valores de R^2 para este modelo estiveram muito abaixo da unidade, com destaque à linearização dos dados da amostra V.B.HNb, que obteve coeficiente de ajuste de apenas 0,4428. Com efeito, as capacidades adsorptivas no equilíbrio (q_e) discrepam em mais de 48%, para todos os sólidos, em relação ao valor obtido experimentalmente.

Paralelamente, quando ajustados ao modelo de pseudo segunda ordem, as diferenças percentuais entre o q_e experimental e calculado foram inferiores 4%, com destaque à amostra de vermiculita bruta, cujo valor calculado esteve apenas 1,59% abaixo do valor obtido experimentalmente. No ajuste à linearização esta também foi amostra que alcançou melhor correlação, com R^2 de 0,9999. As demais também atingiram valores próximos de 1, confirmando que o modelo de pseudo segunda ordem descreve bem o fenômeno para os 3 materiais. As constantes de taxa de adsorção para as amostras V.B, V.O e V.O.HNb são de 0,0067, 0,0011 e 0,0972 g/mg min, respectivamente.

5.6 SEPARAÇÃO COM *SKIMMERS*

Conforme a metodologia descrita na seção 4.5.1, o acúmulo de querosene, em gramas, recuperado por meio da utilização de *skimmers*, foi acompanhado através de pesagens periódicas, realizadas em intervalos de 3, 5, 7, 14 e 25 dias. Os dados obtidos se encontram na tabela 6:

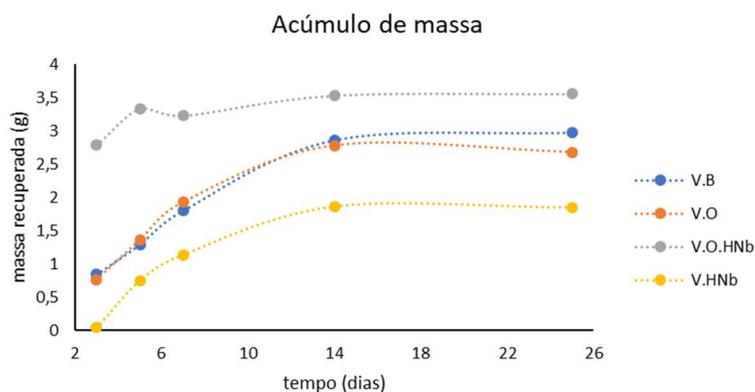
Tabela 6 – ganho de massa do sistema com skimmer ao longo dos dias.

Material	Massa acumulada (g)				
	Dia3	Dia 5	Dia 7	Dia 14	Dia 25
V.B	0,843	1,294	1,803	2,864	2,979
V.O	0,768	1,362	1,93	2,782	2,681
V.O.HNb	2,789	3,338	3,233	3,535	3,559
V.HNb	0,043	0,753	1,141	1,867	1,851

Fonte: O autor.

Estes resultados podem ser melhor visualizados na figura 41:

Figura 41 – massa de querosene recuperada ao longo do tempo (dias) para os *skimmers* produzidos com os sólidos V.B, V.O, V.HNb e V.O.HNb.



Fonte: O autor.

Conforme a figura 41, o *skimmer* dotado do material V.O.HNb teve o melhor desempenho e também atingiu saturação mais rapidamente que os demais, ao passo que o material V.HNb teve o pior desempenho. Os resultados obtidos pelos materiais V.B e V.O foram bastante próximos. Para quantificar o desempenho de cada material, utilizamos a relação entre a massa de querosene capturada e a massa de sólido utilizada. Em todos os *skimmers*, 100 mg de sólido foram depositados. Os resultados desta razão estão representados na tabela 7:

Tabela 7 – relação entre a massa de querosene capturado e a massa de sólido depositado em cada *skimmer*.

Massa de querosene acumulada (g)/massa de sólido utilizada (g)					
Material	Dia 3	Dia 5	Dia 7	Dia 14	Dia 25
V.B	8.43	12.94	18.03	28.64	29.79
V.O	7.68	13.62	19.3	27.82	26.81
V.O.HNb	27.89	33.38	32.33	35.35	35.59
V.HNb	0.43	7.53	11.41	18.67	18.51

Fonte: O autor.

Novamente, fica evidenciado como os valores obtidos pelas amostras V.B e V.O estão próximos. Destaca-se a capacidade de recuperação de querosene pelo *skimmer* produzido com o material V.O.HNb, que atinge valores por volta de 35 g de óleo a cada grama de sólido utilizados. Também podemos estabelecer a relação entre a massa de querosene relativa aos 25 mL adicionados a cada béquer e a quantidade de capturada por

cada *skimmer*, determinando o percentual de recuperação para cada sistema, conforme apresentado na tabela 8:

Tabela 8 – percentual de querosene recuperado com relação a massa inicial de querosene adicionada.

Material	Percentual de recuperação (%)				
	Dia 3	Dia 5	Dia 7	Dia 14	Dia 25
V.B	4,32	6,63	9,24	14,68	15,27
V.O	3,94	6,98	9,89	14,26	13,74
V.O.HNb	14,20	17,11	16,57	18,12	18,24
V.HNb	0,22	3,86	5,8	9,57	9,94

Fonte: O autor.

O sistema contendo o sólido V.O.HNb conseguiu reter pouco mais de 18% da massa disponível de querosene, o dobro da eficiência apresentada pela amostra V.HNb, que ficou ligeiramente abaixo dos 10%.

5.7 SEPARAÇÃO POR FILTRAÇÃO

Os ensaios de filtração foram conduzidos de três formas: filtros secos, previamente hidratados e previamente umectados com querosene. As massas de querosene utilizadas foram pesadas antes e depois dos processos de separação para avaliar a capacidade de recuperação, de cada material. A tabela 9 apresenta um resumo do comportamento de cada material nas diferentes condições experimentais:

Tabela 9 – resumo do comportamento dos ensaios de filtração.

Material	Seco	Hidratado	Umectado	Comentário
V.B	Sem retenção	Sem retenção ¹	Sem retenção ¹	¹ Escoamento lento
V.O	Sem retenção	Sem retenção ¹	Retém água	¹ Reteve o óleo por uns instantes
V.O.HNb	Sem retenção	Sem retenção	Retém água	
V.HNb	Retém óleo ¹	Retém óleo e	Retém água	¹ Houve passagem das primeiras gotículas de óleo e seguida de escoamento lento da água.
V.NaOH	Retém óleo ¹	Retém óleo	Sem retenção ²	¹ Houve passagem das primeiras gotículas de óleo. ² Lentamente

Fonte: O autor.

As massas de querosene adicionadas em cada ensaio foram pesadas antes e depois dos processos de separação. Considerando os sistemas que exibiram comportamento definido de retenção, ao querosene ou à água, os percentuais de recuperação após a primeira separação foram calculados e estão representados na tabela 10:

Tabela 10 – percentual de recuperação de primeiro uso nos ensaios de filtração.

Material	Percentual de recuperação do querosene (%)	
	Hidratado ¹	Umectado ²
V.B	-	-
V.O	-	96,54
V.O.HNb	-	94,16
V.HNb	94,04	98,48
V.NaOH	96,84	-

Fonte: O autor.

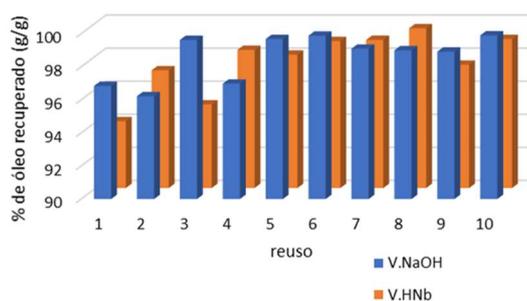
¹Hidratado – foi permeável à água e reteve o querosene. ²Umectado – foi permeável ao querosene e reteve a água.

Os ensaios de separação por filtração foram repetidos ao menos 10 vezes e todos os filtros que exibiram algum tipo de retenção, seja ao querosene, seja à água, mostraram estabilidade e capacidade de reutilização.

Em virtude da diferença de densidade do querosene e da água, quando adicionados à coluna adaptada com o filtro, a água toma a base da vidraria e a fase oleica fica elevada. Assim, os sistemas que apresentam permeabilidade à água e retenção ao querosene, neste tipo de montagem, são favorecidos.

A figura 42 apresenta o percentual de recuperação da massa de querosene utilizada nos 10 primeiros ensaios de reutilização dos filtros dotados dos materiais V.HNb e V.NaOH previamente hidratados.

Figura 42 – percentual de recuperação da massa de querosene nas 10 primeiras reutilizações dos filtros produzidos com os sólidos V.NaOH e V.HNb previamente hidratados.



Fonte: O autor.

Para o filtro contendo V.NaOH, os percentuais de recuperação ficaram entre 96,21% e 99,89%, ao passo que o filtro contendo V.HNb apresentou desempenho entre 94,04% e 99,66%.

Conforme a metodologia descrita na seção 5.7 e com o uso das equações 9 e 10, para o cálculo dos fluxos (F) e das pressões exercidas pelas colunas de fluido (P), estes valores foram registrados e calculados. A tabela 11 exhibe esses resultados.

Tabela 11 – tempo de escoamento (t), altura da coluna de fluido (h), fluxo volumétrico (F) e pressão da coluna de fluido (P) registrados no ensaio de separação com as membranas dos materiais V.O, V.O.HNb, V.HNb e V.NaOH.

	V.O	V.O.HNb	V.HNb		V.NaOH
	Umectado ¹	Umectado ¹	Umectado ¹	Hidratado ²	Hidratado ²
t (min)	5,65	13,2	1,97	9,08	10,97
h (m)	8	12	10	23	20,50
F (L/m ² s)	0,16	0,07	0,43	0,08	0,09
P (kPa)	0,78	1,17	0,98	1,85	1,65

Fonte: O autor.

¹Umectado – foi permeável ao querosene e reteve a água. ²Hidratado – foi permeável à água e reteve o querosene.

Os tempos de escoamento do querosene, através do filtro V.O.HNb; e da água, através dos filtros V.HNb e V.NaOH hidratados, foram semelhantes: por volta de 13, 9 e 11 minutos, respectivamente. O escoamento mais rápido se deu através do filtro do material V.HNb umectado, onde o querosene escoou e foi separado em menos de 2 minutos. A pressão da coluna de fluido, suportada pelas membranas V.O.HNb e V.HNb foram semelhantes, em torno de 1 kPa, com vantagem para a variante organofílica. Já a membrana V.HNb previamente hidratada conseguiu suportar 23 cm de coluna de querosene, quando as primeiras gotas do material começaram a transpor a barreira. Neste caso, a pressão exercida foi de 1,85 kPa.

6 CONCLUSÕES

Os resultados de difração de raios-x e espectroscopia de infravermelho mostraram que a incorporação do agente organofílico, o CTAB, bem como a deposição do ácido nióbio, foram eficientes. Em termos da incorporação do CTAB, esta conclusão é corroborada pelo aumento do espaçamento interlamelar, observado na comparação entre os resultados extraídos dos DRXs das amostras V.B e V.O. Quando a comparação foi feita entre os DRXs dos sólidos V.O e V.O.HNb, observou-se que o novo distanciamento interlamelar foi mantido. Isto comprova que a deposição do ácido nióbio, após a organofilização, não interfere na região interlamelar, sugerindo que esta modificação se dá na superfície do argilomineral. Além disso, em se tratando da adesão do ácido nióbio, o alargamento da banda na faixa de 3236 cm^{-1} , característico do material NbO_2OH , aponto para sua presença na estrutura dos novos compósitos.

Ainda sobre a dispersão do ácido nióbio na superfície da vermiculita, os resultados de EDS e mapeamento desta espécie, nos sólidos com ela modificados, mostraram que a incorporação na estrutura do sólido previamente organofilizado foi bem mais efetiva do que quando a matriz receptora era apenas vermiculita bruta.

Isto ocorre porque, como previsto, a incorporação prévia do CTAB torna a carga superficial do argilomineral positiva, dirigindo a formação dos depósitos de ácido nióbio observados nas microscopias do material V.O.HNb.

Com relação aos ensaios de adsorção, nota-se a rapidez com a qual o processo se dá. De um modo geral, por volta de 10 minutos são suficientes para que as concentrações de equilíbrio sejam atingidas. A dificuldade de estabilização da emulsão é uma questão a ser levada em consideração. Em termos do desempenho na remoção de querosene, todos tiveram bons desempenhos, atingindo percentuais de remoção de 77,61, 85,27 e 85,22%, para os sólidos V.B, V.O e V.HNb, respectivamente. As concentrações finais obtidas também foram satisfatórias e alcançaram valores próximos ou abaixo do limite estabelecido pela legislação.

Em termos do modelo cinético adequado, a cinética de pseudo segunda ordem mostrou um ótimo ajuste, com valores de coeficiente de correlação próximos à unidade, além de coerência entre os valores de capacidade adsortiva experimentais e calculados.

A estratégia de separação das misturas água/óleo por intermédio da aplicação de *skimmers* e filtração também apresentaram resultados satisfatórios. Na primeira

aplicação, com o uso de *skimmers*, o material V.O.HNb mostrou o melhor desempenho. Este material exibe, além da hidrofobicidade conferida pela incorporação do surfactante, rugosidade hierárquica em escala micro/nanométrica conferida pela deposição do ácido nióbio. A combinação dessas características permitiu a recuperação de 35,59 g de querosene a cada 1 g de sólido utilizado, com capacidade de remoção de 18,24% do querosene sobrenadante.

Finalmente, na estratégia de separação por filtração, os resultados foram diversos, com os materiais V.O, V.O.HNb sendo permeáveis ao querosene e impermeáveis à água, quando pré umectados com o querosene, enquanto o material V.NaOH exibiu permeabilidade à água e retenção ao querosene, quando pré hidratado. O destaque, nesta estratégia, fica por conta da amostra V.HNb, que foi capaz de filtrar água ou querosene, quando pré hidratada ou pré umectada, respectivamente. Esta também foi a amostra que, na aplicação em membrana filtrante, exibiu a melhor vazão volumétrica (0,43 L/m²s) quando permeável à água. O tempo de escoamento foi de apenas 1 minuto e 97 segundos.

Em termos da resistência à pressão da coluna de líquido, as membranas contendo V.O.HNb pré umectada e aquelas contendo V.HNb e V.NaOH, ambas pré hidratadas, também se destacaram. No primeiro caso, sustentando uma coluna de água, o material V.O.HNb foi submetido a uma pressão de 1,17 kPa. As amostras pré hidratadas que suportavam uma coluna de querosene foram submetidas a pressões de 1,85 e 1,65 kPa.

Em termos de aplicabilidade, especificamente na proposta deste trabalho (óleo menos denso do que a água), os materiais V.NaOH e V.HNb, ambos pré hidratados, foram os que melhor desempenharam a função de separar as misturas água/óleo, uma vez que a passagem da água pelos filtros é favorecida pela gravidade. Os filtros mostraram estabilidade nas sucessivas repetições, com valores percentuais de recuperação do querosene superiores a 94%.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, Ana. Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas. Orientadora: Maria Gardênnia da Fonseca. Coorientador: José Geraldo de Paiva Espínola. 2009. 122f. Tese de Doutorado –Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

ARAÚJO, Dimitri *et al*, REMOÇÃO DO ÓLEO DA ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO O CARVÃO ATIVADO COMERCIAL, **HOLOS**, v. 8, n. 0, p. 12–31, 2017.

ARAÚJO, Marcella. Síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de compósitos de nióbio/argila em reações de oxidação. 2016. Dissertação de Mestrado – Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

ASSUNÇÃO, Ligia. Estudo da expansão e caracterização de vermiculitas nordestinas. Dissertação de Mestrado – Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1985.

BATISTA, Luana Márcia Bezerra; OLIVEIRA, João Leonardo Freitas; BEZERRA, Franciel Aureliano; *et al*. Synthesis, characterization and evaluation of niobium catalysts in the flash pyrolysis of glycerol. **Solid State Sciences**, v. 97, p. 105977, 2019.

BHUSHAN, Bharat. Bioinspired oil–water separation approaches for oil spill clean-up and water purification. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 377, n. 2150, p. 20190120, 2019.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), **Resolução nº 482 de outubro de 2017**. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2017.

_____. Agência Nacional de Mineração. **Sumário Mineral Brasileiro 2018**, 2018. Disponível em: < https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/vermiculita_sm_2018> Acesso em 02 julh. 2021.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), **Resolução nº 430 de maio de 2011**. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2011.

_____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), **Resolução nº 393 de agosto de 2007**. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2007.

ALMASRI, Dema A. *et al*, High performance hydroxyiron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal, **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 1–12, 2018.

BROWN, P. S.; BHUSHAN, B. Bioinspired, roughness-induced, water and oil superphilic and superphobic coatings prepared by adaptable layer-by-layer technique. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, 10 set. 2015.

BUENO DE CASTRO; C. MARTINS, L. A; FERREIRA, G. S. As relações entre os acidentes na indústria de petróleo e o desenvolvimento das normas e marcos regulatórios associados: um estudo exploratório. *In: congresso nacional de engenharia de petróleo, gás natural e biocombustíveis*, 1, 2015, Paraíba. **Anais [...]**. Campina Grande: Conepetro, 2015, Plataforma Espaço Digital, disponível em: <https://www.editorarealize.com.br/artigo/visualizar/10231>. Acesso em: 19 abr. 2022.

CABRAL, Rayssa; SANTOS, Dheiver. Estudo das principais técnicas para o tratamento de água produzida de petróleo. Uma análise das principais metodologias utilizadas em campo. **Caderno De Graduação**. v. 5, n. 2, 175-184, Mai 2019.

CARMODY, Onuma *et al.* Adsorption of hydrocarbons on organo-clays—implications for oil spill remediation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, n. 1, p. 17-24, 2007.

CORRÊA, Livia Pita; GUIMARÃES, Vitor Nunes; HESPANHOL, Láine Ignácio; *et al.* Impacto ambiental causado pelo descarte de óleo: estudo do destino que é dado para o óleo de cozinha usado pelos moradores de um condomínio residencial em Campos dos Goytacazes - RJ. **Revista Brasileira de Planejamento e Desenvolvimento**, v. 7, n. 3, p. 341, 2018.

CURBELO, Fabíola – Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. 2002. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2002.

DE OLIVEIRA, Luiz C.A.; COSTA, Nathália T.; PLIEGO, Josefredo R.; *et al.* Amphiphilic niobium oxyhydroxide as a hybrid catalyst for sulfur removal from fuel in a biphasic system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 43–48, 2014.

ELASTEC. X150 Oil Skimmer. Disponível em: <https://www.elastec.com/products/oil-spill-skimmers/grooved-disc-skimmers/x150-skimmer/>. Acesso em: 20 abr. 2022.

FERNANDES, M. V. S.; DA SILVA, L. R. D., Síntese e caracterização de vermiculita mesoporosa obtida por modificação com sais complexos de alumínio e lantânio, **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 205–210, 2014.

GABARDO, Irene. Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar. 2007. Tese de Doutorado - Físico-Química; Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GOMES, Ana. Gestão Ambiental da Água Produzida na Indústria de Petróleo: Melhores Práticas e Experiências Internacionais. 2014. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

GOMES, E. V. D.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Processo de organofilização de vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio. **Cerâmica**, v. 56, n. 337, p. 44–48, mar. 2010.

GUO, Danyi *et al.* A facile preparation of superhydrophobic halloysite-based meshes for efficient oil–water separation. **Applied Clay Science**, v. 156, p. 195–201, maio 2018.

Hanken, Ruth – **Desenvolvimento de bionanocompósitos de biopolietileno/argila vermiculita organofílica**. Orientador: Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo. Dissertação de Mestrado – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014.

HANKEN, Ruth.; RAPOSO, Claudia.; SILVA, Poliana. Vermiculitas da Região do Nordeste Brasileiro: Análise Comparativa. *In: 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA*, 53., 2009, Guarujá. **Anais [...]**, Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM), 2009.

HARVEY, C. C.; LAGALY, G. CONVENTIONAL APPLICATIONS. *In: BERGAYA, Faïza; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. Handbook of Clay Science, Volume 1 - 1st Edition*. [S.I.]: ELSEVIER, 2006. p 501 – 540.

KOCH, K. *et al.* Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion. **Soft Matter**, v. 5, n. 7, p. 1386, 2009.

LEITÃO, Ted. A intercalação de cations metálicos e seu efeito sobre as propriedades de esfoliação e inchamento da vermiculita de santa luzia - PB. Dissertação de Mestrado - Pós-Graduação em Engenharia de Mina, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

LÍBANO, Elaine; RAMOS FILHO, Florêncio; MARIANO, Danielle. Síntese de argila organofílica e sua incorporação via extrusão para a obtenção de compósitos com o polietileno de alta densidade. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 20, n. 4, 2019.

LIU, Yanan; SU, Yanlei; GUAN, Jingyuan; *et al.* 2D Heterostructure Membranes with Sunlight-Driven Self-Cleaning Ability for Highly Efficient Oil-Water Separation. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 13, p. 1706545, 2018.

MARTINS, J.; MACHADO, L. C. R.; MARCOS, C.; ZACARIAS, C.M. Caracterização tecnológica de vermiculitas brasileiras. *In: VI SOUTHERN HEMISPHERE MEETING ON MINERAL TECHNOLOGY*, 6., 2001, Rio de Janeiro. **Anais [...]**. Serviços de Acção Social da Universidade do Porto (SASUP), vol 3, p. 8-12.

MESQUITA, Joao.L. Derrame de petróleo no mar, ranking dos piores acidentes. **Estadão**, São Paulo, 27 de nov. 2019. Disponível em: <https://marsemfim.com.br/derrame-de-petroleo-no-mar-um-ranking-dos-piores/>. Acesso em: 31 mar. 2022.

MIRANDA, Débora. Catalisadores anfífilicos de NbO₂OH suportados em vermiculita aplicados à reação de cetalização e esterificação. 2019. Dissertação de Mestrado – Química – Área de Química Inorgânica. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

MOTA, M. F. *et al.* Organophilic clay for oil/water separation process by finite bath tests. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 5, n. 2, 2011.

NASCIMENTO, Ronaldo *et al.* **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária. UFC, 2014.

NGUYEN, Duc Cuong *et al.* Highly hydrophobic polydimethylsiloxane-coated expanded vermiculite sorbents for selective oil removal from water. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, p. 367, 2021.

OKIEL, Khaled; EL-SAYED, Mona; EL-KADY, Mohamed Y.; Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 20, n. 2, p. 9–15, jun. 2011.

OLIVEIRA, Lorena; DIAS, Sandra. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens, **Química Nova na Escola**, v. 39, n. 3, 2017.

PENA, P. G. L. *et al.* Derramamento de óleo bruto na costa brasileira em 2019: emergência em saúde pública em questão. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 36, n. 2, 2020.
PIRES, Ana. Interação dos metais zn^{+2} e pb^{+2} com os constituintes orgânicos e minerais de solos de Curitiba, PR. 2004. Dissertação de Mestrado - Ciência do Solo, Curso de Agronomia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004

QUARTARONE, Priscila; NEVES, Marcia Angélica; CALDAS, Luiz Fernando. Estudo da vermiculita como adsorvente de íons cobre (II) em solução aquosa. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v. 4, n. 1/2. P. 2-11, 2012.

RAMOS, Í. B. M. *et al.* **Estudo de remoção de óleo utilizando as argilas vermiculita e atapulgita organofilizada**. Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais. *In*: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. 7. 2016, Campina Grande/PB. **Anais [...]** p. 1–7.

SAMPAIO, Elsa. **Mineralogia do solo**. Évora. 2006 (Apostila). Disponível em: <http://home.dgeo.uevora.pt/~ems/files/Anexo%20B-03.pdf>. Acesso em: 20 abr. 22.

SILVA, F.M.N., SILVA, E. L., RODRIGUES, M. G. F. Caracterização da argila vermiculita natural expandida por método indireto e por energia de microondas. Congresso Brasileiro de Cerâmica, 58. 2014, Rio Grande do Sul. **Anais [...]**. Bento Gonçalves: Associação Brasileira de Cerâmicas, 2014.

SILVA, Valdete – Tratamento de emulsões óleo/água utilizando a vermiculita modificada para a remoção de óleo. Dissertação de Mestrado – Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.

SOUZA JÚNIOR, Tennison; MOREIRA, Eclesielter; HEINECK, Karla. Barragens de contenção de rejeitos de mineração no Brasil, **HOLOS**, v. 5, p. 2–39, 2018.

SOUZA, Thiago; PETERNELLA, Wilson. Study of Malt Bagasse Biomass as Biosorbent for Acetic Acid Removal in Effluents. **Open Access Library Journal**, v. 8: e7478, 2021.

SZEWczyk, Susana Beatrís Oliveira. Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar. *In: SEMENGO – SEMINÁRIO E WORKSHOP EM ENGENHARIA OCEÂNICA*. 2. 2006, Rio Grande do Sul. **Anais [...]**. Disponível em: <https://semengo.furg.br/images/2006/36.pdf>. Acesso em 20 abr. 22.

TECITEC, Teoria para tratamento de óleo solúvel ou emulsionado, c2021. disponível em: <http://www.tecitec.com.br/noticias.asp?noticia=1&detalhe=sim>, acesso em: 2 jul. 2021.

THOMAS, José. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2. Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

TURAK, Fatma.; AFŞAR, Huseyin. **Adsorption of Oil-Grease from Oil-in-Water Dispersions on Different Thermal Activated Clay Minerals**. *Reviews in Analytical Chemistry*, v. 26, n. 1, p 13-22, 2007.

UGARTE, José; SAMPAIO, João; FRANÇA, Silvia. **Vermiculita**. *In: Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações*. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 865-887.

VALDIVIEZO, E. V.; SOUZA, M. M.; LEITÃO, T. J. V.; GUERRA, E. A. Caracterização e esfoliação térmica de vermiculitas dos estados da Paraíba e do Piauí. *In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, 19., 2002, Recife. **Anais [...]**, v.1, 2002, p.562-569.

VALDIVIEZO, Elbert; SOUZA, Marcondes. Avaliação de propriedades de esfoliação térmica das vermiculitas do nordeste brasileiro. *In: II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste*, 2. 2010: Campina Grande, PB. **Anais [...]**, Adão Benvindo da Luz, Carlos Adolpho M. Baltar, Luiz Carlos Bertolino. Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010. P. 201 – 2011.

WANG, C. *et al.* Micro/nanostructural silica/alkali-treated natural zeolite coated fabrics for oil-water separation and heavy metal ions removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 327, p. 111430, nov. 2021.

WANG, Yuwei; KONG, Xianggui; TIAN, Weiliang; *et al.* Three-dimensional potassium niobate nanoarray on vermiculite for high-performance photocatalyst fabricated by an in situ hydrothermal process. **RSC Advances**, v. 6, n. 63, p. 58401–58408, 2016.

ZHANG, Mingquan. *et al.* Lotus effect in wetting and self-cleaning. **Biotribology**, v. 5, p. 31–43, mar. 2016.