



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



**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO, PROPRIEDADE
ANTIBACTERIANA E ADSORVENTES DO ÓXIDO DE NIÓBIO E
FILOSSILICATOS MODIFICADOS COM MOLÉCULAS ORGÂNICAS
CONTENDO GRUPOS NITROGENADOS**

Marcella Jordanna Silva Montoril Araújo

João pessoa - PB - Brasil

Julho/2024



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

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO, PROPRIEDADE
ANTIBACTERIANA E ADSORVENTES DO ÓXIDO DE NIÓBIO E
FILOSSILICATOS MODIFICADOS COM MOLÉCULAS ORGÂNICAS
CONTENDO GRUPOS NITROGENADOS**

Marcella Jordanna Silva Montoril Araújo*

**Tese de Doutorado apresentada como
requisito para obtenção do título de
Doutora em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.**

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

***Bolsista Capes**

João pessoa - PB - Brasil

Julho/2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A663e Araújo, Marcella Jordanna Silva Montoril.
Estudo do comportamento térmico, propriedade antibacteriana e adsorventes do óxido de nióbio e filossilicatos modificados com moléculas orgânicas contendo grupos nitrogenados / Marcella Jordanna Silva Montoril Araújo. - João Pessoa, 2024.
136 f. : il.

Orientação: Ana Paula de Melo Alves Guedes.
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Química. 2. Montmorillonita. 3. Vermiculita. 4. Óxido de nióbio. 5. APTMS. 6. CTAB. I. Guedes, Ana Paula de Melo Alves. II. Título.

UFPB/BC

CDU 54-116(043)

Estudo do comportamento térmico, propriedade antibacteriana e adsorventes do óxido de nióbio e filossilicatos modificados com moléculas orgânicas contendo grupos nitrogenados.

Trabalho de Tese de Doutorado apresentada pela **aluna MARCELLA JORDANNA SILVA MONTORIL ARAÚJO** e aprovada pela Comissão Examinadora composta abaixo, realizada no dia 19 de julho de 2024.

Documento assinado digitalmente
 **ANA PAULA DE MELO ALVES GUEDES**
Data: 26/07/2024 19:36:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Ana Paula de Melo Alves Guedes
DQ/UFPB
Orientadora/Presidente

Documento assinado digitalmente
 **ANTONIO SOUZA DE ARAUJO**
Data: 22/07/2024 13:52:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Antonio Souza Araújo
IQ/UFRN/Natal-RN
Examinador

Documento assinado digitalmente
 **MARY CRISTINA FERREIRA ALVES**
Data: 19/07/2024 18:28:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Mary Cristina Ferreira Alves
DQ/UEPB/CG-PB
Examinadora

Documento assinado digitalmente
 **MARTA MARIA DA CONCEICAO**
Data: 23/07/2024 09:52:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Marta Maria da Conceição
CTDR/UFPB
Examinadora

Documento assinado digitalmente
 **MARIA GARDENNIA DA FONSECA**
Data: 22/07/2024 17:08:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Maria Gardennia da Fonseca
DQ/UFPB
Examinadora

AGRADECIMENTOS

À Deus pela força nos momentos difíceis.

À minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Ana Paula pelos ensinamentos, oportunidade, paciência e confiança. Muito obrigada pelo tempo que você se dedicou a mim.

Ao NPE-LACOM pelo desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do NPE-LACOM, Dr^ª. Maria Gardênnia da Fonseca, Dr^ª. Ieda Garcia e Dr. Ary Maia que contribuíram para meu crescimento profissional.

Ao Prof. Dr. Bruno Guedes e ao Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB pelas análises realizadas.

À Prof^ª. Dr^ª Maria Celeste e ao Laboratório de Bacteriologia Médica da UFRN pelo apoio nas aplicações microbiológicas.

Aos laboratórios LEM (UFPB), NUPPRAR-LABPROBIO (UFRN) e LABPMOL (UFRN) pelas análises realizadas.

Aos amigos do NPE-LACOM: Gilmário, Denise, Adriana, Laís, Nayara, Adervando (Kiko), Ana Zélia, Raquel, Débora, Vanessa, Deoclécio, André, Juliana, Amanda e Ana Flávia pelas ajudas incontáveis e momentos de descontração que deixaram essa jornada mais leve.

Aos técnicos Fernando, Saulo e Ginetton pela disponibilidade e ajuda.

Aos professores Dr. Antônio Souza de Araújo, Dr^ª. Maria Gardênnia da Fonseca, Dr^ª Marta Maria da Conceição, Dr^ª Mary Cristina Ferreira Alves, Dr^ª Nataly Albuquerque dos Santos pelas contribuições dadas na qualificação e defesa.

Ao funcionário do PPGQ, Marcos Pequeno, pela ajuda nos aspectos burocráticos.

À amiga Eryka por todo apoio e momentos divertidos, desde os tempos de UFRN.

Agradeço aos meus amigos Liane Alves e Gilberto de Lima por todos os momentos vividos desde a graduação em química até aqui.

Agradeço a Margarida Dias, Almir Felix, Helder Viana e Vanessa Lopes por toda ajuda, apoio e incentivo.

Aos amigos Julianne e Severo que se tornaram especiais e hoje são meus compadres.

À minha tia Sandra por toda ajuda e cuidado.

Ao meu irmão Rodrigo e cunhada Flávia, pelos momentos compartilhados.

A meus Pais, Sônia e Marcelo, por toda dedicação e apoio, em especial a minha mãe por seu exemplo de força, perseverança e fé.

À Anderson, meu companheiro, por toda ajuda e contribuições para este trabalho e principalmente por dividir comigo a vida e nosso Ítalo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – REFERENCIAL TEÓRICO	17
1.1 Introdução	18
1.2 Objetivos.....	19
1.3 Referencial teórico.....	19
1.3.1 Argilominerais	19
1.3.1.1 Montmorillonita.....	22
1.3.1.2 Vermiculita.....	23
1.3.2 Óxido de nióbio	24
1.3.3 Modificações químicas em argilominerais	28
1.3.3.1 Surfactante	28
1.3.3.2 Silanização.....	30
1.3.4 Modificações óxido de nióbio	32
1.3.5 Modelos cinéticos de degradação	33
1.3.6 Adsorção	35
1.3.7 Tetraciclina e atividade antibacteriana.....	37
CAPÍTULO 2 – ÓXIDO DE NIÓBIO MODIFICADO COM MOLÉCULAS ORGÂNICAS APLICADO EM ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO REMAZOL RB.....	40
2.1 Introdução	41
2.2 Metodologia.....	43
2.2.1 Síntese.....	43
2.2.1.1 Síntese óxido de nióbio hidratado	43
2.2.1.2 Síntese óxido de nióbio hidratado modificado com CTAB	44
2.2.1.3 Síntese óxido de nióbio hidratado modificado com APTMS	44
2.2.2 Caracterização dos materiais	44
2.2.3 Aplicação	45
2.2.3.1 Teste de adsorção	45
2.2.3.2 Modelos cinéticos e de equilíbrio.....	46
2.3 Resultados e Discussões	47
2.3.1 Caracterização dos materiais	47
2.3.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia vibracional Raman.....	47
2.3.1.2 Análise elementar carbono, hidrogênio, nitrogênio.....	50
2.3.1.3 Análise termogravimétrica.....	51
2.3.1.4 Potencial zeta.....	53

2.3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura	54
2.3.2 Adsorção corante	54
2.3.2.1 Efeito do pH	55
2.3.2.2 Influência da massa de adsorvente	56
2.3.2.3 Efeito do tempo e cinética de adsorção	57
2.3.2.4 Efeito da concentração inicial.....	58
2.3.2.5 Proposta de mecanismo de interação.....	60
2.4 Conclusões.....	61
CAPÍTULO 3 – MONTMORILLONITA PILARIZADA COM ÓXIDO DE NIÓBIO UTILIZANDO MOLÉCULAS ORGÂNICAS NITROGENADAS COMO AUXILIARES – ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO	
3.1 Introdução.....	63
3.2 Metodologia.....	64
3.2.1 Modificações na bentonita.....	64
3.2.1.1 Modificação com APTMS	64
3.2.1.2 Modificação com CTAB.....	65
3.2.1.3 Modificação com óxido de nióbio	65
3.2.2 Caracterização dos sólidos.....	65
3.2.3 Estudo cinético	66
3.3 Resultados e Discussões	67
3.3.1 Caracterizações.....	67
3.3.1.1 Difractometria de raios X.....	67
3.3.1.2 Espectroscopia de Infravermelho e espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa	70
3.3.1.3 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)	73
3.3.1.4 Análise termogravimétrica.....	73
3.3.1.5 Potencial zeta.....	76
3.3.1.6 Microscopia eletrônica de varredura	77
3.3.1.7 Adsorção e dessorção de N ₂	79
3.3.1.8 Acidez dos sólidos	81
3.3.2 Estudo cinético	84
3.4 Conclusões.....	91
CAPÍTULO 4: VERMICULITA MODIFICADA COM CTAB E ÓXIDO DE NIÓBIO COMO AGENTES ANTIBACTERIANOS.....	
4.1 Introdução.....	94
4.2 Metodologia.....	95

4.2.1 Materiais	95
4.2.2 Síntese.....	95
4.2.3 Caracterização	96
4.2.4 Adsorção e dessorção da tetraciclina	96
4.2.5 Teste antibacteriano	97
4.2.5.1 Preparação do inóculo	97
4.2.5.2 Teste antibacteriano	97
4.3 Resultados e discussões	97
4.3.1 Caracterizações.....	97
4.3.1.1 Espectroscopia de Infravermelho	97
4.3.1.2 UV-Vis por reflectância difusa	98
4.3.1.3 Análise termogravimétrica.....	99
4.3.1.4 Difractometria de raios X.....	100
4.3.1.5 Potencial zeta.....	102
4.3.2 Adsorção da TC e atividade antibacteriana	103
4.4 Conclusão	108
CAPÍTULO 5 - REFERÊNCIAS	110
5.1 Referências	111
APÊNDICE	136

LISTA DE FIGURA

Figura 1. 1 - Estrutura Geral das folhas (a) tetraédricas e (b) octaédrica.	20
Figura 1. 2 - Estrutura do tipo (a) 1:1 e (b) 2:1 dos argilominerais.	21
Figura 1. 3 - Representação da estrutura do argilomineral montmorillonita.	23
Figura 1. 4 – Estrutura da vermiculita.	24
Figura 1. 5 - Estrutura do óxido de nióbio hidratado.	25
Figura 1. 6 - Estrutura do surfactante catiônico CTAB.	29
Figura 1. 7 - Orientações de íons alquilamônio no espaço interlamelar da montmorillonita. (a) monocamada, (b) bicamada, (c) pseudo-tricamada e (d) monocamada do tipo parafina.	30
Figura 1. 8 - Esquema de reação de um agente sililante com uma superfície com hidroxilas ligada (a) monodentada, (b) bidentada e (c) tridentada.	31
Figura 1. 9 - Reação de silanização na superfície de borda (a) e interna do argilomineral (b).	32
Figura 1. 10 - Estrutura corante vermelho remazol RB.	37
Figura 1. 11 - Estrutura da tetraciclina e seus pKa.	38
Figura 1. 12 - Espécies de TC em diferentes pHs.	39
Figura 2. 1 - Sistema de síntese para obtenção do óxido de nióbio hidratado.	43
Figura 2. 2 - Sistema de sinalização do material.	44
Figura 2. 3 - Espectro de Absorção molecular do vermelho remazol RB em solução aquosa a 10 mg L ⁻¹	45
Figura 2. 4 - Espectros de infravermelho do HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS.	48
Figura 2. 5 - Espectros RAMAN do HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS.	49
Figura 2. 6 - Esquema da reação do CTAB (a) e APTMS na superfície do HNb.	51
Figura 2. 7 - Termogravimetrias dos materiais HNb (a), HNbCTAB (b) e HNbAPTMS (c).	Erro! Indicador não definido.
Figura 2. 8 - Potencial zeta pela variação de pH para HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS.	54
Figura 2. 9 - Imagens de MEV de (a) HNb, (b) HNbCTAB e (c) HNbAPTMS.	54
Figura 2. 10 - Isotherma de pH na adsorção do corante vermelho remazol RB para HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS. Condições: 50 mg do adsorvente e solução de corante com concentração de 100 mg L ⁻¹ sob agitação constante a 150 rpm por 24 h.	55
Figura 2. 11 - Isotherma de massa para adsorção do corante vermelho remazol RB para HNbCTAB e HNbAPTMS, adsorção (a) e porcentagem de remoção (b). Condições: solução de corante com concentração de 100 mg L ⁻¹ , massa variando de 50 a 175 mg e pH natural do corante.	57
Figura 2. 12 - - Isotherma de tempo e cinética de adsorção com ajuste dos dados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do corante vermelho remazol RB para HNbCTAB (a) e HNbAPTMS (b).	57
Figura 2. 13 - Isotermas de concentração e modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlinch e Temkin para capacidade de adsorção do corante vermelho remazol RB para (a) HNbCTAB e (b) HNbAPTMS, Condições: concentração inicial do corante variando de 50 a 500 mg L ⁻¹	59
Figura 2. 14 - Proposta de adsorção do adsorvente HNbCTAB com vermelho remazol RB.	60
Figura 2. 15 - Proposta de interação do adsorvente HNbAPTMS com vermelho remazol RB.	60
Figura 3. 1 - Sistema para obtenção de argila modificada com CTAB.	65

Figura 3. 2 - Difractogramas de raios X da MMT e suas modificações com APTMS, CTAB e HNb. Q (quartzo) e mmt (montmorillonita).	68
Figura 3. 3 - Difractogramas de raios X da MMT e suas modificações calcinadas a 600 °C em atmosfera de N ₂ e O ₂	69
Figura 3. 4 - Representação do APTMS e óxido de nióbio da MMT.	70
Figura 3. 5 - Representação do CTAB e óxido de nióbio na MMT.	70
Figura 3. 6 - Espectros de infravermelho da MMT e suas modificações com APTMS, CTAB e HNb.	71
Figura 3. 7 - Espectro de UV-Vis por reflectância difusa para MMT e suas modificações.	72
Figura 3. 8 - Curvas TG e DTG da MMT e suas modificações.	74
Figura 3. 9 - Potencial zeta da MMT e suas modificações.	77
Figura 3. 10 - Imagens de MEV para (a) MMT, (b) APTMS-MMT, (c), HNbAPTMS-MMT, (d) CTAB-MMT e (e) HNbCTAB-MMT.	78
Figura 3. 11 - Espectro EDS para (a) MMT, (b), HNbAPTMS-MMT, (c) HNbCTAB-MMT.	79
Figura 3. 12 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ das amostras calcinadas a 600 °C.	80
Figura 3. 13 - Modos de adsorção da piridina na superfície de um sólido: (a) Lewis (L), (b) Bronsted (B) e (c) ligação de hidrogênio (Hpy).	81
Figura 3. 14 - Espectros de infravermelho dos sólidos (a) MMT, (b) HNbAPTMS-MMT, (c) HNbCTAB-MMT e (d) HNb-MMT com adsorção de piridina de 25 °C a 300 °C.	82
Figura 3. 15 - Quantidade de sítios ácidos de Brønsted (a) e de Lewis (b).	83
Figura 3. 16 - Curvas de Conversão versus Temperatura dos sólidos APTMS-MMT, HNbAPTMS-MMT, CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT. i* e ii* referente, respectivamente, à terceira e quarta perda de massa do CTAB.	85
Figura 3. 17 - Curva lineares ajustadas para diferentes graus de conversão utilizando o método KAS para os sólidos APTMS-MMT, HNbAPTMS-MMT, CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT. i* e ii* referente a terceira e quarta perda de massa do CTAB.	86
Figura 3. 18 - Curva lineares ajustadas para diferentes graus de conversão utilizando o método FWO para os sólidos APTMS-MMT, HNbAPTMS-MMT, CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT i* e ii* referente a terceira e quarta perda de massa do CTAB.	87
Figura 3. 19 - Energia de ativação pelo método (a) KAS e (b) FWO.	90
Figura 4. 1 - Espectro de absorção na região do infravermelho da (a) VNAT, (b)VCTAB e HNb-VCTAB.	98
Figura 4. 2 - UV-Vis RD para VNAT, VCTAB, HNb-VCTAB e HNb.	99
Figura 4. 3 - Curvas TG dos sólidos VNAT, VCTAB e HNb-VCTAB.	99
Figura 4. 4 - Difractômetro de raios – X da VNAT. V vermiculita, Hb hidrobiotita e # fase não identificada.	101
Figura 4. 5 - Difractômetro de raio X da NAT. VCTAB e HNb-VCTAB.	102
Figura 4. 6 - Representação dos sólidos VNAT (a), VCTAB(b) e HNb-VCTAB (c).	102
Figura 4. 7 - Potencial zeta para os sólidos VNAT, VCTAB e HNb-VCTAB.	103
Figura 4. 8 - Difractogramas de raios X da VNAT (a), VCTAB (b) e HNb-VCTAB (c) antes e após adsorção de TC.	104
Figura 4. 9 - Espectros de infravermelho para os sólidos antes e após a adsorção com a tetraciclina.	105
Figura 4. 10 - Porcentagem de TC liberada.	107

Figura A 1 - Curva de calibração corante vermelho remazol RB.....	136
Figura A 2 - Espectro Uv-vis reflectância difusa HNb.....	136
Figura A 3 - Curvas TG dos sólidos APTMS-MMT, HNbAPTMS-MMT, CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT em diferentes razões de aquecimento.	137
Figura A 4 - Espectro de infravermelho da TC.....	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. 1 - Classificação dos argilominerais.	22
Tabela 1. 2 - Polimorfismo do $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ com o aumento da temperatura de calcinação....	26
Tabela 1. 3 - Aplicações com óxido de nióbio hidratado.....	27
Tabela 1. 4 - Trabalhos com argilominerais e tetraciclina.	39
Tabela 2. 1 - Reagentes utilizados na síntese do óxido de nióbio hidratado e suas modificações.	43
Tabela 2. 2 - Valores obtidos na análise elementar de CHN para Nb, HNbCTAB e HNbAPTMS.	50
Tabela 2. 3- Principais etapas de perda de massa obtidas por termogravimetria para a HNb, HNbCTAB, HNbAPTMS.	53
Tabela 2. 4 - Parâmetros cinéticos de adsorção do vermelho remazol RB em HNbCTAB obtidos das equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	58
Tabela 2. 5 - Parâmetros de adsorção do vermelho remazol RB em HNbCTAB e HNbAPTMS obtidos de acordo com os modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlinch e Temkin.....	59
Tabela 3. 1 - Porcentagem de análise elementar de CHN para os sólidos MMT, APTMS-MMT, HNbAPTMS-MMT, CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT.....	73
Tabela 3. 2 - Resumo das perdas de massa e intervalos de temperatura para decomposição da bentonita e suas modificações.	76
Tabela 3. 3 - Parâmetros texturais das amostras calcinadas a 600 °C.	81
Tabela 3. 4 - Parâmetros de ajuste lineares obtido pelo método KAS para os sólidos APTMS- MMT, HNbAPTMS-MMT, CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT. i^* e ii^* referente a terceira e quarta perda de massa do CTAB.	88
Tabela 3. 5 - Parâmetros de ajuste lineares obtido pelo método FWO para os sólidos APTMS- MMT, HNbAPTMS-MMT, CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT. i^* e ii^* referente a terceira e quarta perda de massa do CTAB.	89
Tabela 4. 1 - Eventos de perda de massa e faixa de temperatura para VNAT, VCTAB e HNb- VCTAB.....	100
Tabela 4. 2 - Quantidade (q) da tetraciclina adsorvida nos sólidos VNAT, VCTAB e HNb- VCTAB.....	104

Tabela 4. 3 - Testes antibacterianos com materiais modificados com TC..... 108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1TC-HNb-VCTAB	Vermiculita com CTAB e HNb adsorvida com 100 ppm de tetraciclina
1TC-VCTAB	Vermiculita com CTAB adsorvida com 100 ppm de tetraciclina
1TC-VNAT	Vermiculita natural adsorvida com 100 ppm de tetraciclina
2TC-HNb-VCTAB	Vermiculita com CTAB e HNb adsorvida com 200 ppm de tetraciclina
2TC-VCTAB	Vermiculita com CTAB adsorvida com 200 ppm de tetraciclina
2TC-VNAT	Vermiculita natural adsorvida com 200 ppm de tetraciclina
4TC-HNb-VCTAB	Vermiculita com CTAB e HNb adsorvida com 400 ppm de tetraciclina
4TC-VCTAB	Vermiculita com CTAB adsorvida com 400 ppm de tetraciclina
4TC-VNAT	Vermiculita natural adsorvida com 400 ppm de tetraciclina
APTMS	3-aminopropiltrimetoxissilano
APTMS-MMT	Montmorillonita modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
CTAB	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
CTAB-MMT	Montmorillonita modificada com Brometo de hexadeciltrimetilamônio
CTC	Capacidade de troca catiônica
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimetria diferencial
E _a	Energia de ativação
EDS	Espectroscopia de energia dispersa
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier
FWO	Modelo cinético Flynn-Wall-Ozawa
HNb	Óxido de nióbio hidratado
HNbAPTMS	Óxido de nióbio hidratado modificado com 3-aminopropiltrimetoxissilano
HNbAPTMS-MMT	Bentonita modificada com 3-aminopropiltrimetoxissilano e óxido de nióbio hidratado

HNbCTAB	Óxido de nióbio hidratado modificado com Brometo de hexadeciltrimetilamônio
HNbCTAB-MMT	Bentonita modificada com Brometo de hexadeciltrimetilamônio e óxido de nióbio hidratado
HNb-MMT	Bentonita modificada com óxido de nióbio hidratado
HNb-VCTAB	Vermiculita modificada com Brometo de hexadeciltrimetilamônio e óxido de nióbio hidratado
KAS	Modelo cinético Kissinger-Akahira-Sonuse
MBC	Concentração Mínima Bactericida
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MH	Muller Hinton
MIC	Concentração Mínima Inibitória
MMT	Montmorillonita
Q	Quartzo
T	Temperatura
TC	Tetraciclina
TG	Termogravimétrica
UV-Vis	Ultravioleta Visível
UV-Vis RD	UV-Vis por Reflectância Difusa
VCTAB	Vermiculita modificada com Brometo de hexadeciltrimetilamônio
VNAT	Vermiculita natural

RESUMO

Título: Estudo do comportamento térmico, propriedade antibacteriana e adsorventes do óxido de nióbio e filossilicatos modificados com moléculas orgânicas contendo grupos nitrogenados.

As argilas são compostas de argilominerais que possuem estrutura e propriedades químicas que podem ser modificadas através de troca iônica, silanização ou adição de óxidos, resultando em materiais multifuncionais. Neste estudo, foram produzidos três conjuntos de materiais: i. Bentonita organofuncionalizada com o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e o organossilano 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), ambos posteriormente modificados com óxido de nióbio; ii. Vermiculita modificada com CTAB e óxido de nióbio; iii. óxido de nióbio modificado com APTMS e CTAB. Os sólidos foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho, medidas de potencial zeta, análise elementar de CHN, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, espectroscopia RAMAN, espectroscopia de UV-Vis por reflectância difusa e adsorção/dessorção de N₂. Os resultados de caracterização indicam que a forma como a molécula orgânica interage com a argila influencia sua interação com as partículas do óxido de nióbio (Nb₂O₅·nH₂O). Nos sólidos modificados por silanização com APTMS, houve intercalação das espécies de nióbio, formando pilares estáveis após a calcinação, resultando em um aumento da área superficial. Na bentonita modificada com CTAB e óxido de nióbio, o surfactante é intercalado na região interlamelar o que aparentemente direciona as espécies de nióbio para a superfície externa da argila. No estudo térmico desses materiais foi observado uma adequação aos modelos cinéticos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sonuse (KAS). O óxido de nióbio modificado com surfactante e organossilano foram avaliados na adsorção do corante vermelho remazol RB em que se variou pH, massa de adsorvente, tempo de reação e concentração do corante. O óxido de nióbio modificado com organossilano apresentou uma cinética significativamente mais rápida que o material modificado com surfactante, removendo 96% do corante em 5 min de reação. Testes antibacterianos foram realizados com a vermiculita modificada com CTAB e óxido de nióbio após adsorção de tetraciclina, revelando atividade bactericida a partir de uma concentração de 125 µg mL⁻¹ para *S aureus* e 1000 µg mL⁻¹ para *E coli*.

Palavras-chaves: montmorillonita, vermiculita, óxido de nióbio, APTMS, CTAB

ABSTRACT

Title: Study of the thermal behavior, antibacterial properties and adsorbents of niobium oxide and phyllosilicates modified with organic molecules containing nitrogenous groups.

Clays are composed of clay minerals that have a structure and chemical properties that can be modified through ion exchange, silanization or addition of oxides, resulting in multifunctional materials. In this study, three sets of materials were produced: i. Bentonite organofunctionalized with the surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) and the organosilane 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS), both subsequently modified with niobium oxide; ii. Vermiculite modified with CTAB and niobium oxide; iii. niobium oxide modified with APTMS and CTAB. The solids were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, zeta potential measurements, CHN elemental analysis, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, RAMAN spectroscopy, diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy and N₂ adsorption/desorption. The characterization results indicate that organic molecule interacts with the clay in a way that influences its interaction with niobium oxide particles (Nb₂O₅ · nH₂O). In solids modified by silanization with APTMS, there was intercalation of niobium species, forming stable pillars after calcination, resulting in an increase in surface area. In bentonite modified with CTAB and niobium oxide, the surfactant is intercalated in the interlayer region, which apparently directs the niobium species to the external surface of the clay. In the thermal study of these materials, an adaptation to the Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sonuse (KAS) kinetic models was observed. Niobium oxide modified with surfactant and organosilane were evaluated in the adsorption of the red dye remazol RB in which pH, adsorbent mass, reaction time and dye concentration were varied. The organosilane-modified niobium oxide showed significantly faster kinetics than the surfactant-modified material, removing 96% of the dye in 5 min of reaction. Antibacterial tests were carried out with vermiculite modified with CTAB and niobium oxide after tetracycline adsorption, revealing bactericidal activity from a concentration of 125 µg mL⁻¹ for *S aureus* and 1000 µg mL⁻¹ for *E coli*.

Keywords: montmorillonite, vermiculite, niobium oxide, APTMS, CTAB

CAPÍTULO 1 – REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Introdução

A pesquisa na área de Química, especificamente na área de materiais, visa a síntese de materiais funcionais, eficientes, aplicáveis em diversas áreas da ciência e tecnologia (GIL *et al.*, 2021; DOBRZANSKI, 2006). Entre os diferentes materiais, as argilas são materiais naturais que pertencem a um grupo de minerais chamados argilominerais, que apresentam uma estrutura química muito versátil para o desenvolvimento de novos materiais. Durante anos, há um interesse crescente neste campo porque as argilas oferecem diferentes possibilidades de modificação da sua estrutura para formar materiais funcionais com diversas aplicações, como adsorventes, catalisadores e fotocatalisadores (GIL *et al.*, 2021; EWIS *et al.*, 2022)

O desenvolvimento de uma ampla variedade de estratégias para introduzir grupos inorgânicos, orgânicos e inorgânico-orgânico entre camadas de argilominerais já foram realizadas (GIL *et al.*, 2021; FONSECA; AIROLDI, 2003). A expansão de suas camadas, a presença de cátions trocáveis na região interlamelar e superfícies de borda permitem a modificação química destes materiais para melhoria de suas propriedades, além disso são de baixo custo e de grande abundância na natureza (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013; BERGAYA; LAGALY, 2013; FRANÇA *et al.*, 2020a).

As modificações podem ser realizadas a partir de reações de silanização (ASGARI; SUNDARARAJ, 2018; PAUL *et al.*, 2023), intercalação de compostos orgânicos (YANG *et al.*, 2020; GUO *et al.*, 2020) e inserção de óxidos (OLIVEIRA *et al.*, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2024), dentre outras. A reação de silanização permite a incorporação de moléculas orgânicas com diferentes grupos funcionais na estrutura do argilomineral e ela ocorre a partir da formação de ligação covalente entre o silano e a superfície do argilomineral (FONSECA; AIROLDI, 2003). A intercalação de compostos orgânicos pode ser realizada a partir de trocas iônicas entre um surfactante e os cátions hidratados presentes na região interlamelar (WU; LIAO; LV, 2015; WU *et al.*, 2015). A modificação com óxidos pode ocorrer tanto na região interlamelar como na superfície externa (OLIVEIRA *et al.*, 2024; BATISTA *et al.*, 2019b).

Essas modificações podem gerar ao argilomineral o aumento da área superficial (OLIVEIRA *et al.*, 2024; BATISTA *et al.*, 2019b), mudança de carga superficial (YANG *et al.*, 2020; BRITO *et al.*, 2018), organofilicidade (WU *et al.*, 2015; TUCHOWSKA *et al.*, 2019) e estabilidade térmica (BERTELLA; PERGHER *et al.*, 2015).

Além dos argilominerais, os óxidos metálicos também podem ser modificados com moléculas orgânicas. Óxidos metálicos são materiais usados em diversas aplicações como catálise, fabricação de cerâmicas, biomedicina, microeletrônica, descontaminação de

ambientes, entre outras (LAURENT; BOUTRY; MULLER, 2018). Eles são considerados excelentes catalisadores devido suas propriedades ácidas e básicas, dentre eles o óxido de nióbio hidratado se destaca por apresentar uma acidez bastante elevada (TANABE, 2003). A superfície do óxido de nióbio pode ser modificada com grupos orgânicos, como organosilanos ou surfactantes, que possibilitam obter materiais funcionais com diferentes propriedades, que podem ser ajustadas de acordo com a aplicação desejada.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo obter materiais de óxido de nióbio e argilominerais modificados com brometo de hexadeciltrimetilamônio e 3-aminopropiltrimetoxissilano e avaliar suas propriedades como adsorventes, agentes antibacterianos e propriedades térmicas.

1.2 Objetivos

- Sintetizar, caracterizar e avaliar a influência do óxido de nióbio modificado com brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) na adsorção de corante aniônico variando parâmetros como pH, dosagem de adsorvente, tempo e concentração inicial do corante.
- Obter materiais à base bentonita preparados com óxido de nióbio utilizando CTAB e APTMS como moléculas auxiliares para avaliar o comportamento térmico dos materiais obtidos.
- Modificar a argila vermiculita com óxido de nióbio e CTAB, adsorver tetraciclina para avaliar a atividade antibacteriana desses materiais.

1.3 Referencial teórico

As argilas são materiais naturais de granulometria fina, adquirem plasticidade em água e endurecem quando secos, sendo composta principalmente por um grupo de minerais chamado argilominerais, os quais pertencem à família dos filossilicatos (BERGAYA; LAGALY, 2013). Os estudos sobre argilominerais vêm crescendo devido ao seu baixo custo e abundância, bem como suas propriedades química e física que os tornam promissores para o desenvolvimento de novos materiais e aplicabilidade nas mais diversas áreas (BERGAYA; LAGALY, 2013; THENG, 2019).

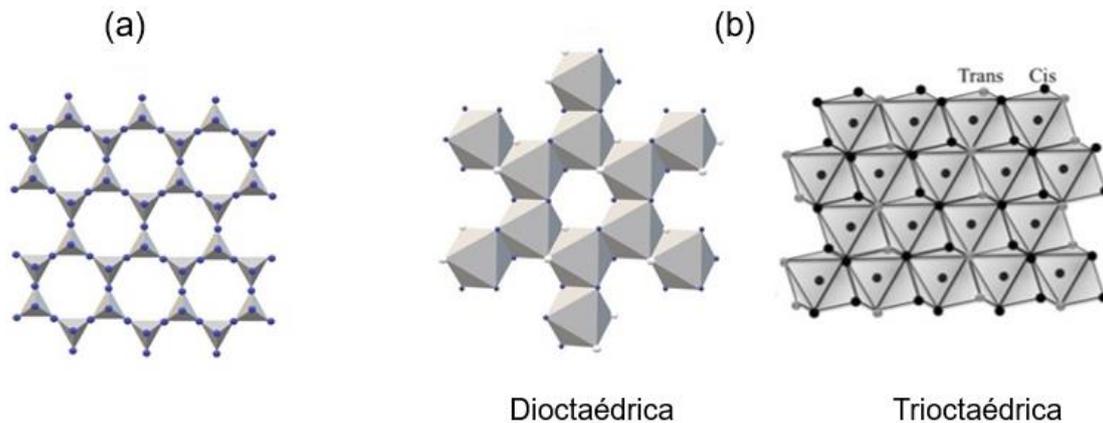
1.3.1 Argilominerais

Os argilominerais são definidos, de acordo com o Comitê de nomenclatura da Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) e a Associação de Argilominerais

(CMS), como filossilicatos que conferem plasticidade a argilas que endurecem após processos de secagem ou queima, que podem ser de origem natural ou de origem sintética e contém materiais de qualquer granulometria (GUGGENHEIM *et al.*, 2006; BERGAYA; LAGALY, 2013).

Esses filossilicatos tem uma estrutura formada por camadas que são constituídas de folhas de tetraedros e de folhas de octaedros unidos entre si em um arranjo bidimensional contínuo. Cada tetraedro consiste em um cátion de Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} ligados covalentemente com quatro átomos de oxigênio e cada octaedro consiste em um cátion Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{+2} ou Fe^{2+} ligados em seis átomos de oxigênio ou grupos hidroxilas. A folha tetraédrica, Figura 1.1 (a), é formada quando o tetraedro se liga através do compartilhamento dos vértices a outros três tetraedros vizinhos e a folha octaédrica, Figura 1.1 (b), é formada quando o octaedro compartilha suas arestas com outros octaedros, ambas as folhas ficam com simetria do tipo hexagonal ou pseudo-hexagonal. A folha octaédrica pode mostrar duas topologias diferentes dependendo da posição do grupo OH no octaédrico, quando o grupo fica na posição ao longo de uma aresta o octaédrico é cis-orientado e quando o grupo OH fica em lados opostos do octaedro é trans-orientado (FONSECA; AIROLDI, 2003; BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013; SCHOONHEYDT; BERGAYA; JOHNSTON, 2018).

Figura 1. 1 - Estrutura Geral das folhas (a) tetraédricas e (b) octaédrica.

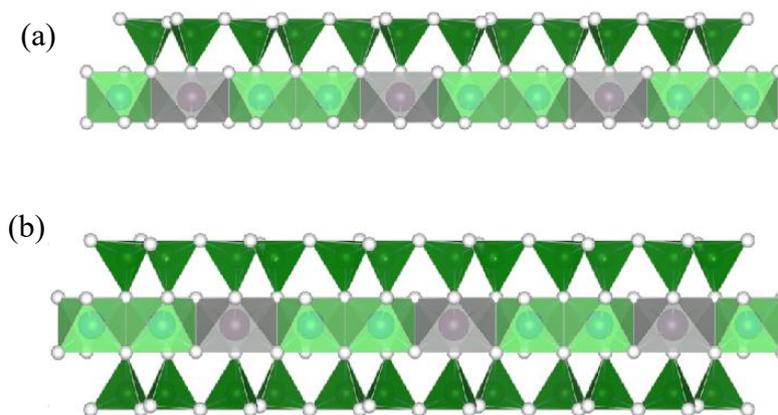


Fonte: Próprio autor

A ligação das folhas tetraédricas e octaédricas desses filossilicatos formam estruturas do tipo 1:1 ou 2:1, como mostrado na Figura 1.2. A estrutura é classificada 1:1 quando uma folha tetraédrica está unida a uma folha octaédrica e na classificação 2:1 ela é formada por duas folhas tetraédricas e entre essas folhas está ligada uma folha octaédrica. A forma como os sítios estão ocupados nas folhas octaédricas, os argilominerais podem ser classificados também como

trioctaédrico ou dioctaédrico (Figura 1.1 (b)). O argilomineral é trioctaédrico quando todos os seis sítios octaédricos são ocupados por cátions divalentes, como Fe^{2+} e Mg^{2+} , e dioctaédrico quando $2/3$ dos sítios estiverem ocupados por cátions trivalentes, como o Al^{3+} (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013; TOURNASSAT *et al.*,2015).

Figura 1. 2 - Estrutura do tipo (a) 1:1 e (b) 2:1 dos argilominerais.



Fonte: Próprio Autor

Essas estruturas podem ser eletricamente neutras ou carregadas negativamente quando as folhas tetraédricas e octaédricas se ligam. A camada é eletricamente neutra se nas folhas octaédricas contém cátions trivalentes, Al^{3+} e Fe^{3+} , em dois sítios octaédricos e o terceiro sítio tem vacância; ou se todos os sítios do octaedro são ocupados por cátions divalentes, Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} e na folha tetraédrica se todos os sítios tetraédricos são ocupados por Si^{4+} . Para a camada ser carregada negativamente ocorre substituição isomórfica, ou seja, a substituição de um cátion na rede por um cátion de carga menor. Na folha octaédrica tem que ocorrer uma substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} substituído por Li^+ e na folha tetraédrica se ocorrer substituição do Si^{4+} por Al^{3+} (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013; TOURNASSAT *et al* 2015; SCHOONHEYDT; BERGAYA; JOHNSTON, 2018).

A deficiência de carga positiva gerada é compensada pela presença de cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, geralmente Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , e Na^+ , no espaço interlamelar. Esses cátions podem estar hidratados no caso das esmectitas, por exemplo, ou não hidratados como na illita (WAKOU; KALINICHEV, 2014). O espaçamento entre as camadas, denominado espaço interlamelar varia de acordo com a natureza do cátion de compensação, com a quantidade de água disponível e com a presença de outras moléculas polares (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

A substituição isomórfica confere a esses materiais uma carga negativa permanente, enquanto uma carga variável é induzida pelas superfícies de borda, associada ao efeito de

protonação e desprotonação de grupos hidroxilas presentes nas bordas quebradas das folhas tetraédricas e octaédricas. Assim, os principais locais de interação dos argilominerais envolvem sítios das superfícies externa, interlamelar e de borda (TOURNASSAT *et al* 2015).

Deste modo, a química de superfície e a propriedade dos argilominerais estão relacionadas ao seu tipo de estrutura, onde fatores como composição química, natureza dos átomos da superfície, se são O ou OH, localização da carga e o tipo de cátion interlamelar exercem influência direta (SCHOONHEYDT e JOHNSTON, 2013). Diante disso, os argilominerais podem apresentar um caráter hidrofílico ou hidrofóbico, exibir diferentes capacidades de troca de cátions (CTC) que é a quantidade de um cátion que pode ser trocado por outro cátion na superfície do argilomineral; ser expansíveis ou não expansíveis características que dão bastante versatilidade a esses materiais (BERGAYA; JABER; LAMBERT, 2011; TOURNASSAT *et al.*, 2015; SCHOONHEYDT; JOHNSTON; BERGAYA, 2018).

Neste contexto, os principais grupos dos argilominerais são separados de acordo com a o tipo da camada e composição química como é mostrado na Tabela 1.1.

Tabela 1. 1 - Classificação dos argilominerais.

Camada	Grupo	Carga lamelar	Folha octaédrica	Principais representantes
1:1	Serpentina- Caulim	0	tri	Amesita, cronstetita,
			di	Caulinita, haloisita
2:1	Talco- Pirofilita	0	tri	Talco, kerolita
			di	Pirofilita, ferripirofilita
	Esmectita	0,2 – 0,6	tri	Saponita, hectorita
			di	Montmorillonita, bendelita e nontronita
	Vermiculita	0,6 – 0,9	tri	Vermiculita trioctaédrica
			di	Vermiculita dioctaédrica
	Mica verdadeira	0,6 – 1,0	tri	Biotita, flogopita
			di	Muscovita, ilita
Mica frágil	1,8 – 2,0	tri	Anandita, cintonita	
		di	Margarita	
Clorito	Variável	tri	Chamosita, clinicloro	

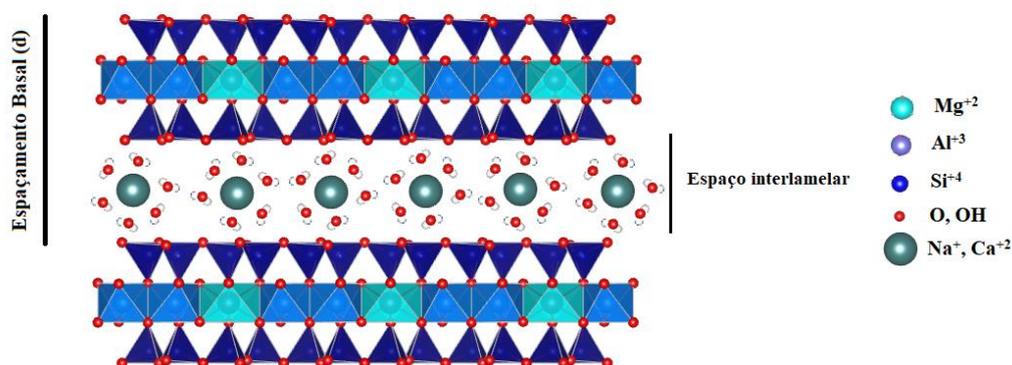
Fonte: Adaptação de BERGAYA e LAGALY, 2013

1.3.1.1 Montmorillonita

O argilomineral montmorillonita (MMT) é um filossilicato do tipo 2:1 (Figura 1.3), expansível e que pertence ao grupo das esmectitas. É classificada como dioctaédrica, pois sua

célula unitária apresenta seis sítios octaédricos e oito sítios tetraédricos, em que apenas 4 dos 6 sítios octaédricos são ocupados (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013;). A montmorillonita é abundante na natureza e é encontrada como um dos constituintes da argila bentonita, sendo frequentemente formada a partir da alteração de cinzas vulcânicas. A estrutura do filossilicato é caracterizado por possuir nos sítios tetraédricos cátions de Si^{4+} e nos sítios octaédricos cátions de Al^{3+} e Mg^{2+} , e que possui cátions trocáveis Na^+ ou Ca^{2+} hidratados na região interlamelar (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013; DUTTA, 2018).

Figura 1. 3 - Representação da estrutura do argilomineral montmorillonita.



Fonte: Próprio autor

Quando o íon Na^+ é o cátion interlamelar, o argilomineral apresenta um espaçamento basal característico em torno de 1,20 nm e apresenta propriedades de intumescimento em solução aquosa (TOURNASSAT *et al.*, 2015; DUTTA, 2018). Esse inchaço é associado à expansão das camadas ao longo da direção de empilhamento, ou seja, aumenta o espaçamento basal. Quando o íon é o Ca^{2+} apresenta uma menor capacidade de intumescimento (WU *et al.*, 2015).

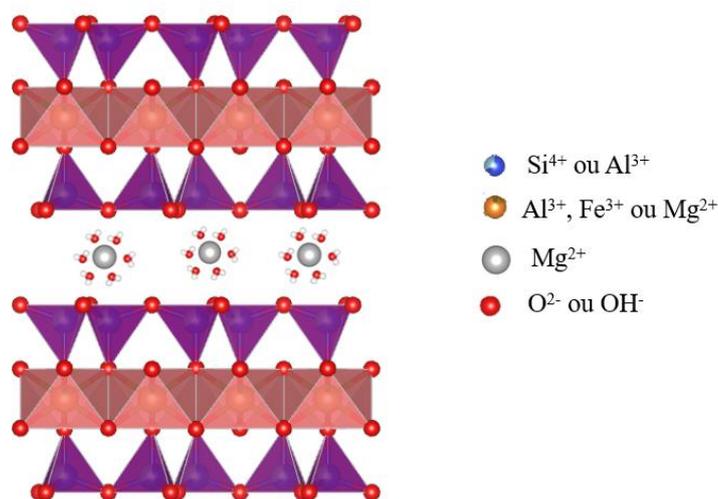
A presença de cátions no espaçamento entre camadas leva a estruturas lamelares com menores interações entre camadas adjacentes em comparação com outros argilominerais como a caulinita, talco ou pirofilita (TOURNASSAT *et al.*, 2015; THENG, 2019). Para a montmorillonita sódica a CTC varia de 80-120 cmol (+) Kg^{-1} e para a cálcica na faixa de 40-70 cmol(+) Kg^{-1} (BERGAYA; LAGALY; VAYER, 2013). Essa propriedade de CTC permite que sejam feitas modificações na região interlamelar e modificações também podem ser feitas na superfície e nas bordas (SCHOONHEYDT e JOHNSTON, 2013; TOURNASSAT *et al.*, 2015).

1.3.1.2 Vermiculita

O argilomineral vermiculita é um filossilicato do tipo 2:1, pertencente ao grupo das vermiculitas (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013). É encontrada na forma dioctaédrica ou

trioctaédrica, formada por folhas tetraédricas com cátions de Si^{4+} e Al^{3+} , enquanto as folhas octaédricas apresentam cátions Al^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013; THENG, 2019). Na região interlamelar apresenta cátions Mg^{2+} hidratados, e menos comum cátions Ca^{2+} e Na^+ (CARRADO, 2004). Apresenta uma carga lamelar negativa devido às substituições isomórficas que ocorrem nas folhas tetraédricas quando o Si^{4+} é substituído por Al^{3+} (PADILLA-ORTEGA; LEYVA-RAMOS; MENDOZA-BARRON, 2014). Os cátions trocáveis da região interlamelar permitem uma capacidade de troca catiônica de 90 – 150 $\text{cmol}(+) \text{Kg}^{-1}$ (SANTOS *et al.*, 2016). A Figura 1.4 representa a estrutura da vermiculita.

Figura 1. 4 – Estrutura da vermiculita.



Fonte: Próprio autor

A vermiculita é formada principalmente por processos de intemperismo ou alterações hidrotermais da mica e isso faz com que a vermiculita apresente minerais interestratificados em sua estrutura (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013).

1.3.2 Óxido de nióbio

O nióbio é um elemento químico abundante na crosta terrestre. Ele não é encontrado na natureza em estado livre e é geralmente encontrado junto com mineral columbita $[(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6]$ (NOWAK e ZIOLEK, 1999) ou com o pirocloro $(\text{Na},\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$ (GIBSON; KELEBEK; AGHAMIRIAN, 2015). O Brasil é o país com a maior reserva nióbio, detendo 90% das reservas mundiais, sendo o maior produtor e exportador de nióbio e compostos de nióbio (LOPES *et al.*, 2015).

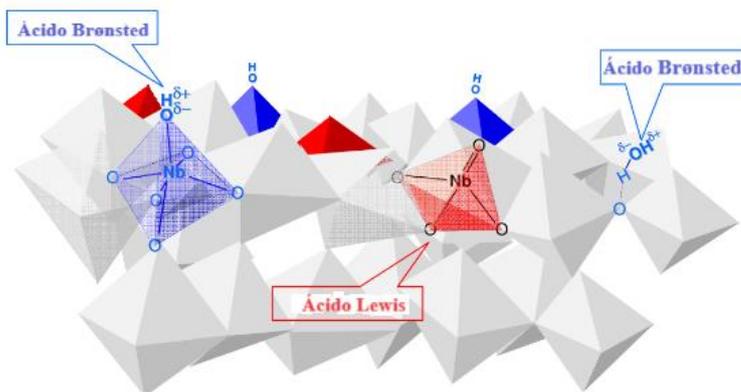
O nióbio é um metal de transição que pertence ao grupo 5, com configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^45s^1$, apresenta todos os estados de oxidação de +5 a -1, no entanto o estado de oxidação Nb(V) é o mais estável. Possui 5 classes de compostos: fosfatos, carbetos, sulfetos, nitretos e

os óxidos. Os óxidos de nióbio como, por exemplo, pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), monóxido de nióbio (NbO) e dióxido de nióbio (NbO_2) apresentam diferentes estequiometrias (KREISSL *et al.*, 2017). O pentóxido de nióbio é o mais estável, que pode ser formado com uma fase amorfa ou em polimorfos cristalinos diferentes. (LOPES *et al.*, 2015; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

O pentóxido de nióbio é insolúvel em água, tem um ponto de fusão em $1512\text{ }^\circ\text{C}$ e é estável. Devido ao estado de oxidação do Nb de +5 os compostos Nb_2O_5 são geralmente pós brancos de baixa condutividade. Além disso, eles são estruturalmente baseados em octaedros NbO_6 interconectados, ligados por compartilhamento de canto ou borda com diferentes graus de distorção (KREISSL *et al.*, 2017; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

O pentóxido de nióbio hidratado, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Figura 1.5, também denominado de ácido nióbico, é obtido quando ocorre a precipitação de complexos de nióbio solúveis em água quando são hidrolisados. O teor de água é variável de acordo com o modo de preparo e secagem. O ácido nióbico é um óxido amorfo, insolúvel e de elevada acidez (TANABE, 1987; NOWAK E ZIOLEK, 1999; NIKISHINA; LEBEDEVA; DROBOT, 2012;). As moléculas de água são incorporadas na estrutura fornecendo O^{2-} e ao mesmo tempo são formados sítios ácidos H^+ (KREISSL *et al.*, 2017).

Figura 1. 5 - Estrutura do óxido de nióbio hidratado.



Fonte: NAKAJIMA *et al.*, (2011).

É um óxido de metal amorfo formado principalmente por octaedros NbO_6 distorcidos e tetraedros NbO_4 . As ligações Nb-O são altamente polarizadas nesses poliedros distorcidos, de modo que uma parte dos grupos OH superficiais funcionam como sítios de ácido de Brønsted e os tetraedros NbO_4 funcionam como sítios de ácido de Lewis (NAKAJIMA *et al.*, 2011; RAGUINDIN *et al.*, 2020). Apresenta carga superficial negativa devido a presença dos grupos hidroxilas.

A maioria dos óxidos de nióbio são formados por estruturas octaédricas de NbO₆. Essas estruturas são distorcidas dependendo de como os octaedros se ligam aos seus vizinhos, podendo estar compartilhando vértices ou arestas com eles (NOWAK E ZIOLEK, 1999; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). O Nb₂O₅.nH₂O quando é desidratado distorce ainda mais os octaedros devido a remoção de moléculas de água coordenada na estrutura do material (MAURER e KO; 1992).

A propriedade de acidez do óxido de nióbio é bastante diferente dos outros óxidos. O Nb₂O₅.nH₂O ao ser aquecido até 300 °C apresenta a acidez equivalente ao ácido sulfúrico 70%. Entretanto, ao ser calcinado a temperaturas acima de 500 °C suas propriedades ácidas vão diminuindo, diferente de outros óxidos que a acidez aumenta com a eliminação da água de superfície (TANABE, 2003). A mudança de acidez está associada a mudanças de fases do material que vai cristalizando e ocorrendo transição de fase cristalina conforme a temperatura vai aumentando. A Tabela 1.2 traz algumas fases cristalinas quando o óxido hidratado é calcinado a diferentes temperaturas.

Tabela 1. 2 - Polimorfismo do Nb₂O₅.nH₂O com o aumento da temperatura de calcinação.

Temperatura (°C)	Estrutura	Fase
100-300	-	Amorfa
400-500	Pseudo-hexagonal	TT
500-600	Ortorrômbica	T
800-950	Monoclinica	B
> 1000 °C	Monoclínica	H

Fonte: (KO e WEISSMAN, 1990) e (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Na literatura um outro termo é utilizado para se referir ao ácido nióbico, cuja denominação é o oxihidróxido de nióbio. Sua fórmula é NbO₂OH (HEITMANN, *et al.*, 2019; BATISTA *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2014), sendo esta equivalente ao do ácido nióbico. Comparando os trabalhos, de Uekawa *et al.*, (2003); Marin *et al.*, (2014) Ali, Nazemi, Gates (2017); Raguindin *et al.*, (2020) eles sintetizam o ácido nióbico pelo método de precipitação utilizando o NbCl₅ como precursor. Souza *et al.*, (2015) também sintetizou pelo método de precipitação utilizando NbCl₅ e chamou o sólido de oxihidróxido de nióbio. Outros trabalhos que usam a nomenclatura oxihidróxido de nióbio utilizando o mesmo método de síntese, mas com precursor oxalato amoniacal de nióbio são encontrados Oliveira *et al.*, (2014) Batista *et al.*, (2017); Heitmann *et al.*, (2019). Os resultados obtidos por esses autores foram condizentes pois os resultados de caracterização como DRX mostram materiais de fase amorfa, de FTIR e Raman mostram bandas que correspondem ao mesmo material.

Os óxidos de nióbio e seus compostos são materiais bastante aplicados na catálise com funções de promotor, suporte, materiais redox e catalisadores ácidos (NICO; MONTEIRO; GRAÇA 2016). Os materiais contendo nióbio têm sido apontados como catalisadores eficazes nos diversos processos, por exemplo, desidratação de álcoois (CHAN *et al.*, 2017); hidrólise (SIDIKKI *et al.*, 2021), oxidação (BATALHA *et al.*, 2020), esterificação (STURT, VIEIRA; MOURA, 2019), fotocatalise (RABA; ORTEGA; JOYA, 2015) dentre outros.

Entre os compostos de nióbio, o óxido de nióbio hidratado é bastante estudado em atividade catalítica, seletividade e estabilidade para reações catalisadas por ácido devido ao seu forte caráter ácido e algumas aplicações na adsorção. A Tabela 1.3 sumariza algumas aplicações do óxido de nióbio hidratado.

Tabela 1. 3 - Aplicações com óxido de nióbio hidratado.

Aplicação	Referência
Fotocatalise	SILVESTRO <i>et al.</i> , 2023; HEITMANN <i>et al.</i> , 2019; MORAES <i>et al.</i> , 2018; BATISTA <i>et al.</i> , 2017; SOUZA <i>et al.</i> , 2016
Produção de combustível	RAGUINDIN <i>et al.</i> , 2020
Oxidação catalítica	YAN <i>et al.</i> , 2024; LIMA <i>et al.</i> , 2020; CUNHA <i>et al.</i> , 2017; OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2014
Acetilação	SOUZA <i>et al.</i> , 2015
Adsorção	MORAES <i>et al.</i> 2018; TAGLIAFERRO <i>et al.</i> , 2011; RODRIGUES e SILVA, 2010; AHMAD <i>et al.</i> , 1999.
Adesivo dentário	GARCIA <i>et al.</i> , 2021
Biomassa	CATRINCK <i>et al.</i> , 2020
Esterificação	RADE <i>et al.</i> , 2018
Reação de desidratação	CONDOTTA <i>et al.</i> , 2024; EBLAGON <i>et al.</i> 2023; EBLAGON <i>et al.</i> , 2020; CARVALHO <i>et al.</i> , 2019; CHAN <i>et al.</i> , 2017; LEBARBIER; HOUALLA; ONFROY, 2012
Reação de epoxidação	(ZHAO <i>et al.</i> , 2019); (PADULA <i>et al.</i> , 2018); CHAGAS <i>et al.</i> , 2013

Fonte: Próprio Autor

1.3.3 Modificações químicas em argilominerais

Devido a sua estrutura e propriedades a vermiculita e bentonita podem ser modificadas para melhorar ainda mais suas propriedades, modificações como tratamento ácido (JAVED *et al.*, 2018; ALVES *et al.*, 2014), silanização (PISCITELLI *et al.*, 2010; QUEIROGA *et al.*, 2019), pilarização (FANG *et al.*, 2017; GHNIMI e FRINI-SRASRA, 2018), intercalação de espécies orgânicas (BHATT *et al.*, 2012; BRITO *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2020; ZENG *et al.*, 2023) entre outras. Essas argilas modificadas podem ser aplicadas como catalisadores (PANDA, 2018; COSTA e PINTO, 2021), suporte de catalisadores (GAO; WANG; ZHANG, 2015; BATISTA *et al.*, 2019a; AMAYA *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2024), adsorvente (HUANG *et al.*, 2017; LIN; JIANG; ZHAN, 2018; ZENG *et al.*, 2023), e sistemas de administração de medicamentos (GÂREA *et al.*, 2015) entre outras aplicações.

As modificações realizadas na bentonita e vermiculita, neste trabalho, serão voltadas para processo de intercalação por troca iônica utilizando surfactante catiônico, processo de silanização e adição de óxido de nióbio.

1.3.3.1 Surfactante

Como já mencionado, o espaço interlamelar da vermiculita e montmorillonita podem ser modificados através reação de intercalação (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013). A IUPAC define a intercalação como uma reação, geralmente reversível, que envolve a inserção de material hóspede em espécies hospedeiras, sem causar uma grande modificação em sua estrutura (ALEMÁN *et al.*, 2007). A intercalação de cátions orgânicos em argilominerais geralmente alteram a estrutura e superfície dos argilominerais, mudando seu caráter hidrofílico para hidrofóbico, a carga superficial do argilomineral vai de negativa para positiva e gera novos sítios de interação aumentando assim a afinidade desses materiais com contaminantes orgânicos (HE *et al.*, 2006; SCHAMPERA *et al.*, 2016; GUÉGAN, 2019).

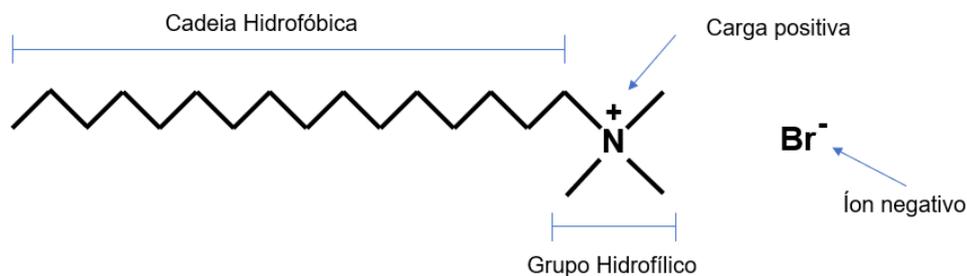
Os surfactantes são geralmente compostos orgânicos anfífilos, ou seja, possuem dupla polaridade. Normalmente possuindo uma cadeia hidrofóbica e um grupo hidrofílico, o que lhes permite alterar as propriedades interfaciais e superficiais dos líquidos nos quais estão presentes. Devido a sua estrutura e propriedades se adsorvem em interfaces localizando-se de acordo com a afinidade e as características dessa interface (KUME; GALLOTTI; NUNES, 2008). O grupo hidrofílico prefere fortemente a interação com moléculas polares, como água ou outros íons, enquanto a cadeia hidrofóbica prefere a interação com outras moléculas hidrofóbicas, como hidrocarbonetos (ZHU *et al.*, 2017; BELHAJ *et al.*, 2020). Os surfactantes são classificados em quatro categorias, de acordo com a carga formal presente em sua cabeça hidrofílica: aniônico,

catiônico, não iônico (sem carga) e anfotérico que apresenta cargas positivas e negativas dependendo do pH do meio (GONÇALVES; HOLMBERG; LINDMAN, 2023). Os surfactantes catiônicos, os grupos de amina quaternária são amplamente usados e são de longe os mais comuns (KUME; GALLOTTI; NUNES, 2008; NAKAMA, 2017; REEVE e FALLOWFIELD, 2018).

Os surfactantes são grupo de compostos orgânicos que atraem grande interesse científico devido às diversas aplicações que podem ser realizadas, como em óleos de motor de carro, detergentes para roupa, tintas, cosméticos emulsionantes, inibidores de corrosão, recuperação de óleos e produtos farmacêuticos, apresentando um altíssimo consumo em todo o mundo (TADROS, 2014; TRIPATHY et al., 2018). Essa grande aplicabilidade, está ligado ao fato de o surfactante ter a capacidade de se adsorver na superfície de um componente modificando a região de contato (TADROS, 2014).

O surfactante utilizado neste trabalho foi o Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), que é um surfactante catiônico com cadeia alquílica de 16 carbonos e um grupo hidrofílico de amina quaternária, a Figura 1.6 apresenta a estrutura deste surfactante.

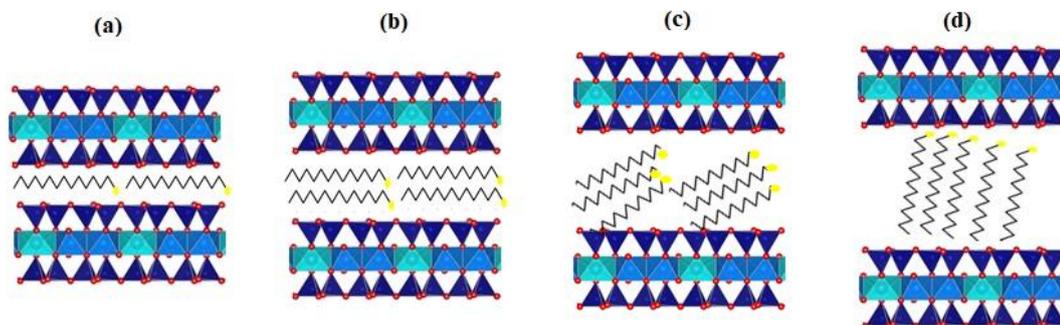
Figura 1. 6 - Estrutura do surfactante catiônico CTAB.



Fonte: próprio autor

Os surfactantes catiônicos de sais de amônio quaternários estão entre os cátions orgânicos mais utilizados para essa reação de intercalação na bentonita e vermiculita (YAN *et al.*, 2007; ZENG *et al.*, 2023). O tipo de interação desses surfactantes com a estrutura desses argilominerais, quando ocorre na região interlamelar, pode adotar diferentes orientações na região interlamelar. Os tipos de orientações mais comuns encontradas são: monocamada, bicamada, pseudo-tricamada e monocamada do tipo parafina (HEINZ, 2011; LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013; RUIZ-HITZKY; ARANDA; DARDER, 2015) como ilustrado na Figura 1.7.

Figura 1. 7 - Orientações de íons alquilamônio no espaço interlamelar da montmorillonita. (a) monocamada, (b) bicamada, (c) pseudo-tricamada e (d) monocamada do tipo parafina.



Fonte: Próprio autor

Esse o tipo de conformação da molécula de surfactante é influenciado pela CTC do argilomineral, o tamanho da cadeia alquílica do surfactante, a concentração do surfactante e estrutura do grupo polar do surfactante (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013; WANG et al., 2017). Como consequência da organização da molécula de surfactante na região interlamelar do argilomineral, ocorre um aumento do espaçamento basal da montmorillonita e da vermiculita. O espaçamento basal com as configurações de monocamada, bicamada e pseudo-tricamada geralmente são obtidas para os sais de amônio quaternários de cadeia linear de 1,32~1,57 nm, 1,68~1,78 nm e 2,14~2,20 nm, respectivamente (RAY et al., 2003; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; CHRISTIDIS, 2011).

A existência de interações mais fracas favorece a troca catiônica, permite que sejam realizadas modificações alterando suas propriedades e proporcionando a essas estruturas um alto potencial para uso como adsorvente de espécies de tamanho variável ou moléculas orgânicas, bem como seu uso para projetar e sintetizar estruturas versáteis para uma ampla gama de aplicações (CECILIA *et al.*, 2018). Eles também são bastante utilizados como agentes direcionadores de estrutura para sintetizar peneiras moleculares (LEVCHENKO, NAVROTSKY, 2012; HE *et al.*, 2016), óxidos metálicos (ALI; NAZEMI; GATES, 2017) e como modificadores orgânicos de superfície de catalisadores (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

1.3.3.2 Silanização

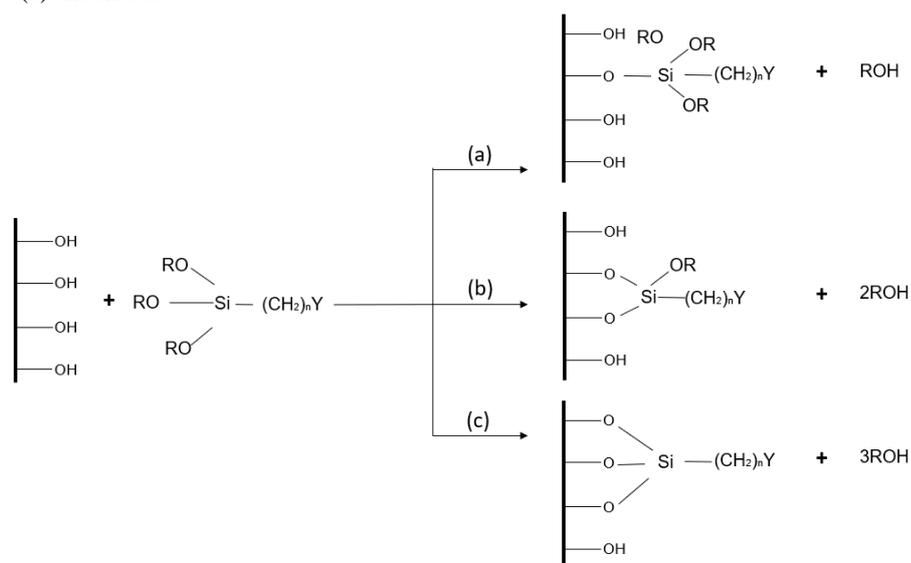
A reação de silanização é uma reação química que utiliza agentes sililantes derivados de triorganosilil, principalmente espécies como trimetilalcoxisilil, que possibilitam a fixação/imobilização de moléculas orgânicas ligadas covalentemente na superfície de um material que apresenta grupos hidroxilas (ARAKAKI e AIROLDI, 1999; XIE et al., 2010).

Os agentes sililantes possuem átomo de silício que está tetraedricamente coordenado a três grupos que podem ser hidrolisáveis e a um grupo funcional que dá a funcionalidade química desejada (VISTAS; ÁGUAS; FERREIRA, 2013; MARTÍN, 2015). Os organossilanos utilizados têm fórmula geral $Y(CH_2)_nSiX_3$, em que X é geralmente um grupo alcóxido (RO) que funciona como grupo de saída durante a hidrólise e Y é o grupo funcional que pode ser Cl, NH_2 , SH entre outros (DÍAZ-BENITO et al., 2010).

As reações de silanização podem ocorrer em diferentes suportes inorgânicos que apresentam grupos hidroxilas na superfície, como por exemplo óxidos metálicos (MARQUES et al., 2020; HABER *et al.*, 2024), óxido de silício (JAKSA; STEFANE; KOVAC, 2014; MIRANDA; MARTÍNEZ; DE BEULE, 2020), argilominerais (QUEIROGA *et al.*, 2019; ASGARI e SUNDARARAJ, 2018) e outros.

Dois métodos de silanização podem ser destacados. Um dos métodos proposto é a funcionalização do silano na presença de água (TONHI et al., 2002; FONSECA e AIROLDI, 2003). O outro método reacional utilizado no processo de silanização é caracterizado pela funcionalização envolvendo a formação de ligações covalentes com a superfície via condensação dos silanóis ou hidroxilas na ausência de água, na qual essas ligações podem ocorrer de forma mono, bi ou tridentada (FONSECA e AIROLDI, 2003). A Figura 1.8 ilustra esse esquema de reação.

Figura 1. 8 - Esquema de reação de um agente sililante com uma superfície com hidroxilas ligada (a) monodentada, (b) bidentada e (c) tridentada.

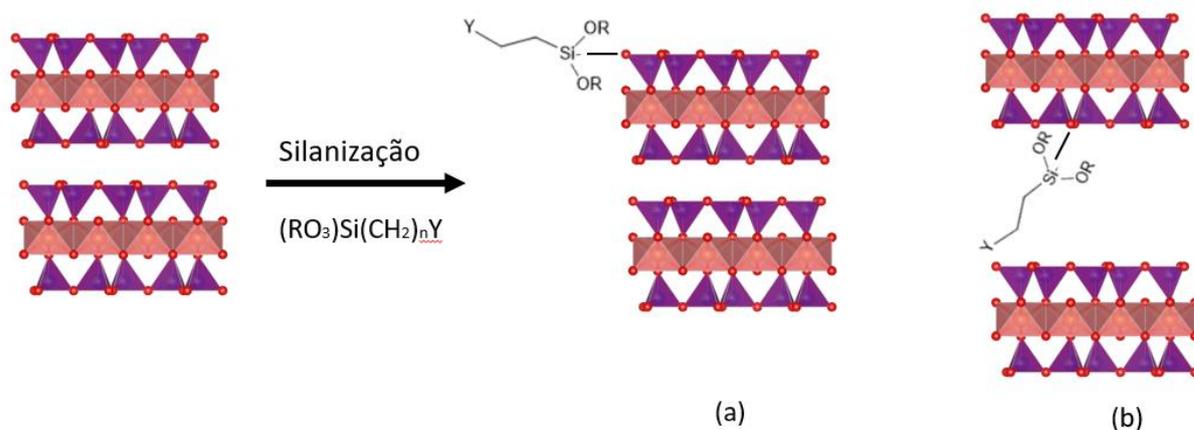


Fonte: Próprio autor

Portanto, para o método na ausência de água, exige o uso de organossilano e solventes puros, como a eliminação por aquecimento da água superficial presente na matriz inorgânica precursora (FONSECA e AIROLDI, 2003).

Em argilominerais, os agentes sililantes podem reagir com os grupos silanóis da superfície interna das camadas do argilomineral causando a um aumento no espaçamento basal e com os grupos silanóis da superfície de bordas, no qual o espaçamento basal mantém-se praticamente inalterado (PISCITELLI *et al.*, 2010; ASGAR e SUNDARARAJ, 2018; QUEIROGA *et al.*, 2019). A Figura 1.9 ilustra a reação de silanização da superfície externa e interna de um argilomineral.

Figura 1. 9 - Reação de silanização na superfície de borda (a) e interna do argilomineral (b).



Fonte: Próprio autor

Um dos métodos utilizados no processo de silanização em argilominerais é pela funcionalização envolvendo a formação de ligações covalentes via condensação dos silanóis na ausência de água (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007; BRITO, 2019). A silanização de argilominerais desperta interesse para ser estudada pois os sólidos gerados exibem propriedades adequadas para serem utilizadas em diferentes aplicações (BRITO, 2019).

1.3.4 Modificações óxido de nióbio

Os óxidos metálicos possuem uma ampla gama de características funcionais, que são determinadas por sua estrutura cristalina, composição, morfologia, defeitos intrínsecos, dopagem e outros fatores (GHOSH *et al.*, 2022). As superfícies de óxido metálico normalmente apresentam grupos hidroxila, permitindo a ligação com outras moléculas. A modificação de óxidos com organossilanos ocorrem a partir da formação de ligações covalentes (AHANGARAN; NAVARCHIAN 2020) e a modificação com surfactantes catiônicos podem

ocorrer a partir de atrações eletrostáticas (SOLTANI *et al.*, 2020; BAZARI; NAJMODDIN, 2022).

A literatura reporta que o óxido de nióbio hidratado já foi modificado com CTAB e usado como catalisador para reações de oxidação de ciclohexeno (CHAGAS *et al.*, 2013), acetilação (SOUZA, *et al.*, 2015), dessulfuração (OLIVEIRA *et al.*, 2014). A modificação com organosilano em materiais com nióbio são vistos no trabalho de Benmouhoub *et al.*, (2017) que modificou niobato de lítio aminosilanos; Wisniewska *et al.*, (2016) funcionalizou a superfície com organosilanos em materiais mesoporosos de silício com nióbio ou tântalo. Stawicka e Ziolk (2020) modificou óxido de nióbio e outros óxidos com 3-cloropropiltrimetoxissilano e em seguida fez uma reação subsequente com para ancorar tris(2-aminoetil)amina e aplicaram os materiais como catalisadores.

A modificação de superfície de óxidos com grupos funcionais orgânicos promove propriedades específicas à superfície desses materiais, permitindo que eles sejam utilizados em processos de remediação ambiental (MARQUES *et al.*, 2020).

1.3.5 Modelos cinéticos de degradação

A avaliação de parâmetros cinéticos a partir de dados obtidos por termogravimetria são exploradas para determinar a energia de ativação (E_a) no grau de conversão (α) na degradação de matéria orgânica. Existem diferentes métodos cinéticos que podem ser utilizados para dar esses parâmetros, dentre eles destacam-se o modelo de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965; COATS; REDFERN, 1964). São modelos que são classificados como integrais e a medição da energia de ativação é determinada a partir de temperatura correspondente a valores fixos do grau de conversão (α) em diferentes razões de aquecimento (β) (VEDOVELLO *et al.*, 2021; ARDA; BAL; ACAR, 2017).

Para uma análise completa da cinética a partir dos dados de termogravimetria é necessário calcular o grau de conversão da reação em um determinado instante:

$$\alpha = \left(\frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \right) \quad (1.1)$$

Onde m_0 é a massa inicial, m_t é a massa real e m_f é a massa final. Assumindo que o processo ocorre em uma única etapa, a qual é descrita em função de $f(\alpha)$ e $k(T)$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.2)$$

No qual t é o tempo, T a temperatura, $k(T)$ é a constante cinética dependente da temperatura e $f(\alpha)$ é uma função de conversão ou degradação. Com a equação de Arrhenius para estimar a E_a e o fator pré-exponencial (A):

$$k(T) = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (1.3)$$

Onde E_a em kJ mol^{-1} , A em s^{-1} e a constante dos gases ideais (R) $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Combinando as equações (1.2) e (1.2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (1.4)$$

Considerando que as reações acontecem em condições não isotérmicas, a razão de degradação $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ no qual as amostras são aquecidas em uma razão de aquecimento constante $\beta = \frac{dT}{dt}$. Então a razão de degradação térmica pode ser expressa por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dT}{dt} \frac{d\alpha}{dT} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (1.5)$$

Combinando as equações (1.4) e (1.5) temos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (1.6)$$

Onde β é a razão de aquecimento em $(^\circ\text{C min}^{-1})$.

A equação (1.6) é a base de cálculo para determinar os parâmetros cinéticos. Integrando essa equação é obtida uma função $g(\alpha)$, expressa como:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_{T_0}^T e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} dT = \frac{AE_a}{\beta R} p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.7)$$

O termo $g(\alpha)$ representa a função integrada da conversão (α) e a integral não apresenta uma resolução analítica precisa, sendo necessário uma aproximação matemática por diferentes modelos para sua resolução (WANG *et al.*, 2017).

O modelo FWO consiste na resolução por meio de uma aproximação que obtém a seguinte equação para o modelo:

$$\log\beta = -\left(\frac{0,4567E_a}{RT}\right) + \left[\left(\log\frac{AE_a}{g(\alpha)R}\right) - 2,315\right] \quad (1.8)$$

O modelo de KAS faz a aproximação e obtém a seguinte equação para o modelo:

$$\ln\frac{\beta}{T^2} = \ln\frac{A}{E_a g(\alpha)} - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.9)$$

1.3.6 Adsorção

A adsorção é um dos procedimentos para tratamento de efluentes de maior sucesso em comparação com quaisquer outras tecnologias (coagulação, oxidação avançada, separação por membrana) que foram estudadas e comprovadas por produzir excelentes resultados (GHOSH *et al.*, 2022). O tratamento de águas residuais para redução de poluentes orgânicos e inorgânicos muito utilizado pelas indústrias é a adsorção (SAJID *et al.*, 2018). A adsorção é um processo de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos, chamado de adsorvente, em concentrar na sua superfície determinadas substâncias; adsorbato, existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (VIDAL *et al.*, 2014). O processo de adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado ou que a superfície do adsorvente seja saturada.

Dependendo do tipo de interação envolvida entre o adsorvente e o adsorbato, o processo de adsorção pode ser classificado como física -fisissorção- ou -química- quimissorção. Na fisissorção o adsorbato adere à superfície do adsorvente através de interações intermoleculares de forças fracas como forças de Van der Waals e na quimissorção as moléculas aderem à superfície do adsorvente formando uma ligação química através da troca ou partilha de elétrons, como ligações covalentes e interações eletrostáticas (YAGUB *et al.*, 2014; AFROZE; SEM, 2018; LI; UM; YANG, 2019). Outra característica da fisissorção é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada, por outro lado a quimissorção só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada (VIDAL *et al.*, 2014).

A adsorção de um adsorbato em um adsorvente é o resultado de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os parâmetros que influenciam o processo de adsorção como pH, dosagem do adsorvente, tempo de contato, concentração inicial do adsorbato e temperatura do sistema. É essencial encontrar os valores otimizados de tais parâmetros para um uso econômico do adsorvente (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; WAZIR *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020).

O pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato (VIDAL *et al.*, 2014; SALLEH *et al.*, 2011). Os grupos funcionais do adsorvente e adsorbato podem ser protonados ou desprotonados para produzir diferentes cargas de superfície em soluções, dependendo do pH da solução (AFROZE e SEN, 2018). Isso resulta na atração ou repulsão eletrostática entre o adsorvente e os adsorbato. A importância do controle de pH na adsorção é que as cargas do adsorbato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma

maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado ocorrendo uma repulsão eletrostática (VIDAL *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2020).

O efeito da concentração inicial do adsorbato desempenha um papel significativo na quantidade de adsorbato adsorvido e na porcentagem de remoção dele. Geralmente, o aumento da concentração inicial do corante leva à diminuição da porcentagem de remoção do corante, que pode ser devido à saturação dos sítios de adsorção na superfície do adsorvente. No entanto, o aumento da concentração inicial do adsorbato causa um aumento na capacidade do adsorvente e isso pode ser devido a força motriz para transferência de massa existente em altas concentrações iniciais (YAGUB *et al.*, 2014; DAWOOD e SEN, 2014).

A dosagem do adsorvente também é um parâmetro importante para a adsorção. Geralmente, a porcentagem de adsorção aumenta com o aumento da massa adsorvente. Esta maior eficiência de remoção na dosagem de adsorvente mais alta é explicado pelo aumento do número de sítios ativos no adsorvente e conseqüentemente, com mais sítios disponíveis, maior será a adsorção. Quando as condições de equilíbrio são atingidas, o aumento da dosagem de adsorvente não influenciará mais na porcentagem de adsorção dando assim a ideia da quantidade de adsorvente deve ser utilizada (SALLEH *et al.*, 2011; AFROZE e SEN, 2018).

O tempo de contato é um parâmetro a se analisar para se atingir o equilíbrio reacional. Geralmente, com o aumento do tempo de contato, a remoção de poluentes aumenta, até que um estado de equilíbrio seja alcançado, a partir desse ponto o percentual de remoção da adsorção não apresenta mais mudança. Na maioria dos casos a adsorção acontece rapidamente nos primeiros minutos de contato (SAJID *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2020).

Entre os diversos tipos de poluentes, os corantes merecem destaque pois são bastante utilizados na indústria de couro, papel e indústria têxtil, e grandes quantidades desses corantes são descartados no meio ambiente sem cuidados (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; PAVITHRA *et al.*, 2019). Estima-se que 700.000 toneladas de vários corantes são fabricadas a cada ano e aproximadamente 100 toneladas de corantes são descartados em meio aquático pelas indústrias têxteis (YAGUB *et al.*, 2014; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018). A maioria de origem sintética e de natureza tóxica, podendo gerar reações teratogênicas, mutagênicas e carcinogênicas tanto para os organismos aquáticos quanto para os humanos (MARQUES *et al.*, 2020).

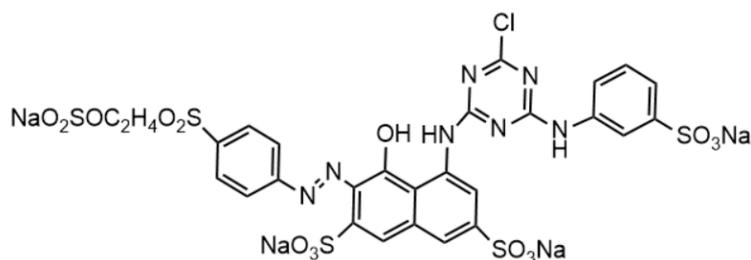
Os corantes podem ser classificados dependendo da carga de suas partículas após a dissolução em meio aquoso, estrutura, cor e métodos de aplicação. Considerando a carga do

corante após a sua dissolução, o corante pode ser classificado como: aniônico, catiônico e não iônico. Os corantes catiônicos são corantes básicos, enquanto os corantes aniônicos incluem corantes diretos, ácidos e reativos, e os não iônicos são corantes dispersos (SALLEH *et al.*, 2011; ZHOU *et al.* 2019). Os corantes possuem estrutura molecular complexas, sendo constituídos por dois grupos principais: os cromóforos, responsáveis pela cor e os grupos funcionais que tornam os as moléculas dos corantes solúveis (GUPTA e SUHAS, 2009).

Diante desses fatos a necessidade de novos materiais para remoção desses poluentes de corpos aquáticos. O óxido de nióbio hidratado foi utilizado como adsorvente no tratamento de efluentes com metais pesados (PEIXOTO; SILVA; SILVA, 2006; TAGLIAFERRO *et al.*, 2011), fosfato (RODRIGUES e SILVA, 2010) e corante (MORAES *et al.*, 2018; TAHER *et al.*, 2021). Então a fim de melhorar as propriedades de adsorção deste material para adsorção de corantes aniônicos é possível modificar a superfície com moléculas orgânicas favorecendo assim uma melhor interação com o corante.

O corante utilizado neste trabalho, é o corante vermelho remazol RB (nome no sistema de classificação *colour index* Reactive Red 198) é um corante aniônico classificado como reativo e pertence ao grupo dos corantes azo, sendo usados exclusivamente para tingimento de fibras têxteis. A Figura 1.10 mostra a estrutura desse corante.

Figura 1. 10 - Estrutura corante vermelho remazol RB.



Fonte: Próprio autor

Os corantes azo aniônicos contêm o grupo cromóforos -N=N- que quando a ligação é quebrada formam aminas aromáticas. A maioria dessas aminas aromáticas são tóxicas e cancerígenas e impõem um impacto negativo na vida aquática, tornando a eliminação de corantes azo aniônicos de efluentes industriais uma importante questão ambiental (AL-AMRANI; HANAFIAH; MOHAMMED, 2022).

1.3.7 Tetraciclina e atividade antibacteriana

Os antibióticos são extremamente eficazes contra infecções bacterianas devido à sua toxicidade seletiva para as bactérias e não para o hospedeiro. O uso extensivo e o uso indevido

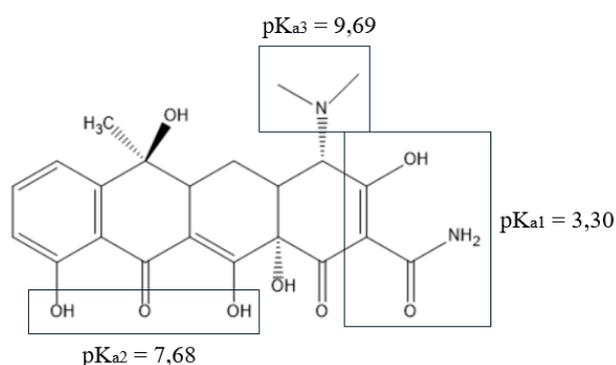
de antibióticos resultaram em aumentos significativos de seus níveis de antibióticos em ambientes aquáticos e de solo (LV *et al.*, 2019). Nos últimos anos, os antibióticos têm sido considerados poluentes emergentes devido à sua entrada contínua e persistência no ecossistema aquático, mesmo em baixas concentrações (HOMEM; SANTOS, 2011).

Eles são agentes bactericidas e bacteriostáticos utilizados para tratar infecções, proporcionando assim uma solução no tratamento de muitas doenças (KULIK; BORON; WYRZYKOWSKA, 2023). A introdução destes compostos no meio ambiente através de fontes antropogênicas pode constituir um risco para organismos aquáticos e terrestres. Embora presentes em pequenos níveis, os antibióticos podem causar resistência em populações bacterianas, comprometendo a eficácia dos tratamentos médicos e aumentando a dificuldade de controle de doenças infecciosas (CIGEROGLU *et al.*, 2024; HOMEM; SANTOS, 2011).

Dentre os antibióticos, a tetraciclina (TC) é um antibiótico de amplo espectro e exibem atividade antibiótica contra várias bactérias gram-positivas e gram-negativas (LV *et al.*, 2019; DAGHRIR; DROGUI, 2013). São um dos principais grupos de antibióticos utilizados para tratamento humanos, veterinários e setor agrícola (DAGHRIR; DROGUI, 2013; LI *et al.*, 2011). Além disso, são usados como fins não médicos, como estimulação do crescimento de gado, aves e peixes (KULIK; BORON; WYRZYKOWSKA, 2023).

A TC é um antibiótico policetídeos que possui estrutura de anel naftaceno, Figura 1.11. É anfiprótica e apresenta três valores de pKa, um para o grupo tricarbonilamida ($pK_{a1}=3,30$), um para dicetona fenólica ($pK_{a2}=7,68$) e outro para o grupo dimetilamino ($pK_{a3}=9,69$) (GU *et al.*, 2007).

Figura 1. 11 - Estrutura da tetraciclina e seus pKa.

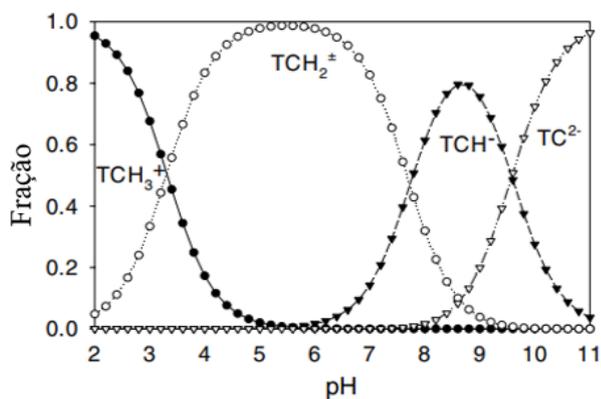


Fonte: Próprio autor

Quando o pH é variado em meio aquoso, ocorre a protonação ou desprotonação de seus grupos, Figura 1.12. Em condições fortemente ácidas ($pK_{a1}=3,30$) apresenta a existência de espécies catiônicas (TCH₃⁺), em pH entre os $pK_{a1}=3,30$ e $pK_{a2}=7,68$, são formadas espécies

zwitteriônicas (TCH_2^{\pm}), em pH superior a $pK_{a2}=7,68$ e $pK_{a3}=9,69$ são formadas espécies (TCH^-) e (TC^{2-}) aniônicas (SCARIA; ANUPAMA; NIDHEESH, 2021; MAGED *et al.*, 2020 GU *et al.*, 2007).

Figura 1. 12 - Espécies de TC em diferentes pHs.



Fonte: GU *et al.*, (2007).

O interesse no desenvolvimento de novos materiais com atividade antimicrobiana tem crescido nas últimas décadas (SANTOS *et al.*, 2024). Os materiais antimicrobianos são agentes capazes de tratar ou prevenir doenças infecciosas que são decorrentes de colonização microbiana (TAMAYO *et al.*, 2016). A interação/adsorção da TC com argilominerais é bem reportada na literatura. A Tabela 1.4 mostra alguns trabalhos da literatura que estudaram a tetraciclina e argilominerais.

Tabela 1. 4 Trabalhos com argilominerais e tetraciclina.

Argilomineral	Modificação	Referência
Montmorillonita	Montmorillonita sódica e cálcica	CHANG <i>et al.</i> , 2009
Ilita	-	CHANG <i>et al.</i> , 2012
Montmorillonita	-	ARISTILDE; LANSON; CHARLET, 2013
Montmorillonita	-	XU <i>et al.</i> , 2014
Montmorillonita, paligorsquita, sapiolita	-	DA ROCHA <i>et al.</i> , 2019
Montmorillonita, caulinita	-	LV <i>et al.</i> , 2019
Vermiculita	Vermiculita modificada com docecil dimetil betaína	YANG <i>et al.</i> , 2020
Montmorillonita	-	MAGED <i>et al.</i> , 2020
Vermiculita	Vermiculita modificada com hidróxidos duplo lamelar	GAO <i>et al.</i> , 2022
Vermiculita	Vermiculita exfoliada modificada com cobre	ZHANG <i>et al.</i> , 2023
Montmorillonita	Bentonita modificada com quitosana e alginato	NUNES-FILHO <i>et al.</i> , 2023
Montmorillonita	-	SHANG <i>et al.</i> , 2024

Fonte: Próprio Autor

CAPÍTULO 2 – ÓXIDO DE NIÓBIO MODIFICADO COM MOLÉCULAS ORGÂNICAS APLICADO EM ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO REMAZOL RB

2.1 Introdução

A poluição de águas é um dos grandes problemas na atual sociedade devido ao descarte indiscriminado de compostos orgânicos nocivos, sendo a atividade industrial uma das principais fontes desta poluição. Os corantes são exemplos desses compostos e estima-se que 700.000 toneladas sejam produzidas anualmente em todo mundo por meio de diversos processos industriais, como têxteis, plásticos, cosméticos e processamento de alimentos, dentre outros (MORAES *et al.*, 2018; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; MARQUES *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020).

O Relatório Mundial da UNESCO sobre o Desenvolvimento de Água (UNESCO, 2024) destaca que um quinto da poluição industrial global da água é produzida por fábricas têxteis, sendo a tintura têxtil o segundo maior poluidor da água a nível mundial. A maioria desses corantes são de origem sintética e apresentam efeitos tóxicos e carcinogênico para os organismos aquáticos e para o ser humano (MORAES *et al.*, 2018; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; MARQUES *et al.*, 2020; WANG *ET AL.*, 2020).

Neste contexto, a indústria têxtil é a principal fonte de poluição por meio de corantes, já que uma parte dos corantes é descartada durante o tingimento, produzindo efluentes e contribuindo para a poluição ambiental quando são despejados de forma inadequada no meio ambiente (SALLEH *et al.*, 2011; YAGUB *et al.*, 2014; GEORGE; EALIAS; SARAVANAKUMAR, 2024). A grande maioria desses corantes sintéticos descartados é de difícil remediação e acaba promovendo um desequilíbrio no meio ambiente. Eles tendem a obstruir a difusão da luz na água, resultando na diminuição da fotossíntese e dos níveis de oxigênio dissolvido. Devido à sua alta estabilidade, os corantes sintéticos podem permanecer no meio ambiente por longos períodos (YUSUF *et al.*, 2017; AL-AMRANI; HANAFIAH; MOHAMMED, 2022; LIN *et al.*, 2023).

Aproximadamente 65–70% de todos os corantes sintéticos fabricados são corantes azo. Os mais frequentemente utilizados são os corantes azo aniônicos devido às diversas diferenças estruturais disponíveis para atender aos padrões de aplicações sofisticadas. Eles contêm o grupo cromóforo -N=N- ligado a anéis aromáticos. Os corantes azo aniônicos sintéticos são solúveis em água, xenobióticos e difíceis de remover usando métodos convencionais, tornando sua eliminação de efluentes industriais uma questão ambiental importante (AL-AMRANI; HANAFIAH; MOHAMMED, 2022).

A busca por alternativas de remoção ou amenização de seus impactos no meio ambiente tem sido amplamente estudada. Diversos métodos de remoção de corante de águas residuais,

como tratamento biológico, coagulação, processos oxidativos avançados, filtração por membrana e adsorção, são propostos. Entre esses métodos, a adsorção tem se mostrado um método eficaz para a remoção de uma grande variedade desses poluentes em águas devido à sua alta eficiência e processo de operação simples (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; WANG *et al.*, 2020; AL-AMRANI; HANAFIAH; MOHAMMED, 2022; UMPIERRES *et al.*, 2017).

Na procura de tratamento para esses poluentes, a demanda pelo desenvolvimento de materiais adsorventes vem crescendo. Óxidos de nióbio têm recebido cada vez mais atenção para seu uso como adsorvente (TAHER *et al.*, 2021; RODRIGUES; SILVA, 2010; DINIZ *et al.*, 2014; SCHIAVO, PEREZ, KUBOTA, 2000), além de suas aplicações como catalisador (EBLAGON *et al.*, 2020; RADE *et al.*, 2018) e suporte (KONG *et al.*, 2020; LEUNG *et al.*, 2017). O óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) foi utilizado como adsorvente para remoção de íons fosfato (Rodrigues e Silva, 2010), metais (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011), acetofenonas (AHMAD *et al.*, 1999) e corante catiônico (MORAES *et al.*, 2018).

A carga superficial negativa e a presença de grupos OH na superfície do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (CHAGAS *et al.*, 2013) levam a uma baixa adsorção de corantes aniônicos, por isso seu uso como adsorvente para corante aniônico não é muito amplo. Assim, a fim de melhorar as propriedades de adsorção para corantes aniônicos, é possível modificar a superfície deste material com moléculas contendo grupo amina. Esses grupos podem ser protonados em condições ácidas, favorecendo assim a interação com corantes aniônicos (JUANG *et al.*, 2008; MARQUES *et al.*, 2020).

Destaca-se aqui a escassez de trabalhos na literatura que exploram a obtenção de híbridos inorgânicos-orgânicos a partir da modificação do óxido de nióbio, bem como estudos dedicados ao seu comportamento como adsorvente. Neste contexto, este capítulo tem o objetivo de estudar a síntese de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ modificado como organossilano 3-aminopropiltrimetoxissilano e o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio, e aplicar os materiais obtidos na adsorção do corante aniônico vermelho remazol RB.

2.2 Metodologia

Os reagentes utilizados na síntese dos materiais estão presentes na Tabela 2.1.

Tabela 2. 1 - Reagentes utilizados na síntese do óxido de nióbio hidratado e suas modificações.

Reagente	Fórmula Molecular	Marca
Oxalato amoniacal de nióbio	$\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	CBMM
Hidróxido de sódio	NaOH (97 %)	Vetec
Brometo de hexadeciltrimetilamônio	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (98 %)	Sigma
3-aminopropiltrimetoxissilano	$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$ (95 %)	Sigma
Xileno	C_8H_{10} (98 %)	Sigma
Nitrogênio gasoso	N_2 (99 %)	White Martins
Álcool etílico	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (99,8 %)	Anidrol
Água destilada	Deionizada	-

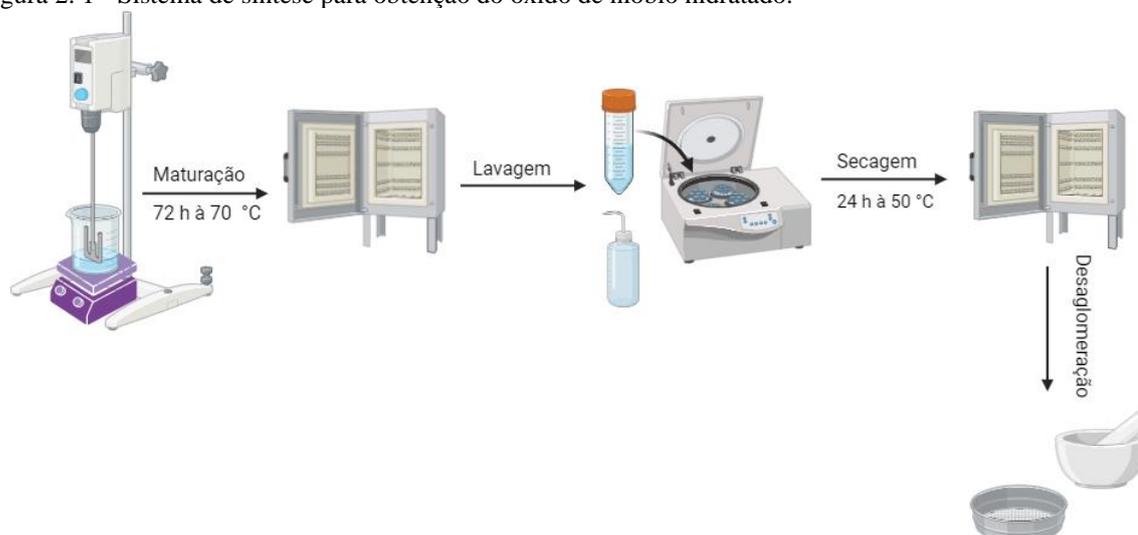
Fonte: Próprio autor

2.2.1 Síntese

2.2.1.1 Síntese óxido de nióbio hidratado

O óxido de nióbio hidratado foi sintetizado utilizando uma solução do sal $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($0,26 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH (1 mol L^{-1}). A solução de NaOH foi adicionada gota a gota até pH próximo de 7 com temperatura de $65 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação constante de 300 rpm para precipitação do óxido. O precipitado foi deixado em repouso na estufa por 72 horas a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Após às 72 horas, o precipitado foi lavado com água deionizada e deixado na estufa por mais 24 horas para secar. Por fim, o sólido obtido foi desaglomerado, passado em peneira de 200 mesh e nomeado de HNb. A Figura 2.1 ilustra o sistema utilizado para a síntese.

Figura 2. 1 - Sistema de síntese para obtenção do óxido de nióbio hidratado.



Fonte: Próprio autor

2.2.1.2 Síntese óxido de nióbio hidratado modificado com CTAB

Para obter o óxido modificado com CTAB foi utilizado o mesmo procedimento para obtenção do HNb, com o acréscimo da solução do surfactante CTAB $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. O sólido obtido foi nomeado de HNbCTAB.

2.2.1.3 Síntese óxido de nióbio hidratado modificado com APTMS

Foi colocado 4,0 g de HNb na estufa por 24 horas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ para remover a água fisicamente adsorvida no sólido. Em seguida, o sólido foi adicionado em um balão de três bocas junto com 90 mL de xileno e 10 mL de APTMS. O sistema foi mantido por 72 horas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sob refluxo, atmosfera de N_2 e agitação mecânica. Por fim, o sólido obtido foi lavado com xileno e etanol, secos em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, desaglomerado e peneirado em 200 mesh e nomeado de HNbAPTMS. A Figura 2.2 ilustra o sistema utilizado para reação de sinalização.

Figura 2. 2 - Sistema de sinalização do material.



Fonte: Próprio autor

2.2.2 Caracterização dos materiais

Os sólidos obtidos foram caracterizados através das seguintes condições e técnicas:

As amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um aparelho da Shimadzu modelo IRAFFINITY-1. A região analisada foi de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras em pastilha de KBr. Os espectros RAMAN foram obtidos utilizando um espectrômetro Renishaw, modelo INVIA RAMAN, utilizando um laser monocromático AR ($\lambda_{\text{AR}} 514 \text{ nm}$) com 10 % de sua potência máxima.

A termogravimetria (TG) foi realizada em um equipamento Shimadzu modelo 60H-DTG. A análise foi realizada em um cadinho de alumina sob atmosfera de nitrogênio com fluxo

de 100 mL min⁻¹ no intervalo de temperatura de 30 a 900 °C com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi realizada usando um analisador microelementar da Perkin-Elmer, modelo PE 2400.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos sólidos foram obtidas utilizando um microscópio MIRA3 LMH modelo Tescan. O potencial zeta foi monitorado usando um equipamento da Malvern, modelo Zetasizer Nano Series para titulação isoelétrica através de titulação de pH. Foi preparada uma suspensão de 0,05 g L⁻¹ de cada sólido em uma solução de 0,1mmol L⁻¹ NaNO₃. Alíquotas de 10 mL da suspensão foram colocados no ultrassom à temperatura ambiente e os valores de pH foram ajustados com soluções de 0,1mol L⁻¹ de NaOH ou HNO₃.

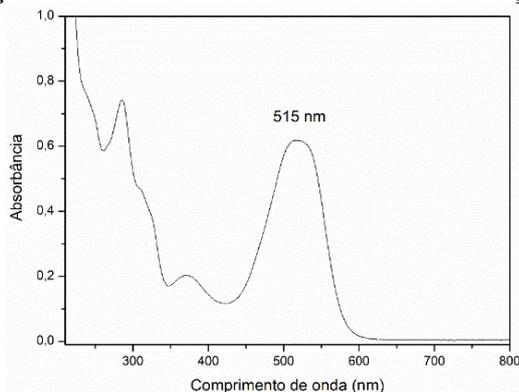
2.2.3 Aplicação

2.2.3.1 Teste de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados em meio aquoso, onde os sólidos HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS foram colocados em contato com a solução do corante vermelho remazol RB e mantidos sob agitação constante em mesa agitadora com rotação de 150 rpm e temperatura ambiente (25 °C). Os testes foram sistematicamente investigados avaliando os fatores que influenciam no processo de adsorção como pH, massa, tempo e concentração. Após a adsorção, as amostras foram centrifugadas por 5 min a 7500 rpm para separação do adsorvente do sobrenadante. A concentração inicial e final do corante foi quantificada em um espectrofotômetro UV-VIS Shimadzu, modelo TCC-240 no comprimento de onda (λ) de 515 nm, para o corante vermelho remazol RB.

O corante vermelho remazol RB apresenta o seguinte espectro de absorção molecular na região do UV-vis com varredura de 190 a 800 nm de comprimento de onda, Figura 2.3.

Figura 2.3 - Espectro de Absorção molecular do vermelho remazol RB em solução aquosa a 10 mg L⁻¹.



Fonte: Próprio autor

A quantidade de corante adsorvida foi calculada a partir das concentrações das soluções iniciais e das concentrações das soluções após o processo de adsorção. Para quantificação, foi construída uma curva de calibração em água destilada como mostra a Figura A1 no Apêndice.

A influência do pH foi observado usando uma solução de concentração 100 mg L⁻¹ do corante vermelho remazol RB variando a faixa de pH de 3 a 9, utilizando 50 mg de adsorvente em contato com 20 mL de solução no tempo de 24 horas. A dosagem de adsorvente foi avaliada variando a massa do adsorvente em 50 mg a 175 mg utilizando uma solução de concentração 100 mg L⁻¹ do corante em pH 4,5 (pH natural do corante). O efeito do tempo foi avaliado no intervalo de 5 a 360 min e por fim, o efeito da concentração inicial do corante variando de 50 a 500 mg L⁻¹ pelo tempo de saturação apresentado por cada sólido. Todos os testes foram realizados com agitação de 150 rpm e temperatura ambiente. As quantidades de corante adsorvida (q) e removida (R (%)) foram calculadas conforme as Equações (2.1) e (2.2), respectivamente:

$$q = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.1)$$

$$R(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2.2)$$

Onde C_i e C_e são as concentrações iniciais e no equilíbrio (mg L⁻¹) do corante, respectivamente, V é o volume da solução (L); e m é a massa do adsorvente (g).

2.2.3.2 Modelos cinéticos e de equilíbrio

Os dados obtidos através da isoterma de tempo foram avaliados a partir do ajuste não-linear dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN; SVENSKA, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) como descrito nas Equações (2.3) e (2.4), respectivamente:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.3)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 t} \quad (2.4)$$

Em que q_e e q_t são as capacidades de adsorção (mg g⁻¹) no equilíbrio e no tempo (t) em minutos, respectivamente; e k_1 (min⁻¹) a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

As isotermas de equilíbrio foram analisadas utilizando-se o ajuste não-linear dos modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1916), Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Temkin (TEMKIN; PYZHEV 1940) descritos nas equações (2.5) a (2.7), respectivamente:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.5)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.6)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (2.7)$$

Onde a concentração no equilíbrio é C_e (mg L^{-1}), q_e (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida do corante no equilíbrio, $q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção máxima do adsorvente e K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir. No modelo de Freundlich, K_F ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$) e n são a constante de equilíbrio e expoente de Freundlich, respectivamente. No modelo de Temkin, b_T é a constante relacionada ao calor de adsorção (J mol^{-1}), A_T é a constante de isoterma (L mg^{-1}), R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$) e T é a temperatura absoluta (K).

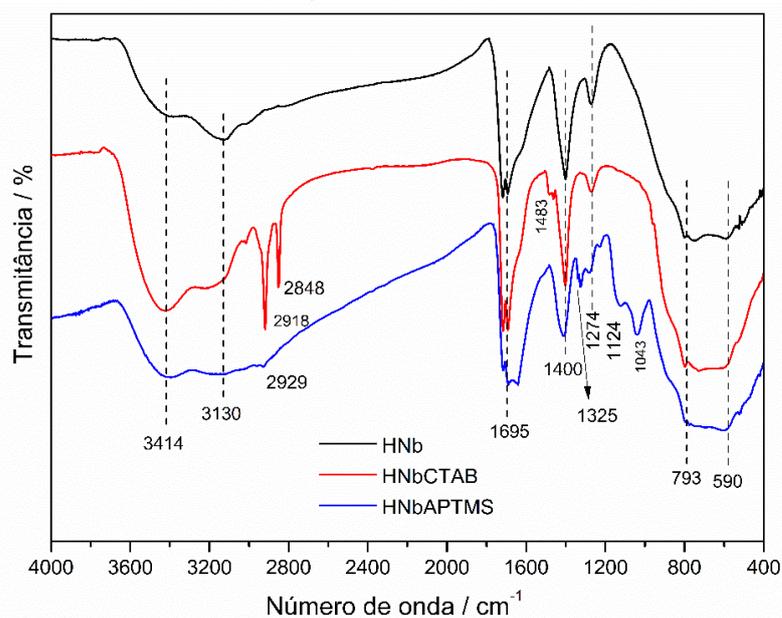
2.3 Resultados e Discussões

2.3.1 Caracterização dos materiais

2.3.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia vibracional Raman

Os espectros de infravermelho dos sólidos, antes e após as modificações com o CTAB e APTMS, são mostrados na Figura 2.4. O HNb exibe bandas em 3414 cm^{-1} e 3130 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento O-H da ligação Nb-OH da superfície e do bulk, respectivamente (SOUZA *et al.*, 2015; BATISTA *et al.*, 2017; WEN *et al.*, 2019). A banda em 1695 cm^{-1} é referente a água adsorvida na superfície do material (SOUZA *et al.*, 2015; WEN *et al.*, 2019). As bandas em 1400 e 1274 cm^{-1} são associadas às impurezas do sal precursor do nióbio deixadas no processo de síntese (LEITE *et al.*, 2006; BATISTA *et al.*, 2017). A banda fraca em 793 é atribuído ao estiramento Nb-O e 590 cm^{-1} corresponde a vibração O-Nb-O que são característicos do óxido de nióbio hidratado amorfo (ESTEVES *et al.*, 2008; BATISTA *et al.*, 2017; MORAES *et al.*, 2018).

Figura 2. 4 - Espectros de infravermelho do HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS.



Fonte: Próprio autor

O FTIR também indica a incorporação das moléculas orgânicas CTAB e APTMS no material HNb. Ainda na Figura 2.4, é possível observar para o sólido HNbCTAB ocorreu o aparecimento de duas novas bandas de absorção no número de onda 2918 e 2848 cm^{-1} que são referentes às vibrações C-H assimétrico e simétrico, respectivamente, do grupo CH_2 do surfactante CTAB. A absorção em 1483 cm^{-1} é atribuída à vibração de deformação do grupo CH_3 . Essas novas bandas são da incorporação do CTAB no material de HNb e já foram observadas nos trabalhos de Souza *et al.*, 2015 e Oliveira *et al.*, 2014 confirmando então que o óxido de nióbio hidratado foi modificado com o CTAB.

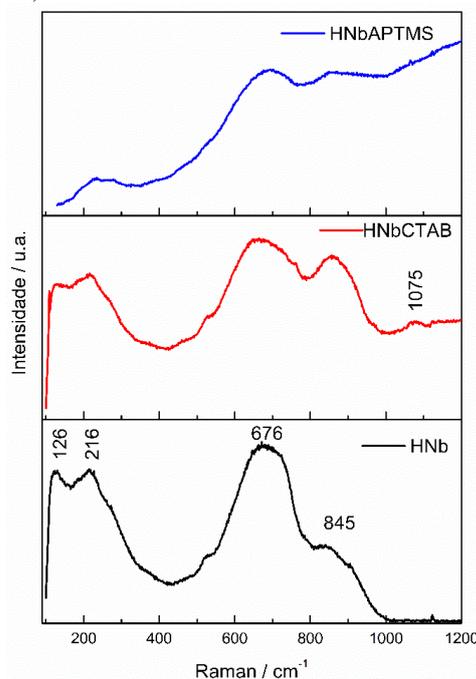
Já no material HNbAPTMS ocorreu o aparecimento de uma banda de absorção na região 2929 cm^{-1} , banda essa também atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C-H do grupo presente no 3-aminopropiltrimetoxilano e outra banda característica do grupo orgânico ancorado no material está em 1325 cm^{-1} e é atribuído à deformação axial do grupo C-N da amina (STUART, 2004; SOCRATES, 2005). Observou-se também a presença de bandas em torno de 1124 e 1043 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si provenientes da modificação com APTMS.

Comparando com dados da literatura, Benmouhoub *et al.*, 2017 realizaram um estudo quantitativo analisando por infravermelho a inserção de aminosilanos na superfície de niobato de lítio e observaram bandas de absorção características do estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si em 1036 e 1132 cm^{-1} . Zhao *et al.*, 2012 modificaram a superfície de nanopartículas de TiO_2 com APTMS e 3-isocianatopropiltrimetoxissilano e observaram as bandas dos agentes

silanizantes na superfície do TiO₂. Marques *et al.*, 2020 também modificaram TiO₂ com APTMS e encontraram as mesmas bandas para vibrações de Si-O-Si. Corroborando que o óxido de nióbio hidratado foi modificado com o APTMS.

Os espectros de RAMAN dos sólidos são mostrados na Figura 2.5. Os compostos baseados em óxido de nióbio, apresentam unidades estruturais com uma geometria do tipo octaédrica, NbO₆, principalmente na sua forma amorfa (JEHNG; WACHS; 1991), que é o caso do HNb. O óxido de nióbio hidratado consiste em tetraedros de NbO₄ altamente distorcidos, que possui as ligações Nb=O, e octaedros de NbO₆ levemente distorcidos, que contém as ligações Nb-OH (SOUZA, *et al.*, 2014; RAGUINDIN *et al.*, 2020).

Figura 2. 5 - Espectros RAMAN do HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS.



Fonte: Próprio autor

Para o HNb a banda forte em 676 cm⁻¹ corresponde aos modos de estiramento simétrico do octaedro NbO₆ levemente distorcido e a banda em cerca de 845 cm⁻¹ representa o octaédrico NbO₆ altamente distorcido contendo a ligação Nb=O (CHAGAS *et al.*, 2013; CHAN *et al.*, 2017; MORAES *et al.*, 2018; RAGUINDIN *et al.*, 2020). As bandas em 126 e 216 cm⁻¹ são referentes ao estiramento simétrico Nb-O-Nb (CHAGAS *et al.*, 2013; MORAES *et al.*, 2018).

Os materiais modificados com CTAB e APTMS apresentaram as bandas nas mesmas regiões do HNb, porém com alargamento devido a modificação com os agentes orgânicos. Esse fato pode estar associado aos efeitos de distorção dos poliedros e as interações que os agentes orgânicos fazem com a superfície do material HNb (SOUZA *et al.*, 2014). O HNbCTAB

apresentou uma banda em 1075 cm^{-1} que é referente ao CTAB (DENDRAMIS; SCHWINN; SPERLINE, 1983).

2.3.1.2 Análise elementar carbono, hidrogênio, nitrogênio

Os valores de surfactantes e silano incorporados em HNb sintetizado foram obtidos por análise elementar de CHN. Essa análise foi importante pelo fato de confirmar a organofuncionalização do HNb pelo CTAB e APTMS. Os valores são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2. 2 - Valores obtidos na análise elementar de CHN para Nb, HNbCTAB e HNbAPTMS.

Amostra	C (%)	C(mmol/g)	H (%)	N (%)	N(mmol/g)
HNb	3,39	-	1,79	1,74	-
HNbCTAB	15,44	12,86	3,65	1,8	1,28
HNbAPTMS	6,29	5,24	1,86	2,17	1,55

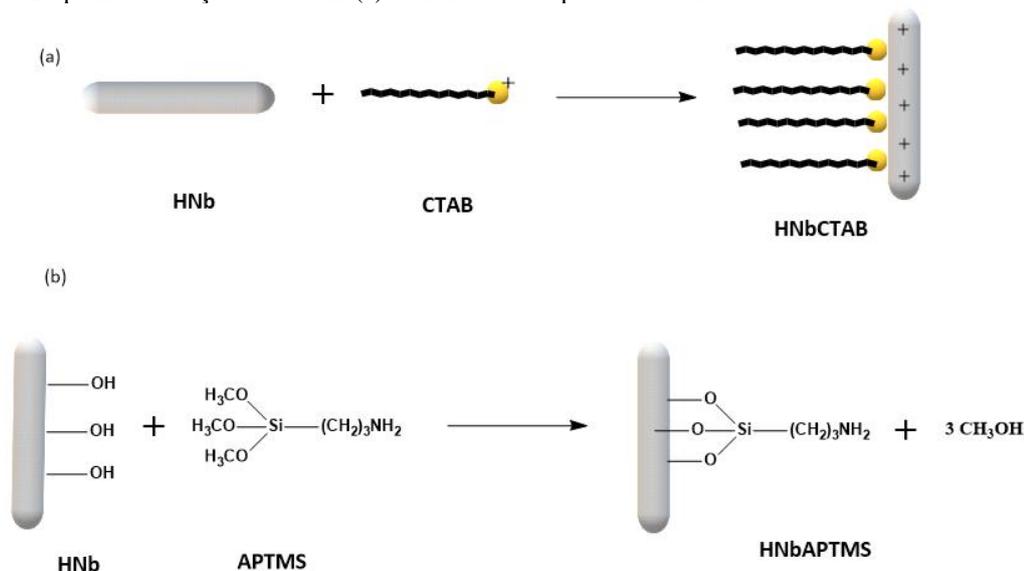
Fonte: Próprio autor

Observa-se na Tabela 2.2 que o HNb já apresentou uma porcentagem de CHN, essa porcentagem é devido ao precursor de síntese, oxalato amoniacal de nióbio, que deixa impurezas no sólido, corroborando com os resultados de infravermelho. Os sólidos HNbCTAB e HNbAPTMS sintetizados apresentaram incorporação dos surfactantes e do silano, visto que a porcentagem de CHN aumentou para ambos os sólidos, confirmando assim a incorporação do CTAB e APTMS no HNb corroborando os resultados de infravermelho.

O sólido HNbAPTMS apresentou $5,24\text{ mmol g}^{-1}$ de carbono e $1,28\text{ mmol g}^{-1}$ de nitrogênio. A razão molar C/N foi de 3,38 que é um pouco maior que o valor teórico de 3,0 assumindo que os grupos metoxi (CH_3O) do APTMS são substituídos e os grupos aminopropil são mantidos na superfície do HNbAPTMS.

A Figura 2.6 apresenta um esquema de como essas moléculas orgânicas estariam ligadas na superfície do HNb, formando os materiais HNbCTAB e HNbAPTMS. Enquanto o cátion CTA^+ interage por atração eletrostática e forças de van der Waals, a molécula do 3-aminopropiltrimetoxissilano deve ancorar na superfície pela reação dos seus grupos siloxanos com as hidroxilas da superfície do HNb.

Figura 2. 6 - Esquema da reação do CTAB (a) e APTMS na superfície do HNb.

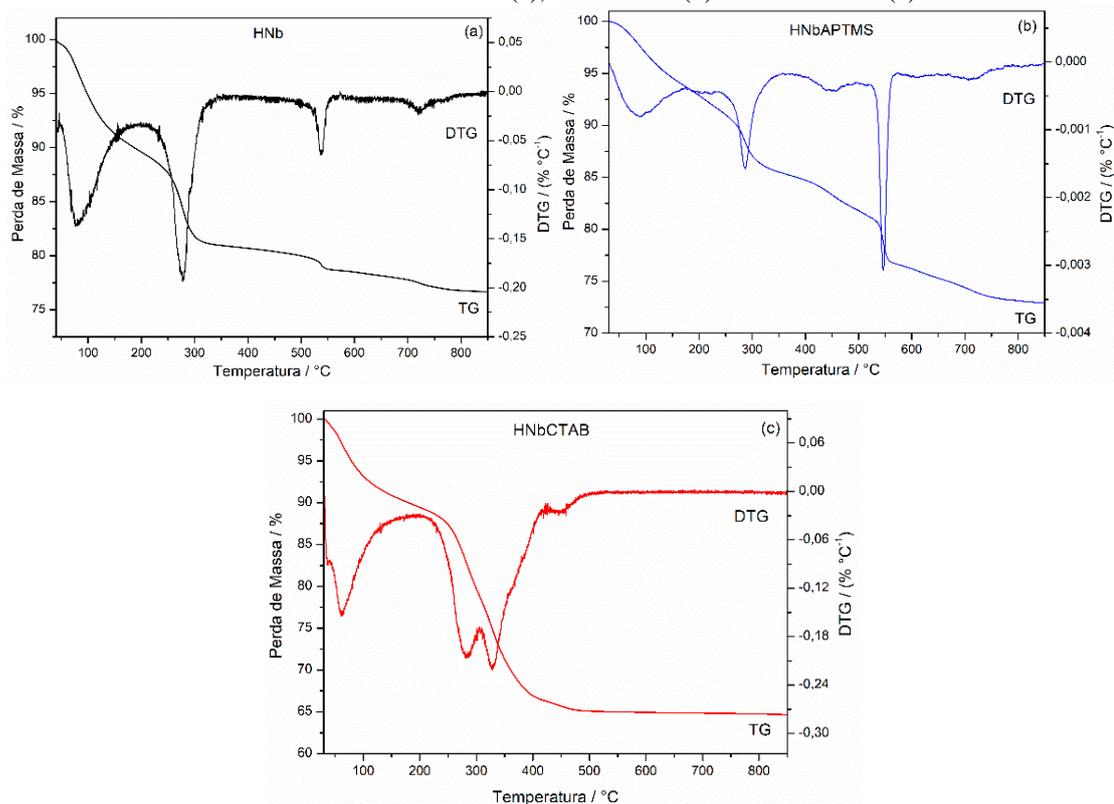


Fonte: Próprio autor

2.3.1.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica fornece informações de perda de massa que podem indicar se o CTAB ou o APTMS estão presentes no material. A análise termogravimétrica do sólido HNb é mostrada na Figura 2.7 (a). Esse sólido apresentou quatro perdas de massa, a primeira perda de massa foi de 10,31 % ocorreu na faixa de temperatura 30-197 °C, essa perda é associada a saída de moléculas de água adsorvida no material (ZHAO *et al.*, 2019; CUNHA *et al.*, 2017; PEIXOTO *et al.*, 2006). A segunda perda de 9,09 % ocorreu no intervalo de 197-418 °C está relacionada à saída das hidroxilas do material HNb (ZHAO *et al.*, 2019; PEIXOTO *et al.*, 2006). A terceira e quarta perda estão associadas a mudança da fase amorfa para a fase cristalina do óxido de nióbio. (LI *et al.*, 2016; VIET *et al.*, 2010; AEGERTER, 2001) A terceira perda foi de 2,23 % na faixa 418-618 °C e a quarta perda de massa foi de 1,68 % na faixa de temperatura 618-850 °C.

Figura 2. 7 - Curvas TG e DTG dos materiais HNb (a), HNbCTAB (b) e HNbAPTMS (c).



Fonte: Próprio autor

Para o sólido HNbAPTMS, Figura 2.7 (b), cinco perdas de massas foram observadas. A primeira de 7,12 % relacionada à perda de água adsorvida na faixa de temperatura 30-202 °C. A segunda perda em 202-353 °C com 7,41 % relacionada à saída de hidroxilas e a perda do APTMS que pode estar adsorvido na superfície. A terceira perda com 3,57 % na faixa de temperatura 353-496 °C é referente à saída do APTMS que pode ser atribuída ao silano ligado covalentemente (MARQUES *et al.*, 2020). A quarta perda de 5,75 % na faixa de temperatura 496-574 °C além da mudança de fase do óxido de nióbio pode apresentar a perda de massa de silano e a quinta perda 3,24 % na faixa 574-850 °C e referente a mudança de fase do óxido de nióbio. Outros materiais como óxidos (LEE *et al.*, 2015; MIKHAYLOVA *et al.*, 2004 OKUR *et al.*, 2023; MARQUES *et al.*, 2020), argilominerais (BERTUOLI *et al.*, 2013 SANTOS *et al.*, 2024) e MCM-41 (ZHANG *et al.*, 2018) que foram modificados com aminosilanos apresentaram perdas de massa dentro dessas faixas de temperatura.

O sólido HNbCTAB, Figura 2.7 (c), apresentou quatro perdas de massa. Uma perda de 9,86 % na faixa de temperatura 30-175 °C, essa perda também é associada a saída da água do material. A outra perda de massa igual a 11,06 % ocorreu entre 175-304 °C, que é associada a decomposição do surfactante presente no material e a saída de hidroxilas (CHAGAS *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2015). A terceira perda de 14,4 % na faixa 304-850 °C é a decomposição

do surfactante CTAB que pode estar mais fortemente retido no material (PADULA *et al.*, 2018). A decomposição do CTAB no óxido de nióbio hidratado foi semelhante a outros materiais quando comparado com a literatura (YUE *et al.*, 2010; LIU, 2006). A Tabela 2.3 resume todos os eventos, temperaturas e perdas de massas dos materiais.

Tabela 2. 3- Principais etapas de perda de massa obtidas por termogravimetria para a HNb, HNbCTAB, HNbAPTMS.

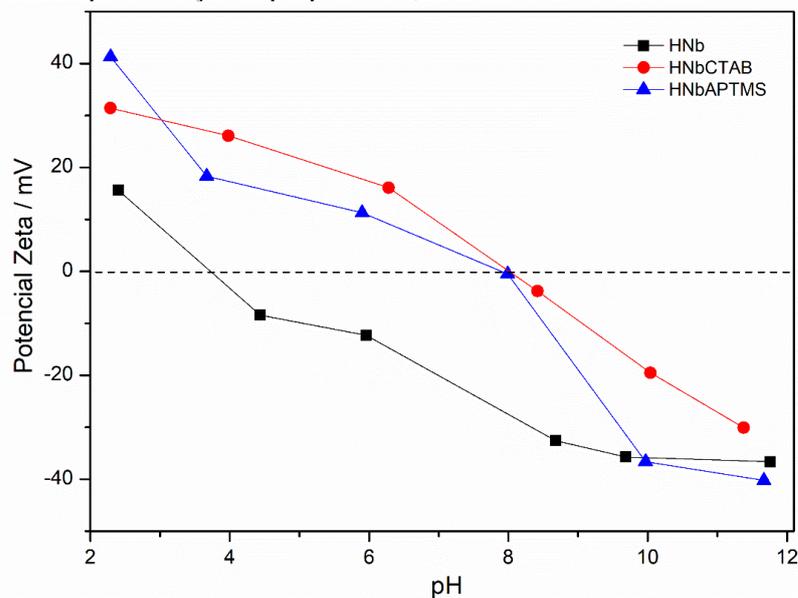
Sólido	Evento	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	T _{max} (°C)	Perda de massa total (%)
HNb	I	10,31	30-197	79	23,31
	II	9,09	197-418	276	
	III	2,23	418-618	538	
	IV	1,68	618-850	722	
HNbAPTMS	I	7,12	30-202	87	27,1
	II	7,41	202-353	288	
	III	3,57	353-496	447	
	IV	5,75	496-574	546	
	V	3,24	574-850	716	
HNbCTAB	I	9,86	30-175	59	35,32
	II	11,06	175-304	283	
	III	14,4	304-850	326	

Fonte: Próprio autor

2.3.1.4 Potencial zeta

As mudanças superficiais dos materiais, antes e após a modificação, foram estudadas por medidas de potencial zeta. A variação do potencial zeta com o pH para as suspensões aquosas de cada sólido é mostrada na Figura 2.8. O potencial zeta para o HNb é positivo até o pH próximo a 3, indicando que até esse ponto a superfície deste sólido tem mais íons positivos, como mostra a Figura 2.8. Conforme o pH aumenta, a superfície do HNb adquire uma carga superficial negativa. A modificação no HNb com CTAB e APTMS provocou grandes alterações na superfície do material, no qual esses agentes orgânicos promoveram a variação parcial da carga superficial. Para ambos os sólidos, HNbCTAB e HNbAPTMS, o potencial zeta é positivo até pH próximo de 9, indicando que até esse ponto a carga superficial desses sólidos estão carregadas positivamente. Após pH 9, a carga superficial apresenta mais íons negativos para esses sólidos (MARQUES *et al.*, 2020; CHAGA *et al.*, 2013).

Figura 2. 8 - Potencial zeta pela variação de pH para HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS.

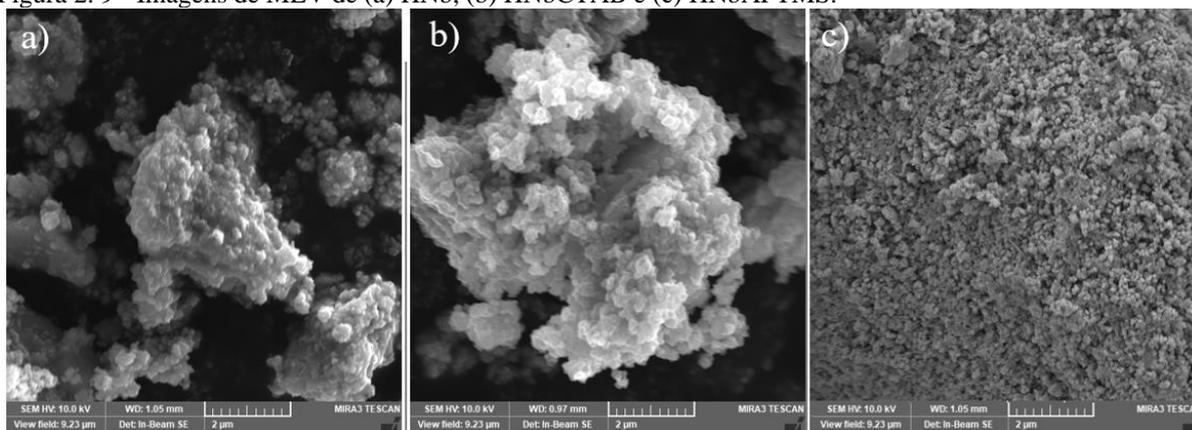


Fonte: Próprio autor

2.3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de MEV, Figura 2.9, indicam que os sólidos estudados apresentam uma morfologia de aglomerados irregulares de partículas, no entanto, o sólido obtido pela modificação com APTMS mostra partículas mais compactadas (RAGUINDIN *et al.*, 2020; FAN *et al.*, 2013).

Figura 2. 9 - Imagens de MEV de (a) HNb, (b) HNbCTAB e (c) HNbAPTMS.



Fonte: Próprio autor

2.3.2 Adsorção corante

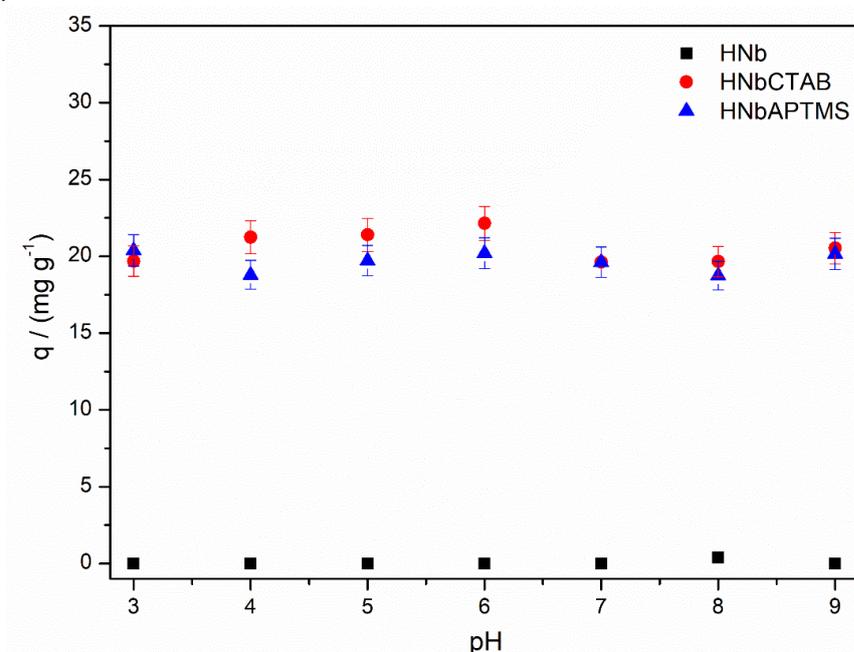
A incorporação de moléculas nitrogenadas é amplamente estudada na modificação de sólidos inorgânicos para a adsorção de poluentes (MARQUES *et al.*, 2020; JUANG *et al.*, 2008). As moléculas selecionadas para a organofuncionalização interagem de maneiras distintas

com o sólido. Enquanto o cátion CTAB interage por atração eletrostática e forças de van der Waals, a molécula do 3-aminopropiltrimetoxissilano deve ancorar na superfície pela reação dos seus grupos siloxanos com as hidroxilas da superfície do HNb. Ambas modificam a carga da superfície do óxido de nióbio hidratado, mas além disso, as modificações também conferem novos sítios de adsorção. Espera-se que a modificação com o APTMS forneça um sólido mais estável e mais eficiente devido à maior disponibilidade dos grupos amins em consequência da forma que a molécula interage com a superfície. Todavia, a comparação entre os sólidos oferece informações importantes sobre o comportamento dos novos híbridos inorgânicos-orgânicos obtidos.

2.3.2.1 Efeito do pH

O estudo da influência do pH na adsorção do corante vermelho remazol RB nos sólidos HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS foi realizado, uma vez que o pH influencia no processo de adsorção de uma espécie química. Essa propriedade pode aumentar ou reduzir a adsorção em função da variação das interações eletrostáticas entre a espécie adsorvida e a superfície do adsorvente. Os resultados do efeito do pH são apresentados na Figura 2.10.

Figura 2. 10 - Isoterma de pH na adsorção do corante vermelho remazol RB para HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS. Condições: 50 mg do adsorvente e solução de corante com concentração de 100 mg L⁻¹ sob agitação constante a 150 rpm por 24 h.



Fonte: Próprio autor

Observa-se na Figura 2.10, que em toda faixa de pH estudada, a capacidade de adsorção se manteve com valores bem próximos. O valor máximo de adsorção para o adsorvente HNbCTAB foi na faixa de 21 a 22 mg g⁻¹ em pH 4 a 6 e o menor valor foi na faixa de 19,6 mg

g^{-1} para os pH 3, 7 e 8. Para o HNbAPTMS, a adsorção máxima foi de 20 mg g^{-1} para os pH 3, 6 e 9 e a menor foi de 19 mg g^{-1} para os pH 4, 5, 7 e 8. O adsorvente HNb não teve adsorção em nenhuma faixa de pH estudada.

A carga superficial negativa do HNb, pode justificar o fato deste sólido não adsorver o corante em nenhuma faixa de pH estudada. Isso ocorre pois o corante vermelho remazol RB apresenta grupos sulfônicos em sua estrutura que são carregados negativamente, os quais dificultam a aproximação da molécula de corante com o sólido e assim sua adsorção.

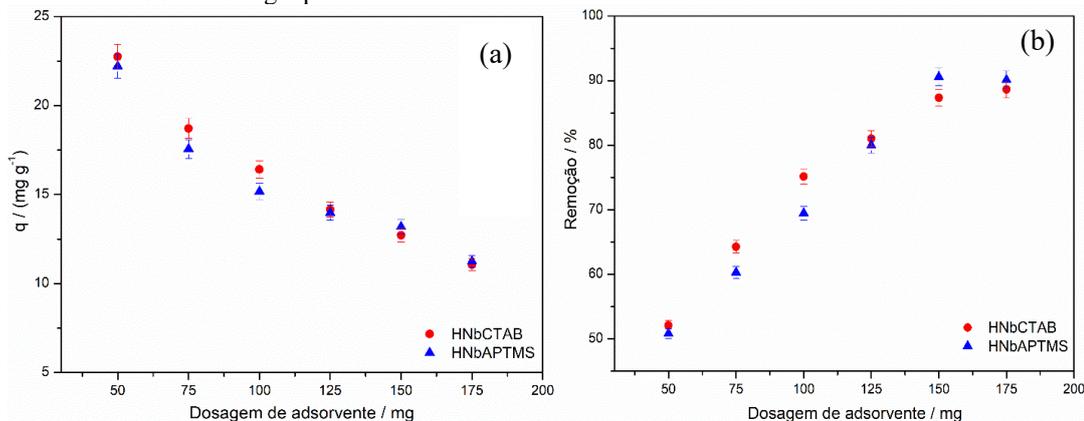
Os resultados de potencial zeta mostraram que os adsorventes HNbCTAB e HNbAPTMS adquiriam uma densidade de carga mais positiva no pH na faixa 3-9. O CTAB, quando é dissociado, adquire uma carga positiva deixando a superfície do sólido positiva e o grupo amina ($-\text{NH}_2$) presente no APTMS pode ser protonado ($-\text{NH}_3^+$), tornando-se carregado positivamente. Como o corante vermelho remazol RB apresenta grupo sulfônico ($-\text{SO}_3^-$) seu processo de adsorção nos sólidos HNbCTAB e HNbAPTMS pode ser favorecido por interações eletrostáticas, não descartando a possibilidade de uma adsorção por outro tipo de interação para o sólido com HNbAPTMS.

A capacidade de adsorção se manteve em valores próximos na faixa de pH estudada para ambos os sólidos modificados, então para continuação dos testes, o pH escolhido foi o pH natural do corante que é na faixa de 4 - 4,5, o que apresenta a vantagem de não ser necessário o ajuste do pH da solução. O sólido HNb não foi adicionado aos testes subsequentes, uma vez que não promoveu a adsorção do corante vermelho remazol RB.

2.3.2.2 Influência da massa de adsorvente

Foi realizado o teste de dosagem de adsorvente e o equilíbrio de dosagem de adsorvente para HNbCTAB e HNbAPTMS foi atingido utilizando 150 mg de material, como mostra a Figura 2.11. Nessa dosagem, a porcentagem de remoção foi de praticamente 90% para ambos os sólidos. Acima desta dosagem a porcentagem de remoção se mantém constante, ou seja, o equilíbrio foi atingido. Quanto maior a dosagem de adsorvente, menor será o valor de q , como é visto no gráfico, porém a porcentagem de remoção geralmente aumenta com o aumento da dosagem até que o equilíbrio seja atingido.

Figura 2. 11 - Isoterma de massa para adsorção do corante vermelho remazol RB para HNbCTAB e HNbAPTMS, adsorção (a) e porcentagem de remoção (b). Condições: solução de corante com concentração de 100 mg L⁻¹, massa variando de 50 a 175 mg e pH natural do corante.

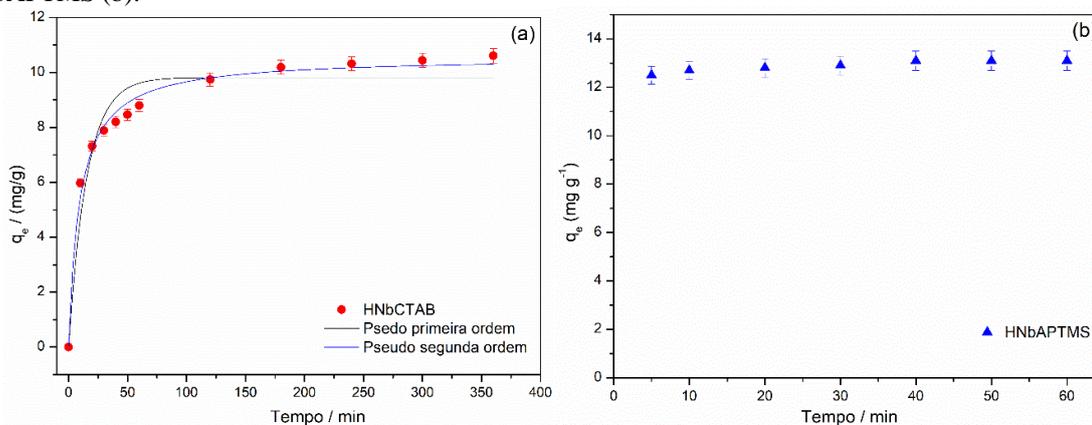


Fonte: Próprio autor

2.3.2.3 Efeito do tempo e cinética de adsorção

O efeito do tempo de contato na adsorção do corante vermelho remazol RB nos adsorventes HNbCTAB e HNbAPTMS é apresentado na Figura 2.12. A adsorção do corante ocorre rapidamente nos primeiros minutos para o adsorbente HNbAPTMS, verificando que em 5 minutos este sólido atingiu 96 %. Depois desse tempo, a porcentagem de remoção continuou a mesma e a quantidade de corante adsorvido para esse sólido foi de 12,5mg g⁻¹. O adsorbente HNbCTAB não removeu significativamente a cor da solução de corante quando comparado com o sólido HNbAPTMS, apresentando uma cinética de adsorção mais lenta e atingindo o equilíbrio em 240 minutos com a quantidade de corante adsorvido de 10,3 mg g⁻¹.

Figura 2. 12 - Isoterma de tempo e cinética de adsorção com ajuste dos dados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do corante vermelho remazol RB para HNbCTAB (a) e HNbAPTMS (b).



Fonte: Próprio autor

Os dados obtidos para o sólido HNbCTAB foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e os resultados são apresentados na Figura

2.12 (a). Os dados experimentais foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem conforme os valores resumidos na Tabela 2.4. Observa-se que os valores encontrados para o coeficiente de determinação (R^2) indicam uma proximidade entre os valores de q experimental ($q_{e,exp}$) e os valores de teóricos ($q_{e,teo}$). O ajuste a esse modelo sugere que a quimissorção é a etapa determinante da velocidade no processo de adsorção.

Tabela 2. 4 - Parâmetros cinéticos de adsorção do vermelho remazol RB em HNbCTAB obtidos das equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Amostra	Pseudo 1ª ordem				Pseudo 2ª ordem		
	$q_{e,exp}$ ($mg\ g^{-1}$)	$q_{e,teo}$ ($mg\ g^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e,teo}$ ($mg\ g^{-1}$)	k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	R^2
HNbCTAB	10,32	9,81	$6,49 \cdot 10^{-2}$	0,933	10,57	$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,989

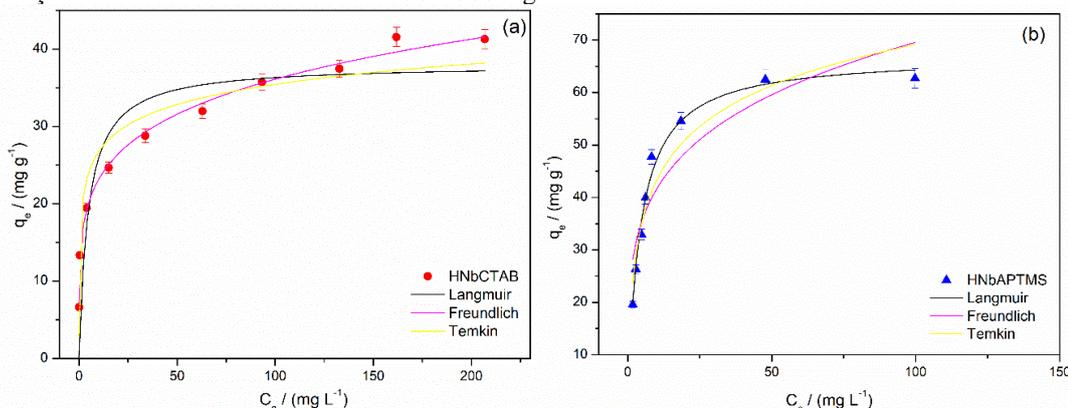
Fonte: Próprio autor

Os dados do sólido HNbAPTMS não foram aplicados aos modelos cinéticos, uma vez que o corante foi rapidamente adsorvido no sólido, o equilíbrio foi atingido desde os 5 minutos e a quantidade de corante adsorvida não mudou com o passar do tempo. Comparando esse resultado com a literatura, Santo *et al.*, 2013 modificou MCM-41 com APTMS e obteve um equilíbrio em torno de 180 minutos, demonstrando um elevado potencial do HNbAPTMS como adsorvente do corante vermelho remazol RB.

2.3.2.4 Efeito da concentração inicial

O efeito da concentração nos ensaios de adsorção também foi avaliado e os resultados mostraram que a quantidade de corante adsorvida nos adsorventes HNbCTAB e HNbAPTMS depende da concentração inicial do corante. A saturação ocorreu numa concentração inicial de $450\ mg\ L^{-1}$ para o HNbCTAB e HNbAPTMS. As quantidades máximas de corante adsorvidos foram de 41,5 e 62,7 $mg\ g^{-1}$ para o HNbCTAB e HNbAPTMS, respectivamente. A Figura 2.13 mostra as isotermas de equilíbrio.

Figura 2. 13 - Isotermas de concentração e modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Temkin para capacidade de adsorção do corante vermelho remazol RB para (a) HNbCTAB e (b) HNbAPTMS, Condições: concentração inicial do corante variando de 50 a 500 mg L⁻¹.



Fonte: Próprio autor

Os ajustes dos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Temkin e os parâmetros resultantes dos modelos estão resumidos na Tabela 2.5. De acordo com o valor de R^2 o adsorvente HNbCTAB foi ajustado ao modelo de Freundlich. O valor da constante n (intensidade de adsorção) foi maior que 1, indicando que a adsorção do corante neste sólido foi favorável. O ajuste ao modelo de Freundlich indica que a adsorção do corante vermelho remazol RB no HNbCTAB ocorre em multicamada.

Para o sólido HNbAPTMS o valor R^2 e a proximidade entre os valores de $q_{e(\text{exp})}$ e $q_{e(\text{max})}$ indicam que foi ajustado ao modelo de Langmuir. Esse modelo sugere que existe um número definido de sítios de adsorção e que cada sítio comporta uma molécula adsorvida, assumindo então que a adsorção ocorre em monocamada.

Tabela 2. 5 - Parâmetros de adsorção do vermelho remazol RB em HNbCTAB e HNbAPTMS obtidos de acordo com os modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Temkin.

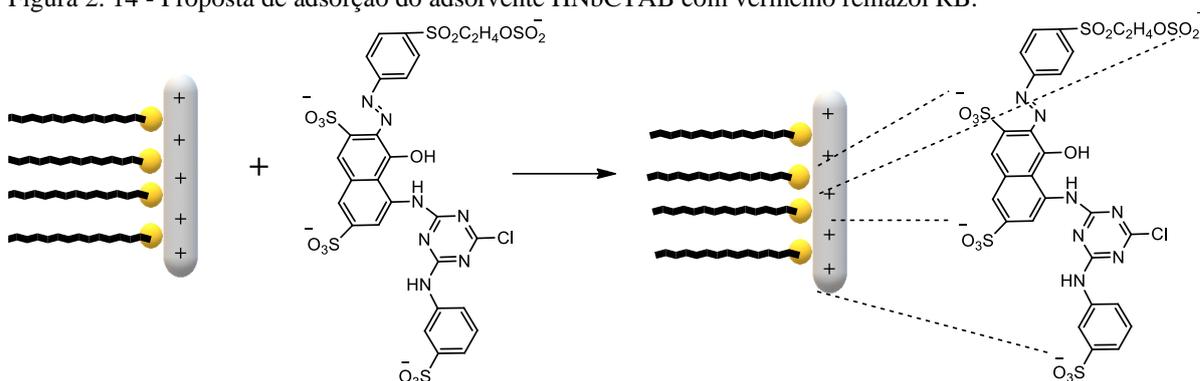
Modelo	HNbCTAB	HNbAPTMS
Langmuir		
$q_{e(\text{exp})}$ (mg g ⁻¹)	41,5	62,7
$q_{e(\text{max})}$ (mg g ⁻¹)	38,00	67,03
K_L (L mg ⁻¹)	0,214	0,237
R^2	0,782	0,987
Freundlich		
n	5,18	4,47
K_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n}	14,83	24,81
R^2	0,994	0,825
Temkin		
b_T (J mol ⁻¹)	666,30	223,57
A_T (L mg ⁻¹)	117,98	4,63
R^2	0,928	0,913

Fonte: Próprio autor

2.3.2.5 Proposta de mecanismo de interação

Um possível mecanismo que pode ocorrer com a interação do adsorvente HNbCTAB e o corante vermelho remazol RB é um mecanismo por interação eletrostática, acontecendo assim uma atração entre as moléculas de CTAB que deixam a superfície do sólido mais positiva e os grupos sulfônicos do corante que são carregados negativamente. A Figura 2.14 mostra a proposta de como ocorre essa interação.

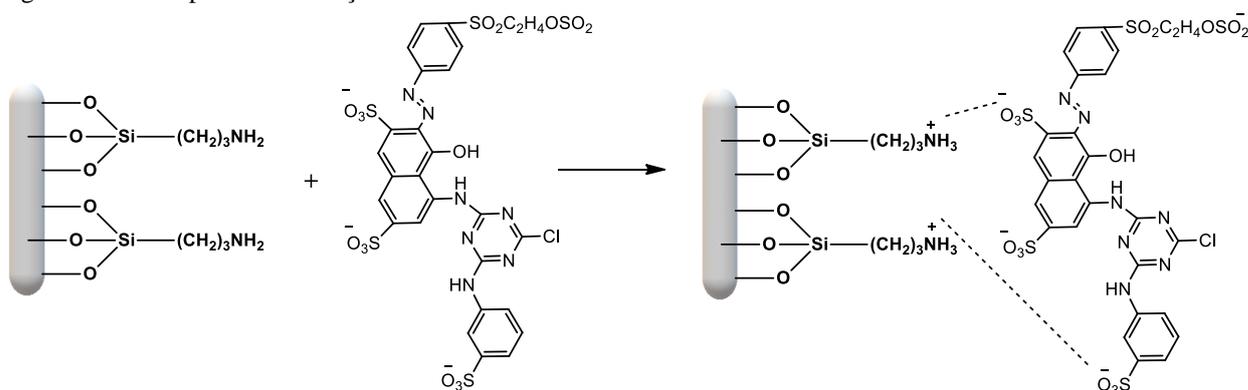
Figura 2. 14 - Proposta de adsorção do adsorvente HNbCTAB com vermelho remazol RB.



Fonte: Próprio autor

A interação entre o adsorvente HNbAPTMS e corante também pode ocorrer por interações eletrostáticas uma vez que o grupo amina do silano tem a facilidade de protonação podendo assim interagir com os grupos sulfônicos do corante como mostra a Figura 2.15, não descartando a possibilidade de ocorrer uma interação por ligação de hidrogênio e força de Van der Waals, como relatado nos trabalhos de Silva *et al.*, 2018.

Figura 2. 15 - Proposta de interação do adsorvente HNbAPTMS com vermelho remazol RB.



Fonte: Próprio autor

2.4 Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo demonstram a síntese bem-sucedida do óxido de nióbio hidratado funcionalizado com CTAB e APTMS, resultando nos sólidos HNbCTAB e HNbAPTMS. As análises de IV revelaram bandas características do grupo CH₂ do surfactante e do organossilano, enquanto os espectros de RAMAN indicaram pequenas distorções nos poliedros da estrutura do óxido de nióbio após a modificação. A análise termogravimétrica evidenciou uma maior perda de massa associada à decomposição da matéria orgânica para o HNbCTAB (35,3%) em comparação com o HNbAPTMS (27,1%), conforme confirmado pela análise elementar de CHN. Os resultados do potencial zeta revelaram uma carga superficial positiva para os sólidos HNbCTAB e HNbAPTMS na faixa de pH de 3 a 9, enquanto o HNb apresentou uma carga superficial negativa na mesma faixa de pH. As análises por DRX indicaram que os sólidos mantiveram uma estrutura amorfa após a modificação.

Testes de adsorção foram conduzidos variando pH, massa de adsorvente, tempo de reação e concentração do corante. Observou-se que a faixa de pH estudada não influenciou significativamente na capacidade de adsorção do óxido modificado com CTAB ou APTMS. O sólido HNbAPTMS apresentou uma adsorção de 96% do corante vermelho remazol RB nos primeiros 5 minutos, enquanto o HNbCTAB atingiu o equilíbrio em 240 minutos. A quantidade de corante adsorvida foi de 41,5 mg g⁻¹ para o HNbCTAB, melhor ajustado ao modelo de Freundlich, e de 62,7 mg g⁻¹ para o HNbAPTMS, cujos dados foram melhor ajustados ao modelo de Langmuir.

Com base nestes resultados, conclui-se que os sólidos foram sintetizados com sucesso e que a seleção do processo de organofilização influencia significativamente o comportamento dos adsorventes. Nos testes realizados, o processo de silanização mostrou-se preferencial, no entanto ambos os sólidos demonstraram potencial como adsorventes de corante aniônico.

CAPÍTULO 3 – MONTMORILLONITA PILARIZADA COM ÓXIDO DE NIÓBIO UTILIZANDO MOLÉCULAS ORGÂNICAS NITROGENADAS COMO AUXILIARES – ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

3.1 Introdução

Os argilominerais são amplamente utilizados na indústria de lubrificantes, tintas, cosméticos, purificação de água, como catalisador e suporte de catalisador (SOUZA; LAROCCA; PESSAN, 2016). Propriedades como: expansão de suas camadas, cátions trocáveis, carga superficial negativa, superfícies de bordas, dentre outras, permitem que esses materiais sejam modificados. A melhoria de suas propriedades pode ser feita por modificações químicas como tratamento ácido e a funcionalização de seu espaço entre camadas com compostos orgânicos ou inorgânicos que levam a variações no espaçamento interlamelar e favorecimento para formação de uma estrutura mais porosa (CECÍLIA *et al.*, 2018a; BARAKAN; AGHAZADEH, 2019).

A necessidade de desenvolver novos materiais porosos com alta disponibilidade e baixo custo levou ao uso de argilominerais como material de partida para obter um material poroso com alta resistência térmica e química. A inserção de pilares entre duas camadas adjacentes de uma argila pode proporcionar um aumento de sua porosidade e estabilidade (CECÍLIA *et al.*, 2018b). A fim de modificar suas propriedades para diferentes usos como adsorventes e catalisadores, reações com surfactantes catiônicos (WANG *et al.*, 2021; WU; LIAO; LV, 2015), organossilanos (QUEIROGA *et al.*, 2019; HUANG; GE; HE, 2011) e óxidos (OLIVEIRA *et al.*, 2024; LACERDA *et al.*, 2020) podem ser realizadas.

Uma argila bastante utilizada é a bentonita que é constituída por mais de 50% do argilomineral montmorillonita (BERGAYA; JABER; LAMBERT, 2011). A bentonita ao longo dos anos vem sendo utilizada na forma natural ou modificada em diversas áreas da engenharia de materiais, química e farmacêutica (MURRAY, 2006; ALEXANDER *et al.*, 2019) e com ampla gama de aplicações como catalisadores (YUAN *et al.*, 2019; AMAYA *et al.*, 2020;), adsorventes (LIN; JIANG; ZHAN, 2018; FERNANDES *et al.*, 2020), agentes de descontaminação e sistemas de administração de medicamentos (PARK *et al.*, 2016; DARDIR *et al.*, 2018).

Modificações na bentonita com sais quaternários de amônio, que são surfactantes catiônicos frequentemente utilizados em argilas porque podem ser facilmente trocados com íons situados entre as camadas dos argilominerais (SOUZA; LAROCCA; PESSAN, 2016). Modificação com organossilanos podem ocorrer a partir da formação de ligação covalentes entre o os grupos alcoxissilanos do organossilano e os grupos hidroxilas que estão presentes nas bordas dos argilominerais (BRUCE *et al.*, 2014). Se sabe que diversos estudos foram realizados acerca da reação de silanização em bentonita, utilizando diferentes silanos, em

especial com o 3-aminopropiltrimetoxissilano (SHANMUGAM *et al.*, 2024; QUEIROGA *et al.*, 2019; ANIRUDHAN; JALAJAMONY; SREEKUMARI, 2012).

Os argilominerais são bons materiais para imobilização de óxidos metálicos que ficam imobilizados na superfície ou no espaço interlamelar do argilomineral. No espaço interlamelar pode ocorrer a formação de pilares que evita a agregação de aglomerados desses óxidos que se mantêm presos e dispersos na estrutura da argila (OLIVEIRA *et al.*, 2024) e por consequência levando o aumento do espaço interlamelar e da área específica. A bentonita já foi modificada com diferentes tipos de óxidos no qual esses ficaram dispersos na superfície externa (LACERDA *et al.*, 2020; QUI *et al.*, 2019) ou na região interlamelar (BERTELLA; BERGHER, 2015). Óxido de nióbio é muito estudado devido suas propriedades como acidez e seletividade catalítica, porém ainda são poucos os trabalhos que exploram seu uso combinado com a bentonita.

Devido a sua gama de aplicações e a abundância da argila bentonita no Brasil, em especial aqui no estado da Paraíba (MENEZES *et al.*, 2009; TEIXEIRA -NETO, 2009) e o fato do óxido de nióbio, além de suas propriedades, ser muito abundante no Brasil (GIBSON *et al.*, 2015), este capítulo tem como objetivo a obtenção de matérias a base de bentonita preparada com óxido de nióbio utilizando o CTAB e APTMS como moléculas auxiliares e avaliar o comportamento térmicos dos materiais obtidos.

3.2 Metodologia

A argila bentonita (MMT) utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa Sigma. O valor da capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinado pelo método do acetato de amônio (AMMANN; BERGAYA; LAGALY, 2005) apresentando 78,5 mmol g⁻¹. Os reagentes utilizados na síntese dos materiais estão presentes na Tabela da seção 2.1.

3.2.1 Modificações na bentonita

3.2.1.1 Modificação com APTMS

Foram colocados 4,0 g de bentonita na estufa por 24 h a 100 °C para remover a água fisicamente adsorvida no sólido. Em seguida, o sólido foi adicionado em um balão de três bocas com capacidade de 250 mL, junto com 90 mL de xileno e 10 mL de APTMS e o sistema foi mantido por 72 h a 100 °C sob refluxo, atmosfera de N₂ e agitação mecânica. Por fim, o sólido obtido foi lavado com xileno e etanol, secos em estufa a 50 °C, desaglomerados e peneirados em 200 mesh. O sólido obtido foi nomeado APTMS-MMT.

3.2.1.2 Modificação com CTAB

Foi adicionado 5 g de argila em 250 mL de uma solução CTAB (0,02 mol/L) e ficou em agitação a 200 rpm, em mesa agitadora, por 5 h a uma temperatura de 40 °C. Após as 5 h a bentonita modificada foi lavada várias vezes com água deionizada e seca na estufa a 50 °C. O sólido obtido foi nomeado de CTAB-MMT.

Figura 3. 1 - Sistema para obtenção de argila modificada com CTAB.



Fonte: Próprio autor

3.2.1.3 Modificação com óxido de nióbio

Para o preparo do composto de nióbio na argila foi utilizado o método de Precipitação-deposição (SCHMAL, 2011), no qual utiliza um suporte no estado sólido, no caso deste trabalho a argila modificada com APTMS ou CTAB, que é adicionada a uma solução precipitante, o sal $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, para precipitar o óxido de nióbio hidratado (HNb).

Foram utilizadas soluções do sal $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e NaOH com concentrações molares de 0,01mol/L e 1 mol/L, respectivamente. A solução de NaOH foi adicionada gota a gota, na mistura de 100mL da solução do sal de nióbio com 2g de argila modificada (APTMS-MMT ou CTAB-MMT) até pH próximo de 7 com temperatura de 65°C e sob agitação constante de 300 rpm para precipitação composto de nióbio. Após a precipitação, o sólido foi deixado em repouso na estufa por 72 horas à 70°C. Após as 72 horas o sólido foi lavado com água deionizada e deixado na estufa por mais 24 horas para secar. O sólido obtido foi nomeado HNbAPTMS-MMT ou HNbCTAB-MMT.

3.2.2 Caracterização dos sólidos

As análises de FTIR, CHN, MEV potencial zeta, e termogravimetria foram realizadas nas condições descritas no item 2.3.2.

A difratometria de raios X (DRX) foi realizada no aparelho Shimadzu, modelo XD3A utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), com varredura na faixa de 2θ de 3 a 70°, com velocidade $0,5 \text{ s}^{-1}$, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os espaçamentos basais das amostras foram calculados através da Lei de Bragg, Equação 3.1, sendo n um número inteiro,

λ o comprimento de onda da radiação incidente (Cu), d é a distância entre os planos e θ é o ângulo de incidência.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação (3.1)}$$

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram realizadas em um aparelho Micromeritics modelo ASAP 2420. As amostras foram degaseificadas durante 4 horas a 200 °C, sob vácuo. As áreas específicas foram obtidas pelo método BET.

A natureza dos sítios ácidos presente nos sólidos foi analisada utilizando espectroscopia de FTIR usando a piridina como molécula sonda. Os espectros foram realizados em um aparelho da Shimadzu modelo IRAFFINITY-1. Baseada na metodologia de Dos Santos *et al.* (2018) As pastilhas de KBr + sólido foram deixadas durante 48 horas em um dessecador que continha piridina e para obter vapor de piridina foi realizado vácuo no sistema. Os espectros foram obtidos dos sólidos calcinados a 600 °C para retirada de toda a matéria orgânica presente, pois CTAB e APTMS apresentam bandas de carbono na mesma região da piridina. Após as 48 horas, para obter informações sobre os sítios ácidos foi realizado o espectro da amostra a temperatura ambiente e em seguida a amostra foi submetida a tratamento térmico nas temperaturas 100, 200 e 300 °C com permanência de 30 minutos para cada temperatura e logo depois realizado a análise de FTIR.

A quantidade de sítios ácidos foi avaliada integrando a área (*Software FityK 1.3.1*) das bandas de absorção relacionadas aos diferentes sítios ácidos (Bronsted ou Lewis) usando a Equação 3.2, onde D (cm) é o diâmetro da pastilha, w (g) é a massa da amostra, e A (unidade arbitrária) é integração da área das bandas características de Lewis e Bronsted: Os coeficientes de extinção (E) do sítio de interação Bronsted e do sítio Lewis são $1,67 \pm 0,12 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ e $2,22 \pm 0,21 \text{ cm mol}^{-1}$, respectivamente (DOS SANTOS *et al.*, 2018; REY-PEREZ-CABALLERO; PONCELET, 2000).

$$q_{B,L} = (A_{B,L} \cdot \pi \cdot D^2) (4w \cdot E_{B,L})^{-1} \quad \text{Equação (3.2)}$$

3.2.3 Estudo cinético

O estudo cinético dos materiais modificados com CTAB e APTMS foi realizado variando a razão de temperatura de aquecimento de 10, 15, 20, 25 °C min⁻¹ no intervalo de temperatura de 25 °C a 900 °C em atmosfera de N₂ no equipamento Shimadzu modelo 60H-DTG.

A obtenção dos parâmetros cinéticos da decomposição da matéria orgânica presente na argila foram avaliados pelos modelos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-

Sonuse (KAS) (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965; COATS; REDFERN, 1964). A aplicação da metodologia desses modelos envolve a medição de temperatura que correspondem a valores fixos em grau de conversão (α) e diferentes razões de aquecimento (β). A partir dos dados de TG a Equação 3.3 determina o grau de conversão da decomposição:

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f} \quad \text{Equação (3.3)}$$

Onde: m_o é a porcentagem de massa inicial, m_f a porcentagem de massa final e m_t : porcentagem de massa em determinado momento. Considera-se a razão de reação constante na faixa de conversão (α) e dependente somente da temperatura (T).

Para o método FWO a Equação 3.4 foi utilizada e as energias de ativação (E_a) foram calculadas a partir de $\log \beta$ versus $1000/T$ em diferentes pontos de conversão:

$$\log \beta = -\left(\frac{0,4567E_a}{RT}\right) + \left[\left(\log \frac{AE_a}{g(\alpha)R}\right) - 2,315\right] \quad \text{Equação (3.4)}$$

O método KAS é representado pela Equação (3.5) e calculadas a partir de $\ln \beta/T^2$ versus $1000/T$.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{A}{E_a g(\alpha)} - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação (3.5)}$$

Onde R é a constante dos gases e A o fator pré-exponencial.

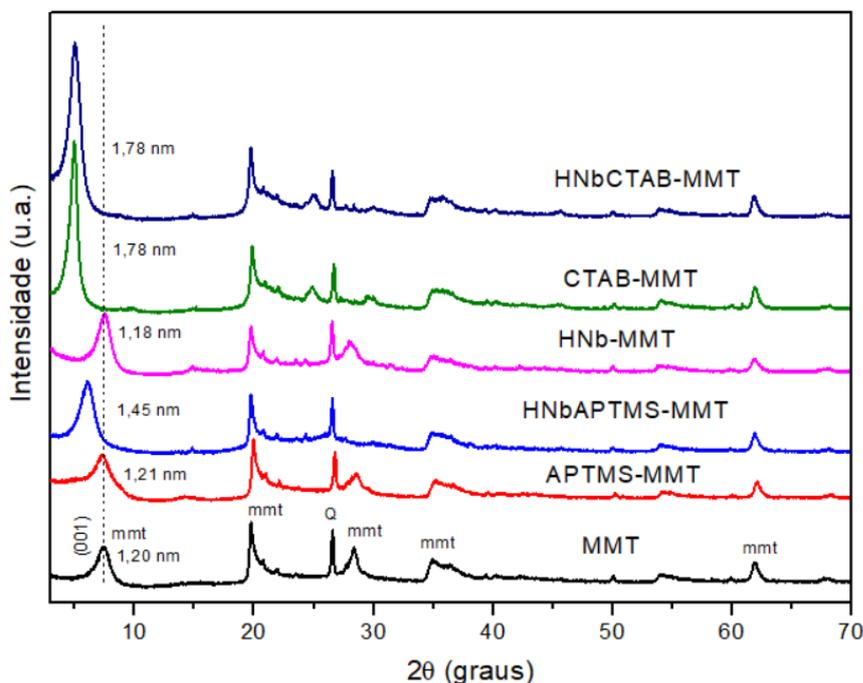
3.3 Resultados e Discussões

3.3.1 Caracterizações

3.3.1.1 Difratometria de raios X

Os padrões de difração de raios-x dos materiais são apresentados na Figura 3.2. A argila bentonita (MMT) apresentou a reflexão característica do argilomineral montmorillonita referente ao plano 001 com 2θ igual a $7,26^\circ$ e espaçamento basal de 1,20 nm. Este espaçamento basal indica que o Na^+ é o cátion interlamelar e está de acordo com valores da literatura para bentonita sódica (BERGAYA; JABER; LAMBERT, 2011; TOURNASSAT *et al.*, 2015). Outras reflexões em $19,7^\circ$, $28,3^\circ$, $34,9^\circ$, $62,0^\circ$ são características da montmorillonita. A MMT apresentou reflexões atribuídas a fase da montmorillonita de acordo com as fichas ICDD: 00-058-2039 e 00-058-2038. A reflexão em 2θ de aproximadamente $26,6^\circ$ é referente a presença de impureza de quartzo de acordo com a ficha ICDD: 01-070-8055.

Figura 3. 2 - Difratomogramas de raios X da MMT e suas modificações com APTMS, CTAB e HNb. Q (quartzo) e mmt (montmorillonita).



Fonte: Próprio Autor

Após a silanização, o DRX do sólido APTMS-MMT mostra que os picos característicos da argila estão presentes no seu padrão de DRX quando comparado com a argila sem silanização. O espaçamento basal de 1,21 nm praticamente não foi alterado, sendo indicativo de que o ancoramento do organossilano APTMS pode ter ocorrido nas bordas e na superfície do sólido APTMS-MMT (BERTUOLI *et al.*, 2014; HERRERA *et al.*, 2004; SHANMUGHARAJ; RHEE; RYU, 2006).

Quando o HNbAPTMS-MMT foi sintetizado, ocorreu um deslocamento do pico principal deste argilomineral, deslocando para ângulos menores resultando em um aumento no espaçamento basal de 1,21 nm para 1,45 nm. Esse deslocamento pode ter ocorrido devido APTMS está ancorado nas bordas e na superfície da argila impedindo que o HNb fique na superfície externa da argila, logo o HNb pode ter entrado no espaço interlamelar e por consequência ocasionando o aumento do espaçamento basal.

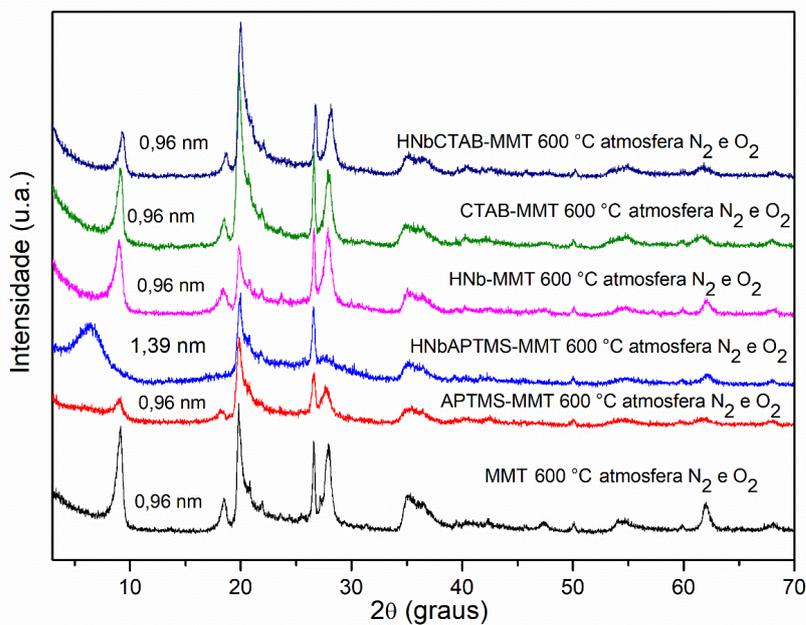
Quando modificada com CTAB, observa-se que ocorreu um deslocamento do pico referente ao plano 001 para valores menores de 2θ e conseqüentemente houve um aumento do espaçamento basal de 1,20 nm para 1,78 nm indicando que ocorreu o processo de troca iônica dos cátions interlamelares por cátions de CTA^+ , como é visto no difratograma de raios-x. A posição do pico referente ao plano (001) do argilomineral depende do cátion da região interlamelar e do estado de hidratação (LEPOITEVIN *et al.*, 2014; TOURNASSAT *et al.*, 2015)

e que o aumento do espaçamento basal observado na CTAB-MMT sugere a entrada dos cátions de sais de amônio quaternário (surfactantes) na região interlamelar da bentonita com conformação do tipo bicamada.

Quando o HNb é adicionado (HNbBCTAB) observa-se que o espaçamento basal do pico principal permaneceu o mesmo 1,78 nm. Como não ocorreu deslocamento do pico principal com a adição do HNb, há a possibilidade de ele ter sido depositado na superfície do material, uma vez que no espaçamento entre as lamelas já está a molécula de CTAB.

Para corroborar a hipótese que o óxido de nióbio realmente entrou no espaço interlamelar no sólido HNbAPTMS-MMT e ficou na superfície no HNbCTAB-MMT foi realizado a calcinação de todos os sólidos à 600 °C em atmosfera de N₂ e O₂ para ver se ocorrem mudanças no espaçamento basal. Após a calcinação a matéria orgânica presente no material saiu e o espaçamento basal do pico principal continuou em 1,39 nm para o sólido HNbAPTMS-MMT podendo ser um indicativo que o óxido entrou na região interlamelar, formando um pilar, enquanto para o HNbCTAB-MMT foi para 0,96 nm que é justamente a espessura da camada da montmorillonita indicando que o óxido ficou na superfície externa do argilomineral. Para comparação, os outros sólidos também foram calcinados e todos eles apresentaram um espaçamento basal de 0,96 nm. Os padrões de DRX são mostrados na Figura 3.3.

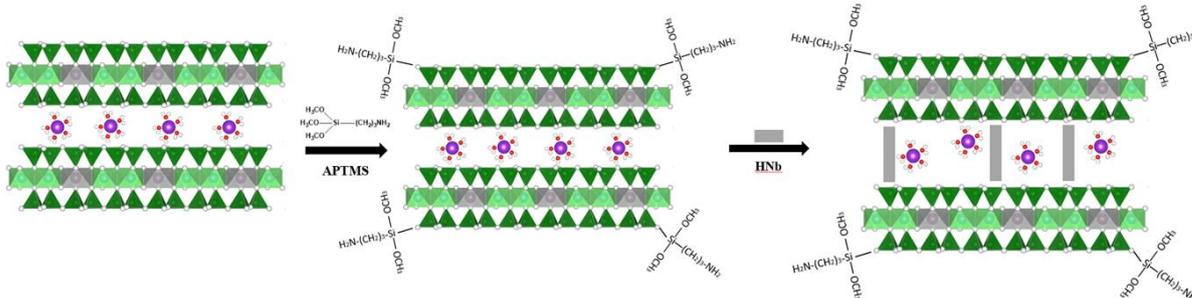
Figura 3. 3 - Difratomogramas de raios X da MMT e suas modificações calcinadas a 600 °C em atmosfera de N₂ e O₂.



Fonte: Próprio Autor

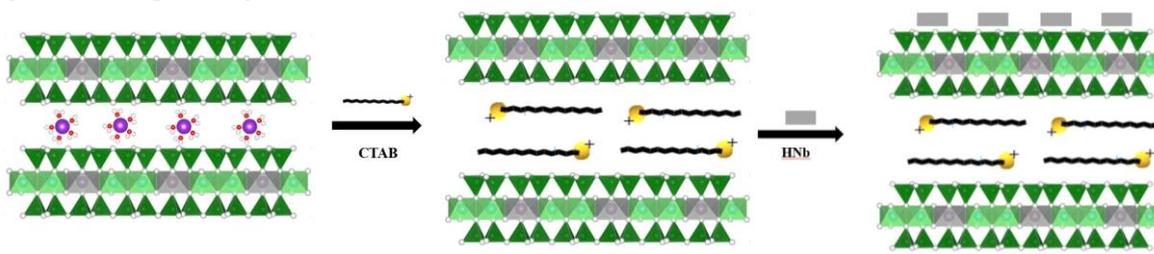
As Figuras 3.4 e 3.5 são prostras de como o APTMS, CTAB e o óxido de nióbio estariam na MMT.

Figura 3. 4 - Representação do APTMS e óxido de nióbio da MMT.



Fonte: Próprio Autor

Figura 3. 5 - Representação do CTAB e óxido de nióbio na MMT.

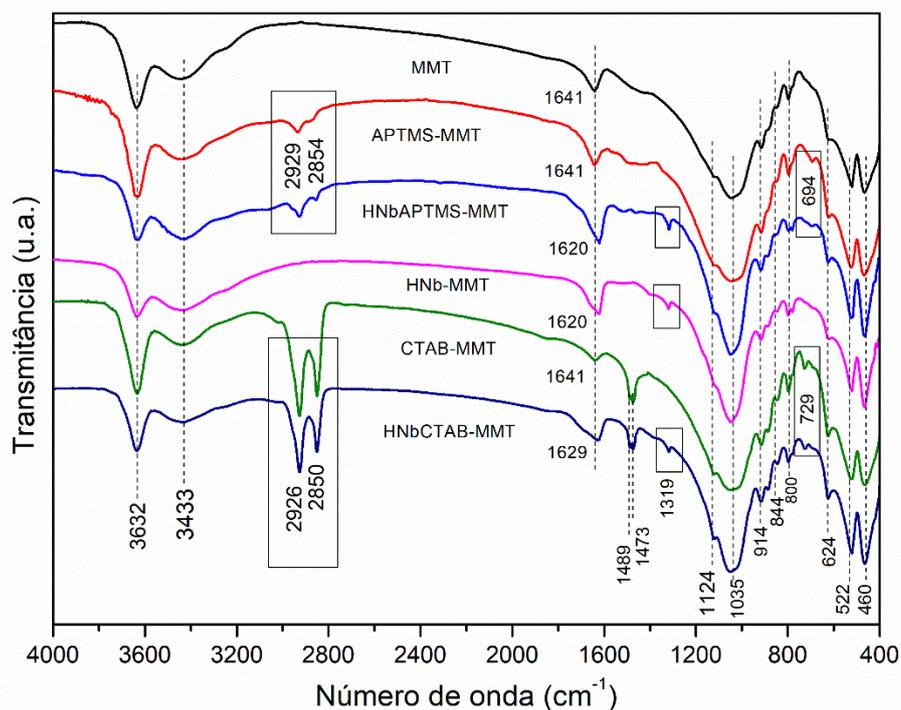


Fonte: Próprio Autor

3.3.1.2 Espectroscopia de Infravermelho e espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa

Para analisar melhor a interação da argila com o CTAB, APTMS e HNb foi realizada análise de infravermelho. A Figura 3.6 mostra o espectro de infravermelho dos materiais. O da MMT apresenta uma banda em 3632 cm^{-1} atribuída ao estiramento OH estrutural (Al-OH ou Mg-OH) e uma banda larga em 3433 cm^{-1} associada ao estiramento OH da água da e dos grupos Si-OH da montmorillonita (MADEJOVÁ; GATES; PETIT, 2017; SANTOS *et al.*, 2024). A banda associada à deformação de moléculas de água presente em 1641 cm^{-1} (MADEJOVÁ, 2003; HAYATI-ASHTIANI, 2012). Uma banda em 1124 cm^{-1} e a banda intensa em 1035 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos Si-O, as bandas em 914 e 844 cm^{-1} são atribuídas às vibrações Al-Al-OH, Al-Mg-OH ou Al-Fe-OH (QIN *et al.*, 2021; SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019). As bandas de absorções observadas em 624 cm^{-1} são Al-O-Si ou Mg-O-Si, 522 cm^{-1} e 460 cm^{-1} de Si-O-Al e Si-O-Mg, respectivamente (MADEJOVÁ; GATES; PETIT, 2017). A banda em 800 cm^{-1} é atribuída a presença de quartzo na argila (ZHIRONG; UDDIN; ZHANXUE, 2011).

Figura 3. 6 - Espectros de infravermelho da MMT e suas modificações com APTMS, CTAB e HNb.



Fonte: Próprio Autor.

Os espectros de infravermelho dos sólidos APTMS-MMT e HNbAPTMS-MMT além das bandas referentes a argila também apresentaram novas bandas. As bandas em 2929 e 2854 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento assimétricos e simétricos do grupo CH_2 , respectivamente (PISCITELLI *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2024). E a banda em 694 cm^{-1} referente à ligação N-H (ASGARI e SUNDARARAJ, 2018), confirmando então que o 3-aminopropiltrimetoxissilano se ligou à estrutura da argila.

Quando o HNb foi adicionado ocorreu o aparecimento de uma banda em 1319 cm^{-1} que é uma característica associada a impurezas do sal precursor de nióbio (BATISTA *et al.*, 2017), essa mesma banda aparece para o material HNb-MMT sintetizado para comparação. Após a modificação com o óxido de nióbio é possível ver que ocorre um deslocamento da banda de água adsorvida para número de onda menores. Esse deslocamento da banda de água adsorvida foi observado no trabalho de OLIVEIRA *et al.*, 2024 quando eles modificaram a argila bentonita com compostos de nióbio. Não apareceu bandas relacionadas a estrutura do HNb devido elas aparecerem na mesma região de absorção da MMT ocorrendo então uma sobreposição de bandas.

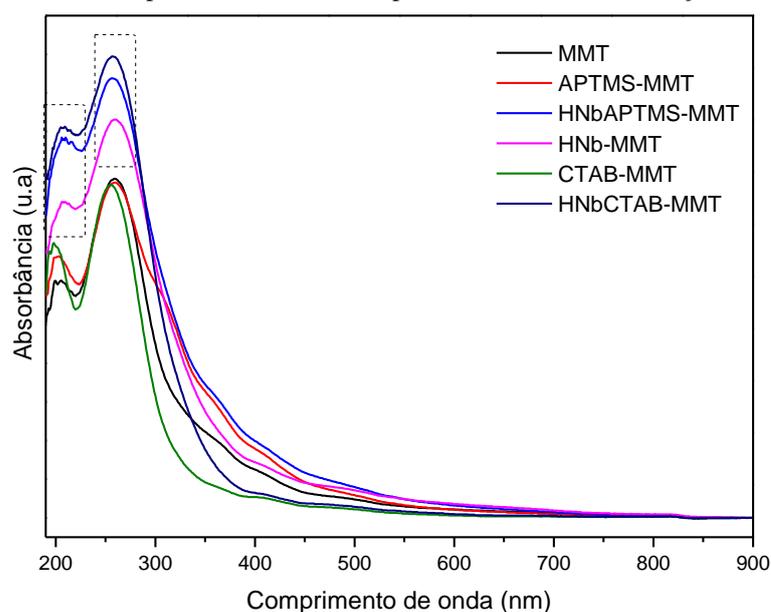
Para os sólidos CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT também observou o aparecimento de bandas com as modificações. As novas bandas foram observadas em 2926 e 2850 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento assimétricos e simétricos do grupo CH_2 ,

respectivamente, (BRITO *et al.*, 2018; ANDRUNIK e BAJDA, 2019; GUO *et al.*, 2020b CUNHA *et al.*, 2023) o que confirma a modificação dos sólidos.

Outras novas bandas foram observadas em 1489 e 1473 cm^{-1} atribuídas às vibrações de deformação dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente, e uma banda em 729 cm^{-1} , relacionada ao modo de deformação do grupo $(\text{CH}_2)_n$, característico da cadeia alquílica dos surfactantes (FRANÇA *et al.*, 2019; SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019). Além das bandas do CTAB, o material HNbCTAB-MMT também apresentou a banda em 1319 cm^{-1} característica da impureza do sal precursor e o um pequeno deslocamento na banda de água quando o óxido de nióbio foi adicionado, o que pode confirmar a presença do HNb no material HNbCTAB-MMT.

Os espectros UV-Vis RD de todas as amostras foram apresentados na Figura 3.7. Foi observado que para os sólidos modificados com HNb ocorreu um aumento da absorbância. A MMT apresentou bandas em 198 e 258 nm que são atribuídas a transferência de carga do oxigênio para silício e oxigênio para alumínio, respectivamente (QUEIROGA *et al.*, 2019; ABDELKRIM *et al.*, 2020). Verificou-se que essas bandas de absorção para os sólidos com HNb apresentaram um pequeno deslocamento para comprimento de ondas maiores 208 e 264 nm, provavelmente devido à presença do óxido de nióbio que na região entre 200-300 nm apresenta absorção que são atribuídas as transições de transferência de carga entre oxigênio e nióbio (SCOTTI *et al.*, 2019). Resultado semelhante foi observado no trabalho de Qiu *et al.* (2019). O espectro de UV-Vis do HNb é apresentado na Figura A2 do apêndice.

Figura 3. 7 - Espectro de UV-Vis por reflectância difusa para MMT e suas modificações.



Fonte: Próprio Autor

3.3.1.3 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

A matéria orgânica incorporada na argila foi obtida por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, os valores incorporados estão na Tabela 3.1. Essa análise foi importante pois confirma a presença do CTAB e APTMS na argila e que após a adição no HNb ambos continuaram no material. A argila natural apresenta apenas traços de carbono e não apresenta nenhuma porcentagem de nitrogênio uma vez que esses elementos não estão em sua composição.

Tabela 3. 1 - Porcentagem de análise elementar de CHN para os sólidos MMT, APTMS-MMT, HNbAPTMS-MMT, CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT.

Amostra	C %	C(mmol/g)	H %	N %	N mmol/g
MMT	0,13	0,11	1,96	-	-
APTMS-MMT	5,17	4,31	1,79	1,71	1,22
HNbAPTMS-MMT	4,07	3,39	1,79	1,19	0,85
CTAB-MMT	16,26	13,54	3,39	1,03	0,74
HNbCTAB-MMT	15,88	13,22	3,31	1,09	0,77

Fonte: Próprio Autor.

Os valores apresentados mostram a quantidade de matéria orgânica para APTMS-MMT e HNbAPTMS-MMT. As razões molares C/N 3,53 e 3,9, respectivamente, APTMS-MMT e HNbAPTMS-MMT estão em concordância com o valor teórico (3,0) sugerindo que a cadeia orgânica do silano foi incorporada na bentonita e foi mantida após a adição do HNb.

Os valores de carbono e nitrogênio nos sólidos CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT são observados, confirmando a incorporação dos surfactantes na estrutura da argila comparando com a argila natural que apresentou apenas traços de carbono e nada de nitrogênio. Esses resultados corroboraram os de DRX e FTIR confirmando a presença do CTAB.

3.3.1.4 Análise termogravimétrica

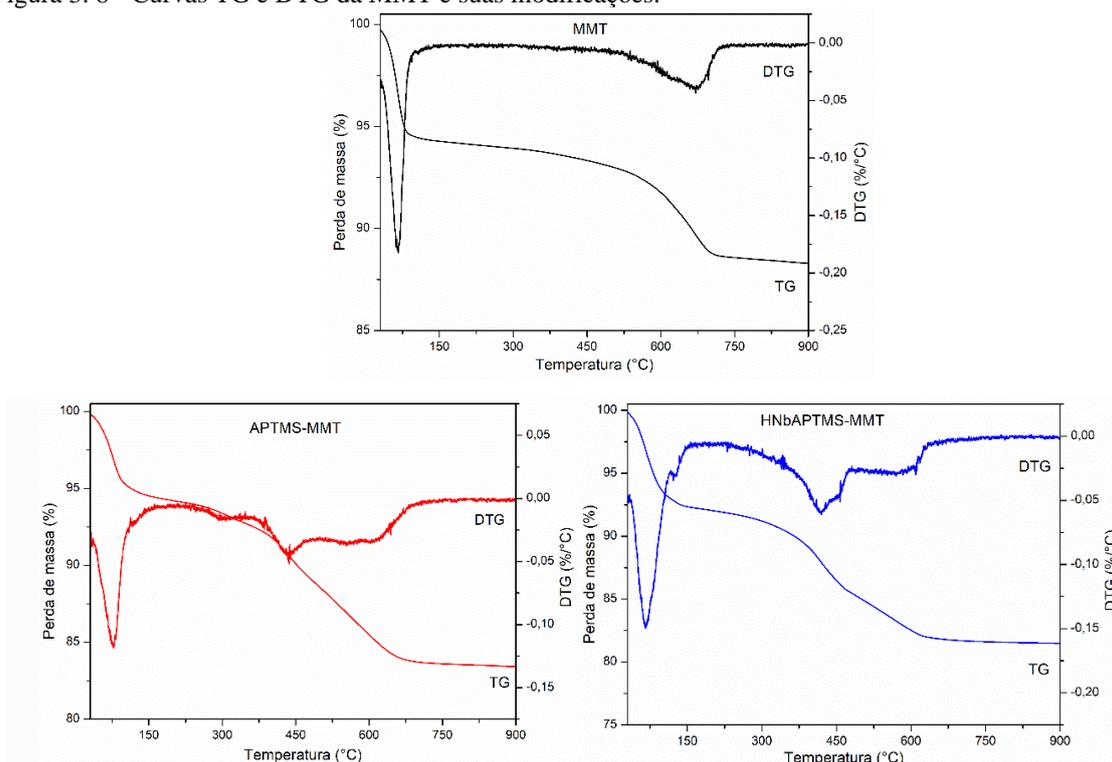
A estabilidade térmica da argila bentonita e suas modificações foram avaliadas através de curvas termogravimétricas. A MMT apresentou duas etapas de decomposição como mostram as curvas de TG-DTG (Figura 3.8). O primeiro evento ocorre em 30-200 °C apresenta uma perda de massa de 5,8 %, que corresponde à eliminação da água adsorvida na superfície e a água interlamelar, e a segunda etapa 200-900 °C com perda de massa de aproximadamente 5,8 % corresponde à desidroxilação da rede de silicato (SANTOS *et al.*, 2024; YU *et al.*, 2017).

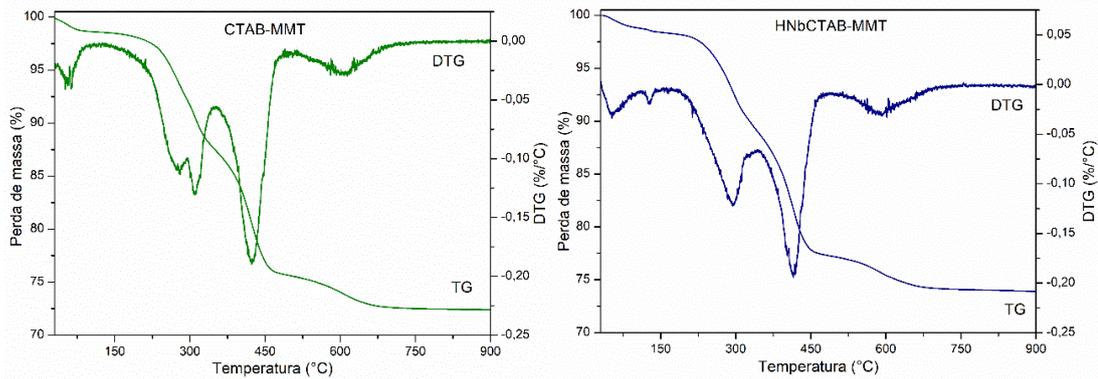
Em comparação com a MMT, a curva TG do APTMS-MMT apresentou quatro eventos, o que pode ser interpretado como degradação da molécula de APTMS que está interagindo com as camadas da bentonita (SHANMUGHARA; RHEE; RYU, 2006). O evento I na faixa de 30-

187 °C associado a perda de massa da água foi de 5,7%. Os eventos II e III, respectivamente, ocorreu em 187-361 °C apresentando uma pequena perda de massa de 1,7 % e a faixa 361-523°C com perda de massa de 4,7 %. Esses eventos são atribuídos ao silano enxertado na argila. A segunda perda pode ser atribuída a decomposição do silano fisicamente adsorvido e a terceira ao silano ligado covalentemente as bordas e a superfície externa (SANTOS *et al*, 2024; BERTUOLI *et al.*, 2014; SU *et al.*, 2012). O evento IV ocorreu em 523-900 °C com perda de massa de 4,4 % relacionado a desidroxilação da argila.

O sólido HNbAPTMS-MMT apresentou quatro perdas de massa. O primeiro evento na faixa de 30-116 °C com perda de 6,8 % relativo à saída de água da argila. O segundo evento na faixa de temperatura 116-248 °C e com uma perda de massa 0,4 % pode estar relacionado a resíduo do precursor do óxido de nióbio. O terceiro evento seria a saída com perda de massa de 7,3% seria referente do APTMS ligada a argila e o último evento com perda de massa de 4,0 % seria atribuído à desidroxilação da bentonita.

Figura 3. 8 - Curvas TG e DTG da MMT e suas modificações.





Fonte: Próprio Autor

O CTAB-MMT apresentou 5 eventos. O primeiro na faixa 30-142 °C com uma perda suave de 1,5 % da água adsorvida e de hidratação. Os eventos II, III e IV estão associados à degradação do CTAB e foram observados nos trabalhos de BRITO *et al.*, 2018 e ZHU *et al.*, 2023. A literatura reporta que a decomposição do surfactante CTAB está entre 189–291 °C (SUI *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2021) mas não é observado apenas uma perda de massa do surfactante, sendo um indicativo que o surfactante está interagindo com as camadas do argilomineral. A segunda perda de massa, 6,4 %, e terceira perda (4,6 %) seriam do CTAB adsorvido na superfície da argila e quarta perda (11,8 %) seriam atribuídas ao CTAB que entrou no espaço interlamelar, o que retardaria a decomposição desse surfactante. E a última perda das hidroxilas da argila. Quando a modificação com óxido de nióbio é feita (HNbCTAB-MMT) também são observadas 5 perdas. As perdas relacionadas ao CTAB e da argila são observadas, porém é visto uma pequena perda de massa (0,5 %) relacionada ao resíduo da síntese do óxido. Todos os eventos e perdas de massa são mostradas na Tabela 3.2.

Para o evento referente a perda de água (evento I) em todas as amostras, há uma menor perda de água para as amostras modificadas com CTAB. Neste caso, pode ter ocorrido uma redução da água na região interlamelar em relação às amostras silanizadas, o que indica a substituição dos cátions hidratados da região interlamelar pelos íons CTA^+ . Como a silanização aconteceu nas superfícies de borda a hidratação da argila é mantida. A incorporação do óxido nióbio não alteram significativamente a água na região interlamelar para as amostras HNbCTAB e HNbAPTMS, no entanto, surgem para ambas as amostras uma segunda perda de massa próxima a 100°C após a adição das espécies de nióbio. Essa segunda perda pode-se aferir a resíduos da fonte de nióbio já mencionado anteriormente, outras perdas referentes a decomposição do óxido de nióbio não ficaram em evidência provavelmente porque elas ocorrem em intervalos de temperatura das outras perdas de massa.

Tabela 3. 2 - Resumo das perdas de massa e intervalos de temperatura para decomposição da bentonita e suas modificações.

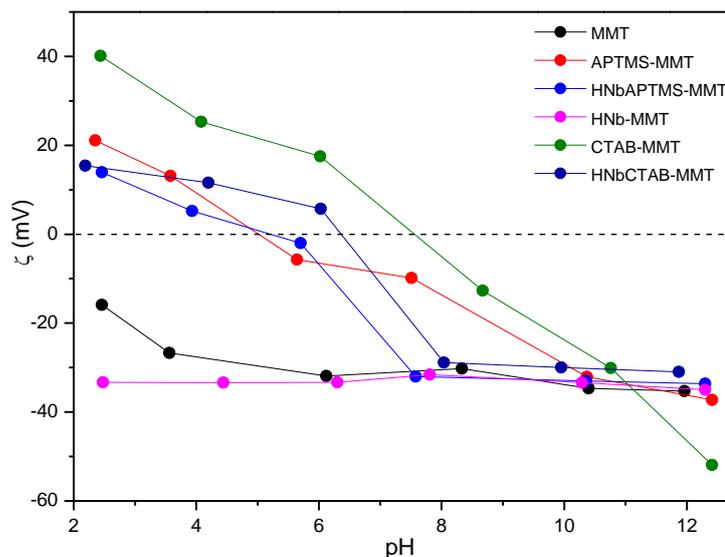
Sólido	Evento	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	T _{máx} (C°)	Perda de massa total (%)
MMT	I	5,8	30-200	66,5	11,6
	II	5,8	200-900	670,5	
APTMS-MMT	I	5,7	30-187	77	16,5
	II	1,7	187-361	302	
	III	4,7	361-523	438	
	IV	4,5	523-900	613	
HNbAPTMS-MMT	I	6,8	30-116	65	18,5
	II	0,4	116-248	127	
	III	7,3	248-485	420	
	IV	4,0	485-900	590	
CTAB-MMT	I	1,5	30-142	59	27,4
	II	6,4	142-296	276	
	III	4,6	296-351	309	
	IV	11,8	351-507	422	
	V	3,1	507-900	609	
HNbCTAB-MMT	I	1,2	30-101	53	26,2
	II	0,5	101-163	129	
	III	9,2	163-341	295	
	IV	11,9	341-488	414	
	V	3,4	488-900	595	

Fonte: Próprio Autor

3.3.1.5 Potencial zeta

A análise de potencial zeta foi realizada para determinar a carga superficial dos materiais, Figura 3.9. A MMT em meio aquoso independente do pH manteve um potencial zeta negativo, ou seja, esse material apresenta uma carga superficial negativa. (ÇELIK, 2004; WANG *et al.*, 2021). Essa carga negativa da MMT é atribuída ao fato das substituições isomórfica de Si⁴⁺ por Al³⁺ ou Fe³⁺ na camada tetraédrica e Al³⁺ por Mg²⁺ ou Fe²⁺ na camada octaédrica (ZHU *et al.*, 2023; PEI; ZHANG, 2021).

Figura 3. 9 - Potencial zeta da MMT e suas modificações.



Fonte: Próprio Autor.

No entanto, quando a MMT é modificada com APTMS ou CTAB ocorreu uma mudança na carga superficial para positiva em pH menores. O potencial zeta de APTMS-MMT indicou a mudança de carga superficial de negativa para positiva do pH 2 a 5, comportamento semelhante ao trabalho de Wu et al., 2012. A mudança de carga nesta faixa ocorre devido a protonação do grupo amina ($-NH_2$) presente no APTMS em pH mais baixos, porém em pH mais elevados os íons hidroxilas neutralizam os grupos aminas reduzindo a carga superficial para negativa (PAUL *et al.*, 2023; WU *et al.*, 2012). Para o CTAB-MMT, ainda que o surfactante esteja na região interlamelar, existe surfactante adsorvido na superfície da MMT, então devido a característica positiva do CTAB em pH mais ácidos a superfície deste sólido é positiva. Uma tendência semelhante ao potencial zeta foi apresentada em pesquisas com essa modificação em Zhu *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2021 e Brito, 2019.

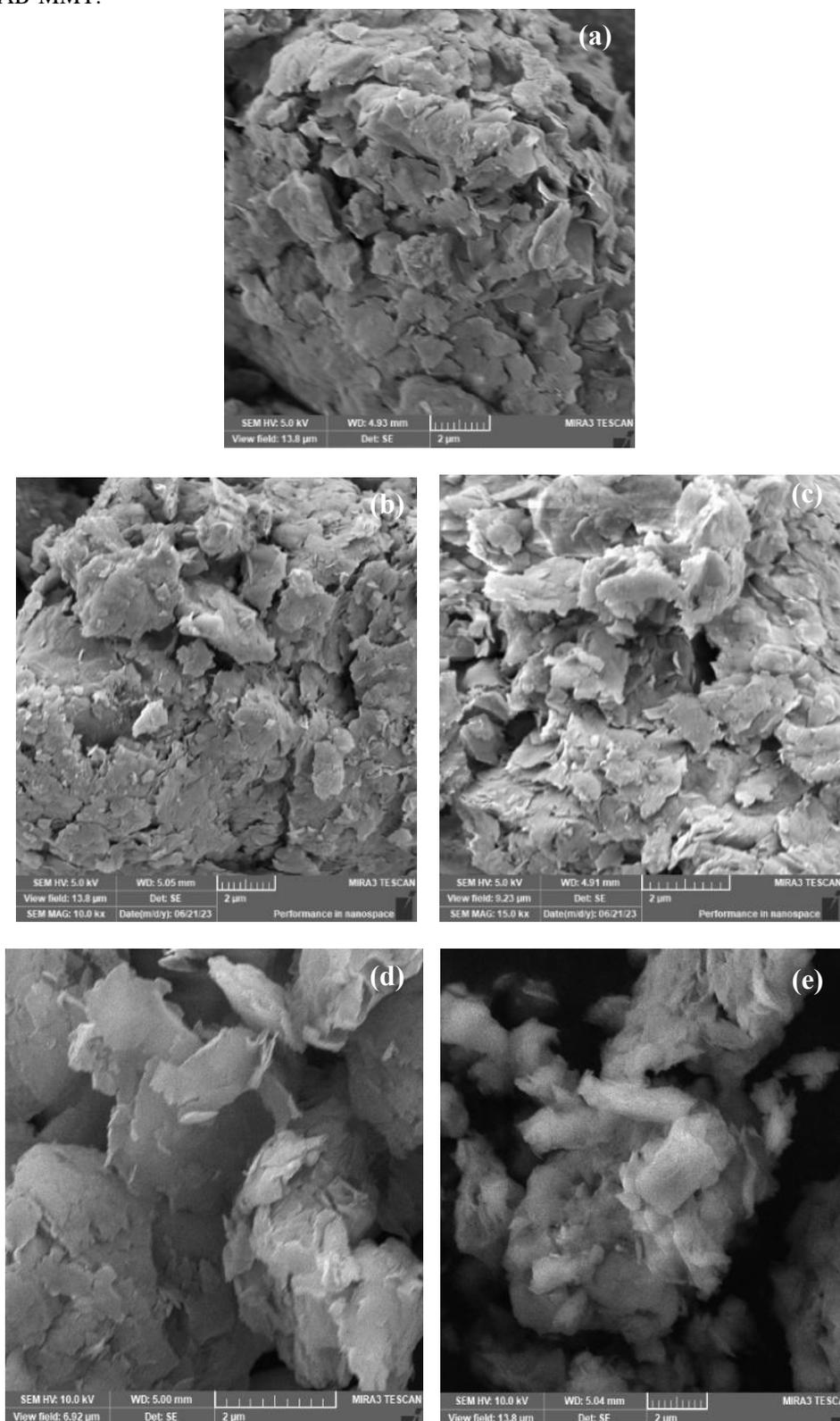
Para HNbAPTMS-MMT e HNbCTAB-MMT os valores do potencial zeta diminuem, porém a superfície continua carregada positivamente na mesma faixa de pH estudada. Para comparação, o HNb foi adicionado a MMT (HNb-MMT) sem a modificação com organossilano ou surfactante e o comportamento de valores de potencial zeta também diminuiu, porém, a superfície continuou carregada negativamente.

3.3.1.6 Microscopia eletrônica de varredura

Para analisar a morfologia da MMT e suas modificações foi realizada a microscopia eletrônica de varredura, onde as imagens são mostradas na Figura 3.10. A superfície da MMT apresentou morfologia na forma de agregados de partículas achatadas, semelhante a placas e

não apresentou alterações significativas após a adição do surfactante, organossilano ou óxido de nióbio.

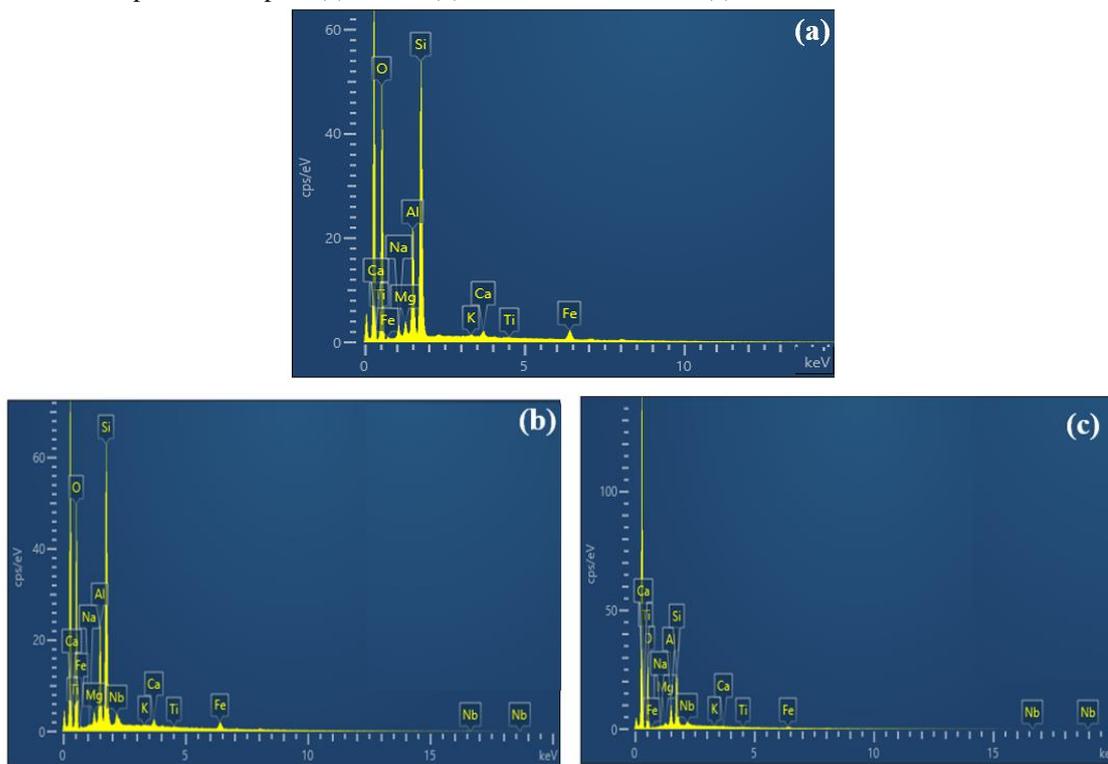
Figura 3. 10 - Imagens de MEV para (a) MMT, (b) APTMS-MMT, (c), HNbAPTMS-MMT, (d) CTAB-MMT e (e) HNbCTAB-MMT.



Fonte: Próprio Autor.

Os espectros de EDS são mostrados na Figura 3.11. As imagens mostram a presença dos principais elementos presentes na argila e a presença de nióbio após as modificações.

Figura 3.11 - Espectro EDS para (a) MMT, (b), HNbAPTMS-MMT, (c) HNbCTAB-MMT.

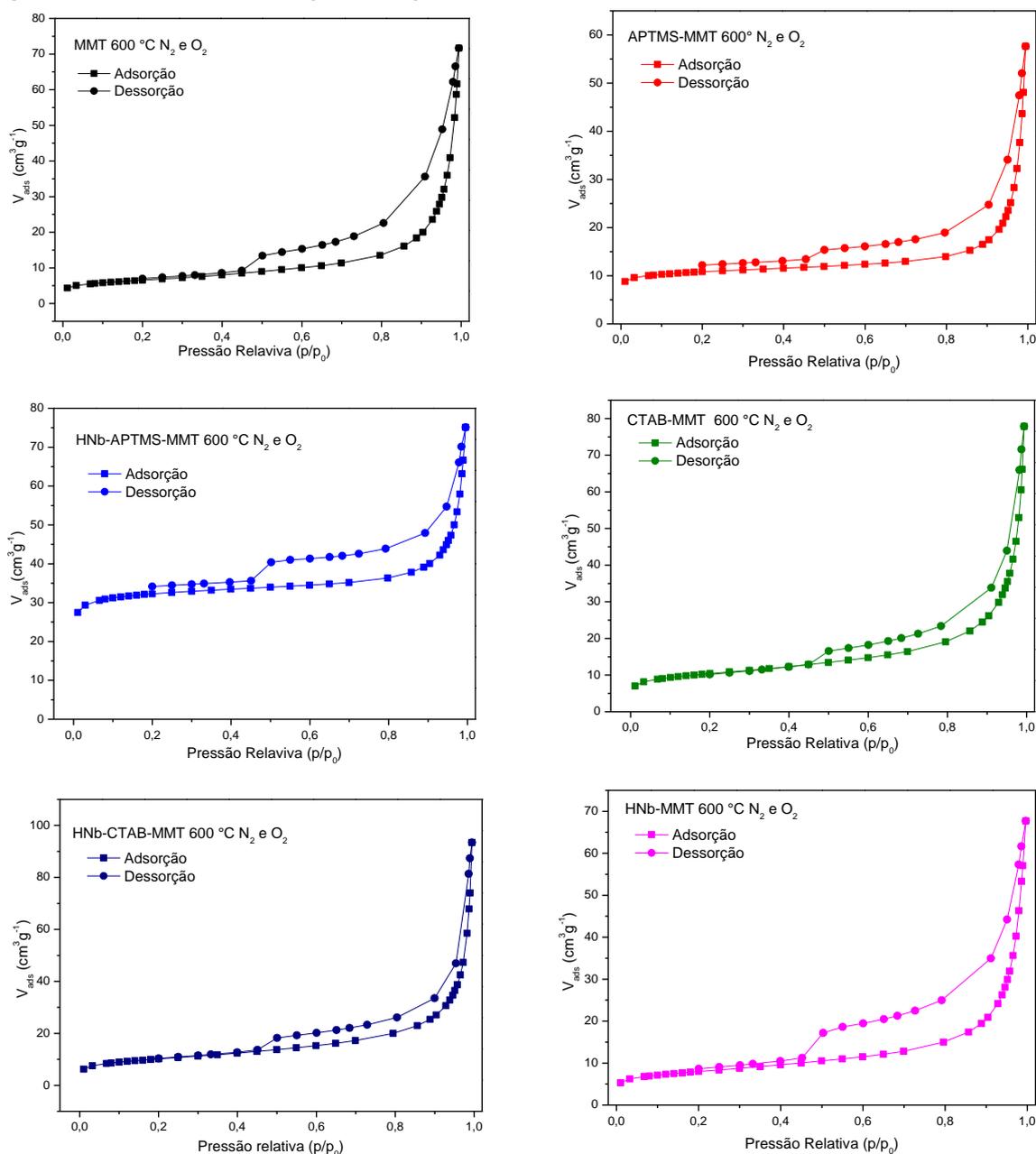


Fonte: Próprio Autor.

3.3.1.7 Adsorção e dessorção de N_2

A análise por adsorção e dessorção de gás de N_2 foram realizadas nos materiais calcinados para analisar as propriedades texturais. A partir das isotermas de adsorção da Figura 3.12, foi possível obter a área superficial específica (S_{BET}) dos materiais. As isotermas, de acordo com a classificação da IUPAC, podem ser classificadas como sendo do tipo IV e a histerese pode ser classificada do tipo H4, característica de materiais porosos que consistem em agregados de partículas em forma de placas (lamelas) ou contendo poros em forma de fenda (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 2002).

Figura 3. 12 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras calcinadas a 600 °C.



Fonte: Próprio Autor

Os resultados de área específica, volume de microporo e diâmetro de poro estão listados na Tabela 3.3. Os resultados de área específica mostraram um leve aumento da área específica de 23,05 m² g⁻¹ para 36,10 m² g⁻¹ ao comparar a MMT com HNbCTAB-MMT, respectivamente. Quando é comparado o material HNbAPTMS-MMT (108,84 m² g⁻¹) o aumento da área específica é de 4,7 vezes maior. Esse aumento significativo da área específica para o sólido HNbAPTMS-MMT seria um indicativo que óxido de nióbio entrou no espaço interlamelar corroborando os resultados de DRX que mostrou o aumento do espaçamento basal, confirmando a formação do pilar.

Tabela 3. 3 - Parâmetros texturais das amostras calcinadas a 600 °C.

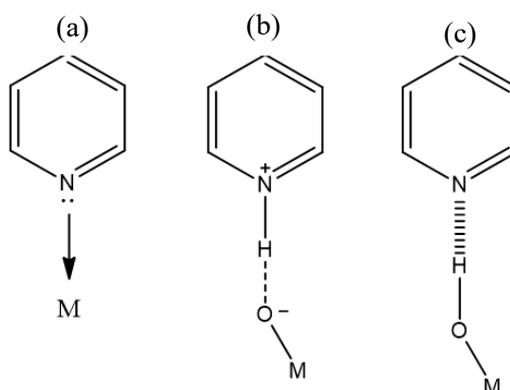
Amostra	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	D (nm)
MMT 600 °C N ₂ e O ₂	23,05	0,0029	2,42
APTMS-MMT 600 °C N ₂ e O ₂	36,81	0,011	2,07
HNbAPTMS-MMT 600 °C N ₂ e O ₂	108,84	0,040	4,70
HNb-MMT 600 °C N ₂ e O ₂	28,02	0,004	2,38
CTAB-MMT 600 °C N ₂ e O ₂	36,45	0,0056	2,07
HNbCTAB-MMT 600°C N ₂ e O ₂	36,10	0,0035	1,92

Fonte: Próprio Autor.

3.3.1.8 Acidez dos sólidos

A piridina é amplamente empregada como uma molécula sonda confiável para investigar a natureza ácida dos sítios de Brønsted e Lewis em sólidos como argilominerais (MARTINS *et al.*, 2020). A diferença na interação com esses sítios é responsável por vibrações na região entre 1700-1400 cm⁻¹ devido à deformação do anel de piridina, permitindo que os sítios de superfície de Brønsted e Lewis sejam detectados (AKÇAY, 2005). A piridina interage de maneira diferente na superfície de um sólido com sítios ácidos, depende da natureza dos sítios ácidos de Lewis ou Brønsted, como mostrado na Figura 3.13.

Figura 3. 13 - Modos de adsorção da piridina na superfície de um sólido: (a) Lewis (L), (b) Brønsted (B) e (c) ligação de hidrogênio (Hpy).



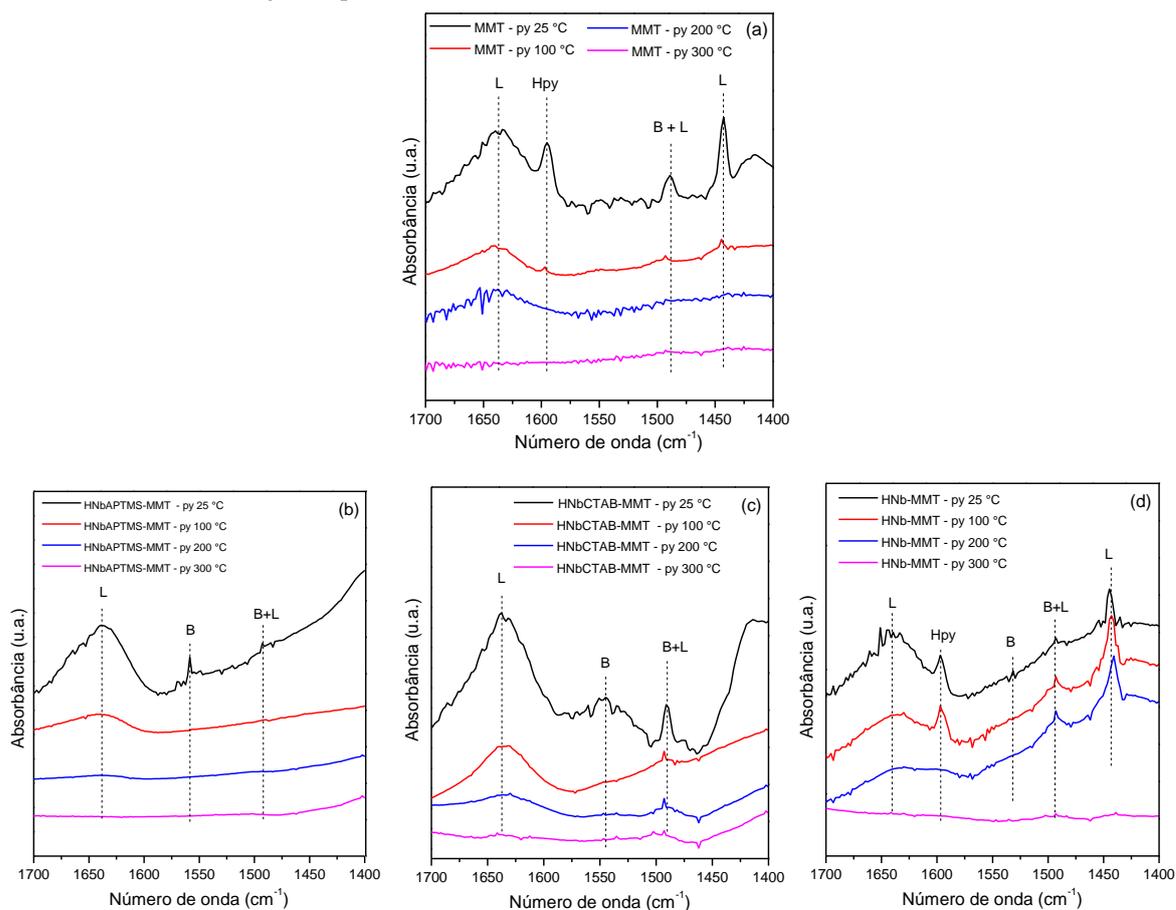
Fonte: Adaptado de Busca, (1998)

A piridina pode se coordenar através do par de elétrons do átomo nitrogênio a um sítio ácido de Lewis, Figura 3.13 (a), por exemplo, cátions Al⁺³ presentes na superfície do argilomineral. A formação do íon piridínio, com uma transferência de íon H⁺ dos grupos ácidos -OH₂⁺ de Brønsted do argilomineral para a piridina, Figura 3.13 (b) e tem-se a possibilidade da formação da Hpy, como mostrado na Figura 3.13 (c), que resulta da ligação de hidrogênio entre

o átomo de nitrogênio da piridina e os grupos –OH do argilomineral. (TYAGI; CHUDASAMA; JASRA, 2006).

Os espectros de infravermelho dos sólidos estudados, com a molécula de piridina adsorvida, foram utilizados para investigar a acidez dos sólidos. A Figura 3.14 apresenta os sítios ácidos de Lewis e Brønsted identificados.

Figura 3. 14 - Espectros de infravermelho dos sólidos (a) MMT, (b) HNbAPTMS-MMT, (c) HNbCTAB-MMT e (d) HNb-MMT com adsorção de piridina de 25 °C a 300 °C.



Fonte: Próprio autor

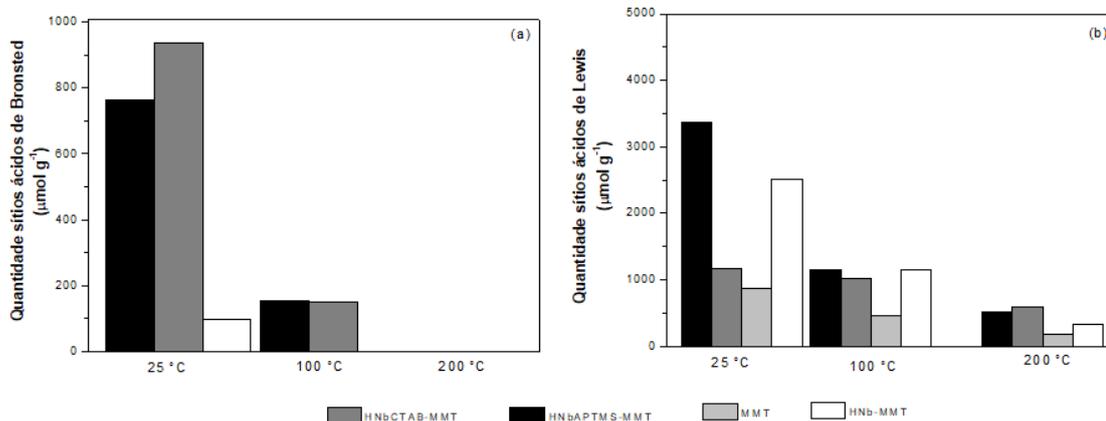
O espectro da MMT e HNb-MMT após a adsorção de piridina exibe bandas de IV em 1635, 1594, 1490 e 1442 cm^{-1} . Os sólidos HNbAPTMS-MMT e HNbCTAB-MMT apresentam bandas em 1635, 1548 e 1490 cm^{-1} . As bandas 1635 e 1442 cm^{-1} estão associadas aos sítios ácidos de Lewis (OLIVEIRA *et al.*, 2024; BUSCA, 1999; DATKA, 1992). A banda de infravermelho em 1548 cm^{-1} é atribuída a sítios ácidos de Brønsted (YE *et al.*, 2010; BALOYI; NTHO; MOMA, 2018). A banda em 1490 cm^{-1} corresponde a piridina adsorvida a sítios ácidos de Lewis e Brønsted (OLIVEIRA *et al.*, 2024; JHA *et al.*, 2013) e a banda em 1594 cm^{-1} é associada a piridina (Hpy) adsorvida fisicamente no material (TYAGI; CHUDASAMA; JASRA, 2006; AKÇAY, 2005).

Na MMT, os sítios ácidos originam-se de grupos silanois e ao alumínio da estrutura da montmorillonita (DUTTA, 2018), enquanto na argila com HNb, os sítios ácidos originam-se também das espécies de óxido de nióbio (OLIVEIRA *et al.*, 2024). No geral, os espectros da Figura 3.14 indicam que, embora a incorporação de espécies de HNb crie sítios ácidos de Lewis e Brønsted, a criação de novos sítios ácidos de Brønsted aparece quando o HNb é incorporado na argila.

Após o tratamento térmico, à medida que a temperatura aumenta, os sítios ácidos de Brønsted diminuem enquanto os de Lewis se mantêm. Isso está ligado ao fato que o óxido de nióbio e a montmorillonita perdem suas hidroxilas quando ocorre o tratamento térmico, logo a acidez de Brønsted diminui.

Quando a piridina é adsorvida nos sítios ácidos de Brønsted ou Lewis a interação pode ser classificada como forte, se for quebrada a temperaturas acima de 300 °C, moderada se são quebradas na faixa de 200 a 300 °C e fracas em temperaturas inferiores a 200 °C (DOS SANTOS *et al.*, 2018). Além disso, foi possível quantificar os sítios ácidos em diferentes temperaturas (Figura 3.15). De acordo com os resultados obtidos, os sólidos apresentaram somente interações fracas e moderadas dos sítios ácidos com a piridina e que não foram observadas ligações fortes dos sítios ácidos uma vez que nenhum sinal foi detectado a 300 °C.

Figura 3. 15 - Quantidade de sítios ácidos de Brønsted (a) e de Lewis (b).



Fonte: Próprio autor

Para a MMT não foram identificados sítios de Brønsted e foi identificado baixas quantidades de sítios de Lewis, indicando que a MMT não apresentou uma acidez significativa. A presença do óxido de nióbio acrescentou uma acidez de Brønsted e uma maior acidez de Lewis para os sólidos HNbAPTMS-MMT, HNbCTAB-MMT e HNb-MMT nas temperaturas estudadas.

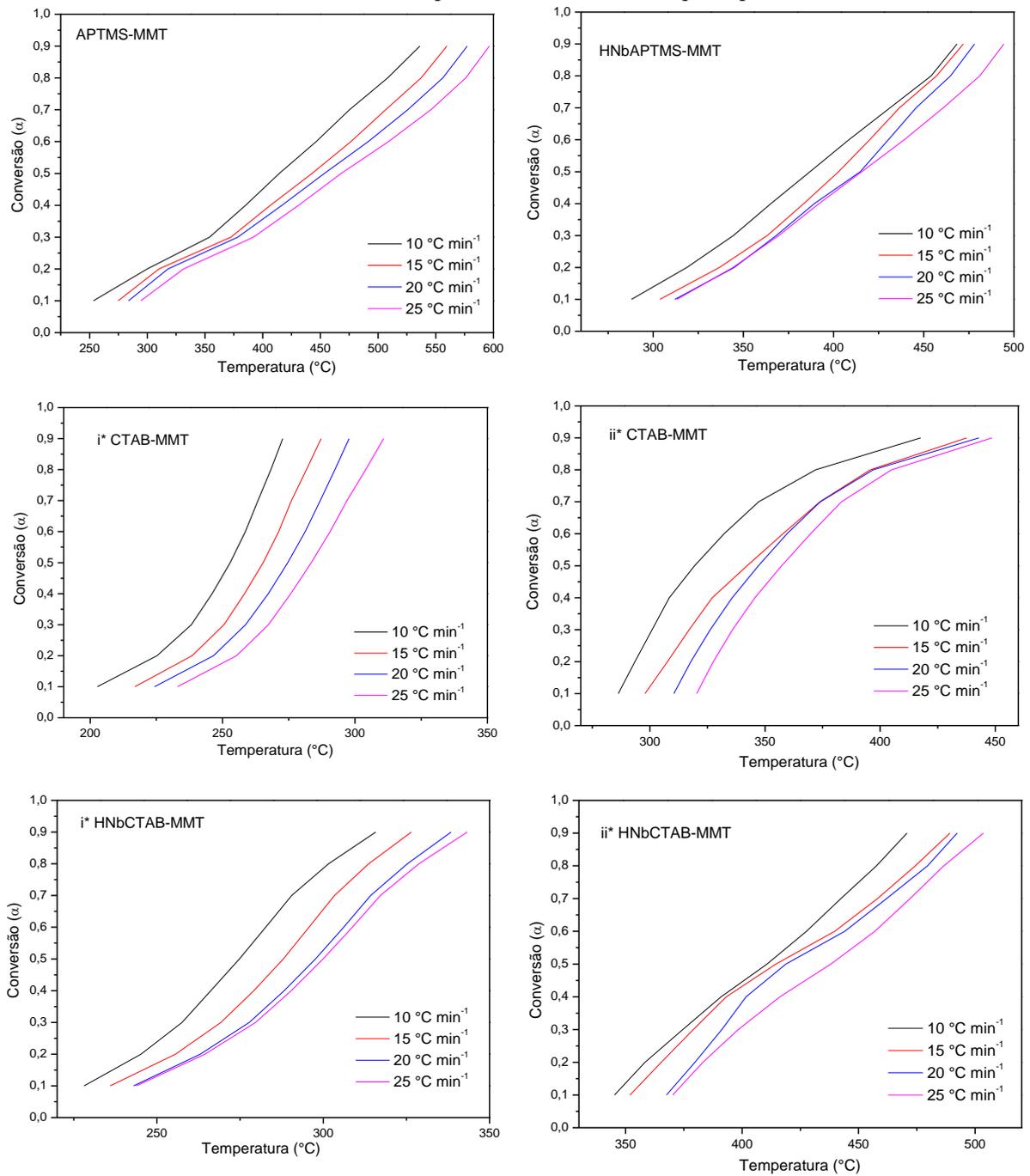
3.3.2 Estudo cinético

A análise termogravimétrica permitiu obter informações das perdas de massa na degradação do surfactante e organossilano, e observar o efeito da razão de aquecimento na perda de massa. Assim, os resultados de TG (Apêndice Figura A3) foram usados para entender a cinética de degradação dessas moléculas na argila bentonita. Para essa finalidade, os métodos cinéticos de Ozawa Flynn-Wall (FWO) e de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) foram aplicados na degradação dos sólidos APTMS-MMT, HNbAPTMS-MMT, CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT nas razões de aquecimento 10, 15, 20, e 25 °C min⁻¹ e usados para indicar a energia de ativação envolvida em cada etapa de conversão (α) de 0,1 a 0,9 da degradação das moléculas orgânicas.

As etapas estudadas foram as principais perdas de massa referentes ao organossilano e ao surfactante. Para os sólidos APTMS-MMT e HNbAPTMS-MMT foi considerado o principal evento III, e para CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT foram considerados os eventos III e IV como principais perdas de massa da molécula orgânica.

As curvas de conversão em função da temperatura demonstram que a degradação aumenta com o aumento da temperatura e como ela influencia a capacidade de degradação da matéria orgânica à medida que a razão de aquecimento aumenta, como é observado na Figura 3.16. À medida que a razão de aquecimento vai aumentando, maior a temperatura para alcançar a conversão. Então, uma razão de aquecimento mais baixa favorece a transferência de calor entre as partículas do material, o que resulta em uma degradação mais homogênea (SILVA *et al.*, 2023; SANTOS *et al.*, 2020).

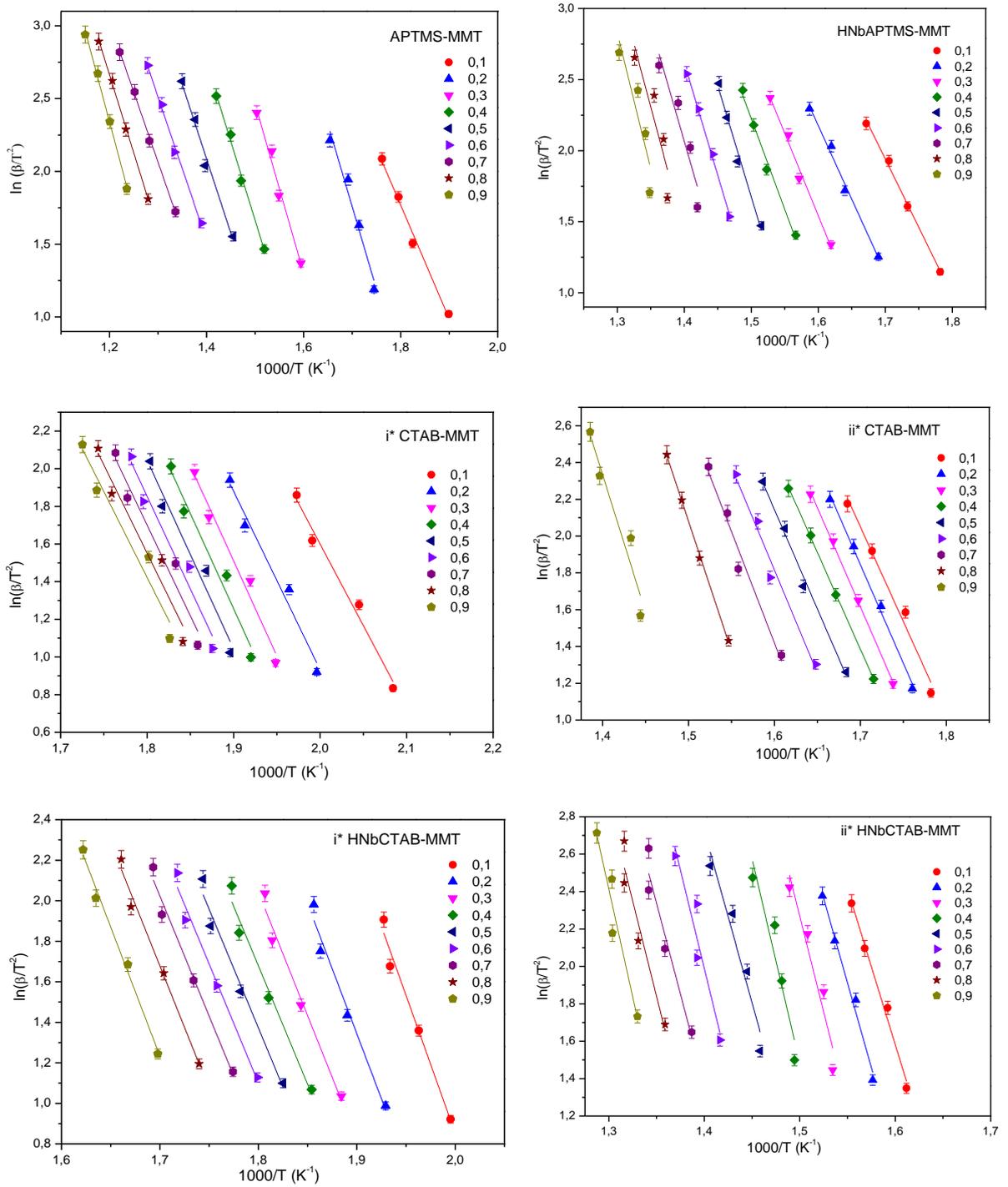
Figura 3. 16 - Curvas de Conversão versus Temperatura dos sólidos APTMS-MMT, HNbAPTMS-MMT, CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT. i* e ii* referente, respectivamente, à terceira e quarta perda de massa do CTAB.



Fonte: Próprio Autor

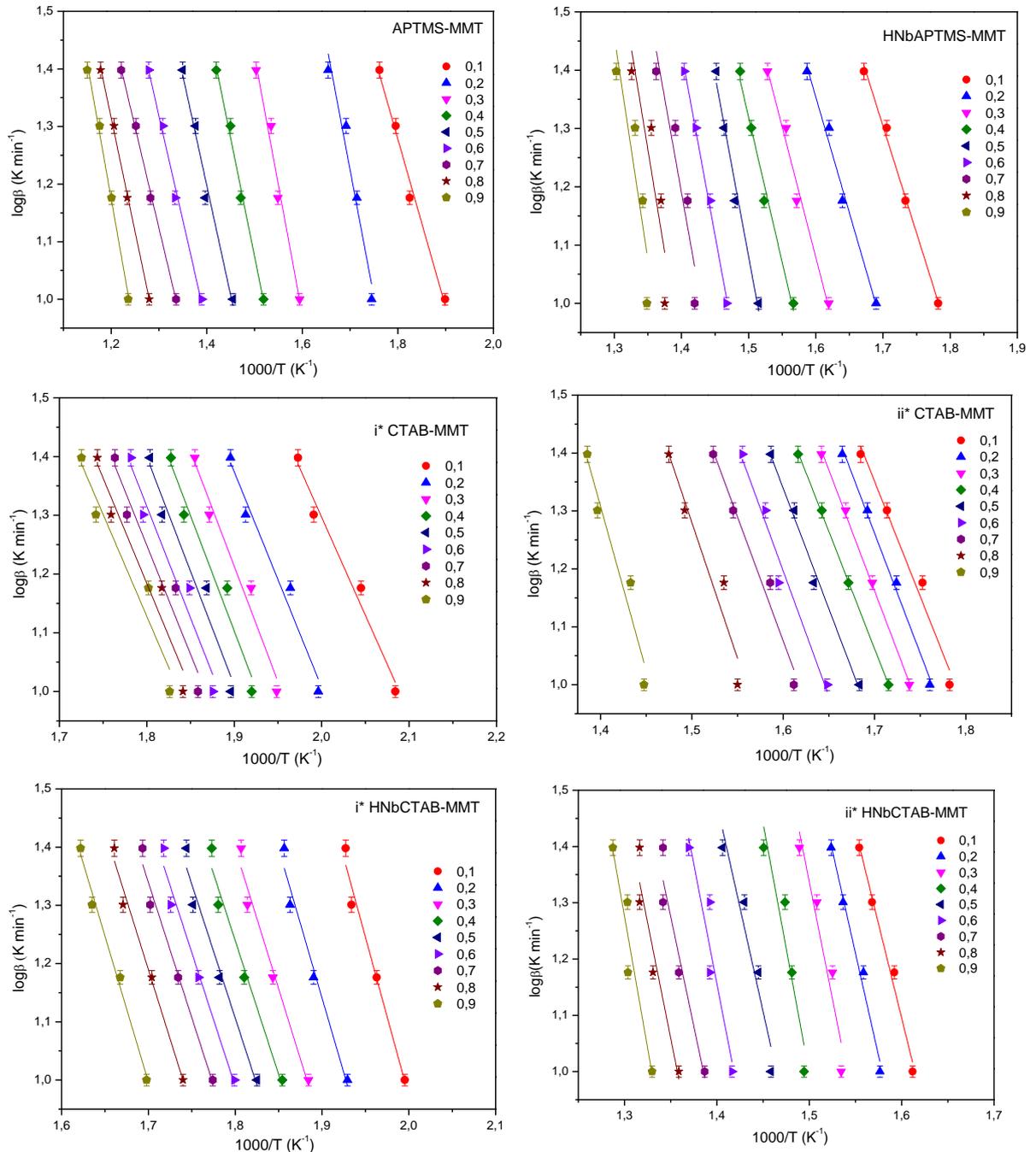
As Figuras 3.17 e 3.18 mostram as curvas ajustadas para diferentes graus de conversão (0,1 a 0,9) para o modelo KAS e modelo FWO, respectivamente, e as Tabelas 3.4 e 3.5 resumem os dados obtidos a partir da regressão linear.

Figura 3. 17 - Curvas lineares ajustadas para diferentes graus de conversão utilizando o método KAS para os sólidos APTMS-MMT, HNbAPTMS-MMT, CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT. i^* e ii^* referente a terceira e quarta perda de massa do CTAB.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 3. 18 - Curvas lineares ajustadas para diferentes graus de conversão utilizando o método FWO para os sólidos APTMS-MMT, HNbAPTMS-MMT, CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT i* e ii* referente a terceira e quarta perda de massa do CTAB.



Fonte: Próprio Autor

Tabela 3. 4 - Parâmetros de ajuste lineares obtido pelo método KAS para os sólidos APTMS-MMT, HNbAPTMS-MMT, CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT. i* e ii* referente a terceira e quarta perda de massa do CTAB.

KAS						
APTMS-MMT				HNbAPTMS-MMT		
Conversão (α)	R^2	Equação	E_a $kJ\ mol^{-1}$	R^2	Equação	E_a $kJ\ mol^{-1}$
0,1	0,985	$y = -7,811x + 15,8276$	64,941	0,994	$y = -9,619x + 18,294$	79,974
0,2	0,955	$y = -11,339x + 21,036$	94,280	0,985	$y = -10,359x + 18,751$	86,126
0,3	0,973	$y = -11,626x + 19,902$	96,663	0,979	$y = -11,549x + 20,023$	96,025
0,4	0,991	$y = -10,817x + 17,890$	89,939	0,983	$y = -12,777x + 21,392$	106,234
0,5	0,981	$y = -10,210x + 16,380$	84,888	0,979	$y = -15,645x + 25,143$	130,073
0,6	0,993	$y = -9,851x + 15,317$	81,903	0,995	$y = -15,862x + 24,828$	131,881
0,7	0,998	$y = -9,620x + 14,570$	79,986	0,856	$y = -16,338x + 24,941$	135,837
0,8	0,998	$y = -10,718x + 15,524$	89,109	0,757	$y = -17,680x + 26,177$	146,992
0,9	0,995	$y = -12,488x + 17,326$	103,829	0,747	$y = -19,134x + 27,704$	159,080
i* CTAB-MMT				ii* CTAB-MMT		
Conversão (α)	R^2	Equação	E_a $kJ\ mol^{-1}$	R^2	Equação	E_a $kJ\ mol^{-1}$
0,1	0,974	$y = -8,668x + 18,937$	72,073	0,974	$y = -10,310x + 19,577$	85,717
0,2	0,965	$y = -9,475x + 19,883$	78,782	0,994	$y = -10,727x + 20,080$	89,185
0,3	0,963	$y = -10,100x + 20,700$	83,973	0,998	$y = -10,779x + 19,941$	89,622
0,4	0,956	$y = -10,115x + 20,475$	84,101	0,999	$y = -10,519x + 19,268$	87,460
0,5	0,953	$y = -10,031x + 20,102$	83,403	0,989	$y = -10,792x + 19,411$	89,730
0,6	0,945	$y = -9,843x + 19,571$	81,838	0,967	$y = -11,191x + 19,721$	93,047
0,7	0,938	$y = -9,637x + 19,048$	80,128	0,961	$y = -12,124x + 20,817$	100,806
0,8	0,931	$y = -9,369x + 18,415$	77,894	0,998	$y = -14,142x + 23,294$	117,577
0,9	0,930	$y = -9,113x + 17,825$	75,766	0,902	$y = -14,905x + 23,200$	123,921
i* HNbCTAB-MMT				ii* HNbCTAB-MMT		
	R^2	Equação	E_a $kJ\ mol^{-1}$	R^2	Equação	E_a $kJ\ mol^{-1}$
0,1	0,972	$y = -13,619x + 28,089$	113,229	0,984	$y = -16,660x + 28,238$	138,517
0,2	0,967	$y = -12,844x + 25,749$	106,791	0,982	$y = -18,081x + 29,937$	150,329
0,3	0,969	$y = -12,165x + 23,940$	101,147	0,900	$y = -20,391x + 32,855$	169,537
0,4	0,967	$y = -11,691x + 22,724$	97,206	0,867	$y = -21,846x + 34,252$	147,219
0,5	0,969	$y = -11,708x + 22,447$	97,344	0,913	$y = -18,404x + 28,491$	134,744
0,6	0,974	$y = -11,725x + 22,206$	97,482	0,866	$y = -21,031x + 31,433$	174,855
0,7	0,977	$y = -11,847x + 22,164$	98,503	0,913	$y = -19,413x + 28,545$	161,401
0,8	0,982	$y = -12,132x + 22,303$	100,869	0,899	$y = -20,388x + 29,364$	169,512
0,9	0,987	$y = -12,735x + 22,883$	105,883	0,892	$y = -23,024x + 32,343$	191,424

Fonte: Próprio Autor

Tabela 3. 5 - Parâmetros de ajuste lineares obtido pelo método FWO para os sólidos APTMS-MMT, HNbAPTMS-MMT, CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT. i* e ii* referente a terceira e quarta perda de massa do CTAB.

FWO						
APTMS-MMT				HNbAPTMS-MMT		
Conversão (α)	R ²	Equação	Ea kJ mol ⁻¹	R ²	Equação	Ea kJ mol ⁻¹
0,1	0,981	y = -2,918x + 6,531	53,114	0,993	y = -3,674x + 7,551	66,881
0,2	0,944	y = -4,413x + 8,727	80,326	0,981	y = -3,969x + 7,704	72,238
0,3	0,966	y = -4,488x + 8,155	81,698	0,973	y = -4,464x + 8,222	81,255
0,4	0,988	y = -4,107x + 7,235	74,756	0,979	y = -4,981 x + 8,790	90,654
0,5	0,975	y = -3,815x + 6,539	69,445	0,975	y = -6,209x + 10,394	113,014
0,6	0,991	y = -3,627x + 6,034	66,027	0,994	y = -6,283x + 10,228	114,368
0,7	0,997	y = -3,499x + 5,672	63,686	0,829	y = -6,470x + 10,249	117,768
0,8	0,998	y = -3,948x + 6,052	71,856	0,719	y = -7,034x + 10,760	128,032
0,9	0,993	y = -4,695x + 6,809	85,458	0,709	y = -7,654x + 11,407	139,302
i* CTAB-MMT				ii* CTAB-MMT		
Conversão (α)	R ²	Equação	Ea kJ mol ⁻¹	R ²	Equação	Ea kJ mol ⁻¹
0,1	0,967	y = -3,336x + 7,969	60,724	0,966	y = -3,976x + 8,111	72,370
0,2	0,957	y = -3,668x + 8,344	66,771	0,992	y = -4,151x + 8,319	75,559
0,3	0,954	y = -3,929x + 8,679	71,518	0,997	y = -4,167x + 8,247	75,852
0,4	0,945	y = -3,929x + 8,568	71,515	0,999	y = -4,047x + 7,942	73,662
0,5	0,941	y = -3,886x + 8,395	70,741	0,986	y = -4,156x + 7,989	75,647
0,6	0,931	y = -3,799x + 8,154	69,154	0,958	y = -4,318x + 8,106	78,605
0,7	0,921	y = -3,705x + 7,919	67,444	0,961	y = -4,274x + 7,915	77,799
0,8	0,912	y = -3,584x + 7,635	65,230	0,899	y = -4,692x + 8,318	85,397
0,9	0,910	y = -3,468x + 7,371	63,124	0,911	y = -5,666x + 9,240	103,124
i* HNbCTAB-MMT				ii* HNbCTAB-MMT		
Conversão (α)	R ²	Equação	Ea kJ mol ⁻¹	R ²	Equação	Ea kJ mol ⁻¹
0,1	0,967	y = -5,471x + 11,915	99,586	0,981	y = -6,686x + 11,794	121,701
0,2	0,961	y = -5,119x + 10,868	93,176	0,979	y = -7,292x + 12,513	132,719
0,3	0,963	y = -4,812x + 10,060	87,596	0,886	y = -8,281x + 13,759	150,721
0,4	0,960	y = -4,598x + 9,517	83,698	0,851	y = -8,897 + 14,342	129,217
0,5	0,962	y = -4,598x + 9,383	83,687	0,898	y = -7,386 x + 11,816	117,052
0,6	0,968	y = -4,598x + 9,265	83,686	0,848	y = -8,510x + 13,070	154,887
0,7	0,972	y = -4,644x + 9,235	84,529	0,899	y = -7,794x + 11,797	141,854
0,8	0,978	y = -4,758x + 9,278	86,598	0,883	y = -8,205x + 12,136	149,336
0,9	0,984	y = -5,007x + 9,509	91,139	0,877	y = -9,336x + 13,412	169,919

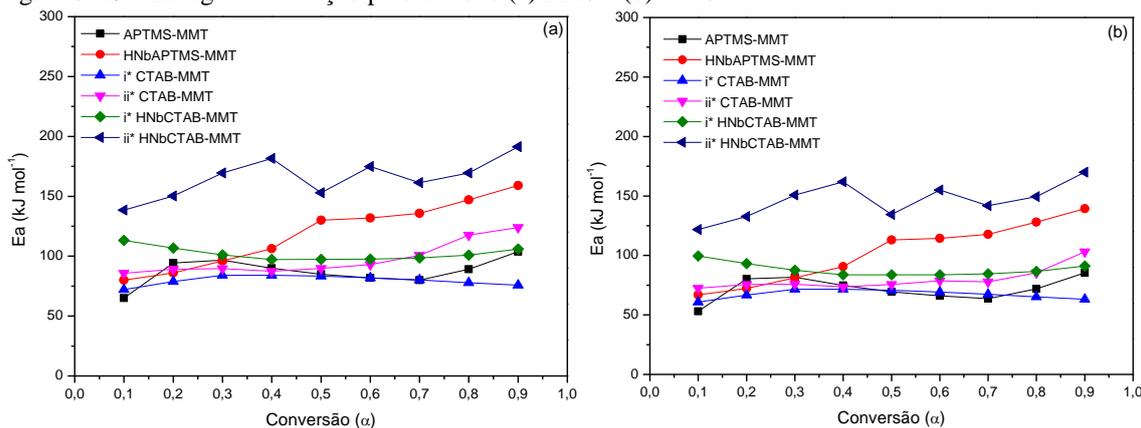
Fonte: Próprio Autor

Quanto mais próximos os coeficientes de determinação (R²) estão de 1, maior é a confiabilidade dos valores de energia de ativação obtidos pelos modelos, pois ao se observar a

linearidade dos dados indica que os sólidos se ajustaram aos modelos. Entre os sólidos de APTMS-MMT e HNbAPTMS-MMT os valores de R^2 para ambos os modelos, em toda faixa de conversão, foram próximos de 1 para o APTMS-MMT enquanto para o HNbAPTMS-MMT na etapa final de degradação ($\alpha = 0,7; 0,8$ e $0,9$) ocorreu um decréscimo dos valores mostrando que nesse intervalo de conversão não estão tão ajustados a linearidade. Para o sólido CTAB-MMT as duas etapas analisadas se ajustaram a linearidade para ambos os modelos e o sólido HNbCTAB-MMT teve um melhor ajuste para a etapa i*HNbCTAB-MMT. Já a etapa ii*HNbCTAB-MMT apresentou um pequeno desvio nos valores de R^2 que, mesmo com esses desvios mostram uma confiabilidade na avaliação da energia de ativação. Além disso, as energias de ativação calculadas pelo método KAS e FWO para os graus de conversão, apresentaram valores próximos e com uma tendência semelhante entre os modelos.

A Figura 3.19 mostra a energia de ativação em função da conversão. Comparando os valores de energia de ativação para degradação do APTMS nos sólidos APTMS-MMT e HNbAPTMS-MMT, em 50% de conversão pelo método KAS são de $84,88 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $130,07 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Já para o método FWO o APTMS-MMT apresentou $69,44 \text{ kJ mol}^{-1}$ e o HNbAPTMS-MMT $113,01 \text{ kJ mol}^{-1}$. É possível observar que os valores das E_a são maiores e com um aumento gradual dos valores para o sólido HNbAPTMS-MMT. Provavelmente, a presença do óxido causa esse aumento da energia de ativação e com isso dificulta a degradação do APTMS.

Figura 3. 19 - Energia de ativação pelo método (a) KAS e (b) FWO.



Fonte: Próprio Autor

Para o sólido CTAB-MMT, pode-se observar que o valor de E_a é quase constante para etapa i*CTAB-MMT enquanto para etapa ii*CTAB-MMT a energia de ativação vai aumentando. Isso pode estar ligado ao fato que na etapa i*CTAB-MMT parte do surfactante pode estar adsorvido na superfície da argila e durante a etapa ii*CTAB-MMT o surfactante está

entre as lamelas o que acaba retardando o processo de degradação e sendo necessária assim uma maior energia de ativação. Esse comportamento da matéria orgânica ficar intercalada entre as camadas da argila e retardar o processo de degradação é relatado no estudo cinético que Moussout *et al.*, 2018 e Jouyandeh *et al.*, 2020 realizaram sobre nanocompósito de bentonita/quitosana e bentonita modificada com poliuretano, respectivamente, onde a energia de ativação pelo método FWO e KAS também aumentaram com a presença da bentonita.

Quando o óxido de nióbio é adicionado ao sólido com CTAB é observado que os valores de E_a também são maiores, como aconteceu com o sólido HNbAPTMS-MMT, há a tendência de valores constantes para i^* HNbCTAB-MMT e um aumento gradual para ii^* HNbCTAB-MMT. Provavelmente esse aumento da E_a é ocasionado pelos sítios presentes no óxido de nióbio que causa dificuldade na degradação do CTAB.

3.4 Conclusões

Os resultados obtidos neste capítulo, mostraram que os materiais HNbAPTMS-MMT e HNbCTAB-MMT foram formados. Os resultados de FTIR mostraram que as bandas características do grupo CH_2 do surfactante e do organossilano. Os resultados de UV-Vis por reflectância difusa mostraram um deslocamento de banda na região que é atribuída a transição de transferência de carga entre o oxigênio e o nióbio. Os resultados de análise termogravimétrica evidenciaram uma maior perda de massa associada à decomposição da matéria orgânica para o HNbCTAB-MMT (26,2%) em comparação com o HNbAPTMS-MMT (18,5%), conforme confirmado pela análise elementar de CHN.

Os resultados de DRX indicaram que quando o HNb foi sintetizado em APTMS-MMT, ocorreu um aumento do espaçamento basal de 1,21 nm para 1,46 nm indicando que o óxido de nióbio entrou na região interlamelar, formando um pilar. Quando o HNb foi sintetizado em CTAB-MMT o espaçamento permaneceu em 1,78 nm sugerindo que o HNb possa estar na superfície do material já que o espaço interlamelar está ocupado pela molécula de CTAB. Os resultados de BET corroboram os de DRX, pois a MMT apresentou uma área superficial específica de $23,05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e HNbAPTMS-MMT de $108,84 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ indicando que ocorreu um aumento da área específica 4,7 vezes maior, enquanto o HNbCTAB-MMT teve uma área de $36,10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Os resultados de potencial zeta revelaram uma mudança de carga superficial quando a MMT foi modificada, apresentando uma carga superficial positiva entre o pH 2 e 5 e pH 2-7 para o HNbAPTMS-MMT e HNbCTAB-MMT, respectivamente. As imagens de MEV não apresentaram alterações significativas após a adição do surfactante, organossilano ou óxido de

nióbio os resultados de EDS mostraram a presença de nióbio nos materiais HNbAPTMS-MMT e HNbCTAB-MMT.

No estudo cinético desses materiais foi observado uma adequação aos modelos cinéticos de FWO e KAS. Os materiais com óxido de nióbio, HNbAPTMS-MMT e HNbCTAB-MMT, apresentaram maiores valores de E_a quando comparados aos materiais APTMS-MMT e CTAB-MMT. Provavelmente esse aumento da E_a é ocasionado pela presença dos sítios presentes no óxido de nióbio precisando de mais energia para degradação do APTMS e CTAB.

Com base nestes resultados, conclui-se que os sólidos foram sintetizados com sucesso, gerando um novo material com pilar de óxido de nióbio na bentonita com APTMS como molécula ancorada nas regiões de borda e superfície (HNbAPTMS-MMT) e um material com óxido de nióbio na superfície da bentonita com CTAB na região interlamelar (HNbCTAB-MMT). Os materiais obtidos tornam-se promissores para uso como adsorventes de poluentes, pois apresentam grupos funcionais orgânicos que favorecem a adsorção. Além disso, há um potencial uso como catalisador pois além dos grupos orgânicos apresenta a fase do óxido de nióbio que é usado como catalisador para diversas reações.

CAPÍTULO 4: VERMICULITA MODIFICADA COM CTAB E ÓXIDO DE NIÓBIO COMO AGENTES ANTIBACTERIANOS

4.1 Introdução

Antibióticos são amplamente aplicados na pecuária e na terapia clínica para o tratamento de doenças infecciosas, sendo estimado que seu uso está na faixa de 100 a 200 mil toneladas por ano em todo o mundo (YANG *et al.*, 2020; MIRANDA; GODOY; LEE, 2018). Dentre os antibióticos, a tetraciclina (TC) é eficaz para o tratamento de ampla variedades de infecções, entretanto a presença dessas moléculas no solo e ambientes aquáticos tem chamado a atenção (DAGHRIR; DROGUI, 2013). Esse antibiótico, já foi encontrado no solo, águas superficiais, águas residuais e até mesmo águas subterrâneas em concentrações que variam de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (YANG *et al.*, 2020). No Brasil, por exemplo, a TC foi encontrada em rios com concentrações de 10 ng L^{-1} (FRANÇA *et al.*, 2022). A TC também é um tipo de contaminante emergente (JIA *et al.*, 2023; LEICHTWEIS *et al.*, 2023). Pode levar à geração de bactérias ou patógenos resistentes a medicamentos e induzir um risco ao ecossistema e à saúde humana (YANG *et al.*, 2020).

A remediação ambiental pode ser realizada por vários métodos como, adsorção (GAO *et al.*, 2022), oxidação química (LI *et al.*, 2018), fotodegradação (ZHANG *et al.*, 2023), filtração por membrana (FANG *et al.*, 2020) dentre outros. Devido a sua ampla disponibilidade, baixa toxicidade e capacidade de troca iônica, os argilominerais vêm sendo utilizados como materiais para remediação ambiental (ISMADJI; SOETAREDJO; AYUCITRA, 2015). A vermiculita já foi utilizada na adsorção de metais pesados (FERRONATO *et al.*, 2016), corantes (ALI *et al.*, 2020), agrotóxicos (ABATE; MASINI, 2005) e fármacos (LIU *et al.*, 2017). A vermiculita apresenta uma composição química versátil, é um argilomineral com uma estrutura em camadas 2:1, possui capacidade de troca iônica e carga lamelar negativa (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013). Além de sua forma natural, quando modificada com moléculas orgânicas ou óxidos têm suas propriedades alteradas que podem favorecer a adsorção. Essa propriedade adsorvente foi explorada em outras pesquisas e demonstram sua capacidade de remediação de antibióticos

O interesse no desenvolvimento de novos materiais com atividade antimicrobiana tem crescido nas últimas décadas (SANTOS *et al.*, 2024). Com o crescimento da resistência bacteriana aos antibióticos convencionais, uma das linhas desenvolvidas seria o uso associado de agentes antibacterianos e novos materiais. Esses materiais além de auxiliarem como mecanismo de entrega podem potencializar a ação antibacteriana de substâncias usadas para esse fim.

Agentes antibacterianos são geralmente divididos em dois tipos básicos, isto é, materiais inorgânicos e orgânicos antibacterianos (HOLEŠOVÁ *et al.*, 2014). Por exemplo, a vermiculita foi modificada com Ag^+ e Cu^{2+} e descobriu que os sólidos resultantes eram mais eficazes contra bactérias Gram-negativas do que as Gram-positivas (HUNDÁKOVÁ *et al.*, 2013). Compósito de vermiculita/clorexidina apresentaram atividade antibacteriana para *S. aureus* e uma maior resistência para *P. aeruginosa* (HOLEŠOVÁ *et al.*, 2014). Hundáková *et al.*, 2015 fez compósitos de vermiculita com polietileno e CTAB observou um efeito inibitório com as bactérias *S. aureus*, *E. coli* e *E. Faecalis*.

Partindo disto, o objetivo deste capítulo é modificar a vermiculita com CTAB e óxido de nióbio, adsorver tetraciclina para avaliar os sólidos resultantes como potenciais agentes antibacterianos.

4.2 Metodologia

4.2.1 Materiais

A argila vermiculita (VNAT) utilizada foi obtida em Santa Luzia PB e apresentou uma capacidade de troca catiônica (CTC) de $102,1 \text{ mmol g}^{-1}$, valor determinado a partir do método do acetato de amônio (AMMANN; BERGAYA; LAGALY, 2005), o valor está dentro da faixa $90\text{-}150 \text{ mmol g}^{-1}$ esperada de CTC para a vermiculita (SANTOS *et al.*, 2016). Os outros reagentes utilizados já foram citados na Tabela 2.1.

4.2.2 Síntese

Foram adicionados 5 g de vermiculita (VNAT) em 250 mL de uma solução de CTAB com concentração de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura foi agitada a 200 rpm por um período de 5 horas a uma temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Após esse período, o sólido resultante foi lavado repetidamente com água deionizada e, em seguida, seco na estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. O sólido foi nomeado de VCTAB.

Para preparar o sólido modificado com óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), foi adicionado 2 g de VCTAB em uma solução oxalato amoniacal de nióbio com concentração $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ que foi mantida em agitação de 300 rpm e temperatura de $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, NaOH (1 mol L^{-1}) foi adicionado até pH neutro para precipitação do óxido. Após a precipitação, o sólido foi deixado em repouso na estufa por 72 horas a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Após esse período, o sólido foi lavado com água deionizada e seco em estufa por 24 horas. O sólido foi obtido foi nomeado HNb-VCTAB.

4.2.3 Caracterização

A análise de difração de raios X das amostras foram analisadas em um aparelho BRUKER modelo D2 PHASER utilizando radiação de Cu ($\lambda = 1,52\text{\AA}$), com varredura na faixa de 2θ de 3 a 40 graus e 1 a 10 graus, com passo de $0,02^\circ$ e abertura da fenda de $0,15^\circ$, corrente de 10 mA e voltagem de 30Kv, utilizando um detector Lynxeyer.

As análises de FTIR, potencial zeta, termogravimétrica e UV-Vis RD foram realizadas nas mesmas condições já citadas nos Capítulos 2 e 3.

4.2.4 Adsorção e dessorção da tetraciclina

A adsorção de tetraciclina (TC) foi realizada em meio aquoso, onde os sólidos VNAT, VCTAB e HNbVCTAB foram colocados em contato com soluções de tetraciclina de 100 ppm, 200 ppm e 400 ppm (Baseado em FILHO-NUNES *et al.*, 2023). O sistema foi mantido sob agitação de 150 rpm por 24 horas. Após às 24 horas o sólido foi separado por centrifugação e colocado na estufa para secar.

A concentração de tetraciclina adsorvida foi determinada com espectroscopia de UV-Vis analisando o comprimento de onda 357 nm e a quantidade adsorvida foi calculada com a seguinte equação:

$$q = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (4.1)$$

A dessorção foi realizada colocando 100 mg de sólido em 50 mL de uma solução tampão de fosfato salino pH 7,4 (Sigma) e mantidos sob agitação de 150 rpm por 72 horas. Em determinados intervalos de tempo, alíquotas de 5 mL foram retiradas para análise da concentração e o mesmo volume de solução salina foi repostos. A quantidade de tetraciclina liberada foi determinada por espectroscopia de UV-Vis, onde a concentração cumulativa corrigida foi calculada pela equação (ZHU *et al.*, 2005):

$$C_c = C_t + \frac{V_a}{V_T} \sum_0^{t-1} C_i \quad (4.2)$$

Onde C_t é a concentração do fármaco no tempo t da coleta; V_T é o volume total inicial da solução tampão; V_a é o volume da alíquota coletada e C_i é a concentração das amostras nos pontos anteriores a t .

4.2.5 Teste antibacteriano

4.2.5.1 Preparação do inóculo

As culturas bacterianas *Escherichia coli* (ATCC25922) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) foram preparadas pela transferência do inóculo para o meio de infusão cérebro coração (BHI) e incubados a 37 °C. Após 24 h, as alíquotas de 50 µL foram transferidas para tubos contendo 3 mL de solução salina. O inóculo padronizado foi sucessivamente diluído para uma concentração de aproximadamente $1,5 \times 10^4$ UFC mL⁻¹ (Unidade Formadora de Colônia) para uso posterior nos ensaios antibacterianos (FERREIRA *et al.*, 2016).

4.2.5.2 Teste antibacteriano

Um volume de 100 µL de cada suspensão bacteriana ($1,5 \times 10^4$ CFU mL⁻¹) foi adicionado a 1,8 mL de caldo Muller Hinton (MH). Os materiais de teste foram preparados com 1000 µg de cada sólido suspensos em 1,0 mL de solução salina; em seguida, 100 µL de cada suspensão sólida foram diluídas em um fator de 2 até a concentração de 62 µg mL⁻¹. 100 µL materiais testados foram adicionados, cada um, em triplicata, em um tubo de ensaio com caldo MH + suspensão bacteriana, os quais foram incubados a 37 °C por 24h. Os tubos foram avaliados e aqueles que não apresentavam turbidez, foram passados, com uso de um Swab, para uma placa de MH ágar, os quais foram incubados a 37 °C por 24h, com o intuito de verificar o crescimento bacteriano.

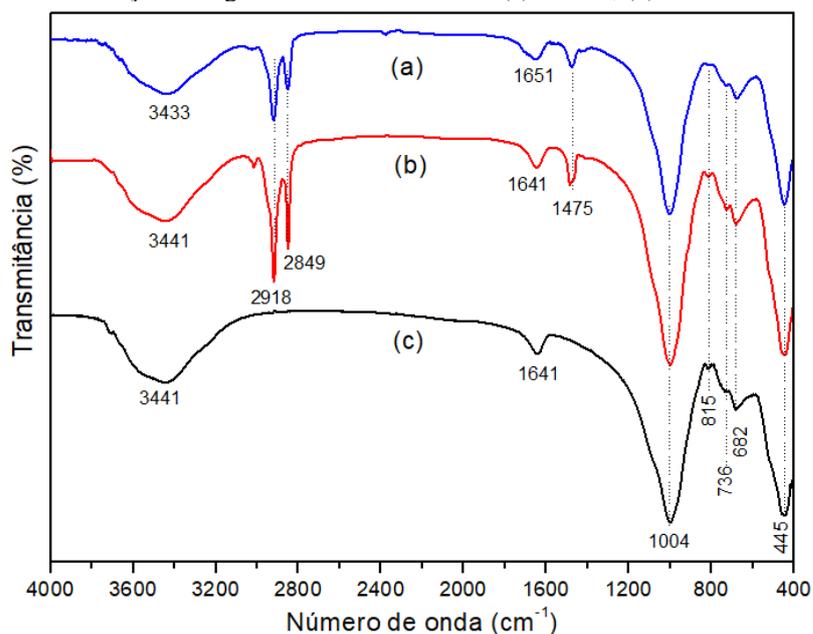
4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Caracterizações

4.3.1.1 Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho da VNAT na Figura 4.1, apresenta bandas referentes à estrutura da vermiculita. A banda em 3441 cm⁻¹ é referente às vibrações de estiramento O-H da molécula de água (MADEJOVÁ; GATES; PETIT, 2017) e a banda em 1641 cm⁻¹ é característica das vibrações de deformação das moléculas de água (RITZ; ZDRÁLKOVÁ; VALÁŠKOVÁ, 2014). A banda intensa na posição 1004 cm⁻¹ e 815 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento das ligações Si-O (WANG *et al.*, 2013; VALÁŠKOVÁ *et al.*, 2010). A banda 736 cm⁻¹ é refere-se à deformação Al-O, banda em 682 cm⁻¹ e a banda intensa em 455 cm⁻¹ são relacionadas às vibrações da ligação das ligações RO-Si (R=Al,Mg ou Fe) e deformações angulares de grupos Si-O-Si, respectivamente, presentes na vermiculita (BATISTA *et al.*, 2019; ZENG *et al.*, 2023).

Figura 4. 1 - Espectro de absorção na região do infravermelho da (a) VNAT, (b)VCTAB e HNb-VCTAB.



Fonte: Próprio autor

Para VCTAB, observa-se o aparecimento de novas bandas que são características do CTAB em 2918 cm⁻¹ e 2849 cm⁻¹ correspondentes aos estiramentos assimétrico e simétrico das ligações C-H do grupo CH₂ (ZENG *et al.*, 2023; WANG; ZHANG; WANG, 2009). A banda de absorção em 1475 cm⁻¹ está relacionada às vibrações de deformação do grupo CH₃ (LABASTIDA, *et al.*, 2019; YU *et al.*, 2010), confirmando então que o surfactante foi incorporado na argila.

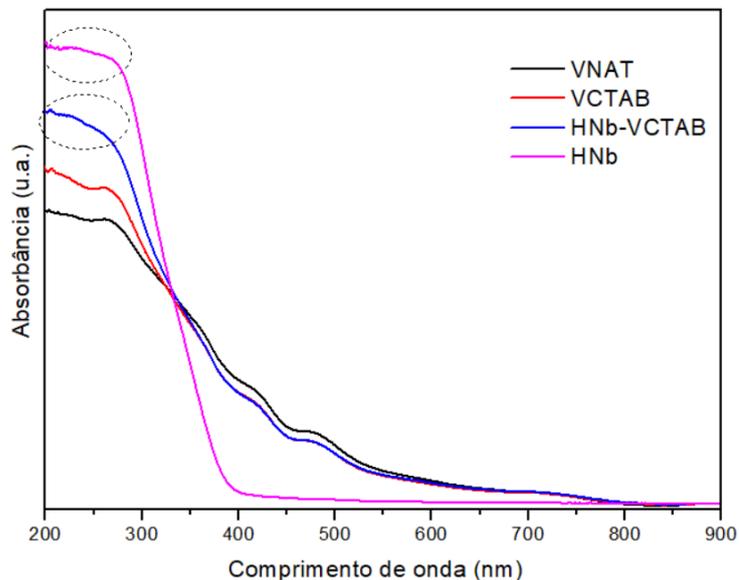
Quando o HNb é adicionado, HNbVCTAB, observa-se que ocorre um deslocamento da banda referente a água, sugerindo possíveis interações do óxido de nióbio e a vermiculita. Comportamento semelhante ocorreu no trabalho de Zeng *et al.*, (2023) quando eles modificaram a vermiculita com óxido de zircônio e CTAB, e no trabalho de Oliveira *et al.*, (2024) quando eles modificaram a bentonita com óxido de nióbio.

4.3.1.2 UV-Vis por reflectância difusa

Os materiais foram analisados por UV-Vis por reflectância difusa. Foram observados aumentos na absorbância nas amostras modificadas em relação às iniciais, no qual os resultados são mostrados na Figura 4.2. O sólido HNb-VCTAB apresentou um espectro semelhante ao sólido VNAT para as bandas de absorção > 300 nm, porém quando comparado a faixa entre 200-300 nm é possível observar uma semelhança com o HNb. A absorção nessa faixa pode ser atribuída às transições de transferência de carga do ligante para o metal entre de oxigênio e o

Nb(V) (BATISTA *et al.*, 2019b; SCOTTI *et al.*, 2019), podendo ser uma interação com a superfície do argilomineral.

Figura 4. 2 - UV-Vis RD para VNAT, VCTAB, HNb-VCTAB e HNb.

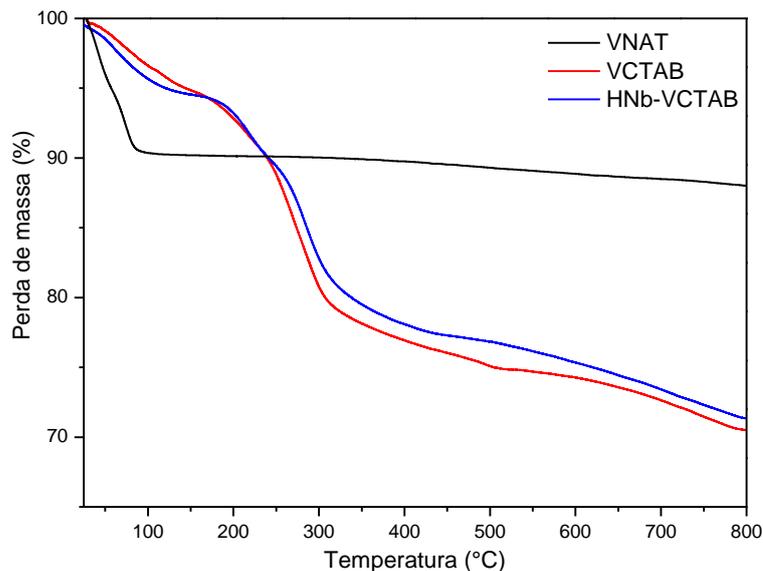


Fonte: Próprio autor

4.3.1.3 Análise termogravimétrica

Foi realizada análise termogravimétrica para acompanhar a perda de massa dos sólidos, como mostra a Figura 4.3. Avaliando os dados para VNAT, a curva TG apresentou dois eventos, totalizando uma perda de massa de 11,9 %. A VCTAB e HNb-VCTAB apresentaram 4 eventos com perdas de massas total de 29,5% e 28,66%, respectivamente.

Figura 4. 3 - Curvas TG dos sólidos VNAT, VCTAB e HNb-VCTAB.



Fonte: Próprio autor.

O primeiro evento de perda de massa (9,8%) para VNAT é referente a perda de água atribuída a água que está fisicamente adsorvida na superfície e presentes na região interlamelar do argilomineral e o segundo evento (2,1%) é referente à condensação dos grupos silanóis (YANG *et al.*, 2020; TUCHOWSKA *et al.*, 2019).

Para os sólidos VCTAB e HNb-VCTAB ocorre uma redução da perda de massa da água indicando que os cátions de CTA^+ substituíram a água na região interlamelar (WU *et al.*, 2015;). A segunda e terceira perda de massa são atribuídas a decomposição do CTAB incorporado na argila. A literatura reporta que a decomposição do surfactante CTAB está entre 189 - 291 °C (SUI *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2021), mas não é observado apenas uma perda de massa do surfactante. Esse retado da decomposição do surfactante seria um indicativo que o CTAB estaria interagindo com as camadas do argilomineral (ZHU *et al.*, 2023; WU *et al.*, 2015). A última perda também está relacionada à condensação das hidroxilas estruturais da vermiculita. No sólido HNb-VCTAB, não ficou em evidência nenhuma perda de massa referente a decomposição do óxido de nióbio, provavelmente porque elas ocorrem em intervalos de temperatura das perdas de massa do CTAB. A Tabela 4.1 sumariza os eventos, faixas de temperatura e porcentagem das perdas de massa para cada sólido.

Tabela 4. 1 - Eventos de perda de massa e faixa de temperatura para VNAT, VCTAB e HNb-VCTAB.

Sólido	Evento	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa total (%)
VNAT	I	9,8	25-150	11,9
	II	2,1	150-800	
VCTAB	I	5,1	25-150	29,4
	II	18,6	150-431	
	III	1,4	431-538	
	IV	4,3	538-800	
HNb-VCTAB	I	5,5	25-155	28,5
	II	4,6	155-243	
	III	12,5	243-446	
	IV	5,9	446-800	

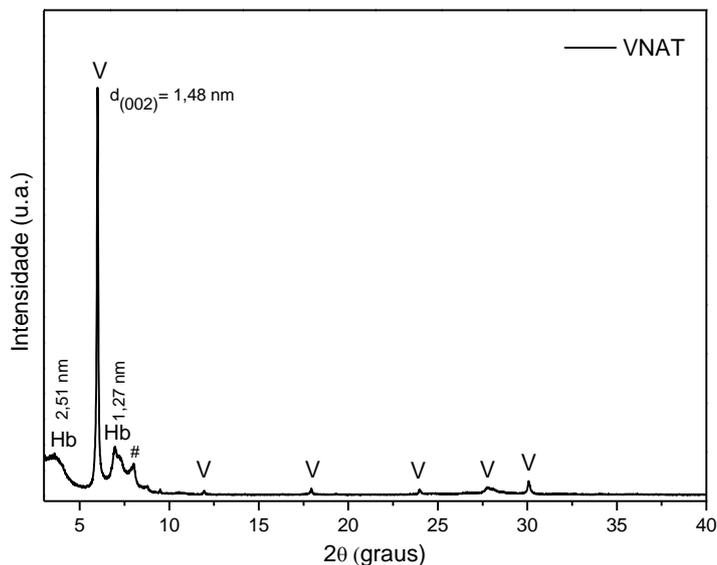
Fonte: Próprio autor

4.3.1.4 Difratometria de rios X

O DRX da vermiculita natural (VNAT) (ICDD 00-029-1235), Figura 4.4, apresentou a reflexão principal do argilomineral vermiculita em 2θ igual $6,05^\circ$ correspondente ao plano (002) com espaçamento basal de 1,48 nm característico da vermiculita (SANTOS *et al.*, 2015; SU *et al.*, 2016). Além da vermiculita, a fase da hidrobiotita (ICDD 00-013-0233) foi identificada em

2θ igual $3,53^\circ$ e $6,91^\circ$, e apresentou espaçamento de 2,51 nm e 1,27 nm, respectivamente, que consiste em uma fase interestratificada composta de mica/vermiculita (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2013).

Figura 4. 4 - Difrátômetro de raios – X da VNAT. V vermiculita, Hb hidrobiotita e # fase não identificada.

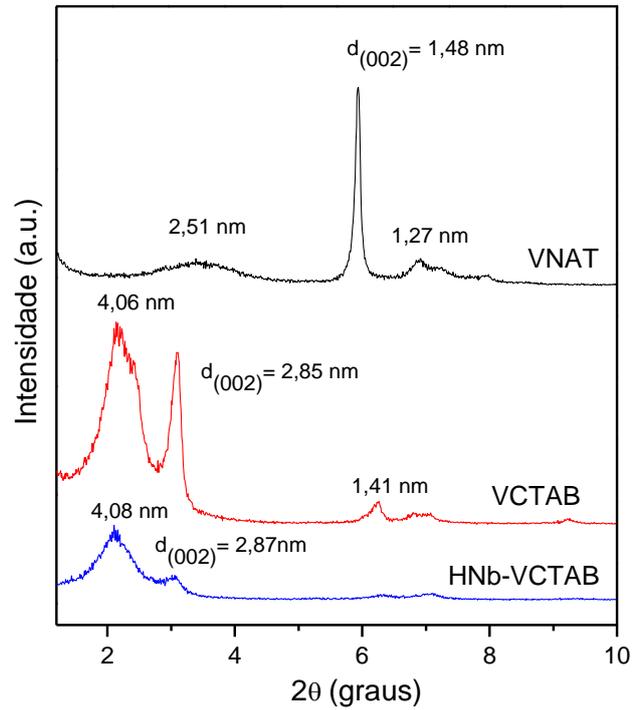


Fonte: Próprio Autor

A Figura 4.5 mostra o DRX de baixo ângulo para o sólido VNAT e suas modificações. Quando a VNAT é modificada com CTAB, ocorreu o deslocamento da reflexão principal da vermiculita para ângulos menores resultando em um espaçamento basal (002) de 2,85 nm e com arranjo de monocamada do tipo parafina. Além do deslocamento da reflexão da vermiculita, ocorreu o deslocamento dos picos referentes a hidrobiotita para 4,06 nm e 1,41 nm. Resultados semelhantes foram vistos nos trabalhos de Wu *et al.*, (2015) e Tuchowska *et al.*, (2019).

Quando o óxido de nióbio hidratado é adicionado, HNb-VCTAB, ocorreu uma diminuição da intensidade do pico (002) e o espaçamento basal praticamente não foi alterado, podendo ser um indicativo que o HNb pode ter sido depositado na superfície do argilomineral.

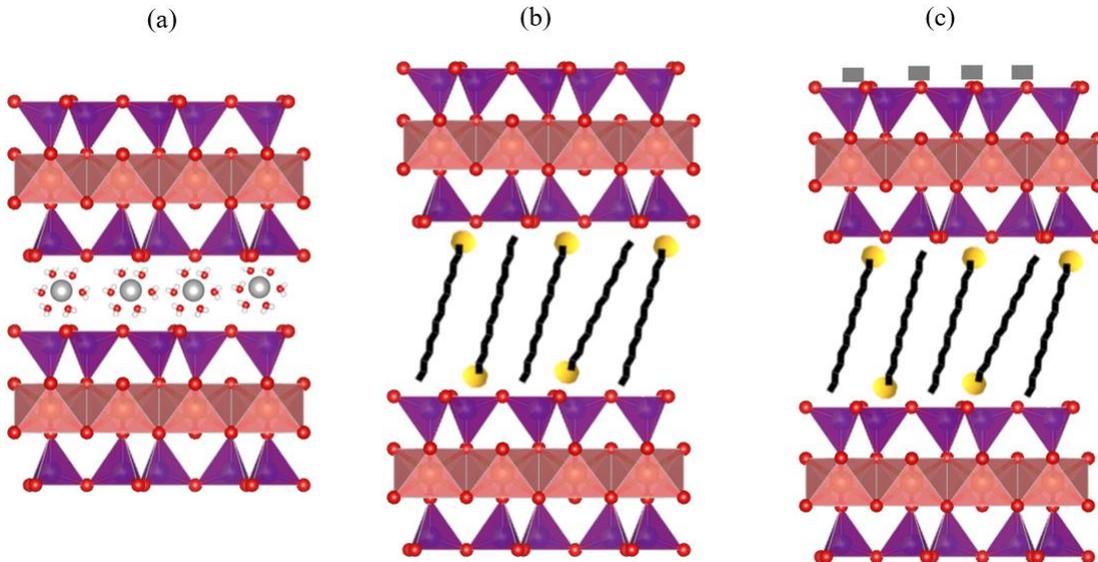
Figura 4. 5 - Difrato metro de raio X da NAT. VCTAB e HNb-VCTAB.



Fonte: Próprio Autor

A Figura 4.6 ilustra uma proposta de como o CTAB e HNb estariam arranjados na vermiculita.

Figura 4. 6 - Representa o dos sólidos VNAT (a), VCTAB(b) e HNb-VCTAB (c).



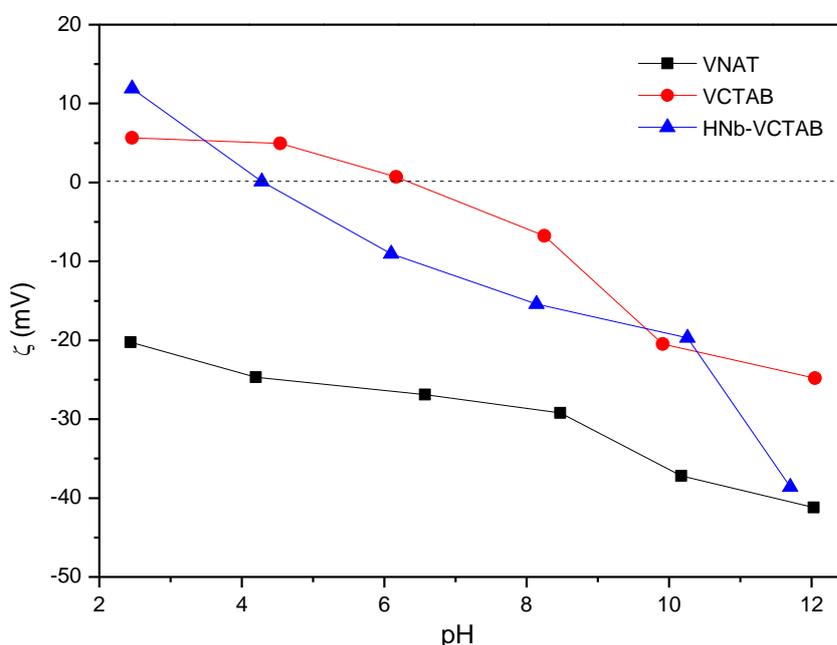
Fonte: Próprio Autor

4.3.1.5 Potencial zeta

De acordo com as medidas do potencial zeta, Figura 4.7, a carga superficial da VNAT apresenta carga negativa independentemente do valor de pH, característica da própria argila

vermiculita, devido às substituições isomórficas que ocorrem em sua estrutura (AHMED *et al.*, 2021). Quando o CTAB foi adicionado, VCTAB, ocorreu a modificação na carga superficial deste sólido para positiva até o pH próximo de 6 e para pH acima desse valor a densidade de carga permaneceu negativa, porém com valores de potencial zeta menor que no sólido VNAT. Isso ocorre devido a característica positiva do CTAB, então em pH mais ácidos a superfície deste sólido é positiva. O sólido HNb-VCTAB, apresentou carga superficial positiva até pH próximo de 5 e negativa para pH maiores que 5. Essa diminuição nos valores de potencial zeta pode estar relacionada ao fato do HNb apresentar carga superficial negativa.

Figura 4. 7 - Potencial zeta para os sólidos VNAT, VCTAB e HNb-VCTAB.



Fonte: Próprio Autor

4.3.2 Adsorção da TC e atividade antibacteriana

A adsorção da TC foi realizada em meio aquoso por 24 h, onde os sólidos VNAT, VCTAB e NbVCTAB foram colocados em contato com soluções de tetraciclina de 100 ppm, 200 ppm e 400 ppm, resultando nos sólidos: 1TC-VNAT, 2TC-VNAT e 4TC-VNAT; 1TC-VCTAB, 2TC-VCTAB e 4TC-VCTAB; 1TC-HNb-VCTAB, 2TC-HNb-VCTAB e 4TC-HNb-VCTAB. A Tabela 4.2 apresenta a quantidade adsorvida para cada sólido. É possível observar que para os sólidos modificados com CTAB e HNb-CTAB a quantidade adsorvida foi maior do que para a vermiculita sem modificação. Esse fato está associado aos novos sítios de adsorção criados após a modificação.

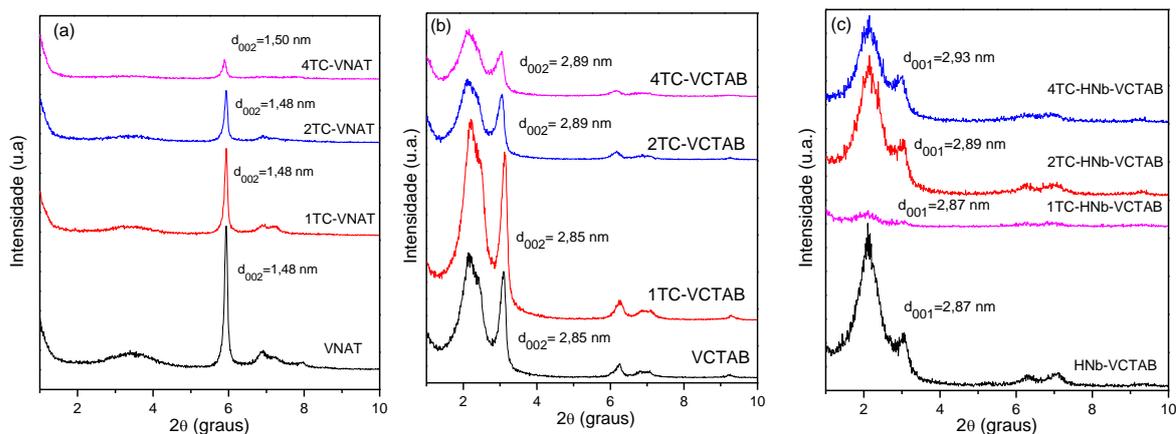
Tabela 4. 2 - Quantidade (q) da tetraciclina adsorvida nos sólidos VNAT, VCTAB e HNb-VCTAB.

Amostra	Quantidade adsorvida (mg g ⁻¹)
1TC-VNAT	3,6
2TC- VNAT	9,2
4TC- VNAT	22,3
1TC-VCTAB	10,7
2TC-VCTAB	17,7
4TC-VCTAB	25,9
1TC-HNb-VCTAB	12,5
2TC-HNb-VCTAB	21,7
4TC-HNb-VCTAB	30,2

Fonte: Próprio autor

Os difratogramas de raios X antes e após a adsorção com a TC estão na Figura 4.8. Observa-se que ocorreu um pequeno deslocamento em 2θ do plano d_{002} para os sólidos e à medida que o sólido adsorveu mais TC foi observado uma diminuição da intensidade e um leve alargamento da reflexão principal para os sólidos VCTAB e HNb-VCTAB. Esse fato pode sugerir que o fármaco interage na região interlamelar e superfície de borda da argila (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013), e interage com a superfície do óxido de nióbio presente na argila. Já para a VNAT não ocorre um alargamento neste pico sugerindo que a interação da TC ocorre principalmente na superfície de borda, comportamento semelhante foi observado no trabalho de Oliveira (2022), quando ele adsorve TC na vermiculita natural.

Figura 4. 8 - Difratogramas de raios X da VNAT (a), VCTAB (b) e HNb-VCTAB (c) antes e após adsorção de TC.

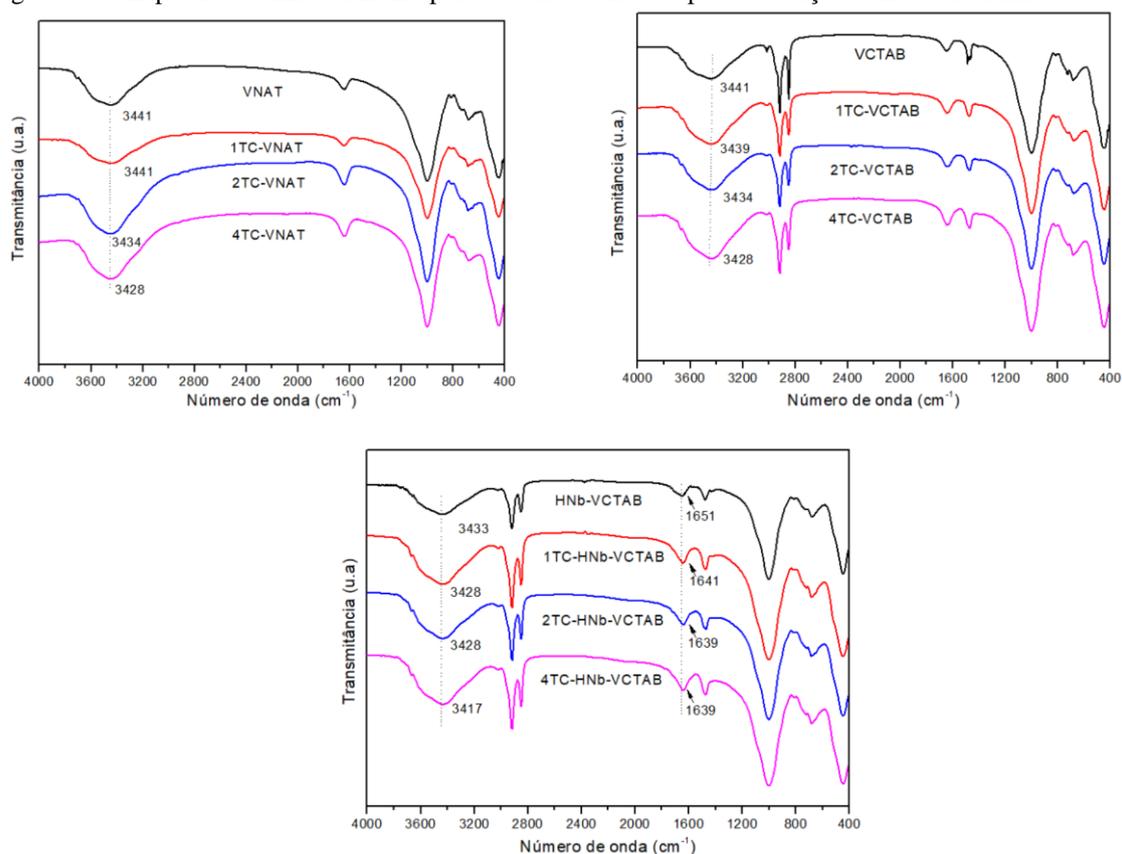


Fonte: Próprio autor

Possíveis interações entre o TC e os sólidos também foram investigadas usando a análise de espectroscopia de infravermelho, como mostra a Figura 4.9. Após a adsorção da TC nos sólidos, as bandas em 3441, 3441 e 3433 cm⁻¹ referente ao estiramento O-H da água presentes

nos sólidos VNAT, VCTAB e HNB-VCTAB, respectivamente, aumentaram e foram deslocadas para números de onda menores. Essa alteração é associada à banda de O-H da estrutura da TC (OLIVEIRA *et al.*, 2020; FILHO-NUNES *et al.*, 2023), o espectro de infravermelho da TC é apresentado na Figura A4 do apêndice. Para o sólido HNB-VCTAB ocorreu o deslocamento da banda 1651 cm^{-1} referente a deformação O-H da água para números de ondas menores, podendo ser uma interação desses grupos com a TC.

Figura 4. 9 - Espectros de infravermelho para os sólidos antes e após a adsorção com a tetraciclina.



Fonte: Próprio autor

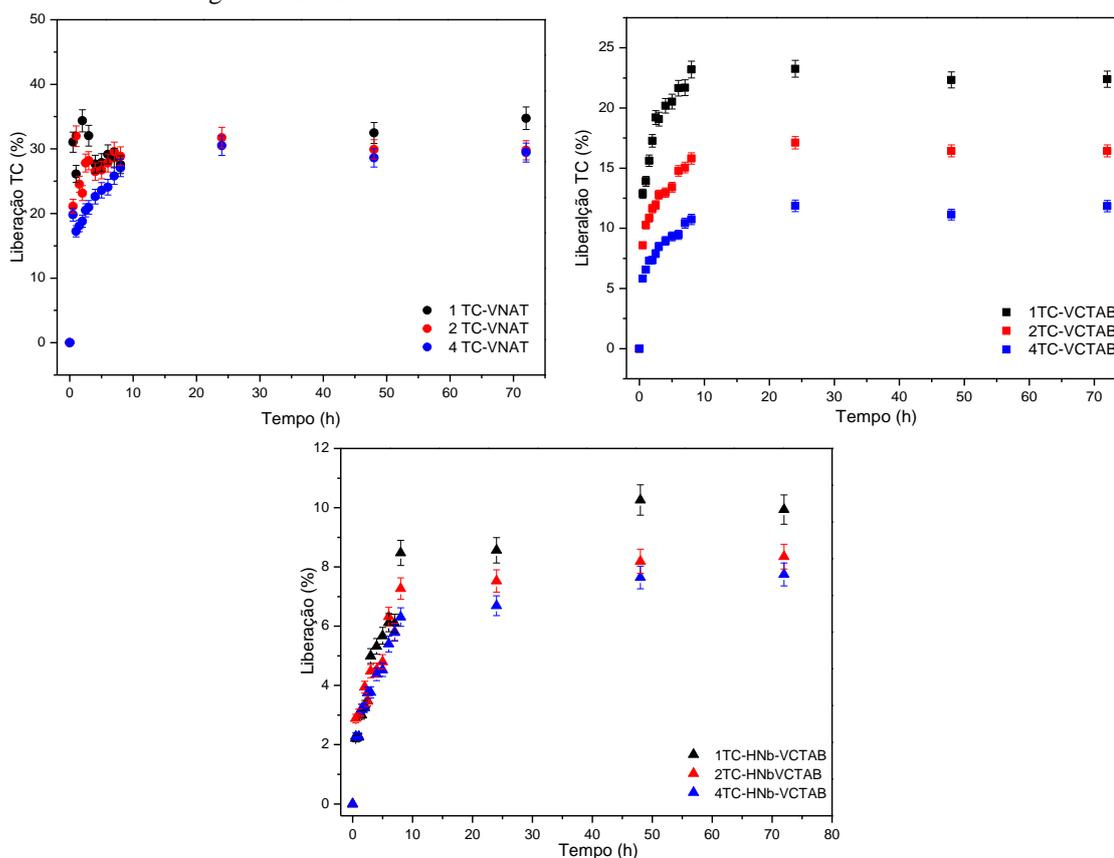
Essas interações podem ocorrer a partir de interações de ligação de hidrogênio entre TC e os grupos -OH da superfície de borda do argilomineral e os grupos -OH da superfície do óxido de nióbio.

A TC apresenta grupos funcionais em sua estrutura que em meio aquoso que podem ser protonados ou desprotonados, resultado em diferentes espécies químicas. Uma das espécies que podem ser formadas é na sua forma zwitteriônicas (TCCH_2^\pm). Como discutido nos resultados de potencial zeta, a VNAT apresenta uma carga superficial negativa na faixa do pH 2-12; VCTAB apresenta uma carga superficial positiva até pH próximo de 6; e o HNB-VCTAB a carga superficial é positiva até pH próximo a 5. Na adsorção, o pH das soluções de 100, 200 e 400

ppm em meio aquoso foi entre 5,6-6,3. Nesta faixa de pH a TC existe na sua forma zwitteriônica, assim, os grupos carregados na espécie (TCH_2^\pm) podem estabelecer interações eletrostáticas com as superfícies e a região interlamelar do sólido.

A dessorção da tetraciclina dos sólidos foi avaliada para ver se ocorre a liberação do fármaco, a Figura 4.10 mostra o percentual de liberação ao longo de 72 h. Observa-se que ocorre uma liberação incompleta da TC, com liberação entre 31-32%, 12-22% e 7,6-10% para os sólidos VNAT, VCTAB e HNb-VCTAB, respectivamente, podendo ser um indicativo de que ocorre uma interação forte entre a TC e os sólidos. Os sólidos TC-VCTAB e TC-HNb-VCTAB apresentaram uma menor taxa de liberação comparado ao VNAT, provavelmente porque a presença do CTAB e HNb permitiu novos sítios de interações que prendem a molécula de TC. Pode-se observar que, para esses sólidos, com o aumento da concentração de TC ocorre a diminuição da taxa de liberação da TC. Uma hipótese para esse fenômeno seria que a própria TC serve como sistema de ancoragem na vermiculita. Em baixas concentrações de TC, o fármaco utilizaria o CTAB ou o HNb como meio de se ancorar na vermiculita. Aumentando a concentração da TC, pode-se observar que a quantidade de fármaco adsorvida é maior indicando que ela facilita a entrada de TC no espaço interlamelar indicado por um discreto aumento de acordo com os resultados de DRX (Figura 4.8). Porém, no estudo de dessorção, vemos que conforme maior a concentração menor a sua liberação, pois a TC no espaço interlamelar pode dificultar a saída do fármaco pela forte interação intermolecular entre as moléculas de TC, não descartado a possibilidade que o mesmo fato ocorra na superfície da argila.

Figura 4. 10 - Porcentagem de TC liberada.



Fonte: Próprio Autor

A atividade antibacteriana dos sólidos antes e após a adsorção da TC foi avaliada nas bactérias *Escherichia coli* (*E. coli*) e *Staphylococcus aureus* (*S aureus*) e apresentada na Tabela 4.3. Os valores de atividade antibacterianas foram obtidos por meio da Concentração Mínima Inibitória (MIC) e da Concentração Mínima Bactericida (MBC), sendo a primeira para indicar o valor mínimo de concentração para impedir o crescimento bacteriano e a segunda para indicar a concentração necessária para provocar a morte de todas as bactérias. O valor da MIC foi obtido na menor concentração de cada material em que o tubo que não apresentou turbidez. O valor de MBC foi obtido a partir da menor concentração de cada material em que não houve crescimento bacteriano na placa de MH.

Foi observado que os materiais testados apresentaram uma atividade antibacteriana maior contra *S aureus*. O grupo de material que apresentou maior atividade antibacteriana é aquele formado da associação da vermiculita com o CTAB ($125 \mu\text{g mL}^{-1}$), mostrando que a adsorção da TC aumenta o seu potencial antibacteriano, pois diminui o valor de concentração necessário para sua atividade bactericida ($62 \mu\text{g mL}^{-1}$).

Uma hipótese, para explicar a diferença de comportamentos bactericidas dos materiais, é que no caso da TC-VNAT, as quantidades de TC adsorvidas são bem menores comparando

aos outros materiais, além de que a VNAT não apresentou atividade antibacteriana. No caso do da TC-VCTAB, ocorreu uma grande adsorção da TC devido a ancoragem promovida pelo CTAB presente no espaço interlamelar, porém essa interação ocorre de forma que permite uma liberação de TC para o meio, conferindo elevada atividade antibacteriana. Na TC-HNb-VCTAB, o HNb e o CTAB serviram de pontos de ancoragem para a TC, porém neste caso o HNb aumentou a interação da TC com o material, dificultando sua eventual dessorção, o que conferiu uma menor capacidade antibacteriana quando comparado ao material anterior.

Tabela 4. 3 - Testes antibacterianos com materiais modificados com TC.

Material	Teste antibacteriano [MIC valores em $\mu\text{g mL}^{-1}$ (MBC valores em $\mu\text{g mL}^{-1}$)]	
	<i>S aureus</i> (ATCC 25923)	<i>E coli</i> (ATCC 25922)
VNAT	Sem atividade antibacteriana	Sem atividade antibacteriana
1TC-VNAT	250 (1000)	Sem atividade antibacteriana
2TC-VNAT	125 (500)	Sem atividade antibacteriana
4TC-VNAT	31 (125)	Sem atividade antibacteriana
VCTAB	62 (125)	Sem atividade antibacteriana
1TC-VCTAB	31 (62)	500 (500)
2TC-VCTAB	31 (62)	250 (500)
4TC-VCTAB	31 (125)	500 (500)
HNbVCTAB	250 (250)	250 (250)
1TC-HNbVCTAB	125 (125)	Sem atividade antibacteriana
2TC-HNbVCTAB	62 (125)	Sem atividade antibacteriana
4TC-HNbVCTAB	125 (1000)	500 (1000)

Fonte: Próprio autor

4.4 Conclusão

Como principais conclusões, é possível confirmar que a vermiculita foi modificada com o CTAB e HNb como mostram os resultados de DRX, UV-Vis RD, FTIR, TG e potencial zeta. Os resultados de FTIR indicaram a presença do surfactante e o UV-VIS RD mostrou a absorção atribuída às transições do Nb(V). Os resultados de potencial zeta mostraram que ocorreu mudança de carga superficial quando o CTAB e óxido de nióbio foram adicionados à vermiculita. Os resultados de DRX indicaram que o CTAB entrou na região interlamelar e o óxido de nióbio ficou na superfície externa.

Após a adsorção da tetraciclina nos materiais é possível observar que os sólidos modificados adsorveram mais TC que a vermiculita natural e que ocorreu interação entre a TC e os sólidos pois ocorreram mudanças no DRX e FTIR. Nos resultados de FTIR, ocorreu o deslocamento das bandas referentes ao grupo OH da água para número de ondas menores, indicando que a TC interagiu com a vermiculita e que essas interações ocorreram a partir da

formação de ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas. No DRX, foi observado uma diminuição da intensidade e um leve alargamento da reflexão principal do argilomineral, podendo ser um indicativo que a interação ocorreu na superfície de bordas, no espaço interlamelar e na superfície externa para o sólido HNb-VCTAB. A liberação da TC dos sólidos indicou que o sólido HNb-VCTAB reteve mais a molécula de TC. Foi observado que os materiais testados apresentaram uma atividade antibacteriana maior contra *S aureus* do que para *E coli*. Nos sólidos TC-HNb-VCTAB, o HNb e CTAB serviram de pontos de ancoragem para a TC, porém neste caso o HNb aumentou a interação da TC com o material, dificultando sua liberação, o que conferiu uma menor capacidade antibacteriana quando comparado ao material TC-VCTAB.

CAPÍTULO 5 - REFERÊNCIAS

5.1 Referências

- ABATE, G.; MASINI, J. C. Adsorption of Atrazine, Hydroxyatrazine, Deethylatrazine, and Deisopropylatrazine onto Fe(III) Polyhydroxy Cations Intercalated Vermiculite and Montmorillonite. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 53(5), 1612–1619, 2005.
- ABDELKRIM, S.; MOKHTAR, A.; DJELAD, A.; BENNABI, F.; SOUNA, A.; BENGUEDDACH, A.; SASSI, M. Chitosan/Ag-Bentonite Nanocomposites: Preparation, Characterization, Swelling and Biological Properties. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**. v. 30, p. 831–840, 2020.
- AEGERTER, M. A. Sol–gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 68, p. 401, 2001.
- AFROZE, S., SEN, T. K. A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, 225, 2018.
- AHANGARAN, F.; NAVARCHIAN, A. H. Recent advances in chemical surface modification of metal oxide nanoparticles with silane coupling agents: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 102298, 2020.
- AHMAD, I.; DINES, T. J.; ANDERSON, J. A.; ROCHESTER, C. H.; Fourier-transform infrared study of the adsorption of acetophenones on niobic acid. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 55(2), p. 397-40, 1999.
- AHMED, Z.; WU, P.; XU, Y.; KEERIO, H.A.; WU, J.; YE, Q.; NIU, W.; CHEN, M.; DANG, Z. Enhanced Single and Simultaneous As(III) Adsorption in Pearl River Delta Water by Hexylamine Functionalized Vermiculite. *Water*, v. 13, p. 2412, 2021.
- AKÇAY, M. The surface acidity and characterization of Fe-montmorillonite probed by in situ FT-IR spectroscopy of adsorbed pyridine. **Applied Catalysis A: General**, v. 294(2), p. 156–160, 2005.
- AL-AMRANI, W. A.; HANAFIAH, M. A. K. M.; MOHAMMED, A. A. A comprehensive review of anionic azo dyes adsorption on surface-functionalised silicas. **Environ Sci Pollut Res**, v. 29, p. 76565, 2022.
- ALEMÁN, J. V., CHADWICK, A. V., HE, J., HESS, M., HORIE, K., JONES, R. G.; KRATOCHVÍL, P.; MEISEL, I.; MITA, I.; G. MOAD, G.; PENCZEK, S.; STEPTO, R. F. T. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). **Pure and Applied Chemistry**, v. 79(10), p. 1801–1829, 2007.
- ALEXANDER, J. A.; ZAINI, M. A. A.; SURAJUDEEN, A.; ALIYU, E.-N. U.; OMEIZA, A. U. Surface modification of low-cost bentonite adsorbents—A review. **Particulate Science and Technology**, v. 37, p. 538-549, 2019.
- ALI, N., ALI, F., ULLAH, I., ALI, Z., DUCLAUX, L., REINERT, L.; LÉVÊQUE, J. M.; FAROOQ, A.; BILAL, M.; AHMAD, I. Organically modified micron-sized vermiculite and silica for efficient removal of Alizarin Red S dye pollutant from aqueous solution. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p.101001, 2020.
- ALI, R. F.; NAZEMI, A. H.; GATES, B. D. Surfactant Controlled Growth of Niobium Oxide Nanorods. **Cryst. Growth Des.**, v. 17, p. 4637–4646, 2017.

- AMAYA, J.; BOBADILLA, L.; AZANCOT, L.; CENTENO, M.; MORENO, S.; MOLINA, R. Potentialization of bentonite properties as support in acid catalysts. **Materials Research Bulletin**, v.123, p. 110728, 2020.
- AMMANN, L.; BERGAYA, F.; LAGALY, G. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. **Clay Minerals**, v. 40, n. 4, p. 441–453, 2005.
- ANDRUNIK, M.; BAJDA, T. Modification of Bentonite with Cationic and Nonionic Surfactants: Structural and Textural Features. **Materials**, v. 12(22), p. 3772, 2019.
- ANIRUDHAN, T. S.; JALAJAMONY, S.; SREEKUMARI, S. S. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by amine and carboxylate functionalised bentonites. **Applied Clay Science**, v. 65-66, p. 67–71, 2012.
- ANIRUDHAN, T. S.; JALAJAMONY, S.; SREEKUMARI, S. S. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by amine and carboxylate functionalised bentonites. **Applied Clay Science**, 65-66, 67–71, 2012.
- ARAKAKI, L.N. H; AIROLDI, C. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. **Química Nova**, v. 22 (2), p. 246-253, 1999.
- ARDA B, BAL A, ACAR I. Characterization of the thermal oxidative degradation kinetics of thermoplastics. **Instrum Sci Technol**, v. 45, p. 558–576, 2017.
- ARISTILDE, L.; LANSON, B.; CHARLET, L. Interstratification Patterns from the pH-Dependent Intercalation of a Tetracycline Antibiotic within Montmorillonite Layers. **Langmuir**, v. 29(14), p. 4492–4501, 2013.
- ASGARI, M.; SUNDARARAJ, U. Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay: The effect of dispersing media on intercalation and chemical grafting. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 228–238, 2018.
- BARAKAN, S.; AGHAZADEH, V. Synthesis and characterization of hierarchical porous clay heterostructure from Al, Fe -pillared nano-bentonite using microwave and ultrasonic techniques. **Microporous and Mesoporous Materials**, 278, 138-148, 2019.
- BATALHA, D. C.; MARINS, N. H.; SILVA, R. M.; CARREÑO, N. L. V.; FAJARDO, H. V.; SILVA, M. J. Oxidation of terpenic alcohols with hydrogen peroxide promoted by Nb₂O₅ obtained by microwave-assisted hydrothermal method. **Molecular Catalysis**, v. 489, p. 110941, 2020.
- BATISTA, L. M. B.; BEZERRA, F. A.; OLIVEIRA, J. L. F.; ARAÚJO, A. M. M.; JUNIOR, V. J. F.; ARAUJO, A. S.; GONDIM, A. D.; ALVES, A. P. M. Pyrolysis of glycerol with modified vermiculite catalysts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 137, p. 1929–1938, 2019.
- BATISTA, L.M.B., SANTOS, A.J.S., SILVA, D.R., ALVES, A. P. M., GARCIA-SEGURA, S., MARTINEZ-HUITLE, C.A. Solar photocatalytic application of NbO₂OH as alternative photocatalyst for water treatment. **Sci. Total Environ**, v. 596-597, p. 79 – 86, 2017.
- BATISTA^b, L. M. B.; OLIVEIRA, J. L. F.; BEZERRA, F. A.; ARAÚJO, A. M. M.; FERNANDES JUNIOR, V. J.; ARAUJO, A. S.; ALVES, A. P. M.; GONDIM, A. D. Synthesis, characterization and evaluation of niobium catalysts in the flash pyrolysis of glycerol. **Solid State Sciences**, v. 97, p. 105977, 2019b.

BAZARI, M.; NAJMODDIN, N. The effect of cationic, anionic and nonionic surfactants on morphology and antibacterial properties of zinc oxide. **Revista Material**, v. 27(2), 2022.

BEE, S.L.; ABDULLAH, M. A. A.; MAMAT, M.; BEE, S.-T.; SIN, L. T.; HUI, D.; RAHMAT, A. R. Characterization of silylated modified clay nanoparticles and its functionality in PMMA. **Composites Part B: Engineering**, v. 110, p. 83–95, 2017.

BELHAJ, A. F.; ELRAIES, K. A.; MAHMOOD, S. M.; ZULKIFLI, N. N.; AKBARI, S.; HUSSIEN, O. S. The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, p. 125–137, 2020.

BENMOUHOUB, C., GAUTHIER-MANUEL, B., ZEGADI, A., ROBERT, L. A Quantitative Fourier Transform Infrared Study of the Grafting of Aminosilane Layers on Lithium Niobate. **Surface. Applied Spectroscopy**, v. 71(7), p. 1568–1577, 2017.

BERGAYA, F.; JABER, M.; LAMBERT, J. F. Clays and Clay Minerals. Em: MAURIZIO, G. eds., Rubber Clay Nanocomposites- Science, Technology and Applications. **New York: Wiley and Sons**, cap. 1, p. 3-44, 2011.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. Em: BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G., eds.; Handbook of Clay Science. **Elsevier, Amsterdam. Developments in Clay Science**, 5, p. 1-19, 2013.

BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C. Pillaring of bentonite clay with Al and Co. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, p. 116–123, 2015.

BERTUOLI, P. T. PIAZZA, D.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 46–51, jan. 2014.

BHARATHI, K. S.; RAMESH, S. T. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. **Applied Water Science**, v. 3(4), p. 773–790, 2013.

BHATT, A. S.; SAKARIA, P. L.; VASUDEVAN, M.; PAWAR, R. R.; SUDHEESH, N., BAJAJ, H. C.; MODY, H. M. Adsorption of an anionic dye from aqueous medium by organoclays: equilibrium modeling, kinetic and thermodynamic exploration. **RSC Advances**, v. 2(23), p. 8663–8671, 2012.

BOUAZZA, D.; MILOUDI, H.; ADJDIR, M.; TAYEB, A.; BOOS, A. Competitive adsorption of Cu (II) and Zn (II) on impregnate raw Algerian bentonite and efficiency of extraction. **Applied Clay Science**, v. 151, p. 118–123, 2018.

BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G. Structure and Mineralogy of Clay Minerals. Em: BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G., eds.; Handbook of Clay Science. **Elsevier, Amsterdam. Developments in Clay Science**, 5, 21-81 (2013).

BRITO, D.F. Bentonitas modificadas com organocátions, metais de transição e silano aplicadas como adsorventes para corantes aniônicos e como materiais hidrofóbicos. 2019. 222f. **Tese**, Universidade Federal da Paraíba, 2019.

BRITO, D.F.; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M.G.; JABER, M. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, p. 7080-7090, 2018.

- BRUCE, A. N.; LIEBER, D.; HUA, I.; HOWARTER, J. A. Rational interface design of epoxy–organoclay nanocomposites: Role of structure–property relationship for silane modifiers. **Journal of Colloid and Interface Science**, 419, 73–78, 2014.
- BUSCA, G. Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 41(1-3), p. 191–206, 1998.
- BUSCA, G. The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1(5), p. 723–736, 1999.
- CARRADO, K. A. Introduction: clay structure, surface acidity, and catalysis. Em: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. eds., *Handbook of layered materials* (1st ed.). **CRC Press**. Cap 1, p. 1-38, 2004.
- CARVALHO, R. S. A.; RODRIGUES, F.; MONTEIRO, R. S.; SILVA FARIA, W. L. Optimization of Furfural Synthesis from Xylose Using Niobic Acid and Niobium Phosphate as Catalysts. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10 (9), p. 2673-2680, 2019.
- CASTRO, T. E. S. Catalisadores de nióbio com propriedade anfílica empregados no estudo de transformação de biomassa, 2017, 149f. **Tese**, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.
- CATRINCK, M. N.; BARBOSA, P. S.; FILHO, H. R. O.; MONTEIRO, R. S.; BARBOSA, M. H. P.; RIBAS, R. M.; TEÓFILO, R. F. One-step process to produce furfural from sugarcane bagasse over niobium-based solid acid catalysts in a water medium. **Fuel Processing Technology**, v. 207, 106482, 2020.
- CECILIA^a, J. A.; GARCIA-SANCHO, C.; VILARRASA-GARCIA, E.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZA, J.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Synthesis, Characterization, Uses and Applications of Porous Clays Heterostructures: A Review. **The Chemical Record**, v. 18, p. 1-20, 2018a.
- CECILIA^b, J. A.; SORIANO, M. D.; NATOLI, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; NIETO; J. M. L. Selective Oxidation of Hydrogen Sulfide to Sulfur Using Vanadium Oxide Supported on Porous Clay Heterostructures (PCHs) Formed by Pillars Silica, Silica-Zirconia or Silica-Titania. **Materials**, 11 (9), 1562, 2018b.
- ÇELİK, M. S. Electrokinetic Behavior of Clay Surfaces. *Clay Surfaces - Fundamentals and Applications*, 57–89, 2004.
- CEPEDA, A. S.; CEDEÑO, E.; MARIN, E.; PAZOS, M. C.; INGRID, S. C.; MUNOZ, E. J.; GRAZIANO, R. V. Evaluation of the dispersion properties of graphene oxide/cetyltrimethylammonium bromide for application in nanocomposite materials. **RSC Adv.**, v. 14, p. 3267, 2024.
- CHAGAS, P. OLIVEIRA, H. S., MAMBRINI, R., LE HYARIC, M. ALMEIDA, M. V., OLIVEIRA, L. C. A. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 88-92, 2013.
- CHAN, X., PU, T., CHEN, X., JAMES, A., LEE, J., PARISE, J. B., KIM, D. H., KIM, T. Effect of niobium oxide phase on the furfuryl alcohol dehydration. **Catalysis Communications**, v.97, p. 65-69, 2017.
- CHANG, P.-H.; LI, Z., JIANG, W.-T.; JEAN, J.-S. Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 46(1), p. 27–36, 2009.

- CHANG, P.-H.; LI, Z.; JEAN, J.-S.; JIANG, W.-T.; WANG, C.-J.; LIN, K.-H. Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite. **Applied Clay Science**, v. 67-68, p. 158–163, 2012.
- CHOWDHURY, A.; KUMARI, S.; KHAN, A. A.; HUSSAIN, S. Selective removal of anionic dyes with exceptionally high adsorption capacity and removal of dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) anion using Ni-Co-S/CTAB nanocomposites and its adsorption mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, 385, 121602, 2019.
- CHRISTIDIS, G. E. The concept of layer charge of smectites and its implications for important smectite-water properties. Em: BRIGATTI, M. F.; MOTTANA, A.; eds.: Layered Mineral Structures and their Application in Advanced Technologies. **Mineralogical Society of Great Britain and Ireland**, 11, p. 237- 258 (2011).
- CİĞEROĞLU, Z.; EL MESSAOUDI, N.; ŞENOL, Z. M.; BAŞKAN, G.; GEORGIN, J.; GUBERNAT, S. Clay-based nanomaterials and their adsorptive removal efficiency for dyes and antibiotics: A review, **Materials Today Sustainability**, v.26, 2024.
- COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. **Nature**, v. 201, p. 68–69, 1964.
- COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S., SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30 (1), p. 146-152, 2007.
- CONDOTTA, R.; GOMES, E. L.; FREITAS, D. A.; POCO, J. Acrolein Production from Residual Glycerol: A Systematic Investigation of Metal-Oxides and Zeolite Catalysts. **SSRN**, 2024.
- COSTA, J. M.; PINTO, L. R. P. A. Transesterification of cotton oil with ethanol for biodiesel using a KF/ bentonite solid catalyst. **Fuel**, v. 293, p. 120446, 2021.
- CUNHA, R.V.; MORAIS, A.I.S.; TRIGUEIRO, P.; DE SOUZA, J.S.N.; DAMACENA, D.H.L.; BRANDÃO-LIMA, L.C.; BEZERRA, R.D.S.; FONSECA, M.G.; SILVA-FILHO, E.C.; OSAJIMA, J.A. Organic–Inorganic Hybrid Pigments Based on Bentonite: Strategies to Stabilize the Quinoidal Base Form of Anthocyanin. **Int. J. Mol. Sci.**, v. 24, p. 2417, 2023.
- CUNHA, T. T.; SOUZA, T. E.; PIM, W. D.; ALMEIDA, L. D.; NASCIMENTO, G. M.; GARCÍA-ESPAÑA, E.; INCLÁN, M.; JULVE, M.; STUMPF, H. O.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, C. L. M. A hybrid catalyst for decontamination of organic pollutants based on a bifunctional dicopper(II) complex anchored over niobium oxyhydroxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 339-345, 2017.
- DA ROCHA, M. C., BRAZ, E. M. DE A., HONÓRIO, L. M. C., TRIGUEIRO, P., FONSECA, M. G., SILVA-FILHO, E. C.; CARRASCO, S. M.; POLO, M. S.; IBORRA, C. V.; OSAJIMA, J. A. Understanding the effect of UV light in systems containing clay minerals and tetracycline. **Applied Clay Science**, v. 183, p. 105311, 2019.
- DAGHRIR, R.; DROGUI, P. (2013). Tetracycline antibiotics in the environment: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 11(3), p. 209–227, 2013.
- DARDIR, F. M.; MOHAMED, A. S.; ABUKHADRA, M. R.; AHMED, E. A.; SOLIMAN, M. F. Cosmetic and pharmaceutical qualifications of Egyptian bentonite and its suitability as drug carrier for Praziquantel drug. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 115, p. 320–329, 2018.

- DATKA, J. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: An infrared spectroscopy investigation. **Journal of Catalysis**, v. 135(1), p 186–199, 1992.
- DAWOOD, S.; SEN, T. K. Review on Dye Removal from Its Aqueous Solution into Alternative Cost Effective and Non-Conventional Adsorbents. **Journal of Chemical and Process Engineering**, v. 1: 104, 2014.
- DENDRAMIS, A. L.; SCHWINN, E. W.; SPERLINE, R. P. A surface-enhanced Raman scattering study of CTAB adsorption on copper. **Surface Science**, v. 134 (3), p. 675–688, 1983.
- DÍAZ-BENITO, B., VELASCO, F., MARTÍNEZ, F. J., ENCINAS, N. Hydrolysis study of bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane silane by NMR. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 369(1-3), p. 53–56, 2010.
- DINIZ, K. M.; GORLA, F. A.; RIBEIRO, E. S.; NASCIMENTO, M. B. O; CORRÊA, R. J.; TARLEY, C. R. T.; SEGATELLI, M. G. Preparation of SiO₂/Nb₂O₅/ZnO mixed oxide by sol-gel method and its application for adsorption studies and on-line preconcentration of cobalt ions from aqueous medium. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 233-241, 2014.
- DOS SANTOS, T. V.; DA SILVA AVELINO, D. O.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Mixed oxides based on SnO₂ impregnated with MoO₃: A robust system to apply in fructose conversion. **Catalysis Communications**, v. 114, p.120–123, 2018.
- DUANE, M.M; ROBERT, C.R. X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, Oxford, New York, p. 227- 259, 1997.
- EBLAGON, K. M.; MALAIKA, A.; PTASZYŃSKA, K.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Impact of Thermal Treatment of Nb₂O₅ on Its Performance in Glucose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Water. **Nanomaterials**, v. 10(9), p. 1-24, 2020.
- EBLAGON, K. M.; MALAIKA, A.; PTASZYŃSKA, K.; PEREIRA, M. F. R.; KOZŁOWSKI, M.; FIGUEIREDO, J. L. Niobium oxide-phosphorylated carbon xerogel composites as solid acid catalysts for cascade conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in pure water, **Catalysis Today**, v. 418, p. 114070, 2023.
- ESTEVEZ, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; GONCALVES, M.; ANASTACIO, A. S.; CARVALHO, H. W. P. New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communications**, v. 10(3), p. 330–332, 2008.
- EWIS, D.; BA-ABBAD, M. M.; BENAMOR, A.; EL-NAAS, M. H. Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review. **Applied Clay Science**, v. 229, p. 106686, 2022.
- FAN, W.; ZHANG, Q.; DENG, W.; WANG, Y. Niobic acid nanosheets synthesized by a simple hydrothermal method as efficient Brønsted acid catalysts. **Chemistry of Materials**, v. 25, p. 3277, 2013.
- FANG, L.; WANG, L.; ZHOU, T.; LIU, L.; ZHOU, J.; LI, M. Preparation and characterization of Fe,Co,Si-pillared montmorillonites with aminosilanes as silicon pillars precursor. **Applied Clay Science**, v. 141, p. 88–94, 2017.
- FANG, S. Y.; ZHANG, P., GONG, J.-L.; TANG, L.; ZENG, G. M.; SONG, B. CAO, W. C.; LI, J.; YE, J., Construction of highly water-stable metal-organic framework UiO-66 thin-film

composite membrane for dyes and antibiotics separation. **Chemical Engineering Journal**, v.385, p. 123400, 2020.

FERNANDES, J. V. RODRIGUES, A. M.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. de A. Adsorption of Anionic Dye on the Acid-Functionalized Bentonite. **Materials**, v. 13(16), p. 3600-3618, 2020.

FERREIRA, M. O. G., LEITE, L. L. R., DE LIMA, I. S., BARRETO, H. M., NUNES, L. C. C., RIBEIRO, A. B.; OSAJIMA, J. A.; DA SILVA FILHO, E. C. Chitosan Hydrogel in combination with Nerolidol for healing wounds. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 409–418, 2016.

FERRONATO, C., SILVA, B., COSTA, F.; TAVARES, T. Vermiculite bio-barriers for Cu and Zn remediation: an ecofriendly approach for freshwater and sediments protection. **Int. J. Environ. Sci. Technol**, v. 13, p. 1219–1228, 2016.

Flynn, J. H.; Wall, L.A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **J Res Natl Bur Stand Sect A Phys Chem**, v. 70A, p. 487, 1966.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânicos-orgânicos derivados da reação de flossicatos com organossilanos. **Química Nova**. v. 26, n 5, p. 699- 707, 2003.

FRANÇA, D. B.; OLIVEIRA, L. S.; NUNES FILHO, F. G.; SILVA FILHO, E. C.; OSAJIMA, J. A.; JABER, M.; FONSECA, M. G. The versatility of montmorillonite in water remediation using adsorption: Current studies and challenges in drug removal, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v .10, 107341, 2022.

FRANÇA^a, D. B.; ALCÂNTARA, A. C. S.; SILVA-FILHO, E. C.; FONSECA, M. G. bionanocompósitos poliméricos à base de montmorillonita – materiais de interesse contínuo. **Quím. Nova**, v. 43(10), p. 1447-1462, 2020a.

FRANÇA^b, D. B.; TRIGUEIRO, P.; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Monitoring diclofenac adsorption by organophilic alkylpyridinium bentonites. **Chemosphere**, v. 242, p. 125109, 2020b.

FREITAS, E. D. DE, ALMEIDA, H. J. DE, & VIEIRA, M. G. A. Binary adsorption of zinc and copper on expanded vermiculite using a fixed bed column. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 503–509, 2017.

FREUNDLICH, H.; Über die adsorption in lösungen, **Z. Phys. Chem**. v. 57, p. 385, 1907.

GAO, J., ZHENG, X., MENG, Z.; FENG, L. Adsorption of ciprofloxacin and tetracycline from wastewater by layered double hydroxides modified vermiculite. **J Porous Mater**, v. 29, p. 1299–1308, 2022.

GAO, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H. Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 29–36, 2015.

GARCIA, I. M.; LEITUNE, V. C. B.; BALBINOT, G. S.; BALHADDAD, A. A.; MELO, M. A. S.; SAMUEL, S. M. W.; COLLARES, F. M. Physicochemical Effects of Niobic Acid Addition Into Dental Adhesives. **Frontiers in Materials**, v. 7, 2021.

GÂREA, S.A.; MIHAI, A. I.; GHEBAUR, A.; NISTOR, C.; SÂRBU, A. Porous clay heterostructures: A new inorganic host for 5-fluorouracil encapsulation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 491, p. 299-309, 2015.

GEORGE G.; EALIAS A.M.; SARAVANAKUMAR M.P.; Advancements in textile dye removal: a critical review of layered double hydroxides and clay minerals as efficient adsorbents. **Environ Sci Pollut Res**, v. 31, p. 12748, 2024.

GHNIMI, S. M.; FRINI-SRASRA, N. A comparison of single and mixed pillared clays for zinc and chromium cations removal. **Applied Clay Science**, v. 158, p. 150–157, 2018.

GHOSH N, DAS S, BISWAS G, HALDAR PK. Review on some metal oxide nanoparticles as effective adsorbent in wastewater treatment. **Water Sci Technol**. v. 12, p. 3370-3395, 2022.

GIBSON, C.E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, p. 82-97, 2015.

GIL, A.; SANTAMARÍA, L.; KORILI, S.A.; VICENTE, M.A.; BARBOSA, L. V.; SOUZA, S. D.; MARÇAL, L.; FARIA, E. H.; CIUFFI, H.J. A review of organic-inorganic hybrid clay based adsorbents for contaminants removal: Synthesis, perspectives and applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105808, 2021.

GILBERTO, T. J.; MARÇAL, L.; SILVA, J. M.; ROCHA, L. A.; CIUFFI, K. J.; FARIA, E. H.; NASSAR, E. J. Hybrid Materials Based on Bentonite Functionalized with Amine Groups via the Hydrolytic Sol-Gel Method. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 27 (5), p. 933-940, 2016.

GÓMEZ-POZUELO, G.; SANZ-PÉREZ, E. S.; ARENCIBIA, A.; PIZARRO, P.; SANZ, R.; SERRANO, D. P. CO₂ adsorption on amine-functionalized clays. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 282, p. 38-47, 2019.

GONÇALVES, R.; A.; HOLMBERG, K.; LINDMAN, B. Cationic surfactants: A review, **Journal of Molecular Liquids**, v. 375, p.121335, 2023.

GU, C.; KARTHIKEYAN, K. G.; SIBLEY, S. D.; PEDERSEN, J. A. Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid. **Chemosphere**, v. 66(8), p. 1494–1501, 2007.

GUÉGAN, R. Organoclay applications and limits in the environment. **Comptes Rendus Chimie**, v. 22, n. 2–3, p. 132–141, 2019

GUGGENHEIM, S., ADAMS, J. M., BAIN, D. C., BERGAYA, F., BRIGATTI, M. F., DRITS, V. A., FORMOSO, M. L. L., GALÁN, E., KOGURE, T., STANJEK, H. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006. **Clays and Clay Minerals**, v. 54(6), p. 761–772, 2006.

GUO, M., YANG, G., ZHANG, S., ZHANG, Y., GAO, C., ZHANG, C., ZHANG, P. Co-modification of Bentonite by CTAB and Silane and its Performance in Oil-Based Drilling Mud. **Clays and Clay Minerals**, v. 68(6), p. 646–655, 2020b.

GUO, Y. X; LIU, J. H.; GATES, W. P.; ZHOU, C. H. Organo-modification of montmorillonite. **Clay and Clay Minerals**, v. 68, p. 601-622, 2020.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review. **Journal of Environmental Management**, v.90, p. 2313–2342, 2009.

HABES, A.; DERRADJI, M.; MEHELLI, O.; BENALIOUCHE, F.; ABDOUS, S.; MEDJAOURI, Y.; ABDERRAHIM, N. C.; FODIL, H.; KADI, M. E. A. Effective attenuation of electromagnetic waves via silane surface modified zinc oxide/polybenzoxazine

nanocomposites for EMI shielding application, **Materials Today Communications**, v.38, p. 107608, 2024.

HADJLTAIEF, H. B.; ZINA, M. B.; GALVEZ, M. E.; COSTA, P. Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural claysupported ZnO–TiO₂ catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 315, p. 25-33, 2015.

HAN, H.; RAFIQ, M. K.; ZHOU, T.; XU, R.; MAŠEK, O.; LI, X. A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 369, p. 780-796, 2019.

HAYATI-ASHTIANI, M. Use of FTIR Spectroscopy in the Characterization of Natural and Treated Nanostructured Bentonites (Montmorillonites). **Particulate Science and Technology**, v. 30(6), p. 553–564, 2012. doi:10.1080/02726351.2011.615895

HE, H.; ZHOU, Q.; MARTENS, W. N.; KLOPROGGE, T. J.; YUAN, P.; XI, Y.; ZHU, J.; FROST, R. L. Microstructure of HDTMA⁺-modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, n. 6, p. 689–696, 2006.

HE, W.; YANG, Y.; LI, J.; LONG, L.; ZHANG, K.; XIANG, Y.; YU, J. Role of the structure-directing agent on the mesopore formation and morphology evolution of silica nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 509, p. 583–590, 2016.

HEINZ, H. Alkylammonium chains on layered clay mineral surfaces. Em: GALIMBERTI, M. eds., *Rubber-Clay Nanocomposites (Science, Technology, and Applications)*. Hoboken, NJ, USA: **John Wiley & Sons**, cap. 4, p. 101–125 (2011).

HEITMANN, A. P.; ROCHA, I. C.; PEREIRA, I. M.; OLIVEIRA, L. C. A.; PATRÍCIO, P. S. O. Nanoparticles of niobium oxyhydroxide incorporated in diferente polymers for photocatalytic degradation of dye. **Journal of Polymer Research**, v. 26, p. 159-168, 2019.

HERRERA, N. N. et al. Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. **Langmuir**, v. 20, n. 5, p. 1564–1571, 2 mar. 2004.

HO, Y.S.; MCKAY, G.; Pseudo-second order model for sorption processes, **Process Biochem.** v. 34, p. 451, 1999.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review, **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 2304-2347, 2011.

HONGPING, H.; RAY, F. L.; JIANXI, Z. Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60(12), p. 2853–2859, 2004.

HUANG, G.; GE, C.; HE, B. Preparation, characterization and properties of amino-functionalized montmorillonite and composite layer-by-layer assembly with inorganic nanosheets. **Applied Surface Science**, v. 257(16), p. 7123–7128, 2011.

HUANG, Z., LI, Y., CHEN, W., SHI, J., ZHANG, N., WANG, X.; LI, Z.; GAO, L.; ZHANG, Y. Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. **Materials Chemistry and Physics**, v. 202, p. 266–276, 2017.

HUNDÁKOVÁ, M.; TOKARSKÝ, J.; VALÁŠKOVÁ, M.; SLOBODIAN, P.; PAZDZIORA, E.; KIMMER, D. Structure and antibacterial properties of polyethylene/organo-vermiculite composites. **Solid State Sciences**, v. 48, p. 197–204, 2015.

HUNDÁKOVÁ, M.; VALÁŠKOVÁ, M.; TOMÁŠEK, PAZDZIORA, V. E.; MATĚJOVÁ, K.; Silver and/or copper vermiculites and their antibacterial effect. **Acta Geodyn. Geomater.** v. 10, p. 97–104, 2013.

ISMADJI, S.; SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A. Clay Materials for Environmental Remediation. **SpringerBriefs in Molecular Science**, cap. 1, p. 1-4, 2015.

JAKSA, G.; STEFANE, B.; KOVAC, J. Influence of different solvents on the morphology of APTMS-modified silicon surfaces. **Applied Surface Science**, v. 315, p. 516–522, 2014.

JAVED, S. H.; ZAHIR, A.; KHAN, A., AFZAL, S.; MANSHA, M. Adsorption of Mordant Red 73 dye on acid activated bentonite: Kinetics and thermodynamic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 398–405, 2018.

JEHNG, J.M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 1, p. 100–107, 1991.

JHA, A.; GARADE, A. C.; SHIRAI, M.; RODE, C. V. Metal cation-exchanged montmorillonite clay as catalysts for hydroxyalkylation reaction. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 141–146, 2013.

JIA J, DAI H, WEI S, XUE J, SKUZA L, SUN Q, LI R. Toxicity of emerging contaminant antibiotics in soil to *Capsicum annum* L. growth and their effects on it accumulating copper. **Plant Physiol Biochem.** v. 196, p. 661-667, 2023.

JLASSI, K.; EIDB, K.; SLIEMA, M. H.; ABDULLAHA, A. M.; CHEHIMI. M. M. Data on the fabrication of hybrid calix [4]arene-modified natural bentonite clay for efficient selective removal of toxic metals from wastewater at room temperature. **Data in Brief**, v. 35, p. 106799-106806, 2021.

JOUYANDEH, M.; HADAVAND, B. S.; TIKHANI, F.; KHALILI, R.; BAGHERI, B.; ZARRINTAJ, P.; FORMELA, Z.; VAHABI, H.; SAEB, M. R. Thermal-Resistant Polyurethane/Nanoclay Powder Coatings: Degradation Kinetics Study. **Coatings**, v. 10(9), p. 871, 2020.

JUANG, L.-C.; LEE, C.-K.; WANG, C.-C.; HUNG, S.-H.; LYU, M.-D. Adsorptive Removal of Acid Red 1 from Aqueous Solution with Surfactant Modified Titanate Nanotubes. **Environmental Engineering Science**, v. 25(4), p. 519-528, 2008.

KADIR, N. N. A.; SHAHADAT, M.; ISMAIL, S. Formulation study for softening of hard water using surfactant modified bentonite adsorbent coating. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 168-175, 2017.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6(4), p. 4676-4697, 2018.

KAUSAR, A., IQBAL, M., JAVED, A., AFTAB, K., NAZLI, Z.-H., BHATTI, H. N., NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395–407, 2018.

KO, E. I.; WEISSMAN, G. J. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, p. 27-36, 1990.

KONG, L.; ZHANG, L.; GU, J.; GOU, L.; XIE, L.; WANG, Y.; DAI, L. Catalytic hydrotreatment of kraft lignin into aromatic alcohols over nickel-rhenium supported on niobium oxide catalyst. **Bioresource Technology**, v. 299, p. 122582, 2020.

KOWALCZYK, K.; LOPÍŃSKI, J.; KOWALCZYK, A. Preparation and characterisation of montmorillonite-ammonium silane surface layers promoting adhesion between steel and a polyurethane adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 82, p. 153–159, 2018.

KREISSL, H. T.; LI, M. M. J.; PENG, Y.-K.; NAKAGAWA, K.; HOOPER, T. J. N.; HANNA, J. V.; SHEPHERD, A.; WU, T.; SOO, Y.; TSANG, S. C. E. Structural Studies of Bulk to Nanosize Niobium Oxides with Correlation to Their Acidity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, p. 12670–12680, 2017.

KULIK, K.; BORON, A. L.; WYRZYKOWSKA, K. Impact of Antibiotic Pollution on the Bacterial Population within Surface Water with Special Focus on Mountain Rivers. **Water**, v. 15(5), p. 975, 2023.

KUMAR, S.; MANDAL, A.; GURIA, C. Synthesis, characterization and performance studies of polysulfone and polysulfone/polymer-grafted bentonite based ultrafiltration membranes for the efficient separation of oil field oily wastewater. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 214–228, 2016.

KUME, G.; GALLOTTI, M.; NUNES, G. Review on Anionic/Cationic Surfactant Mixtures. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 11(1), p. 1–11, 2008.

LABASTIDA, E. S.; DÍAZ-NAVA, M. C.; ILLESCAS, J.; MURO, C. Comparison of the Removal of an Anionic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption with Organically Modified Clays and their Composites. **Water Air Soil Pollut**, v. 230(4), p. 88, 2019.

LACERDA, H. C. E.; MONTEIRO, F. C.; KLOSS, J. R.; FUJIWARA, S. T. Bentonite clay modified with Nb₂O₅: An efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 338, p. 112084, 2020.

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay Mineral–Organic Interactions. Handbook of Clay Science. Eds: BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G., eds.; Handbook of Clay Science. Elsevier, Amsterdam. **Developments in Clay Science**, 5, 435-505 (2013).

LAGERGREN, S.; SVENSKA, B.K.; On the theory of so-called adsorption of materials, **R. Swed. Acad. Sci. Doc. Band**, v. 24, p. 1, 1898.

LANGMUIR, I.; The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. I. Solids, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 38, p. 2221, 1916

LAURENT, S.; BOUTRY, S.; MULLER, R. N. Metal Oxide Particles and Their Prospects for Applications: **Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications**, Ed(s): MAHMOUDI, M.; LAURENT, S., cap. 1, p. 3–42, 2018.

LEBARBIER, V.; HOUALLA, M.; ONFROY, T. New insights into the development of Brønsted acidity of niobic acid. **Catalysis Today**, v. 192(1), p. 123-129, 2012.

- LEE, C. Y.; BAE, J. H., KIM; T. Y.; CHANG, S. H.; KIM, S. Y. Using silane-functionalized graphene oxides for enhancing the interfacial bonding strength of carbon/epoxy composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 75, 11, 2015.
- LEICHTWEIS, J.; VIEIRA, Y.; WELTER, N.; SILVESTRI, S.; DOTTO, G. L.; CARISSIMI, E. A review of the occurrence, disposal, determination, toxicity and remediation technologies of the tetracycline antibiotic, **Process Safety and Environmental Protection**, v. 160, p. 25-40, 2022.
- LEITE, E.R., VILA, C., BETTINI, J., LONGO, E. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 18088–18090, 2006.
- LEPOITEVIN, M.; JABER, M.; GUÉGAN, R.; JANOT, J.; DEJARDIN, P.; HENN, F.; BALME, S. BSA and lysozyme adsorption on homoionic montmorillonite: Influence of the interlayer cation. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 396-402, 2014.
- LEUNG, E.; SHIMIZU, A.; BARMAK, K.; FARRAUTO, R. Copper oxide catalyst supported on niobium oxide for CO oxidation at low temperatures. **Catalysis Communications**, v. 97 (3), p. 42-46, 2017.
- LI, C.; SUN, Z.; ZHANG, W.; YU, C.; ZHENG, S., Highly efficient g-C₃N₄/TiO₂/kaolinite composite with novel three-dimensional structure and enhanced visible light responding ability towards ciprofloxacin and *S. aureus*. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 272-282, 2018.
- LI, K.; CAI, C.; ZHOU, W.; WANG, Y.; AMY, T., G., Y.; SUN, Z.; MIN, Y. Tandem pyrolysis-catalytic upgrading of plastic waste towards kerosene-range products using Si-pillared vermiculite with transition metal modification, **Journal of Hazardous Materials**, v. 465, p. 133231, 2024.
- LI, R.; ZHANG, Y.; LEE, C. C.; LIU, L.; HUANG, Y. Hydrophilic interaction chromatography separation mechanisms of tetracyclines on amino-bonded silica column. **Journal of Separation Science**, v. 34(13), p.1508–1516, 2011.
- Li, S.; Xu, Q.; Uchaker, E., Cao; X.; Cao, G. Comparison of amorphous, pseudohexagonal and orthorhombic Nb₂O₅ for high-rate lithium ion insertion. **CrystEngComm**, v. 18, p. 2532, 2016.
- LI, W., MU, B.; YANG, Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. **Bioresource Technology**, v. 277, p. 157-170, 2019.
- LIMA, A. L. D.; BATALHA, D. C.; FAJARDO, H. V.; RODRIGUES, J. L.; PEREIRA, M. C.; SILVA, A. C. Room temperature selective conversion of aniline to azoxybenzene over nanoamorphous niobium oxyhydroxide supported on δ-FeOOH. **Catalysis Today**, v. 344, p. 118–123, 2020.
- LIN, J.; JIANG, B.; ZHAN, Y. Effect of pre-treatment of bentonite with sodium and calcium ions on phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonite. **Journal of Environmental Management**, v. 217, p. 183-195, 2018.
- LIN, J.; YE, W.; XIE, M.; SEO, D. H.; LUO, J.; WAN, Y.; BRUGGEN, B. V.; Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. *Nat Rev Earth Environ* 2023, 4, 785, 2023.

LIU, G. Q.; JIN, Z. G.; LIU, X. X.; WANG, T.; LIU, Z. F. Anatase TiO₂ porous thin films prepared by sol-gel method using CTAB surfactant. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 2006, v. 41, p. 49, 2006.

LIU, S., WU, P., YU, L., LI, L., GONG, B., ZHU, N.; YANG, C. Preparation and characterization of organo-vermiculite based on phosphatidylcholine and adsorption of two typical antibiotics. **Applied Clay Science**, 137, 160–167, 2017.

LOPES, O.F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, p. 106-117, 2015.

LV, G.; LI, Z.; ELLIOTT, L.; SCHMIDT, M. J.; MACWILLIAMS, M. P.; ZHANG, B. Impact of tetracycline-clay interactions on bacterial growth, **Journal of Hazardous Materials**, v. 370, p. 91-97, 2019.

MADEJOVÁ, J.; GATES, W. P.; PETIT, S. IR Spectra of Clay Minerals. Em: GATES, W. KLOPROGGE, J. T.; JANA MADEJOVA, J.; BERGAYA, F., eds.; Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals. **Elsevier, Amsterdam. Developments in Clay Science**, v. 8, p. 107-149, (2017).

MAGED, A.; IQBAL, J.; KHARBISH, S.; ISMAEL, I. S.; BHATNAGAR, A. Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: characterization, sorption and mechanistic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, p. 121320, 2020.

MAISANABA, S.; GUZMÁN-GUILLÉN, R.; PUERTO, M.; GUTIÉRREZ-PRAENA, D.; ORTUÑO, N.; JOS, Á. In vitro toxicity evaluation of new silane-modified clays and the migration extract from a derived polymer-clay nanocomposite intended to food packaging applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 341, p. 313–320, 2018.

MANAARGADOO-CATIN, M.; ALI-CHERIF, A.; POUGNAS, J.-L.; PERRIN, C. Hemolysis by surfactants - A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 228, p. 1–16, 2016.

MARIN, M. L.; HALLETT-TAPLEY, G. L.; IMPELLIZZERI, S.; FASCIANI, C.; SIMONCELLI, S.; NETTO-FERREIRA, J. C.; SCAIANO, J. C. Synthesis, acid properties and catalysis by niobium oxide nanostructured materials. **Catal. Sci. Technol.**, v. 4, p. 3044-3052, 2014.

MARQUES, T. M. F., SALES, D. A., SILVA, L. S., BEZERRA, R. D. S., SILVA, M. S., OSAJIMA, J. A.; FERREIRA, O. P. GHOSH, A.; SILVA FILHO, E. C.; VIANA, B. C.; MATOS, J. M. E. Amino-functionalized titanate nanotubes for highly efficient removal of anionic dye from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 512, p. 145659, 2020.

MARTÍN, M. A. Silicon dioxide microstructures based on macroporous silicon for biomedical applications. 2015. 222f. **Tese**, Universitat Rovira I Virgili, 2015.

MARTÍNEZ-COSTA, J. I.; RIVERA-UTRILLA, J.; LEYVA-RAMOS, R.; SÁNCHEZ-POLO, M.; VELO-GALA, I. Individual and simultaneous degradation of antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim by UV and solar radiation in aqueous solution using bentonite and vermiculite as photocatalysts. **Applied Clay Science**, v. 160, p. 217-225, 2018.

MARTINS, R.C.; REZENDE, M.J.C.; NASCIMENTO, M.A.C.; NASCIMENTO, R.S.V.; RIBEIRO, S.P.d.S. Synergistic Action of Montmorillonite with an Intumescent Formulation:

The Impact of the Nature and the Strength of Acidic Sites on the Flame-Retardant Properties of Polypropylene Composites. **Polymers**, v. 12, p. 2781, 2020.

MAURER, S. M.; KO, E. I. Structural and Acidic Characterization of Niobia Aerogels. **Journal of catalysis**, v. 135, p. 125-134, 1992.

MENEZES, R.R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Bentonite clay from Cubati, Paraíba, Brazil: Physical and mineralogical characterization. **Cerâmica**, v. 55, p. 163-169, 2009.

MIKHAYLOVA, M.; KIM, D. K.; BERRY, C. C.; ZAGORODNI, A.; TOPRAK, M.; CURTIS, A. S. G.; MUHAMMED, M. BSA Immobilization on Amine-Functionalized Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 2344, 2004.

MIRANDA, A.; MARTÍNEZ, L.; DE BEULE, P. A. A. Facile synthesis of an aminopropylsilane layer on Si/SiO₂ substrates using ethanol as APTES solvent. **MethodsX**, v. 7, p. 100931, 2020.

MIRANDA, C. D.; GODOY, F. A.; LEE, M. R. Current Status of the Use of Antibiotics and the Antimicrobial Resistance in the Chilean Salmon Farms. **Frontiers in Microbiology**, v. 9, 2018.

MOMINA, M., SHAHADAT, M., ISAMIL, S. Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: a review. **RSC Advances**, v. 8(43), p. 24571–24587, 2018.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, **J. Appl. Crystallogr.**, 44, 1272-1276, 2011.

MORAES, N. P.; SILVA, F. N.; SILVA, M. L. C. P.; CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P.; RODRIGUES, L. A. Methylene blue photodegradation employing hexagonal prismshaped niobium oxide as heterogeneous catalyst: Effect of catalyst dosage, dye concentration, and radiation source. **Materials Chemistry and Physics**, v. 214, p. 95-106, 2018.

MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; AMECHROUQ, A. Bentonite/chitosan nanocomposite: Preparation, characterization and kinetic study of its thermal degradation. **Thermochimica Acta**, v. 659, p. 191–202, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.11.015>

MURRAY, H. Bentonite Applications. Em: MURRAY, H., eds. Applied Clay Mineralogy. **Elsevier, Amsterdam. Developments in Clay Science**, v. 2, p. 111-130, 2006.

NAKAJIMA, K.; BABA, Y.; NOMA, R.; KITANO, M.; KONDO, J.N.; HAYASHI, S.; HARA, M. Nb₂O₅.nH₂O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant LewisAcid Sites. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 133, p. 4224–4227, 2011.

NAKAMA, Y. Surfactants. Em: SAKAMOTO, K.; LOCHHEAD, H.; MAIBACH, H.; YAMASHITA, Y. Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications. **Elsevier**, 1, p. 231-244, 2017.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p.1–37, 2016.

NIKISHINA, E. E.; LEBEDEVA, E. N.; DROBOT, D. V. Niobium-and Tantalum-Containing Oxide Materials: Synthesis, **Properties, and Application. Inorganic Materials**, v. 48 (13), p. 1243–1260, 2012.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous. **Catalysis. Chem. Rev.**, v. 99, p. 3603-3624, 1999.

OKUR, M.; KOYUNCU, D. D. E. Investigation of the Remazol Turquoise GN dye adsorption using silane-modified silica prepared from agricultural waste. **Biomass Conv. Bioref**, 2023.

OLIVEIRA, G. A.; SAN GIL, R. A. S.; GONZALEZ, W. A.; LACHTER, E. R.; GELVES, L. G. V.; BORRÉ, L. B.; PEREIRA, T. L. E.; DER LINDEN, E. G. V. Synthesis and structural characterization of HPW-doped niobium pillared Brazilian clay, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 368, p. 113030, 2024.

OLIVEIRA, J. L. F.; BATISTA, L. M. B.; ALBURQUERQUE DOS SANTOS, N.; ARAÚJO, A. M. M., FERNANDES, V. J.; ARAUJO, A. S.; ALVES, A. P. M.; GONDIM, A. D. Clay-supported zinc oxide as catalyst in pyrolysis and deoxygenation of licuri (*Syagrus coronata*) oil. **Renewable Energy**, v. 168, p. 1377–1387, 2021.

OLIVEIRA, L. C.A.; COSTA, N. T.; PLIEGO JR, J. R.; SILVA, A. C.; SOUZA, P. P.; PATRÍCIO, P. S.O.; Amphiphilic niobium oxyhydroxide as a hybrid catalyst for sulfurremoval from fuel in a biphasic system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 43, 2014.

OLIVEIRA, L. S. Argilominerais modificados com espécies de vanádio e titânio aplicados para absorção de cloridrato de amilorida e fotodegradação de tetraciclina. **Tese de doutorado**, Universidade Federal da Paraíba, 2022.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bull Chem Soc Jpn**, v. 38, p. 1881–1886, 1965.

PADILLA-ORTEGA, E.; LEYVA-RAMOS, R.; MENDOZA-BARRON, J. Role of electrostatic interactions in the adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 88-89, p. 10–17, 2014.

PADULA, I.; CHAGAS, P.; FURST, C.; OLIVEIRA, L. Mesoporous Niobium Oxyhydroxide Catalysts for Cyclohexene Epoxidation Reactions. **Applied Sciences**, v. 8(6), p. 881-889, 2018.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54(330), p. 213–226, 2008.

PANDA, A.K. Thermo-catalytic degradation of different plastics to drop in liquid fuel using calcium bentonite catalyst. **Int J Ind Chem**, v. 9, p. 167–176, 2018.

PARK, J.-H.; SHIN, H.-J.; KIM, M. H.; KIM, J.-S.; KANG, N.; LEE, J.-Y.; KIM, K.-T.; LEE, J. I.; Kim, D.-D. Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems. **Journal of Pharmaceutical Investigation**, v. 46(4), p. 363–375, 2016.

PAROLO, M. E.; PETTINARI, G. R.; MUSSO, T. B.; SÁNCHEZ-IZQUIERDO, M. P.; FERNÁNDEZ, L. G. Characterization of organo-modified bentonite sorbents: The effect of modification conditions on adsorption performance. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 356–363, 2014.

PASTERNAK, R. M.; AMY, S. R.; CHABAL, Y. J. Attachment of 3-(aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: dependence on solution temperature, **Langmuir**, v. 24, p.12963–12971, 2008.

- PAUL, S. K.; XI, Y.; SANDERSON, P.; NAIDU, R. Investigation of the physicochemical properties of amine-modified organoclays influenced by system pH and their potential to adsorb anionic herbicide. **Geoderma**, v. 436, p. 116560, 2023.
- PAVITHRA, K. G., P., S. K., V., J., & P., S. R. Removal of Colorants from Wastewater: A Review on Sources and Treatment Strategies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 75, p. 1-19, 2019.
- PEI, H.; ZHANG, S. Molecular dynamics study on the zeta potential and shear plane of montmorillonite in NaCl solutions. **Applied Clay Science**, v. 212, p. 106212, 2021.
- PEIXOTO, A. L. C.; SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P. Efeito da temperatura na síntese de óxidos hidratados de nióbio e zircônio e adsorção de íons Ag^+ e Pb^{2+} . **Cerâmica**, v. 52(324), p. 249–254, 2006.
- PETIT, S.; MADEJOVA J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Em: BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G., eds.; Handbook of Clay Science. **Elsevier, Amsterdam. Developments in Clay Science**, v. 5, p. 213- 231, (2013).
- PISCITELLI, F.; POSOCCO, P.; TOTH, R.; FERMEGLIA, M.; PRICL, S.; MENSITIERI, G.; LAVORGNA, M. Sodium montmorillonite silylation: Unexpected effect of the aminosilane chain length. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 351(1), p. 108–115, 2010.
- PUJARI, S. P.; SCHERES, L.; MARCELIS, A. T. M.; ZUILHOF, H. Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53(25), p. 6322-6356, 2014.
- QIN, Z.; YUAN, P.; YANG, S.; LIU, D.; HE, H.; ZHU, J. Silylation of Al₁₃-intercalated montmorillonite with trimethylchlorosilane and their adsorption for Orange II. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 229–236, 2014.
- QIU, G.; HUANG, C.; SUN, X.; CHEN, B. Highly Active Niobium-Loaded Montmorillonite Catalysts for the Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose. **Green Chemistry**.v. 21, p 3930, 2019.
- QUEIROGA, L. N. F.; PEREIRA, M. B. B.; SILVA, L. S.; SILVA FILHO, E. C.; SANTOS, I. M. G., FONSECA, M. G.; JABER, M. Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 478–487, 2019.
- RABA, A. M.; Ortega, J.B.; M. R. Joya, M.R. The effect of the preparation method of Nb₂O₅ oxide influences the performance of the photocatalytic activity. **Appl. Phys. A**, v. 119, p.923–928, 2015.
- RADE, L. L.; LEMOS, C. O. T.; BARROZO, M. A. S.; RIBAS, R. M.; MONTEIRO, R. S.; HORI, C. E. Optimization of continuous esterification of oleic acid with ethanol over niobic acid. **Renewable Energy**, v. 115, p. 208-16, 2018.
- RAGUINDIN, R. Q.; GEBRESILLASE, M. N.; HAN, S. J.; SEO, J. G. Hydroxyalkylation/alkylation of 2-methylfuran and furfural over niobic acid catalysts for the synthesis of high carbon transport fuel precursors. **Sustainable Energy Fuels**, v. 4, p. 3018-3028, 2020.
- RAY, S. K.; CHANDRAN, P.; BHATTACHARYYA, T.; DURGE, S. L.; PAL, D. K. Layer Charge of Two Benchmark Vertisol Clays by Alkylammonium Method. **Clay Research**, v. 22, (1-2), p 13-27, 2003.

- REEVE, P. J.; FALLOWFIELD, H. J. Zeólitas naturais e modificadas por surfactante: Uma revisão de suas aplicações para remediação de água com foco na dessorção de surfactante e toxicidade para microrganismos. **Journal of Environmental Management**, v. 205, p 253–261, 2018.
- REY-PEREZ-CABALLERO, F. J.; PONCELET, G. Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 37(3), p. 313–327, 2000.
- RITZ, M., ZDRÁLKOVÁ, J.; VALÁŠKOVÁ, M. Vibrational spectroscopy of acid treated vermiculites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 70, p. 63–69, 2014.
- RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Thermodynamic and kinetic investigations of phosphate adsorption onto hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method. **Desalination**, v. 263 (1-3), p. 29–35, 2010.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, F.; SING, K. S. W. The experimental approach. Em: SCHUTH, F; SING, K.; WEITKAMP, J. eds; Handbook of porous solids. Wiley-VCH, 5, 236-276, 2002.
- RUIZ-HITZKY, E. functionalizing inorganic solids: towards organic-inorganic nanostructures materials for inteligente and bioinspired systems. **The Chemical record**. v. 3, p. 88-100, 2003.
- RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; DARDER, M. (2015) Hybrid and bioHybrid Materials based on layered Clay. Em: BRUNET, E.; JORGE L. COLÓN, J. L.; CLEARFIELD, A. eds., Tailores Organic-Inorganic Materials. **John Wiley & Sons**, cap. 6, p. 245-297 (2015).
- SAJID, M., NAZAL, M. K., IHSANULLAH, BAIG, N., OSMAN, A. M. Removal of heavy metals and organic pollutants from water using dendritic polymers based adsorbents: A critical review. **Separation and Purification Technology**, v. 191, p. 400–423, 2018.
- SALIHI, C. E.; MAHRAMANLIOGLU, M. Equilibrium and kinetic adsorption of drugs on bentonite: Presence of surface active agents effect. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 381–389, 2014.
- SALLEH, M. A. M., MAHMOUD, D. K., KARIM, W. A. W. A., IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280 (1-3), p. 1-13, 2011.
- SANTOS, A. N.; FRANÇA, D. B.; OLIVEIRA, L. H.; LIMA, I. S.; OSAJIMA, J. A.; SILVA-FILHO, E. C.; RIGOUT, B.; JABER, M.; FONSECA, M. G. Zn(II) loaded silylated bentonites as antibacterial materials: Influence of the surface functionalization. **Applied Surface Science**, v. 659, p. 159878, 2024.
- SANTOS, A.; VIANTE, M. F.; POCHAPSKI, D. J.; DOWNS, A. J.; ALMEIDA, C. A. P. Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant. **Journal of Hazardous Materials**, 355, 136–144, 2018.
- SANTOS, D. O.; SANTOS, M., L., N.; COSTA, J. A. S.; DE JESUS, R. A.; NAVICKIENE, S.; SUSSUCHI, E. M.; de Mesquita, M. E. Investigating the potential of functionalized MCM-41 on adsorption of Remazol Red dye. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 5028, 2013.

- SANTOS, S. S. G.; PEREIRA, M. B. B.; ALMEIDA, R. K. S.; SOUZA, A. G.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Silylation of leached-vermiculites following reaction with imidazole and copper sorption behavior. **Journal of Hazardous Materials**, v. 306, p. 406-418, 2016.
- SANTOS, S. S. G.; SILVA, H. R. M.; DE SOUZA, A. G.; ALVES, A. P. M.; DA SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G. Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with nitric acid. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 286-294, 2015.
- SANTOS, V. O., QUEIROZ, L. S., ARAUJO, R. O., RIBEIRO, F. C. P., GUIMARÃES, M. N., COSTA, C. E. F.; CHAAR, J. S.; SOUZA, L. K. C. Pyrolysis of acai seed biomass: kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 12, p. 100553, 2020.
- SCARIA, J.; ANUPAMA, K. V.; NIDHEESH, P. V. Tetracyclines in the environment: An overview on the occurrence, fate, toxicity, detection, removal methods, and sludge management. **Science of the Total Environment**, v. 771, p. 145291, 2021.
- SCHAMPERA, B.; ŠOLC, R.; TUNEGA, D.; DULTZ, S. Experimental and molecular dynamics study on anion diffusion in organically modified bentonite. **Applied Clay Science**, v. 120, p. 91-100, 2016.
- SCHIAVO, D. A.; PEREZ, E. F.; KUBOTA, L. T. Estudo eletroquímico do azul de metileno adsorvido sobre sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio. **Química nova**, v. 23 (6), p. 832-834, 2000.
- SCHOONHEYDT, R. A., BERGAYA, F., JOHNSTON, C. T. Clay minerals and their surfaces. Em: SCHOONHEYDT, R. A., BERGAYA, F., JOHNSTON, C. T., eds.: Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. **Elsevier, Amsterdam. Developments in Clay Science**, 9, p. 1-21 (2018).
- SCHOONHEYDT, R.A., JOHNSTON, C.T. Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. Em: BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G., eds Handbook of Clay Science. **Elsevier, Amsterdam. Developments in Clay Science**, 5, p. 139-172 (2013).
- SCOTTI, N.; RAVASIO, N.; EVANGELISTI, C.; PSARO, R.; PENSO, M.; NIPHADKAR, P.S.; BOKADE, V.V.; GUIDOTTI, M. Epoxidation of Karanja (*Millettia pinnata*) Oil Methyl Esters in the Presence of Hydrogen Peroxide over a Simple Niobium-Containing Catalyt. **Catalysts**. v. 9, p. 344-358, 2019.
- SELVAKUMAR, K.; RAJA, A.; ARUNPANDIAN, M.; STALINDURAI, K., RAJASEKARAN, P.; SAMI, P.; NAGARAJAN, E. R.; SWAMINATHAN, M. Efficient photocatalytic degradation of ciprofloxacin and bisphenol A under visible light using Gd₂WO₆ loaded ZnO/bentonite nanocomposite. **Applied Surface Science**, v. 498, p. 1109-1119, 2019.
- SHANG, J.; HUANG, M.; ZHAO, L.; HE, P.; LIU, Y.; PAN, H.; CAO, S.; LIU, X. Adsorption Performance and Mechanisms of Tetracycline on Clay Minerals in Estuaries and Nearby Coastal Areas. **ACS Omega**, v. 9(1), p. 692-699, 2024.
- SHANMUGAM, K.; ROKADE, D. S.; INGOLE, P. G.; POL, H. V.; ARUNACHALAM, S.; BAJAJ, H. C. Effect of covalently functionalized Indian bentonite clay on thermal, mechanical strength and morphology structure of extrusion/injection-molded nylon 6 composites. **Polymers advsnced technologies**, v. 35, p. 6412, 2024.

SHANMUGHARAJ AM, RHEE KY, RYU SH. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials. **J Colloid Interface Sci.** v. 15;298(2), p. 854-859.

SHANMUGHARAJ, A. M.; RHEE, K. Y.; RYU, S. H. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 2, p. 854–859, 15 jun. 2006.

SHATTAR, S. F. A.; ZAKARIA, N. A.; FOO, K. Y. Preparation of a montmorillonite-derived adsorbent for the practical treatment of ionic and nonionic pesticides. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8(5), p. 4713-4724, 2019.

SIDDIKI, S.M.A.H.; RASHED, M.N.; TOUCHY, A. S.; JAMIL, M.A.R.; JING, Y.; TOYAO, T.; MAENO, Z.; SHIMIZU, K. Hydrolysis of amides to carboxylic acids catalyzed by Nb₂O₅. **Catal. Sci. Technol.**, v.11, p. 1949-1960, 2021.

SILVA, A. A.; DAHMOUCHE, K.; SOARES, B. G. Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 54(2), p. 151–158, 2011.

SILVA, J. M. R.; ARAUJO, A. M. M.; EVANGELISTA, J. P. C.; SILVA, D. R.; GONDIM, A. D.; ARAUJO, A. S. Evaluation of the kinetic and thermodynamic parameters in catalytic pyrolysis process of sunflower oil using Al-MCM-41 and zeolite H-ZSM-5. **Fuel**, v. 333 (1), p. 126225, 2023.

SILVA, L. S.; FERREIRA, F. J. L.; SILVA, M. S.; CITÓ, A. M. G. L.; MENEGUIN, A. B.; SÁBIO, R. M.; BARUD, H. S.; BEZERRA, R. D. S.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO, E. C.; Potential of aminofunctionalized cellulose as an alternative sorbent intended to remove anionic dyes from aqueous solutions. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 116, p. 1282. 2018

SILVESTRO, L.; MAROLI, C.; KOCH, B.; RUVIARO, A.S.; LIMA, G.; KEMPKA, M.; MARIN, C.F.D.F.; MEZALIRA, D.Z.; GLEIZE, P.J.P. Assessing the Rheological, Mechanical, and Photocatalytic Properties of Niobium Oxide-Incorporated White Cement Pastes. **Materials**, v. 16, p. 4090, 2023.

SLANÝ, M.; JANKOVIČ, Ľ.; MADEJOVÁ, J. Structural characterization of organo-montmorillonites prepared from a series of primary alkylamines salts: Mid-IR and near-IR study. **Applied Clay Science**, v. 176, p. 11–20, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2019.04.016

SOCRATES, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts, **John Wiley and Sons**, Chichester, p. 107-114, 2005.

SOLTANI, S.; KHANIAN, N.; RASHID, U.; YAW CHOONG, T. S. Fundamentals and recent progress relating to the fabrication, functionalization and characterization of mesostructured materials using diverse synthetic methodologies. **RSC Advances**, v. 10(28), p. 16431–16456, 2020.

SOUZA, J.P., MELO, T., DE OLIVEIRA, M.A.L., PANIAGO, R.M., DE SOUZA, P.P., OLIVEIRA, L.C.A. V- or Mo-modified niobium catalysts for glycerin conversion reactions in the presence of H₂O₂. **Appl. Catal. A Gen.** v. 443-444, p. 153–160, 2012.

SOUZA, M. A; LAROCCHA, N. M.; PESSAN, L. A. Highly thermal stable organoclays of ionic liquids and silane organic modifiers and effect of montmorillonite source. **Therm Anal Calorim**, v. 126, p. 499–509, 2016.

- SOUZA, S. D.; PEREIRA, I. M.; RODRIGUES, A. P. H.; OLIVEIRA, L. C. A.; BOAVENTURA, T. P.; SOUZA, A. R.; OREFICED, R. L.; PATRICIO, P. S. O. Nanostructured oxyhydroxide niobium (NbO₂OH) as UV radiation protector for polypropylene. **RSC Adv.**, v. 6, p. 5040–5048, 2016.
- SOUZA, T.E., PAULA, I.D., TEODORO, M.M.G., CHAGAS, P., RESENDE, J.M., SOUZA, P.P., OLIVEIRA, L.C.A. Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal. **Catal. Today**, v. 254, p. 83–89, 2015.
- SOUZA, T.E.; PORTILHO, M. F.; SOUZA, P. M. T. G.; SOUZA, P. P.; OLIVEIRA, L. C.A. Modified Niobium Oxyhydroxide Catalyst: An Acetalization Reaction to Produce Bio-additives for Sustainable Use of Waste Glycerol. **Chem Cat Chem**, v. 6, p. 2961, 2014.
- STAWICKA, K.; ZIOLEK, M. Tris(2-Aminoethyl)Amine/Metal Oxides Hybrid Materials-Preparation, Characterization and Catalytic Application. **Molecules**, v. 25(20), p. 4689, 2020.
- STUART, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, **John Wiley & Sons, Sydney**, p. 71-93, 2004.
- STURT, N. R. M., VIEIRA, S. S., & MOURA, F. C. C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7(1), p. 102866, 2019.
- SU, L.; TAO, Q.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P. Locking effect: A novel insight in the silylation of montmorillonite surfaces. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136 (2-3), p. 292–295, 2012.
- SUI, G.; ZHAO, Y.; ZHANG, Q.; Fu, Q. Enhanced mechanical properties of olefin block copolymer by adding a quaternary ammonium salt functionalized graphene oxide. **RSC Advances**, v. 6(60), p. 54785–54792, 2016.
- SZOSTAK, K.; BANACH, M. Sorption and photocatalytic degradation of methylene blue on bentonite-ZnO-CuO nanocomposite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 286, p. 110859, 2019.
- TADROS, T. F. An Introduction to Surfactants. 2014, 224 f, **Gruyter**, Berlin-Boston, 2014.
- TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34(1), p. 101–105, 2011.
- TAHER, T.; YOSHIDA, A.; LESBANI, A.; KURNIA, I.; GUAN, G.; ABUDULA, A.; UEDA, W. Adsorptive removal and photocatalytic decomposition of cationic dyes on niobium oxide with deformed orthorhombic structure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 415, p. 125635, 2021.
- TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v. 78, p. 65–77, 2003.
- TANABE, K. Niobic acid as an unusual acidic solid material. **Materials Chemistry and Physics**, v. 17, p. 217-225, 1987.
- TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A.; Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Quim. Nova**, v. 32 (3), p. 809-817, 2009.

TEMKIN, M. J.; PYZHEV, V.; Recent modifications to Langmuir isotherms. **Acta Physiochim**, v. 12, p. 217, 1940.

THENG, B.K.G. Clays and Clay Minerals Structures, Compositions, and Properties. Em: THENG, B.K.G. Clay Mineral Catalysis of Organic Reactions. **CRC Press Taylor & Francis Group**, 1, p. 1- 83 (2019).

TOHDEE, K.; KAEWSICHAN, L.; ASADULLAH. Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6(2), p. 2821–2828, 2018.

TONHI, E.; COLLINS, K. E.; JARDIM, I. C. S. F.; COLLINS, C. H. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE– FR) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. **Quim. Nova**, Vol. 25, 616-623, 2002.

TOURNASSAT, C., BOURG, I. C., STEEFEL, C. I., BERGAYA, F. Surface Properties of Clay Mineral. Em: TOURNASSAT, C., et al. eds. Natural and Engineered Clay Barriers. **Elsevier, Amsterdam Developments in Clay Science**, 6, p. 5 – 31 (2015).

TRIPATHY, D. B.; MISHRA, A.; CLARK, J.; FARMER, T. Synthesis, chemistry, physicochemical properties and industrial applications of amino acid surfactants: A review. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21(2), p. 112–130, 2018.

TROFYMLUK, O.; LEVCHENKO, A. A.; NAVROTSKY, A. Mesoporous sílica synthesis: Energetics of interaction between framework and structure directing agente. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 149, p.119–125, 2012.

TUCHOWSKA, M., WOŁOWIEC, M., SOLIŃSKA, A., KOŚCIELNIAK, A., & BAJDA, T. Organo-Modified Vermiculite: Preparation, Characterization, and Sorption of Arsenic Compounds. **Minerals**, v. 9(8), p. 483, 2019.

TURAN, N. G., OZGONENEL, O. Optimizing copper ions removal from industrial leachate by explored vermiculite—A comparative analysis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 44(6), 895–903, 2013.

TYAGI, B.; CHUDASAMA, C. D.; JASRA, R. V. Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques. **Applied Clay Science**, v. 31(1-2), p. 16–28, 2006.

UEKAWA, N.; KUDO, T.; MORI, F.; WU, Y. J.; KAKEGAWA, K. Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, p. 378–384, 2003.

UMPIERRES, C. S.; PROLA, L. D. T.; ADEBAYO, M. A.; LIMA, E. C.; REIS, G. S.; KUNZLER, D. D. F.; DOTTO, G. L.; ARENAS, L. T.; BENVENUTTI, E. V. Mesoporous Nb₂O₅/SiO₂ material obtained by sol–gel method and applied as adsorbent of crystal violet dye. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 38(5), p. 566-578, 2017.

VALÁŠKOVÁ, M.; HUNDÁKOVÁ, M.; KUTLÁKOVÁ, K. M.; SEIDLEROVÁ, J.; ČAPKOVÁ, P.; PAZDZIORA, E.; MATEJOVA, K.; HERMANEK, M.; KLEMM, V.; RAFAJA, D. Preparation and characterization of antibacterial silver/vermiculites and silver/montmorillonites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74(22), p. 6287–6300, 2010.

VEDOVELLO, P.; DE OLIVEIRA GOMES, A.C.; DA ROCHA OLIVEIRA, L.M.; CRUZ, S. A.; PARANHOS, C. M. Short alkyl chain length ionic liquid as organic modifier in

polypropylene/clay nanocomposite: a thermal comparative study. **SN Appl. Sci.** v. 3, p. 579, 2021.

VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; RAULINO, G. S.C.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R. F. Princípios básicos. Em: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Fortaleza: Imprensa Universitária**, p. 13-22, 2014

VIET, A. L.; REDDY, M. V.; JOSE, R.; CHOWDARI, B. V. R.; RAMAKRISHNA, S. Nanostructured Nb₂O₅ Polymorphs by Electrospinning for Rechargeable Lithium Batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 664, 2009.

VILARRASA-GARCÍA, E.; CECILIA, J. A.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE, C. L.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Evaluation of porous clay heterostructures modified with amine species as adsorbent for the CO₂ capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 249, p. 25–33, 2017.

VISTAS, C. R.; ÁGUAS, A. C.P.; FERREIRA, G. N.M. Silanization of glass chips-A factorial approach for optimization. **Applied Surface Science**, v. 286, p.314-318, 2013.

WAKOU, B.F. N.; KALINICHEV, A.G. Structural arrangements of isomorphic substitutions in Smectites: molecular simulation of the swelling properties, interlayer structure, and dynamics of hydrated Cs-Montmorillonite revisited with new clay models. **The Journal Physical Chemistry C**, 2014, 118, 12758-12773.

WANG, G.; WANG, S.; SUN, Z.; ZHENG, S.; XI, Y. Structures of nonionic surfactant modified montmorillonites and their enhanced adsorption capacities towards a cationic organic dye. **Applied Clay Science**, v. 148, p.1-10, 2017.

WANG, L.; SHI, C.; WANG, L.; PAN, L.; ZHANG, X.; ZOU, J-J. Rational Design, Synthesis, Adsorption Principles and Applications of Metal Oxide Adsorbents: A Review. **Nanoscale**, v.12, p. 4790-4815, 2020.

WANG, L.; WANG, X.; CUI, S.; FAN, X.; ZU, B.; & WANG, C. (2013). TiO₂ supported on silica nanolayers derived from vermiculite for efficient photocatalysis. **Catalysis Today**, 216, 95–103, 2013.

WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33-86, 2017.

WANG, W.; ZHANG, J.; WANG, A. Preparation and swelling properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and organo-vermiculite. **Applied Clay Science**, v. 46, p. 21–26, 2009.

WANG, Y.; JIANG, Q.; CHENG, J.; PAN, Y.; YANG, G.; LIU, Y.; WANG, L.; LENG, Y.; TUO, X. Synthesis and characterization of CTAB-modified bentonite composites for the removal of Cs⁺. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 329(1), p. 451–461, 2021.

WAZIR, M. B.; DAUD, M.; ALI, F.; AL-HARTHI, M. A. Dendrimer assisted dye-removal: A critical review of adsorption and catalytic degradation for wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 315, 113775, 2020.

WEN, Z.; YU, L.; MAI, F.; MA, Z.; CHEN, H.; LI, Y.; Catalytic Conversion of Microcrystalline Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural over a Niobic Acid Catalyst. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 58, 17675, 2019.

- WISNIEWSKA, J.; ZIOLEK, M.; ARTIOLI, N.; DATURI, M. The effect of niobium and tantalum on physicochemical and catalytic properties of silver and platinum catalysts based on MCF mesoporous cellular foams. **Journal of Catalysis**, v. 336, p. 58–74, 2016.
- WU, L., LIAO, L., LV, G. Influence of interlayer cations on organic intercalation of montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 454, p. 1–7, 2015.
- WU, N., WU, L., LIAO, L.; LV, G. Organic intercalation of structure modified vermiculite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 457, p. 264–271, 2015.
- WU, P.; DAI, Y.; LONG, H.; ZHU, N.; LI, P.; WU, J.; DANG, Z. Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr(II) removal: Equilibrium and kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 288–296, 2012.
- WU, S.-H.; CHEN, D.-H. Synthesis and Stabilization of Ni Nanoparticles in a Pure Aqueous CTAB Solution. **Chemistry Letters**, v. 33(4), p. 406–407, 2004.
- XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, p.515-525, 2005.
- XIE, Y.; HILL, C. A. S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41(7), p. 806–819, 2010.
- XU, H.; QU, X.; LI, H.; GU, C.; ZHU, D. Sorption of Tetracycline to Varying-Sized Montmorillonite Fractions. **Journal of Environment Quality**, v. 43(6), p. 2079-2085, 2014.
- YAGUB, M. T., SEN, T. K., AFROZE, S., ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.
- YAN, F.; DING, X.; QUAN, Y.; YANG, X.; SUN, H.; QI, J.; LI, P.; WANG, L. Boosting hydrogen peroxide activation for the high-efficient removal of volatile dimethylsulfoxide over niobium-based catalysts, **Separation and Purification Technology**, v. 345, p. 127292, 2024.
- YAN, L.G.; WANG, J.; YU, H.Q.; WEI, Q.; DU, B.; SHAN, X.Q. Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite. **Applied clay science**, v. 37, p. 226-230, 2007.
- YANG, S., HUANG, Z., LI, C., LI, W., YANG, L., WU, P. (2020). Individual and simultaneous adsorption of tetracycline and cadmium by dodecyl dimethyl betaine modified vermiculite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 602, p. 125-171, 2020.
- YE, L.; XIE, S.; YUE, B.; QIAN, L.; FENG, S.; TSANG, S. C.; HE, H. Crystalline three-dimensional cubic mesoporous niobium oxide. **CrystEngComm**, v. 12(2), p. 344–347, 2010.
- YU, W. H.; LIU, J H; WANG, M.; LI, N.; ZHANG, J. R.; HUANG, T. H.; ZHOU, C. H. dispersion and swellability of ternary surfactant co-modified montmorillonites. **Clays and Clay miner.** v. 69 (6), p. 459-771, 2021.
- YU, W. H.; ZHU, T. T.; TONG, D. S.; Wang, M.; WU, Q. Q.; ZHOU, C. H. Preparation of Organo-Montmorillonites and the Relationship Between Microstructure and Swellability. **Clays Clay Miner.** v. 65, p 417-430, 2017.

YU, X.; WEI, C.; KE, L.; HU, Y.; XIE, X.; WU, H. Development of organo vermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180(1-3), p. 499–507, 2010.

YUAN, M., SU, Y., DENG, W., ZHOU, H. Porous clay heterostructures (PCHs) modified with copper ferrite spinel as catalyst for SCR of NO with C₃H₆. **Chemical Engineering Journal**, 375, 1-10, 2019.

YUE, M. B.; XUE, T.; JIAO, W. Q.; WANG, Y. M.; HE, M. Y. CTAB-directed synthesis of mesoporous γ -alumina promoted by hydroxy carboxylate: The interplay of tartrate and CTAB. **Solid State Sciences**, 13, 409, 2011.

YUEHONG, M.; JIANXI, Z.; HONGPING, H.; PENG, Y.; WEI, S.; DONG, L. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 76, p. 122-129, 2010.

YUSUF, M.; KHAN, M.A.; OTERO, M.; ABDULLAH, E. C.; HOSOMI, M.; TERADA, A.; RIYA, S.; Synthesis of CTAB intercalated graphene and its application for the adsorption of AR265 and AO7 dyes from water. **J Colloid Interface Sci**, 493, 51, 2017.

ZENG, G., ZOU, Y., FENG, Q.; YANG, H.; LIU, Y.; WU, Z.; ZHANG, Y. Natural Vermiculite Slice Modified by CTAB and Zirconium for Selective Adsorption of Phosphate. **Water Air Soil Pollut.** v. 234, p. 779-793, 2023.

ZHANG, J.; SONG, H.; CHEN, Y.; HAO, T.; LI, F.; YUAN, D.; WANG, X.; ZHAO, L.; GAO, J. Amino-modified molecular sieves for adsorptive removal of H₂S from natural gas. **RSC Advances**, v. 8, p. 38124, 2018.

ZHANG, L.; CAO, J. Pyrolysis and its mechanism of organomontmorillonite (OMMT) influenced by different functional groups. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 137, p. 1–10, 2019.

ZHAO, J., MILANOVA, M., Warmoeskerken, M.M.C.G, Dutschk, V. Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agents. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 413, p. 273– 279, 2012.

ZHAO, T.; SHEN, S.; LIU, X.; GUO, Y.; PAO, C.-W.; CHEN, J.-L.; WANG, Y. Morphology-maintaining synthesis of NbN and its catalytic performance in epoxidation. **Catalysis Science & Technology**, v. 9 (15), p. 4002-4009, 2019.

ZHIRONG, L.; UDDIN, M.A.; ZHANXUE, S. FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.79, p. 1013-1016, 2011.

ZHOU, Y.; LU, J.; ZHOU, Y.; LIU, Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 352-365, 2019.

ZHU, Y.; CUI, Y.; PENG, Y.; DAI, R.; CHEN, H.; YANQING WANG, Y. Preparation of CTAB intercalated bentonite for ultrafast adsorption of anionic dyes and mechanism study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 658, p. 130705, 2023.

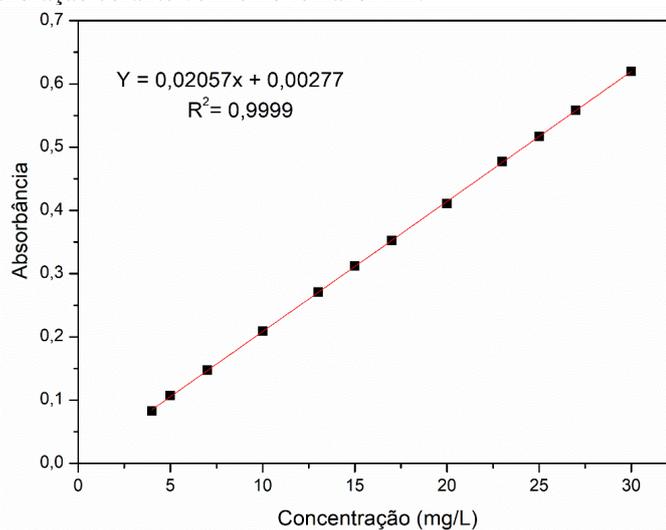
ZHU, Y.; FREE, M. L.; WOOLLAM, R.; DURNIE, W. A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 159–223, 2017.

ZHU, Y.; SHI, J.; LI, Y.; CHEN, H.; SHEN, W.; DONG, X. Storage and release of ibuprofen drug molecules in hollow mesoporous silica spheres with modified pore surface. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 85, p. 75–81, 2005.

APÊNDICE

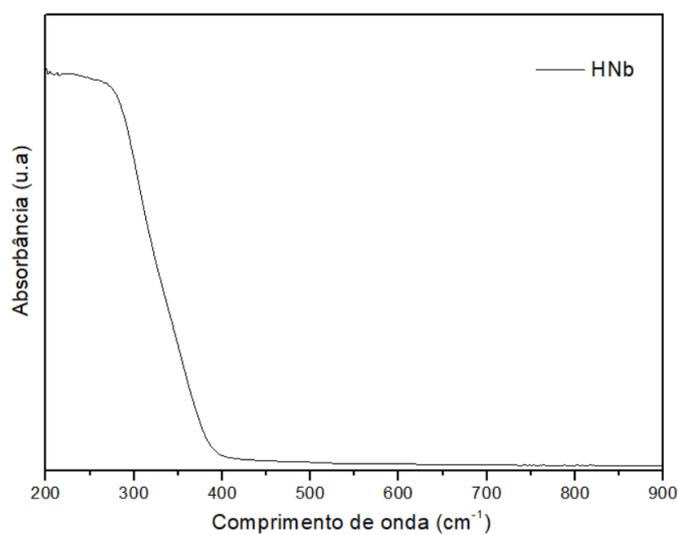
As Figuras apresentadas nesta tese foram produzidas utilizando os programas VESTA 3, CHEMDRAW ULTRA 12.0 e OriginPro 8.5.

Figura A 1 - Curva de calibração corante vermelho remazol RB.



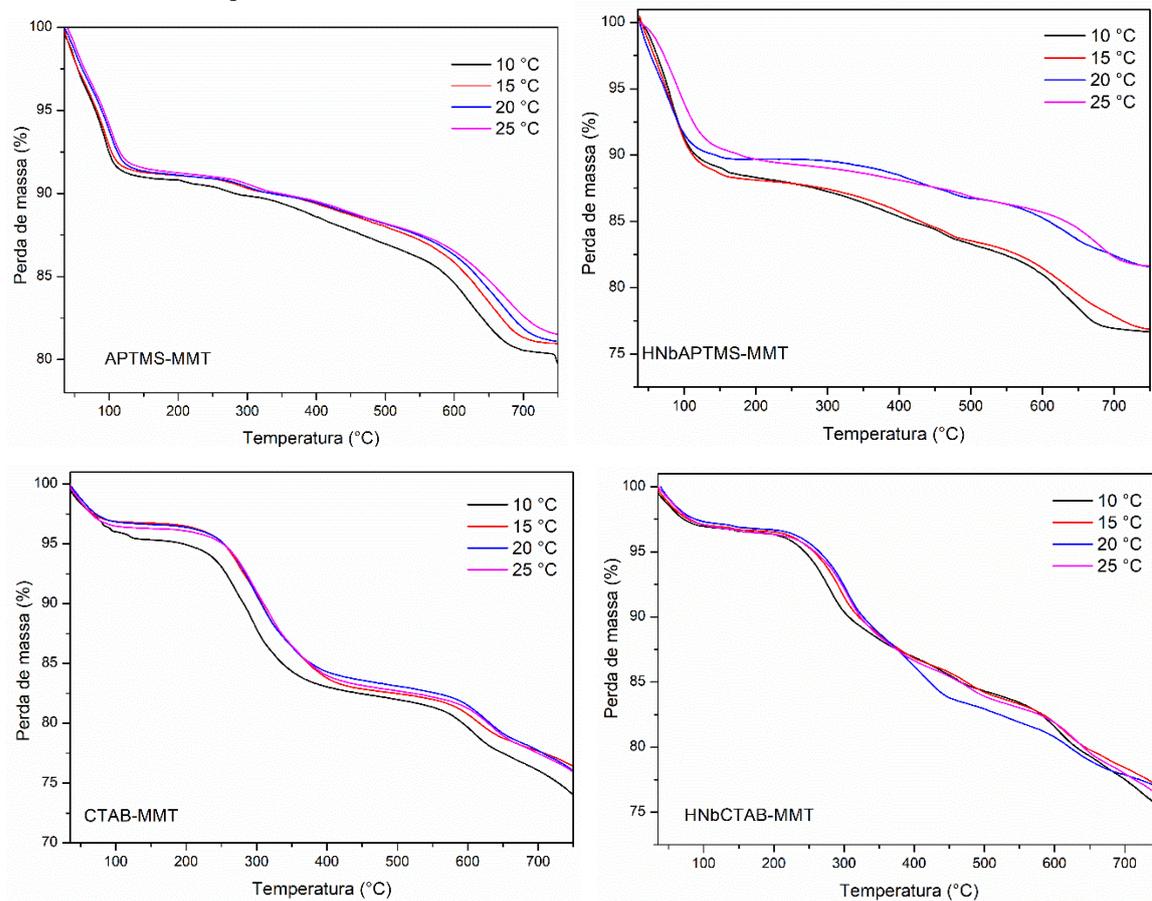
Fonte: Próprio Autor.

Figura A 2 - Espectro Uv-vis reflectância difusa HNb.



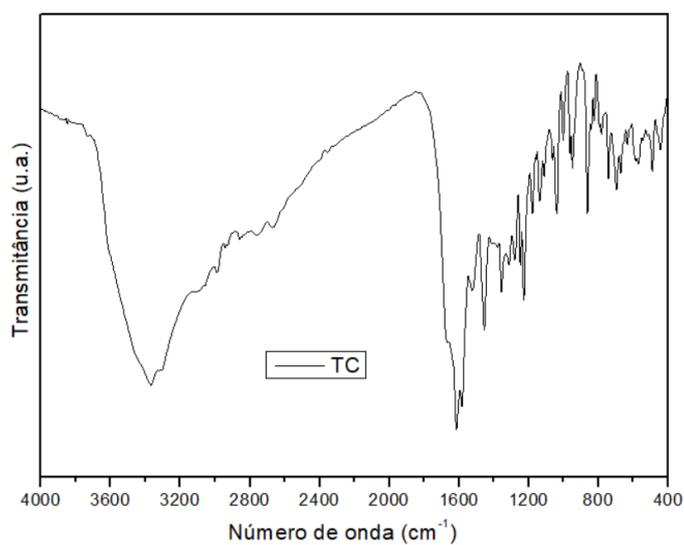
Fonte: Próprio Autor.

Figura A 3 - Curvas TG dos sólidos APTMS-MMT, HNbAPTMS-MMT, CTAB-MMT e HNbCTAB-MMT em diferentes razões de aquecimento.



Fonte: Próprio Autor

Figura A 4 - Espectro de infravermelho da TC.



Fonte: Próprio Autor