

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA DO RIO GRANDE DO NORTE  
CAMPUS NATAL-CENTRAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM USO SUSTENTÁVEL DE RECURSOS  
NATURAIS

ARTHUR FELIPE DE SOUZA LIMA

**TRATAMENTO DA VERMICULITA POR IONIZAÇÃO ESCALONADA PARA  
REMOÇÃO DE ÍONS CÁLCIO ASSOCIADOS À DUREZA DA ÁGUA**

NATAL - RN

2024

ARTHUR FELIPE DE SOUZA LIMA

**TRATAMENTO DA VERMICULITA POR IONIZAÇÃO ESCALONADA PARA  
REMOÇÃO DE ÍONS CÁLCIO ASSOCIADOS À DUREZA DA ÁGUA**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Uso Sustentável de Recursos Naturais do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Rio Grande do Norte como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rodrigues Cunha Lima.

NATAL - RN

2024

Lima, Arthur Felipe de Souza.

L732t Tratamento da vermiculita por ionização escalonada para remoção de íons cálcio associados à dureza da água / Arthur Felipe de Souza Lima. – 2024.  
97 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, Natal, 2024.  
Orientador: Roberto Rodrigues Cunha Lima.

1. Adsorção – Processos de tratamento de água. 2. Vermiculita – Propriedades de ionização. 3. Recursos hídricos – Dureza da água. 4. Ciências Ambientais. I. Título.

CDU: 504.4:628.161

ARTHUR FELIPE DE SOUZA LIMA


**TRATAMENTO DA VERMICULITA POR IONIZAÇÃO ESCALONADA PARA  
REMOÇÃO DE ÍONS CÁLCIO ASSOCIADOS À DUREZA DA ÁGUA**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Uso Sustentável de Recursos Naturais do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Rio Grande do Norte como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rodrigues Cunha Lima.


Dissertação apresentada e aprovada em 29/10/2024, pela seguinte Banca Examinadora:

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente  
 **ROBERTO RODRIGUES CUNHA LIMA**  
Data: 30/10/2024 14:17:26-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

Dr. Roberto Rodrigues Cunha Lima – Orientador – Presidente  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

Documento assinado digitalmente  
 **SHEYLA VARELA LUCENA**  
Data: 31/10/2024 11:47:21-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Dra. Sheyla Varela Lucena – Examinador interno  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

Documento assinado digitalmente  
 **VALTER JOSE FERNANDES JUNIOR**  
Data: 05/11/2024 09:45:25-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Dr. Valter José Fernandes Júnior – Examinador externo  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

NATAL - RN

2024

Dedico este trabalho à memória do meu saudoso voinho, Sebastião Marcos de Souza (*in memoriam*). Minha referência para bondade, caráter e perseverança. Suas lições de vida e amor continuam a me guiar sempre pelo caminho da retidão e da benevolência.

## AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos,

Ao meu querido amigo, professor Dr. Roberto Lima, que, com suas orientações, conversas e constantes incentivos, foram fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa de mestrado, sempre acompanhado de cafés.

À minha querida Rayure, que foi essencial ao longo dos dois anos de desenvolvimento deste trabalho. Sua presença constante, apoio inestimável e preocupação sincera foram fundamentais para o sucesso desta jornada. Agradeço profundamente por todas as palavras de encorajamento nos momentos mais difíceis.

À minha família, muito unida, pelo amor e pelos valores que sempre me guiaram. Especialmente à mainha, que tornou possível eu estar aqui hoje realizando cada um dos meus sonhos.

Ao Paulo Douglas, mesmo distante na Irlanda, que contribuiu com o desenvolvimento da pesquisa.

À Dra. Sheyla Varela e ao Dr. Valter Junior pelas contribuições à pesquisa.

Aos meus amigos do LACINA.

Aos meus amigos da DIACIN, com um agradecimento especial ao meu amigo Ricardo França, com quem dividi os trabalhos e as conversas, e que sempre me apoiou ao longo da caminhada do mestrado.

Ao Douglinilson da DIAREN pelo suporte fornecido para o andamento do trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Uso Sustentável de Recursos Naturais (PPgUSRN) pela formação e pelos recursos que possibilitaram o desenvolvimento desta pesquisa.

À Carla e ao Igor do Laboratório de Caracterização de Materiais (UFRN), pela recepção e disponibilidade para realizar as caracterizações necessárias dos materiais, que foram fundamentais para o direcionamento dos ensaios laboratoriais.

*“O correr da vida embrulha tudo, a vida é assim: esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa, sossega e depois desinquieta. O que ela quer da gente é coragem.”*

Guimarães Rosa

## RESUMO

A vermiculita possui propriedades de troca catiônica, permitindo seu uso como adsorvente para remoção de íons metálicos em processos de purificação e tratamento de água. Nos anos recentes, pesquisas sobre a utilização das argilas vermiculitas como adsorventes estão sendo desenvolvidas visando soluções mais sustentáveis. Este estudo investigou o potencial da vermiculita modificada por ionização como material adsorvente de íons de cálcio em meio aquoso. A primeira etapa consistiu na separação das amostras de vermiculita, que foram classificadas granulometricamente e lavadas com água bidestilada. A ativação da argila foi realizada com soluções de concentrações escalonadas de sais de cloreto de sódio e cloreto de potássio. Posteriormente, realizou-se um estudo para determinar o ponto de carga zero da vermiculita *in natura*, estabelecendo o melhor parâmetro de pH no processo de adsorção de cátions. Ensaio em diferentes intervalos de tempo foram conduzidos para determinar o tempo de equilíbrio. Análises cinéticas, isotermas de adsorção e ensaios termodinâmicos de adsorção foram realizadas para compreender o mecanismo de adsorção de íons de cálcio em vermiculita tratada por ionização. As argilas foram caracterizados por meio das técnicas analíticas MEV, EDS, DRX e FRX. O processo de ionização alcançou os objetivos propostos em relação ao escalonamento. A vermiculita tratada com 100% de NaCl apresentou uma remoção de íons de cálcio significativamente maior em solução aquosa. Por meio da análise com MEV-FEG, não foram encontradas diferenças significativas na estrutura da vermiculita em comparação com a vermiculita *in natura*, indicando que o processo de ionização não afetou substancialmente sua morfologia. Após a regeneração, os adsorventes mostraram capacidade de adsorção aumentada. A adsorção foi observada como um processo endotérmico.

**Palavras-chave:** Vermiculita; Adsorção; Água dura; Ionização escalonada.



## ABSTRACT

Vermiculite has cationic exchange properties, allowing its use as an adsorbent for the removal of metal ions in purification and water treatment processes. In recent years, research on the use of vermiculite clay as adsorbents is being developed aimed at more sustainable solutions. This study investigated the potential of ionized modified vermiculite as calcium ion adsorbent material in aqueous medium. The first step consisted of separating the samples of vermiculite, which were classified granulometrically and washed with bidistilled water. The activation of clay was performed with solutions of graduated concentrations of sodium chloride and potassium chloride salts. Subsequently, a study was conducted to determine the zero load point of vermiculite in nature, establishing the best pH parameter in the process of cation adsorption. Trials at different time intervals were conducted to determine the balance time. Kinetic analyses, adsorption isotherms and thermodynamic adsorption trials were carried out to understand the mechanism of calcium ion adsorption in ionized vermiculite. The clay was characterized by means of analytical techniques MEV, EDS, DRX and FRX. The ionization process achieved the proposed targets in relation to the graduation. Vermiculite treated with 100% NaCl showed significantly higher calcium ion removal in aqueous solution. Through analysis with MEV-FEG, no significant differences were found in the structure of vermiculite compared to vermiculite in nature, indicating that the ionization process did not substantially affect its morphology. After regeneration, the adsorbents showed increased adsorption capacity. Adsorption was observed as an endothermic process.

**Keywords:** Vermiculite, Adsorption; Hard water; Stepped ionization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Complexação do EDTA com íons metálicos.....	22
Figura 2 - Algumas formas possíveis de isotermas de adsorção.....	30
Figura 3 - Estrutura da mica (a) e da vermiculita (b).....	33
Figura 4 - Modelo da estrutura da vermiculita bruta.....	34
Figura 5- Determinação do ponto de carga zero da vermiculita.....	45
Figura 6 - Vermiculitas ativadas etiquetadas.....	46
Figura 7 - Fluxograma do tratamento da vermiculita.....	47
Figura 8 - Ponto de viragem na titulação complexométrica com EDTA.....	48
Figura 9 - Mapa de rede ocorrências com a string escolhida.....	52
Figura 10 - Mapa de densidade de ocorrências com string escolhida.....	53
Figura 11 - Fluxograma da revisão de escopo.....	54
Figura 12 - Argila bruta submetida a pré tratamento e seguida de modificações iônicas.....	59
Figura 13 - Imagens MEV-FEG das vermiculitas.....	64
Figura 14 - Fluxograma do tratamento da vermiculita.....	92

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Técnicas analíticas de caracterização de adsorvente.....	57
Gráfico 2 - Análises no processo de adsorção.....	58
Gráfico 3 - Ponto de carga zero da vermiculita in natura.....	60
Gráfico 4 - Ensaio de adsorção em diferentes pH.....	61
Gráfico 5 - Comparação dos padrões de DRX das vermiculitas antes da adsorção.....	65
Gráfico 6 - Comparação dos padrões de DRX das vermiculitas após a adsorção.....	66
Gráfico 7 – Análises FTIR das amostras: (a) antes; (b) depois da adsorção.....	68
Gráfico 8 - Ensaio de adsorção pH 10 em relação ao tempo.....	69
Gráfico 9 - Modelos cinéticos.....	71
Gráfico 10 – Capacidade de adsorção: ativação (esquerda) e regeneração (direita).....	73
Gráfico 11 – Ensaio termodinâmico.....	73
Gráfico 12 - Isotermas de adsorção para vermiculitas.....	75
Gráfico 13 - Correlação entre $\ln K_c$ e $1/T$ .....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Raios iônico, iônico hidratado e energias de hidratação.....	21
Tabela 2 - Classificação da dureza da água.....	25
Tabela 3 - Escala de pH correspondente a Acidez/Alcalinidade.....	26
Tabela 4 - Relação de fontes de água e suas condutividades elétricas.....	28
Tabela 5 - Palavras-chave definidas conforme os eixos das perguntas norteadoras.....	42
Tabela 6 - Ativações das vermiculitas.....	46
Tabela 7 - Trabalhos por íon, autor e tratamento na vermiculita.....	55
Tabela 8 - Composição química por elemento, determinada por FRX.....	62
Tabela 9 - Análise química semiquantitativa das vermiculitas por EDS.....	63
Tabela 10 - Análise das concentrações de íons após o ensaio de adsorção.....	70
Tabela 11 - Parâmetros dos modelos cinéticos.....	72
Tabela 12 - Parâmetros isotérmicos.....	76
Tabela 13 - Dados termodinâmicos.....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANM	-	Agência Nacional de Mineração
APHA	-	American Public Health Association
IOM	-	Institute of Medicine
CAS	-	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CE	-	Condutividade Elétrica
DE	-	Desenvolvimento Experimental
DRX	-	Difratometria de Raios X
EDS	-	Espectroscopia por Dispersão de Elétrons
EDTA	-	Ácido etilenodiaminotetracético
FRX	-	Fluorescência de Raios X
FTIR	-	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
JBI	-	<i>Joanna Briggs Institute</i>
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-FEG	-	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução
MSDS	-	<i>Material Safety Data Sheet</i>
ODS	-	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	-	Organização das Nações Unidas
P.A.	-	Puro para Análise (Grau Analítico)
PCZ	-	Potencial de Carga Zero
<i>PRISMA</i>	-	<i>Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses</i>
PIB	-	Produto Interno Bruto
RE	-	Revisão de Escopo
V-N	-	Vermiculita <i>in nature</i>
V-A	-	Vermiculita tratada com solução NaCl
V-B	-	Vermiculita tratada com solução $\frac{3}{4}$ NaCl e $\frac{1}{4}$ KCl
V-C	-	Vermiculita tratada com solução $\frac{1}{2}$ NaCl e $\frac{1}{2}$ KCl
V-D	-	Vermiculita tratada com solução $\frac{1}{4}$ NaCl e $\frac{3}{4}$ KCl
V-E	-	Vermiculita tratada com solução KCl
V-A-Ca	-	Vermiculita tratada com solução NaCl após adsorção
V-B-Ca	-	Vermiculita tratada com solução $\frac{3}{4}$ NaCl e $\frac{1}{4}$ KCl após adsorção
V-C-Ca	-	Vermiculita tratada com solução $\frac{1}{2}$ NaCl e $\frac{1}{2}$ KC após adsorção
XPS	-	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	-	taxa de adsorção inicial
Å	-	Ångström
$\text{Al}_2\text{SiO}_5$	-	andaluzita
$\beta$	-	constante de dessorção
b	-	capacidade máxima de adsorção
$\text{Ca}^{2+}$	-	íon de cálcio
$\text{CaCO}_3$	-	carbonato de cálcio
$C_e$	-	concentração de equilíbrio
$\text{CO}_2$	-	dióxido de carbono
cm	-	centímetros
°C	-	temperatura em graus celsius
$C_0$	-	concentração inicial do adsorvato
d	-	espaçamento interplanar
dS	-	decisiemens
f	-	fator de correção
g	-	gramas
$\text{H}^+$	-	íon hidrogênio
HCl	-	ácido clorídrico
$\text{HY}^{3-}$	-	forma desprotonada do EDTA
$\text{H}_2\text{SO}_4$	-	ácido sulfúrico
$\text{H}_3\text{O}^+$	-	íon hidrônio
$\text{HNO}_3$	-	ácido nítrico
h	-	hora
K	-	temperatura em Kelvin
$\text{K}^+$	-	íon de potássio
KCl	-	cloreto de potássio
Kg	-	quilograma
$K_F$	-	constante de afinidade de Freundlich
$K_L$	-	constante de afinidade de Langmuir
$K_w$	-	constante de ionização da água
$K\alpha$	-	linha espectral de radiação de raios X
kV	-	kilovolt

kJ	-	kilo joules
$k_1$	-	constante de taxa cinética pseudo-primeira ordem
$k_2$	-	constante de taxa cinética pseudo-segunda ordem
$\lambda$	-	comprimento de onda
log	-	logaritmo
L	-	litro
m	-	metro
<i>m</i>	-	massa
mesh	-	aberturas por polegada em uma peneira
mg	-	miligrama
meq	-	miliequivalentes
min	-	minutos
mL	-	mililitro
mol	-	unidade de quantidade de matéria
mmol	-	milimol
$Mg^{2+}$	-	íon de magnésio
<i>N</i>	-	número total de pontos coletados
NaOH	-	hidróxido de sódio
NaCl	-	cloreto de sódio
$NH_4OH$	-	hidróxido de amônio
$Na^+$	-	íon de sódio
nA	-	nanoamperes
ns	-	configuração eletrônica do orbital s na camada de valência
nm	-	nanometro
pm	-	picometro
mS	-	milisiemens
n	-	múltiplo inteiro
nF	-	constante relacionada à heterogeneidade da superfície
pKw	-	negativo do logaritmo decimal da constante de ionização da água
pOH	-	índice de concentração de hidroxila
$OH^-$	-	hidroxila
pH	-	potencial de hidrogênio
ppm	-	parte por milhão
rpm	-	rotações por minuto

$R$	-	constante universal dos gases
$R^2$	-	coeficiente de determinação em análise de regressão
$q$	-	capacidade de adsorção
$q_e$	-	capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio
$\bar{q}$	-	média das capacidades de adsorção
$Q_{MAX}$	-	capacidade máxima de adsorção
$t$	-	tempo
$t_{eq}$	-	tempo de equilíbrio
$V$	-	volume
$V_A$	-	volume da solução inicial
$V_{EDTA}$	-	volume de EDTA utilizado
$\theta$	-	ângulo
$\mu m$	-	micrômetros
$\mu S$	-	microsiemens
$nA$	-	nanoampère
$\chi^2$	-	qui-quadrado
$\Delta G^\circ$	-	variação de energia livre de Gibbs
$\Delta H^\circ$	-	variação de entalpia
$\Delta S^\circ$	-	variação de entropia



# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>20</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>21</b>
3.1 METAIS.....	21
<b>3.1.1 Cálcio.....</b>	<b>21</b>
3.1.1.1 Complexação EDTA.....	22
<b>3.1.2 Sódio e Potássio.....</b>	<b>23</b>
3.1.2.1 Fotometria de chama.....	24
3.2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE QUALIDADE DA ÁGUA.....	24
<b>3.2.1 Dureza.....</b>	<b>24</b>
<b>3.2.2 Salinidade.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2.3 pH.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2.4 Condutividade elétrica (CE).....</b>	<b>27</b>
3.3 ADSORÇÃO.....	28
<b>3.3.1 Cinética de adsorção.....</b>	<b>29</b>
<b>3.3.2 Isotermas de adsorção.....</b>	<b>30</b>
3.3.2.1 Capacidade adsortiva.....	30
3.3.2.2 Modelo de Langmuir.....	31
3.3.2.3 Modelo de Freundlich.....	32
3.4 ARGILAS.....	32
<b>3.4.1 Vermiculita.....</b>	<b>32</b>
3.5 MODIFICAÇÕES EM ARGILAS.....	35
<b>3.5.1 Ionização.....</b>	<b>35</b>
3.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS.....	36
<b>3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>36</b>
<b>3.6.2 Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS).....</b>	<b>37</b>
<b>3.6.3 Difractometria de Raios X (DRX).....</b>	<b>37</b>
<b>3.6.4 Fluorescência de Raios X (FRX).....</b>	<b>38</b>
<b>3.6.5 Determinação da carga zero (PCZ).....</b>	<b>39</b>
<b>3.6.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>39</b>
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>40</b>
4.1 REVISÃO DE ESCOPO.....	40
<b>4.1.1 Perguntas norteadoras.....</b>	<b>41</b>
<b>4.1.2 Seleção.....</b>	<b>41</b>
<b>4.1.3 Estratégia de busca.....</b>	<b>42</b>
<b>4.1.4 Elegibilidade e extração de dados.....</b>	<b>43</b>
<b>4.1.5 Análise dos dados.....</b>	<b>43</b>

4.2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
<b>4.2.1 Materiais, Soluções e Reagentes.....</b>	<b>43</b>
<b>4.2.2 Preparação da vermiculita.....</b>	<b>44</b>
<b>4.2.3 Determinação do ponto de carga zero.....</b>	<b>44</b>
<b>4.2.4 Tratamento das vermiculitas.....</b>	<b>45</b>
4.2.4.1 Ativação escalonada da vermiculita.....	45
<b>4.2.5 Preparação da solução padrão de cálcio.....</b>	<b>47</b>
<b>4.2.6 Determinação de íons de cálcio (Ca<sup>2+</sup>).....</b>	<b>47</b>
<b>4.2.7 Ensaios de adsorção.....</b>	<b>48</b>
<b>4.2.8 Fotometria de chama.....</b>	<b>49</b>
<b>4.2.9 Regeneração do adsorvente.....</b>	<b>50</b>
<b>4.2.10 Caracterização das amostras de vermiculita.....</b>	<b>50</b>
4.2.10.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS).....	50
4.2.10.2 Difratomia de Raios X (DRX).....	50
4.2.10.3 Fluorescência de Raios X (FRX).....	50
4.2.10.4 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	51
<b>4.2.11 Tratamento estatístico.....</b>	<b>51</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>52</b>
5.1 REVISÃO DE ESCOPO.....	52
5.2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	58
5.2.1 Tratamento da vermiculita.....	58
5.2.2 Análise do PCZ e seleção do pH.....	59
5.2.3 Caracterização antes e depois do processo adsortivo.....	61
5.2.4 Análise Difração de Raios-X (DRX).....	64
5.2.5 Análise do Espectro Infravermelho (FTIR).....	67
5.2.6 Eficiência de remoção.....	68
5.2.7 Análise de Fotometria de Chama.....	70
5.2.8 Cinética e Isotermas de Adsorção.....	71
5.2.9 Ciclos de ativação e regeneração do adsorvente.....	72
5.2.10 Medidas de parâmetros termodinâmicos.....	73
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>77</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>79</b>
<b>APÊNDICE A – PRODUTO TÉCNICO.....</b>	<b>90</b>
<b>APÊNDICE B – ARTIGOS SELECIONADOS PARA REVISÃO DE ESCOPO.....</b>	<b>93</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água, conhecida quimicamente como protóxido de hidrogênio ( $H_2O$ ), é uma substância de essencial importância para todas as formas de vida. Ela desempenha um papel fundamental em níveis celulares, permitindo o funcionamento adequado dos processos metabólicos, até a complexidade e equilíbrio dos sistemas naturais em escala macroscópica. Esse recurso hídrico pode ser encontrado em diferentes fases, como sólida, líquida e de vapor, no meio ambiente. Por outro lado, esses estados físicos formam o ciclo hidrológico por meio da transição dos diferentes estados da matéria, interligando-se por meio de trocas de energia (Villar *et al.*, 2022).

Apesar de parecer inesgotável, a distribuição da água revela-se um desafio significativo, com disponibilidade e acessibilidade variando em diferentes regiões e comunidades. A escassez hídrica tem se agravado globalmente devido a fatores como mudanças climáticas, desperdício e aumento da demanda. Estima-se que cerca de 1 bilhão de pessoas enfrentam problemas de acesso à água em todo o mundo, e esse número pode chegar a 1,7 a 2,4 bilhões até 2050 (He *et al.*, 2021). Essas projeções destacam a necessidade de abordar a implementação de medidas para garantir a qualidade do abastecimento de água de qualidade para todos os habitantes.

Nesse contexto, as estratégias para sustentabilidade e saneamento relacionadas à água estão definidas no Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 6: Água Potável e Saneamento. As estratégias do ODS 6 visam melhorar a qualidade da água, reduzir o consumo e o volume de águas residuais não tratadas, bem como otimizar o uso desse recurso, buscando assegurar o fornecimento de água doce e reduzir o impacto da escassez hídrica sobre a população (ONU, 2015).

Vale ressaltar que a escassez hídrica também acarreta outros impactos, como projeções do Banco Mundial indicando perdas de até 6% do Produto Interno Bruto (PIB) em alguns países, devido às consequências na agricultura e na saúde pública (World Bank, 2016). Um parâmetro relevante na qualidade da água é a sua dureza, que está relacionada à presença excessiva de metais com predominância de cálcio e magnésio. A água dura é identificada por altas concentrações desses e de outros metais, o que a torna imprópria para o uso industrial e o consumo humano (Shreve; Brink Jr, 1997).

No setor industrial, a qualidade da água é de extrema importância para atender às necessidades dos processos. Em condições de altas temperaturas, como ocorre em caldeiras e trocadores de calor, certos sais presentes na água, incluindo os de cálcio e magnésio, podem

causar incrustações nas tubulações, comprometendo o desempenho dos equipamentos ou apresentando riscos de acidentes (Shreve; Brink Jr, 1997).

Segundo dados coletados em 2012, a região semiárida brasileira requer elevadas demandas por recursos hídricos, com 64% voltados para a irrigação e 20% para o abastecimento urbano (Brasil, 2012). Entretanto, a região semiárida brasileira enfrenta um desafio considerável em relação ao fornecimento de água, devido ao déficit hídrico resultante da baixa precipitação anual e alta taxa de evaporação, que chega a ser 2,5 vezes maior que a média da chuva. A distribuição irregular das chuvas afeta as atividades agropastoris e a subsistência das famílias agricultoras (Rocha *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2013).

No nordeste brasileiro, especialmente em regiões semiáridas, a população enfrenta dificuldades devido à escassez de chuvas, afetando sua subsistência. Algumas comunidades dependem de águas de mananciais subterrâneos para atender suas necessidades básicas e a atividade agrícola. Contudo, enfrentam problemas de salinidade e concentrações elevadas de íons de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) na água prejudicam sua qualidade. O monitoramento da dureza da água e a análise iônica dos aquíferos são essenciais para uma gestão sustentável desses sistemas. A qualidade da água é tão preocupante quanto a sua disponibilidade (Andrade Junior *et al.*, 2006).

Entre as técnicas mais empregadas na remoção de metais na água estão: a adsorção, osmose reversa, precipitação química, ultrafiltração, biossorção, biomineração e biolixiviação (Reis *et al.*, 2022). Para tratar a água dura, realiza-se o abrandamento, que visa a remoção ou substituição dos íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ). A adsorção se destaca por sua eficácia e bom custo benefício em comparação com outros métodos. O carvão ativado é um dos adsorventes mais conhecidos na purificação da água, mas seu alto custo é uma limitação (Reis *et al.*, 2022). Nesse sentido, o uso de argilas como adsorvente pode representar uma alternativa eficaz e econômica.

O processo de adsorção tem aumentado o interesse na utilização do processo de adsorção em escala industrial. A técnica é relativamente simples e interessante sob o ponto de vista ambiental. Materiais inertes, como as argilas, apresentam um grande potencial para aplicação na remoção de contaminantes, especialmente metais, e têm sido objeto de avanços promissores em pesquisas na área (Padilla-Ortega; Levya-Ramos; Flores-Cano, 2013; Da'na, 2017; Ren *et al.*, 2022). A adsorção é caracterizada pela interação entre um adsorvente e um adsorvato, resultando na aderência das moléculas do adsorbato na superfície de sólidos.

Este trabalho busca investigar os processos de adsorção dos íons cálcio a partir de meio aquoso, empregando vermiculita submetida à tratamento químico normalmente

denominado de ionização, que consiste na saturação do argilomineral com um ou mais íons para posterior troca iônica.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial da vermiculita tratada por ionização escalonada como uma estratégia viável para a remoção de íons cálcio de meio aquoso.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar tempo de equilíbrio de adsorção – dessorção de íons cálcio;
2. Avaliar a influência do pH e concentração do adsorvato na adsorção de íons cálcio;
3. Aplicar técnicas de caracterização para monitorar eficiência de adsorção;
4. Realizar estudo cinético de adsorção de íons cálcio em vermiculita tratada;
5. Realizar estudo termodinâmico da adsorção de íons cálcio em vermiculita tratada;
6. Investigar a regeneração e reutilização do adsorvente;
7. Elaborar um processo não patenteável;

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 METAIS

Os metais alcalinos, tais como o sódio e o potássio, são elementos metálicos com estrutura eletrônica de valência  $ns^1$ . Eles têm uma propensão para formar compostos iônicos simples e a maioria desses compostos é solúvel em água (Weller *et al.*, 2017).

O cálcio e o magnésio são classificados como metais alcalinos terrosos, pertencentes ao grupo com estrutura eletrônica de valência  $ns^2$ , em contraste com o sódio e o potássio. Além disso, eles são menos reativos e mais densos (Weller *et al.*, 2017).

Conforme a Tabela 1 a seguir, as energias de hidratação dos íons são negativas e dependem da carga e do tamanho dos íons. Íons dos metais alcalinos terrosos têm energias de hidratação superiores aos íons dos metais alcalinos devido à maior densidade de carga e à interação mais intensa com os dipolos (Lee, 2000; Weller *et al.* 2017).

Tabela 1 - Raios iônico, iônico hidratado e energias de hidratação

Íon	<sup>a</sup> Raio iônico (pm)	<sup>b</sup> Raio iônico hidratado (pm)	<sup>b</sup> Energia de hidratação (kJ/mol)
Na <sup>+</sup>	102 (6)	358	-406
K <sup>+</sup>	138 (6)	331	-322
Ca <sup>2+</sup>	100 (6)	412	-1650
Mg <sup>2+</sup>	72 (6)	428	-1920

Fonte: <sup>a</sup>Weller *et al.* (2017); <sup>b</sup>Nightingale (1959).

##### 3.1.1 Cálcio

O cálcio é o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre, embora ocupe a sétima posição na água do mar devido à baixa solubilidade do  $\text{CaCO}_3$ . Sua presença é predominante em carbonatos, como calcário, mármore e giz, sendo um componente fundamental em biominerais, como conchas e corais (Weller *et al.*, 2017).

O metal é essencial para diversas funções vitais no corpo humano e é o mineral mais abundante no organismo. Ele se concentra principalmente nos ossos, principal reservatório do nutriente, no plasma sanguíneo e em vários tecidos (França; Martini, 2018).

O átomo de cálcio tem raio metálico de 197 picômetros (pm), enquanto o raio iônico do cátion  $\text{Ca}^{2+}$  é cerca de 100 pm. Além disso, faz parte dos elementos do Grupo 2 da tabela

periódica, conhecidos como metais alcalinos terrosos, os quais apresentam características de metais brancos prateados (Weller *et al.*, 2017).

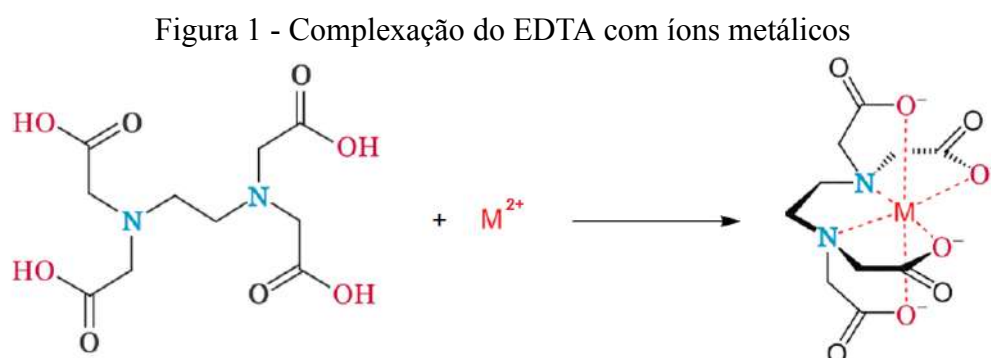
O excesso de cálcio no organismo pode resultar em complicações como hipercalcemia, hipercalciúria, calcificação de tecidos moles e formação de cálculos renais. Por essa razão, o Instituto de Medicina dos Estados Unidos recomenda um limite máximo tolerável de ingestão de cálcio de 2500 mg por dia para adultos entre 19 e 50 anos, reduzindo para 2000 mg por dia para indivíduos com mais de 50 anos (IOM, 2011).

Na agricultura, as exigências nutricionais de uma planta em relação aos macro e micronutrientes que ela obtém do solo, do adubo e do ar para atender às suas demandas fisiológicas dependem da espécie e da cultura (Faquin, 2005).

Na cultura de soja, o cálcio é o quarto maior nutriente extraído do solo, cerca de 12,2 kg para 1000 kg de grãos (Kurihara *et al.*, 2014). A falta de cálcio no solo é corrigida com a aplicação de cal meses antes do plantio. No entanto, um excesso desse nutriente pode diminuir os níveis de fósforo e potássio no solo (Prezotti; Guarçoni, 2013). Na planta, o excesso tem um impacto tóxico, pois se acumula nos tecidos vegetais, gerando internódios, diminuição do tamanho das folhas e causando distúrbios no metabolismo vegetal (Rocha; Du Toit; Gonçalves, 2019).

### 3.1.1.1 Complexação EDTA

O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) é um reagente analítico amplamente utilizado para formar complexos 1:1 com a maioria dos íons metálicos, independentemente da carga do cátion. Nesse processo (Figura 1), os íons metálicos atuam como ácidos de Lewis, recebendo pares de elétrons, enquanto os ligantes funcionam como bases de Lewis, doando esses pares de elétrons (Vogel, 2002; Harris, 2005; Skoog; West; Holler, 2006).



Fonte: Adaptado de Bin-Shafique *et al.* (2022).



Em análises de água, é frequentemente empregado para determinar a dureza, formando complexos com íons de cálcio e magnésio (Skoog; West; Holler, 2006). O íon cálcio é um ácido duro, reconhecido por ser pouco polarizável e por preferir interagir com ânions pequenos e altamente carregados, bem como com espécies aniônicas que possuem oxigênio ou nitrogênio em suas estruturas, como no caso do EDTA, formando um complexo estável (Shriver *et al.*, 2008).

Para a titulação de íons  $\text{Ca}^{2+}$ , utiliza-se um tampão amoniacal em pH 10. Nesse pH, uma porção do EDTA está presente como  $\text{HY}^{3-}$ , e a constante de formação condicional é  $1,8 \times 10^{10}$  (Yappert; Dupre, 1997; Macedo; Almeida; Quadro, 2021). Devido a essa constante elevada, o complexo resultante é muito estável, proporcionando nitidez na titulação.

O complexo com íons de cálcio formado em solução é incolor, mas o ponto final da titulação pode ser detectado utilizando um indicador metalocrômico, como o negro de eriocromo T. Inicialmente, a solução apresenta tons róseos e, após a viragem, assume tons azulados em pH 10 (Baird; Bridgewater, 2017). Essa alteração na cor indica o ponto final da titulação, quando o EDTA, após complexar todos os íons  $\text{Ca}^{2+}$  previamente ligado ao indicador preto de eriocromo T na solução. Essa remoção acontece porque o EDTA tem uma afinidade maior pelo  $\text{Ca}^{2+}$  comparado ao indicador (Yappert; Dupre, 1997; Macedo; Almeida; Quadro, 2021).

### 3.1.2 Sódio e Potássio

O sódio é encontrado na forma do mineral sal-gema ( $\text{NaCl}$ ) em lagos, na água do mar e como resíduo de lagos antigos. O cloreto de sódio representa 2,6% da massa da biosfera, com os oceanos contendo  $4 \times 10^{16}$  toneladas deste sal (Weller *et al.*, 2017).

O átomo de sódio tem raio metálico de 186 picômetros (pm), enquanto o raio iônico do cátion  $\text{Na}^+$  é cerca de 102 pm. Além disso, faz parte dos elementos do Grupo 1 da tabela periódica, conhecidos como metais alcalinos, os quais apresentam características de metais brancos prateados (Weller *et al.*, 2017).

Os sais e compostos contendo íons  $\text{Na}^+$ , que são suscetíveis à troca iônica, são amplamente utilizados em tecnologias para o abrandamento da água (Weller *et al.*, 2017). No entanto, a alta concentração de sódio pode comprometer a estrutura do solo e reduzir a infiltração de água (Park *et al.*, 2014). Dessa forma, a relação entre sódio, cálcio e magnésio é

que irá determinar a condutividade hidráulica da água no solo (Bauder *et al.*, 2007; Amaral, 2011).

O potássio é um dos macronutrientes e são absorvidas na forma de  $K^+$ ; (Timilsena *et al.*, 2015). A nutrição adequada de potássio é amplamente reconhecida na literatura por sua relevância tanto para a qualidade dos frutos quanto para a resistência a doenças (Zörb; Senbayram; Peiter, 2014). O potássio, sendo o segundo nutriente mais absorvido pelas plantas. Embora não tenha uma função estrutural, sua mobilidade elevada permite sua absorção e transporte como cátion ( $K^+$ ). O potássio desempenha papéis importantes nas atividades celulares do vegetal em vários processos de crescimento, regulando a atividade enzimática, responsável por mais de 60 enzimas, em diversos processos fisiológicos e metabólicos, como a fotossíntese (Wang *et al.*, 2012).

#### 3.1.2.1 Fotometria de chama

A técnica de fotometria de chama visa identificar a presença de metais alcalinos como sódio e potássio e seus compostos, determinar quantitativamente a medida da concentração dos elementos em uma solução de um sal de metal alcalino conforme a variação da intensidade do espectro de emissão (Weller *et al.*, 2017).

### 3.2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE QUALIDADE DA ÁGUA

#### 3.2.1 Dureza

A alta concentração de metais na água é reconhecida pelos consumidores quando percebem a formação de acúmulos de resíduos de sabão e pela necessidade de utilizar uma quantidade maior de sabão para obter espuma e uma limpeza adequada (World Health Organization, 2022).

A dureza está associada à presença de sais metálicos em água de predominância de cátions como cálcio e magnésio ( $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ). Esse índice pode ser temporário ou permanente a depender dos tipos das espécies químicas. A temporária, quanto mais solúvel maior facilidade de serem eliminadas por fervura, o caso dos bicarbonatos e dos carbonatos (APHA, 1999; World Health Organization, 2022). Por outro lado, a dureza do tipo permanente dá-se

pela interligação dos íons catiônicos com cloretos ou sulfatos, impossibilitado da decomposição por aquecimento (APHA, 2017; World Health Organization, 2022;).

A dureza total é a soma da dureza permanente e temporária, geralmente indicada como a quantidade de miligramas por litro ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (Brasil, 2006). Segundo a Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, norma emitida pelo Ministério da Saúde do Brasil, que altera o anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, que estabelece os padrões de qualidade da água para consumo humano, o valor máximo permitido para a dureza total da água é de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  (Ministério da Saúde, 2021).

Segundo a Organização Mundial de Saúde, uma água é designada por água muito dura quando apresenta uma concentração em carbonato de cálcio superior a  $300 \text{ mg.L}^{-1}$ ; dura com concentração entre  $150$  e  $300 \text{ mg.L}^{-1}$ , moderadamente dura entre  $60$ - $150 \text{ mg.L}^{-1}$  e macia quando os teores em carbonato de cálcio são  $< 60 \text{ mg.L}^{-1}$  (APHA, 1999; World Health Organization, 2022).

Embora não há um consenso formal a respeito da classificação da dureza da água, para alguns autores, a água com concentração de  $\text{CaCO}_3$ , entre  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  é considerada água dura e acima de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  muito dura, conforme a Tabela 2 a seguir (Shreve; Brink Jr, 1997).

Tabela 2 - Classificação da dureza da água

Grau	$\text{CaCO}_3$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\text{CaCO}_3$ ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )
Macia	0 – 60	0,0 – 0,6
Média	60 – 150	0,6 – 1,5
Dura	150 – 300	1,5 – 3,0
Muito Dura	> 300	> 3,0

Fonte: Adaptado World Health Organization (2022).

### 3.2.2 Salinidade

A salinidade é um parâmetro utilizado na análise de água, pois altas concentrações de sais podem ter um efeito osmótico prejudicial, dificultando a captação de água pelas plantas e causando diminuição de desempenho na agricultura (Almeida, 2010). Nas regiões semiáridas, a alta salinidade possui complicações ainda mais acentuadas devido às condições climáticas, características geológicas, qualidade da água e práticas de irrigação (Souza *et al.*, 2016).

A concentração de sais solúveis na solução do solo resulta na formação de solos salinos, nos quais há acúmulo de íons como sódio ( $\text{Na}^+$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) e potássio ( $\text{K}^+$ ). Os cloretos e sulfatos são os mais comuns, enquanto os carbonatos e nitratos são encontrados em menor quantidade (Sahab, *et al.* 2021).

De acordo com Cordeiro (2001) e Porto *et al.* (2019), se a concentração de sódio ( $\text{Na}^+$ ) na água for significativamente maior do que a de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), isso pode levar à sodificação do solo, pois o sódio tem o potencial de deslocar o cálcio e o magnésio que estão adsorvidos no solo.

### 3.2.3 pH

O pH é uma medida que se refere ao inverso logaritmo decimal das concentrações dos íons hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) em uma solução. Esse parâmetro é um dos mais importantes na análise de água pois afeta diversas reações químicas e processos biológicos (Parron; Muniz; Pereira, 2011). Ele fornece uma indicação da acidez ou alcalinidade da solução, é uma grandeza que varia em uma escala de 0 a 14, tal como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Escala de pH correspondente a Acidez/Alcalinidade

Número de pH	Classificação
< 7	Ácido
= 7	Neutro
> 7	Alcalino

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Em soluções aquosas, o íon hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) é proveniente da ionização de ácidos (Figueiredo, 2000). No caso da água, de forma teórica, pode sofrer uma reação química conhecida como auto ionização ou dissociação iônica da água conforme a equação 1 a seguir:



Na forma de equilíbrio, a água por ter concentração constante define-se uma nova constante de equilíbrio, representado na equação 2 a seguir:

$$K_w = [\text{H}^+].[\text{OH}^-] \quad (2)$$

Segundo Piveli e Kato (2005), o valor de  $K_w$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  é de  $1,1 \times 10^{-14}$ . Por meio da formulação matemática anterior, em 1909 Sørensen criou a escala do pH extraíndo o logaritmo dos membros da equação 3 e 4, obtendo-se:

$$\begin{aligned} -\log K_w &= -\log [H^+] - \log [OH^-] \\ \therefore \quad pK_w &= pH + pOH \\ \therefore \quad \text{a } 25^\circ\text{ C} &\Rightarrow pH + pOH = 14 \end{aligned} \quad (3)$$

A partir da demonstração de Piveli e Kato (2005), fica evidente que o ponto neutro a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  corresponde a mediana da escala,  $pH = 7$ . Em relação a temperatura, o valor do  $pK_w$  varia com a temperatura, logo valores de pH e pOH para neutralidade serão diferentes.

Nesse sentido, o pH pode afetar a solubilidade de substâncias, a formação de precipitados, atividade de íons, eficiência de reações químicas e os processos de adsorção (Piveli; Kato, 2005; Nascimento *et al.*, 2014).

Para determinação do pH de uma solução utiliza-se equipamento pHmetro ou o papel indicador universal de pH, menor precisão (Piveli; Kato, 2005).

### 3.2.4 Condutividade elétrica (CE)

A condutividade elétrica é a capacidade de uma solução aquosa conduzir corrente elétrica. Essa condutibilidade depende da presença de íons, concentração e da temperatura. Os ácidos e bases inorgânicos possuem boa condutibilidade elétrica, do contrário dos compostos que não se dissociam como os compostos orgânicos possuem pouca condutibilidade (Parron; Muniz; Pereira, 2011).

Quanto maior o conteúdo salino maior a condutividade elétrica (Tabela 4). Tal parâmetro pode ser medida pelo condutímetro e expressa em  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ou  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Em grande parte das irrigações na Espanha, que utilizam água superficial, é comum encontrar uma faixa de salinidade das águas em torno de 0,4 a 1,0  $\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$  (Almeida, 2010; Parron; Muniz; Pereira, 2011).

Tabela 4 - Relação de fontes de água e suas condutividades elétricas

Fonte	CE
Água da chuva	0,15 dS m <sup>-1</sup>
Água média dos rios	0,2 - 0,4 dS m <sup>-1</sup>
Água média do oceano Atlântico	55 dS m <sup>-1</sup>
Água média irrigação	0,75 - 2,25 dS m <sup>-1</sup>

Fonte: Adaptado de Almeida (2010).

A medição da CE da água desempenha um papel indicativo das condições hidroquímicas. As mudanças ao longo do tempo na CE podem fornecer informações sobre as diferentes origens das águas subterrâneas, além de auxiliar na detecção de anomalias na água de poços (Almeida, 2010).

### 3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo físico-químico que consiste na transferência de massa em fluidos para superfície de sólidos. Esse método tem sido amplamente utilizado no tratamento de efluentes industriais e na proteção ambiental (Nascimento *et al.*, 2014). Segundo as conclusões de Mello *et al.* (2013), a adsorção é condicionada pelas características dos adsorventes, que são determinantes nas interações físicas e químicas, como fisissorção e quimissorção.

Um dos mecanismos de captura dos íons cátions é a fisissorção, que está associada à existência de cargas na estrutura mineral, ela ocorre em toda a extensão do adsorvente, diferentemente da adsorção química que se limita a pontos específicos da superfície (Nascimento, 2014). A fisissorção ocorre devido às ligações fracas, como as interações de Van der Waals, entre o aluminossilicato (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) e os cátions metálicos presentes na solução, contato meramente físico (Mozgawa; Król; Bajda, 2009; Possebon; Vieira, 2021). Outro detalhe da fisissorção envolve a possibilidade de haver várias camadas de adsorbatos (Gomide *et al.*, 1980 apud Nascimento, 2014).

Em contrapartida, a quimissorção é um mecanismo no qual ocorrem interações mais fortes entre adsorvato-adsorvente, caracterizadas por ligações químicas, como ligações covalentes ou iônicas, o que torna o processo menos reversível (Mozgawa; Król; Bajda, 2009; Possebon; Vieira, 2021). A adsorção química demonstra alta especificidade em relação às áreas de contato e depende da conformação dos sítios ativos (Nascimento, 2014). Nesse

sentido, pode-se dizer que haverá componentes que não serão possíveis de serem adsorvidos quimicamente

### 3.3.1 Cinética de adsorção

No processo de adsorção, os estudos dos modelos cinéticos são importantes para a análise do tratamento de efluentes em meio aquoso. Para este trabalho, envolveu os modelos clássicos de pseudo-primeira ordem e o pseudo-segunda ordem, os modelos mais empregados na literatura (Rocha *et al.*, 2012).

O modelo pseudo-primeira ordem descreve o comportamento adsorptivo baseado na capacidade dos sólidos (Lagergren, 1898). A equação do modelo cinético é expressa como:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (4)$$

Onde  $q_e$  é a capacidade adsorção unitária no tempo de equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_t$  é a capacidade de adsorção unitária no tempo ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $k_1$  é a constante de taxa cinética pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de contato (min).

O modelo pseudo-segunda ordem sugere que a capacidade adsorção está relacionada proporcionalmente ao número de sítios ativos livres no material adsorvente (Ho; Mckay, 1999; Blanchard; Maunaye; Martin, 1984). A equação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem é expressa como:

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (5)$$

Onde  $q_e$  é a capacidade adsorção unitária no tempo de equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_t$  é a capacidade de adsorção unitária no tempo ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $k_2$  é a constante de taxa cinética taxa cinética de pseudo-segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) e o  $t$  é o tempo de contato (min).

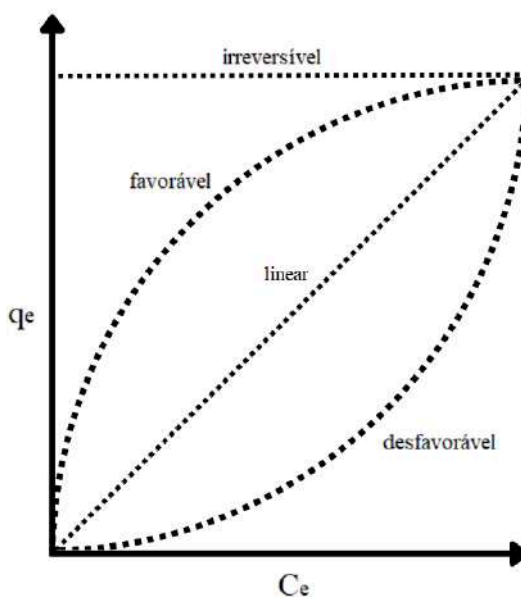
### 3.3.2 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é uma representação matemática que indica a quantidade de um soluto específico adsorvido por uma superfície adsorvente, em relação à concentração de equilíbrio desse soluto na solução, mantendo-se a temperatura constante.

A obtenção da isoterma de adsorção é um processo simples que envolve adicionar uma massa de adsorvente a um volume determinado ( $V$ ) de diferentes soluções com concentrações iniciais conhecidas ( $C_0$ ). Quando o equilíbrio de adsorção é alcançado, pode-se plotar a capacidade de adsorção ( $q$ ) em relação à concentração de equilíbrio ( $C_e$ ).

Dessa forma, é possível criar gráficos de ( $q$ ) no eixo vertical, em função de ( $C_e$ ) no eixo horizontal. Em resumo, as isotermas de adsorção são representações gráficas que exibem as alterações na concentração de equilíbrio no sólido adsorvente em relação à pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma temperatura específica, conforme ilustrado na Figura 2 (Nascimento, 2014).

Figura 2 - Algumas formas possíveis de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de Moreira (2008); Nascimento *et al.* (2014).

#### 3.3.2.1 Capacidade adsortiva

Durante o processo de adsorção, quando a concentração do meio é constante, pode-se dizer que o sistema atingiu o estado de equilíbrio. Com isso, é possível determinar a



capacidade de adsorção do adsorvente por meio da equação a seguir à equação (6) (Nascimento, 2014).

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m} \quad (6)$$

Onde:

$q_e$ : capacidade de adsorção do adsorvente;

$C_o$ : concentração inicial do adsorvato;

$C_e$ : concentração do adsorvato no estado de equilíbrio (em mol.L<sup>-1</sup> ou g.L<sup>-1</sup>);

$V$ : volume da solução;

$m$ : massa do adsorvente;

### 3.3.2.2 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é baseado na premissa de adsorção em monocamada, em locais específicos do adsorvente, e atinge o equilíbrio químico, no qual a taxa de adsorção se iguala à taxa de dessorção (Langmuir, 1918). É relevante mencionar que essa adsorção é reversível, o que permite a dessorção das moléculas adsorvidas de volta ao meio. É um modelo amplamente utilizado na descrição de processos de adsorção em diferentes áreas científicas, como demonstrado na equação (7).

$$q = \frac{K_L \cdot b \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (7)$$

Onde:

$q$ : quantidade de material adsorvido em mg.g<sup>-1</sup>;

$C_e$ : concentração do adsorvato em equilíbrio em mg.L<sup>-1</sup>;

$K_L$ : constante de afinidade de Langmuir (em L.mg<sup>-1</sup>);

$b$ : capacidade máxima de adsorção mg.g<sup>-1</sup>.

### 3.3.2.3 Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich, que foi desenvolvido empiricamente, é considerado adequado para descrever dados experimentais de adsorção física, principalmente quando o meio fluido é líquido, conforme expresso nas equações 8 e 9 (Armbruster; Austin, 1944).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

Na forma linearizada:

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} + \log C_e \quad (9)$$

Onde:

$q_e$ : quantidade de soluto adsorvido (em mg.g<sup>-1</sup>);

$K_F$ : é a constante de Freundlich (em mol.g<sup>-1</sup> ou mg.g<sup>-1</sup>);

$C_e$ : concentração de equilíbrio em solução (em mg.L<sup>-1</sup>);

1/n: é um parâmetro empírico.

## 3.4 ARGILAS

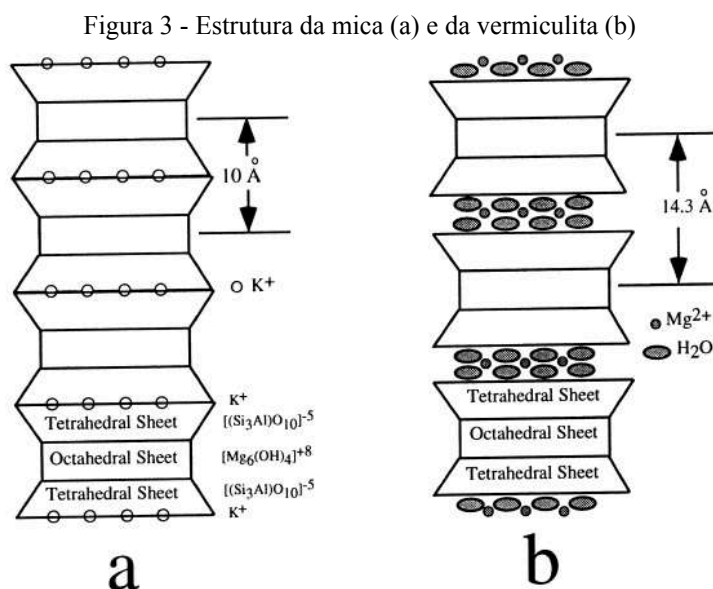
A argila é um mineral natural presente em rochas sedimentares, caracterizado por grãos de tamanho inferior a 2 µm. Composta principalmente por silicatos hidratados de alumínio, incluindo a caulinita, a montmorilonita e a illita. Devido à sua estrutura porosa, além de possuir uma alta capacidade de retenção de água e nutrientes, tornando-se essencial no armazenamento de água para plantas, a argila também possui propriedades adsorventes, ou seja, é capaz de atrair e reter substâncias em sua superfície, sendo utilizada em processos de adsorção de contaminantes em tratamentos ambientais e industriais (Ugarte; Sampaio; França, 2008).

### 3.4.1 Vermiculita

A vermiculita, (Mg, Fe)<sub>3</sub>[(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>][OH]<sub>2</sub>4H<sub>2</sub>O é um silicato hidratado de formato lamelar, de composição variável, contendo magnésio, alumínio, ferro, além de outros metais.

As características são as mesmas encontradas nas micas, essas últimas se alteradas pelo intemperismo, por exemplo, podem resultar na formação das vermiculitas. O nome é originado do latim *vermiculus*, que significa verme ou pequeno verme. Essa denominação se deve ao fato da argila se expandir ao ser aquecida, apresentando movimentos que assemelham aos vermes (Ugarte; Sampaio; França, 2008).

A estrutura da mica se assemelha a da vermiculita (Figura 3) composta por partes unitárias na proporção de 2 para 1, sendo duas camadas tetraédricas de silício e uma camada octaédrica de alumínio (Klein; Dutrow, 2008). Diferenciam-se pela hidratação que por sua vez é devido às ações de intempéries nas micas, como a biotita ou muscovitas, formando as vermiculitas.



Fonte: Adaptado de (Bigham *et al.*, 2001; Ugarte; Sampaio; França, 2008).

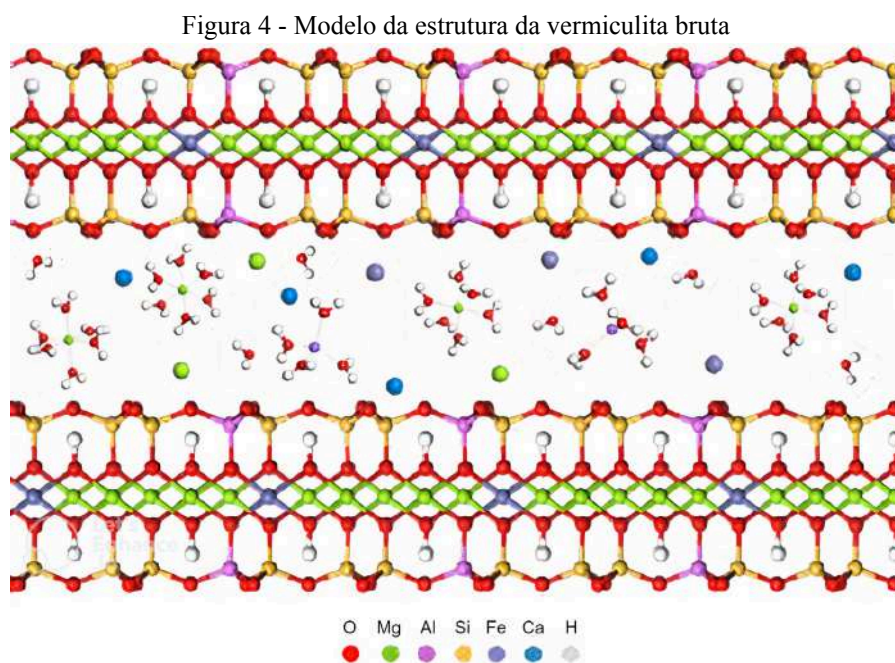
O Brasil possui aproximadamente 11% das reservas globais de vermiculita, os depósitos e jazidas encontradas até o ano 2008 se concentram nos estados da Paraíba, Goiás e Piauí. A ausência de amianto nos minérios brasileiros valoriza os concentrados de vermiculita. Em contraste, os produtores americanos enfrentam desafios devido à fragmentação das reservas em várias minas e à contaminação com amianto, o que tem aumentado os custos operacionais (Reis, 2002; Ugarte; Sampaio; França, 2008).

O estado de Goiás destaca-se como maior produtor do mineral. No ano de 2019, o país evidenciou-se como grande produtor de Nióbio, Ferro e Vermiculita, nessa ordem no mercado internacional (ANM, 2019; Instituto Brasileiro de Mineração, 2020).

Os autores descrevem que as vermiculitas como um material de elevada área superficial, porosidade e carga superficial negativa que são apropriados para uso como

adsorvente. Acredita-se que a capacidade de troca iônica desse componente varie entre 100 e 130 meq/100g, destacando sua capacidade significativa de realizar trocas iônicas (Ugarte; Sampaio; França, 2008; Sodré, 2012).

Os cátions podem ser substituídos, no espaço interlaminar (Figura 4), por outros cátions presentes em solução aquosa, sem alterar a estrutura cristalina (Froehner *et al.*, 2009). Os cátions hidratados, complexos variados dependendo de sua carga e raio iônico, preenchem o espaço interlaminar, equilibrando as cargas elétricas geradas pelas substituições isomórficas na estrutura mineral (Vargas; Silva; Vieira, 2021). Os cátions hidratados como magnésio e cálcio podem ser substituídos por potássio, sódio e entre outros metais.



Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2020).

A argila, como a vermiculita, obtida a partir de materiais amplamente disponíveis, de baixo custo, não prejudiciais e passíveis de reciclagem, tem alto potencial de ser um adsorvente desejado. (Ummartyotin; Pechyen, 2016).

O espaçamento interplanar basal, da vermiculita é influenciado pelo tipo de íon inorgânico presente e pelas condições de umidade ambiental. Além disso, as dimensões das folhas tetraédricas e octaédricas são variáveis, dependendo do número e da carga dos cátions presentes na folha octaédrica (Malla, 2008).

As vermiculitas apresentam baixa dureza, classificada entre 2,1 e 2,8 na escala Mohs<sup>1</sup>, bem como densidade variando em torno de 900 kg/m<sup>3</sup> (Malla, 2008; Ugarte; Sampaio; França, 2008).

Considerando as características anteriormente discutidas, tais como sua alta capacidade de troca catiônica, expansibilidade e resistência a altas temperaturas, torna-se evidente o potencial versátil da vermiculita. Essas propriedades conferem a este mineral micáceo uma ampla gama de aplicações em diferentes setores, desde o agrícola até a indústria de materiais de construção (França *et al.*, 2016).

A propriedade de troca catiônica é uma característica importante da vermiculita, pois, esta troca permite modificar quimicamente a sua estrutura afetando diretamente as suas propriedades físico-químicas e viabilizando a sua aplicação em processos tecnológicos (Cvejn *et al.*, 2021).

Segundo Ugarte, Sampaio e França (2008), a vermiculita expandida, quando recoberta com magnésio, pode remover gases poluentes ricos em enxofre (S) e nitrogênio (N). Sugerindo a argila como um material promissor para a remediação da poluição do ar.

### 3.5 MODIFICAÇÕES EM ARGILAS

Modificações por processos físicos e/ou químicos, como ionização, intercalação de compostos orgânicos e/ou sais complexos, acidificação, pilarização e lixiviação, têm a capacidade de alterar as propriedades texturais e estruturais das argilas, bem como sua acidez (Volzone, 2007). Essas modificações influenciam significativamente a capacidade de adsorção dos minerais de argila.

#### 3.5.1 Ionização

Conforme descrito por Almeida Neto *et al.* (2014), para o tratamento da vermiculita expandida com cloreto de sódio, a argila passou por um processo de tratamento com sódio em meio ácido. Este procedimento envolveu a imersão da em uma solução de NaCl a 1 %, com pH ajustado para 3 utilizando uma solução de HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, na proporção de 10 gramas por litro, e agitação a 120 rpm por 3 horas.

---

<sup>1</sup> A Escala de Mohs quantifica a dureza dos minerais, isto é, mede a resistência ao risco que um mineral tem em relação a outro mineral, emprega a dureza de minerais conhecidos como parâmetros, variando de 1 a 10. Fonte: Liccardo, A. M., Guimarães, G. B.; Pimentel, C. S. (2016). Minerais: características e principais propriedades. Ponta Grossa: Estúdio Texto.

### 3.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS

#### 3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No microscópio eletrônico de varredura, a obtenção de uma micrografia ocorre após a injeção acelerada de elétrons por uma diferença de potencial elétrica de 1 kV a 30 kV através de lentes electromagnéticas. Essas lentes direcionam os feixes de elétrons à amostra. Quando os feixes atingem a amostra é emitido várias radiações, umas delas sendo raios X, além de defletir os elétrons incidentes (Skoog; Holler; Nieman, 2002; Brandão *et al.*, 2007; Sun *et al.*, 2020;). Por meio de placas de detectores, é captada esses elétrons refletidos formando uma imagem de elétrons retroespalhados (Brandão *et al.*, 2007).

Cabe lembrar que essa imagem é oriunda do feixe primário, esse tipo possui resolução de até 5.000 vezes. Além disso, também pode ser formada a imagem de elétrons secundários, que permite aumento visual entre 50.000 a 100.000 vezes. Esse último tipo de micrografia, sendo originada pelas emissões dos átomos constituintes da amostra (Brandão *et al.*, 2007).

O uso da microscopia eletrônica possui vantagem em relação à microscopia óptica na caracterização das superfícies, pois não está sujeita às limitações impostas pelos efeitos da difração. Logo, as imagens são mais detalhadas e mais precisas revelando estruturas e propriedades que poderiam passar despercebidas em técnicas ópticas convencionais (Skoog; Holler; Nieman, 2002; Sun *et al.*, 2020).

Através da varredura da superfície da amostra com feixes de elétrons energéticos, a microscopia eletrônica permite a obtenção de várias excitações. Essas excitações são detectadas por meio de sinais como elétrons espalhados ou fótons de energia variável fornecendo informações detalhadas sobre a estrutura e composição da amostra. Essa técnica é fundamental em diversas áreas como ciências dos materiais, nanotecnologia e biologia (Skoog; Holler; Nieman, 2002).

A imagem microscópica é caracterizada por três parâmetros: aumento, resolução e contraste. O aumento determina a ampliação da imagem em relação ao objeto original, a resolução refere-se à capacidade de distinguir detalhes finos e o contraste para a formação da imagem, permitindo a distinção dos traços característicos da estrutura em relação ao plano de fundo (Holler; Skoog; Crouch, 2009; Sun *et al.*, 2020).

### 3.6.2 Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS)

Um espectrômetro de raio x dispersivo de energia consiste em uma fonte policromática. O EDS é um detector especial utilizado em conjunto com o MEV, com capacidade de fornecer informações qualitativas e semiquantitativas (Lugg *et al.*, 2015). Os elementos de número atômico menor do que 5 não são possíveis de serem detectados, para dispositivos mais antigos não detectam os átomos com número de próton menor que 11 (Figueiredo, 2000). Possui desvantagem na resolução em comprimentos de onda mais longos do que 1 Å, em contrapartida possui resoluções mais precisas em comprimentos de ondas mais curtos (Holler; Skoog; Crouch, 2009).

### 3.6.3 Difratometria de Raios X (DRX)

Os Raios X são radiações de alta energia e comprimento de onda menor do que a luz visível, variando de  $10^{-2}$  Å a  $10^2$  Å, com propriedades penetrantes. Essas radiações ocorrem quando uma partícula carregada eletricamente e com alta energia cinética é rapidamente desacelerada ao colidir com átomo alvo (Brandão *et al.*, 2007).

Nesse sentido, a técnica de difração de Raios X fundamenta-se na emissão de radiação na amostra a ser analisada. Esse procedimento é muito utilizado para identificar componentes e estruturas cristalinas (Petricic; Vaitsman, 2000). A identificação decorre dos padrões dos feixes eletromagnéticos refletidos nos materiais cristalinos em várias direções, característicos de cada tipo de minerais (Figueiredo, 2000). Nesse viés após a dispersão dos Raios X em uma substância, ocorrem fenômenos de interferência construtiva e destrutiva entre os feixes resultando em um processo de difração de ondas (Holler; Skoog; Crouch, 2009).

Segundo Nascimento *et al.* (2014), a depender do material, o exemplar poderá apresentar padrões estruturais de frações com características amorfas e cristalinas. A estrutura amorfa, apresenta reflexões de raios de forma desordenada. Diferentemente, a estrutura cristalina é constatada quando há repetições de feixes em paralelo, indicando uma estrutura organizada. Dessa forma, com esses dados obtém-se um padrão de difração com picos diferentes conforme a angulação.

A análise qualitativa da DRX através da interpretação desses padrões é possível identificar a composição da amostra, isso baseia-se na posição das linhas em termos de ângulo de difração ( $\theta$  ou  $2\theta$ ) e intensidade. Essa inclinação é dada pelo espaçamento dos planos cristalinos enquanto a intensidade depende dos átomos componentes (Petricic; Vaitsman,

2000; Skoog; Holler; Nieman, 2002; Brandão, *et al.* 2007). O fenômeno da difração, conforme Brandão *et al.* (2007) ocorre quando segue as condições geométricas expressas pela lei de Bragg a seguir:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (10)$$

Onde:

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios X

$d$  = espaçamento interplanar

$\theta$  = ângulo de difração

$n$  = múltiplo inteiro do comprimento de onda

Por meio da equação (9), lei de Bragg, e com comprimento de onda conhecido dos raios X é possível obter os espaçamentos entre os planos para os picos de difração (Skoog; Holler; Nieman, 2002).

Os mesmos autores, afirmam que a identificação dos cristais é meramente experimental e observacional. A análise de difratograma de um exemplar é por meio de comparação dos padrões conhecidos nos bancos de dados. A partir disso, é possível investigar a composição material.

### 3.6.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica fluorescência de raios X (FRX), que é um procedimento de excitação com emissão secundária, é amplamente utilizada em análises de materiais na identificação e quantificação de elementos químicos e composições químicas. O método é fundamentado na geração e detecção de raios X que são radiações eletromagnéticas de alta frequência, produzidas pelo fenômeno fotoelétrico (Petricic; Vaitsman, 2000).

Quando um material é analisado por FRX, passa por uma irradiação que energiza os átomos da amostra e levando-os a emitir fluorescência, produzindo raios X de segunda ordem (Petricic; Vaitsman, 2000). Cada elemento químico emite radiação num determinado comprimento de onda. E a intensidade de emissão de raio-x é proporcional à concentração do elemento na amostra.

O método FRX é muito vantajoso na análise qualitativa dos elementos químicos por não ter caráter destrutivo, mantendo a preservação da amostra (Skoog; Holler; Nieman, 2002).



A desvantagem da técnica está na limitação de identificação de elementos químicos com número atômico maior que 8. Além da análise qualitativa, o procedimento também pode ser empregado como método analítico semi-quantitativo (Skoog; Holler; Nieman, 2002).

### **3.6.5 Determinação da carga zero (PCZ)**

Os pontos de carga zero representam os níveis de pH nos quais os componentes da superfície atingem uma carga neutra. O objetivo de medir o ponto de carga zero de argilas, busca-se otimizar o processo de adsorção através da avaliação da carga superficial do adsorvente (Fiol; Villaescusa, 2008).

A interação do adsorvente com o meio ocorre quando este se carrega negativamente em soluções com pH acima do PZC. Esses pontos podem ser influenciados por interações com cátions superficiais, aumentando-os, ou com ânions, diminuindo-os (Fiol; Villaescusa, 2008; Cardoso *et al.* 2011). A compreensão do ponto de carga zero permite determinar a carga superficial predominante do adsorvente.

### **3.6.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

FTIR é uma técnica amplamente utilizada na análise de moléculas simples e sistemas mais complexos, como tecidos e células. A interpretação dos espectros obtidos depende de fatores como as massas atômicas, as constantes de força das ligações e a geometria molecular, que influenciam a frequência e o comprimento de onda analisados (Silverstein; Webster; Kiemle, 2005; Berthomieu; Hienerwadel, 2009).

A espectroscopia no infravermelho (IV) se refere à interação entre radiação infravermelha e materiais, abrangendo a faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , que está situada entre o espectro visível e as micro-ondas no espectro eletromagnético. (Cantor; Schimmel, 1980). Em síntese, a FTIR visa uma análise da estrutura e composição para caracterização de materiais.

## 4 METODOLOGIA

A revisão bibliográfica foi adotada para maior compreensão do tema em estudo e posterior avanço às próximas etapas: Revisão de Escopo (RE) e Desenvolvimento Experimental (DE). Na RE, é realizada uma abordagem mais estruturada que segue um protocolo específico para identificar, selecionar e avaliar de forma sistemática os estudos relevantes sobre as questões de pesquisa. Por fim, exploramos o DE, que foi essencial para a coleta de dados empíricos, estatisticamente significativos.

### 4.1 REVISÃO DE ESCOPO

A construção do conhecimento científico se inicia com a pesquisa sobre o tema de interesse, permitindo identificar o que já é conhecido, as divergências existentes e as lacunas que ainda precisam ser esclarecidas, o que gera oportunidades de novas investigações. (Botelho; Cunha; Macedo, 2011). A pesquisa consiste em uma revisão da literatura baseada em evidências científicas, utilizando o método de revisão de escopo.

Esse tipo de revisão busca reunir trabalhos relevantes em uma área de estudo, sem se limitar a uma questão de pesquisa específica ou ao design do estudo. A metodologia é igualmente rigorosa e reprodutível, descrevendo os achados. Não tem como objetivo compilar os resultados ou avaliar criticamente a qualidade das evidências encontradas (Arksey; O'malley, 2005; Peters *et al.*, 2015; Munn *et al.*, 2018; Peters *et al.*, 2017).

De acordo com Tricco *et al.* (2018), esse tipo de revisão pode ser realizado para diversos objetivos. Elas podem analisar a extensão, a abrangência (a variedade) e a natureza das evidências relacionadas a uma questão de forma atender as recomendações do Preferred Reporting Items for Systematic review and Meta-Analyses extension for Scoping Reviews (PRISMA ScR). Consiste em fornecer uma visão geral do cenário da produção científica no campo de interesse, a fim de investigar as lacunas existentes. Pode haver modificações no protocolo em virtude da área do conhecimento.

Para essa revisão, conforme as orientações de Levac, Colquhoun e O'Brien (2010), em etapas: (1) identificação de estudos a partir das questões norteadoras; (2) seleção de estudos a partir da leitura de títulos, resumos e exclusão de duplicatas; (3) elegibilidade, para avaliar a relevância dos estudos ao tema de investigação utilizando critérios de inclusão e exclusão; (4) inclusão dos estudos selecionados para análise mais detalhada; (5) extração de dados; e (6)

discussão dos resultados. A partir disso, foi seguido o protocolo de Lima, Costa e Lima (2024) que se encontra em domínio público.

#### **4.1.1 Perguntas norteadoras**

Para elaboração das perguntas científicas norteadoras para conduzir o desenvolvimento da pesquisa, as quais foram estabelecidas a partir de tópicos relevantes abordados na literatura na primeira etapa dessa fase. Dessa forma, foram criados os seguintes questionamentos:

Questão 1. Quais são as metodologias mais empregadas no tratamento das vermiculitas para a adsorção de metais?

Questão 2. Quais são as tendências de pesquisas dos metais a serem removidos nos corpos hídricos?

Questão 3. Quais são as técnicas analíticas mais empregadas na caracterização da vermiculita?

#### **4.1.2 Seleção**

Inicialmente, foram realizadas as buscas em 2023 por dois pesquisadores independentes, AFSL e TRRTC, nas seguintes bases de dados selecionadas para atender ao estudo: as plataformas *Web of Science*, *Scopus* e *Science Direct*. A preferência por essas bases escolhidas se deve ao fato de englobarem artigos publicados por editoras científicas que possuem credibilidade no meio acadêmico.

Para a seleção de palavras-chaves e descritores, foram considerados os seguintes termos: vermiculita, argila, adsorção, modificação de argilas, nanotecnologia ambiental, remediação de água e desempenho de adsorventes. Além disso, foram utilizados descritores como processos de adsorção para tratamento de água, técnicas de modificação de argilas para descontaminação, inovações aplicadas à adsorção e eficiência dos adsorventes. Essas definições estão detalhadas na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 - Palavras-chave definidas conforme os eixos das perguntas norteadoras

**PALAVRAS-CHAVES DE ACORDO COM OS EIXOS**

<b>Materiais</b>	<b>Processos</b>	<b>Objetivos</b>
vermiculita adsorvente	adsorção processo	remoção contaminante tratamento

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

### 4.1.3 Estratégia de busca

Em seguida, as buscas partiram das sete palavras-chave em inglês, ("vermiculite"; "adsorption"; "absorbent"; "removal"; "contaminants"; "processes"; "treatment"), resultando em 11 combinações obtidas de duas a quatro palavras utilizando-se o conector lógico "AND" e "OR".

Foi empregado o *software VOSViewer 1.6.20*, uma ferramenta utilizada para visualização e análise de redes bibliográficas e científicas, foi realizado para análise das correlações dos termos presentes em títulos palavras-chaves para melhor definição da *string* em conjunto com os resultados obtidos nas buscas nas bases de dados.

Para aprimorar a busca, foram definidos critérios específicos. Foram considerados apenas estudos primários em inglês, documentos, de tipo artigo, publicados nos últimos cinco anos, de 2019 a 2022, visando a apreciação dos estudos mais atualizados.

Para triagem, foi empregado o *software Rayyan*, ferramenta projetada para auxiliar na revisão sistemática, metanálise no gerenciamento de dados em pesquisas acadêmicas (Ouzzani *et al.* 2016). Ele oferece recursos para facilitar o processo de triagem de estudos científicos.

Com esse *software*, foi feita a exclusão de duplicatas e a seleção de estudos foi realizado de forma cega por pares, de maneira independente com base em critérios predefinidos por meio da leitura de títulos, resumos e palavras-chave, os trabalhos resultantes foram avaliados para determinar a elegibilidade, como critérios de inclusão foram considerados trabalhos que englobam pesquisas experimentais, vermiculita como adsorvente, remoção de metais dos corpos hídricos por meio da adsorção, tratamento ou modificação da vermiculita. Foram excluídos os trabalhos que não atendiam a esses critérios de inclusão. As

divergências foram solucionadas por meio de discussões para alcançar um consenso entre os revisores.

Após essa etapa, foi realizada a análise de conteúdo para permitir o maior agrupamento dos dados tipos de tratamentos, técnicas analíticas de caracterização e de metais a serem removidas de forma a avaliar as frequências mais observadas.

#### **4.1.4 Elegibilidade e extração de dados**

A extração dos dados seguiu um formulário do template do JBI (Peters *et al.*, 2020), adaptado pelos autores. A organização estruturada através de planilhas, o *software Microsoft Excell*, possibilitou visão panorâmica dos dados de ano, título, primeiro autor, remoção de metal, metodologia de tratamento de argila, técnicas analíticas para caracterização da argila, estudos sobre o efeito do pH, da competição de íons, e da temperatura no processo de adsorção, estudos de regeneração e conclusão do estudo. Os artigos selecionados para extração de dados encontram-se no APÊNDICE B.

#### **4.1.5 Análise dos dados**

Uma vez concluído o mapeamento dos dados, foi elaborado um resumo descritivo para demonstrar a conexão entre os resultados e as perguntas de pesquisa sem avaliação da qualidade metodológica (Munn *et al.*, 2018). O revisor, o orientador, com conhecimento especializado no tema, desempenhou na determinação dos resultados conforme o impasse entre outros dois revisores para melhor formulação das conclusões (Mendes; Silveira; Galvão, 2008).

## **4.2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL**

### **4.2.1 Materiais, Soluções e Reagentes**

- Vermiculita - Produto concentrado de vermiculita super fino, da Brasil Minérios S/A. CAS: 1318-00-9; Ref: 4-1225; MSDS: FD.001, FD.003;
- Solução de sal dissódico de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA): Preparo de 2 litros de solução de EDTA (Marca: APLHATEC) a 0,01 mol.L<sup>-1</sup> utilizando água de elevado padrão de pureza (Milli-Q®);

- Solução de ácido clorídrico (HCl): Preparo de 1 litro de Ácido Clorídrico 37 % P.A. (Marca: ALPHATEC)  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  utilizando água de elevado padrão de pureza (Milli-Q®);
- Solução de padrão de cálcio: Preparo de solução de 1.000 ppm de  $\text{CaCO}_3$  a partir de 5,04 g de  $\text{CaCO}_3$  (Marca: ALPHATEC) para reagir com solução aquosa de HCl a  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  até a obtenção de uma solução homogênea e incolor. Em seguida, aplicação de ligeiro aquecimento para eliminação do ( $\text{CO}_2$ ), utilizando água de elevado padrão de pureza (Milli-Q®);
- Solução tampão amoniacal para ajuste do pH em torno de  $10,0 \pm 0,3$ : Preparo de Hidróxido de Amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 25 - 28 % P.A. (Marca: ALPHATEC); Cloreto de Amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) (Marca: ALPHATEC);
- Indicador Preto de Eriocromo: 0,25 g de Preto de Eriocromo ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$ ) (Marca: Vetec) em solução sólida com 50 g de NaCl (Marca: ATRIOM);
- Solução de cloreto de potássio (KCl): Preparo de 2 litros de solução de Cloreto de Potássio PA (Marca: ALPHATEC) a  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  utilizando água de elevado padrão de pureza (Milli-Q®);
- Solução de cloreto de sódio: Preparo de 2 litros de solução de Cloreto de Sódio P.A. (Marca: ATRIOM) a  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  utilizando água de elevado padrão de pureza (Milli-Q®);
- Filtro: Papel filtro quantitativo, diâmetro 9,0 cm, faixa azul, filtração lenta, teor de cinza máximo de 0,0005g (Marca: Macherey-Nagel®);
- Filtro: Papel filtro qualitativo, diâmetro 9,0 cm, (Marca: J. prolab indústria e com);

#### 4.2.2 Preparação da vermiculita

A vermiculita não expandida (V-N), cedida pela mineradora Brasil Minério, foi fracionada utilizando uma peneira de 18 mesh (1 mm de abertura), lavada com água bidestilada e em seguida armazenada em recipientes de polietileno.

#### 4.2.3 Determinação do ponto de carga zero

Para determinação do ponto de carga zero da vermiculita *in natura* pré tratada, foi utilizado o procedimento (Figura 5) descrito por Giacomini *et al.* (2018), adicionando 20 mg da argila em 20 mL de solução de NaCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  com o pH ajustado. Os ajustes de pH para

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 foram realizados com soluções de NaOH  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e HCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  gota a gota. Sob agitação com agitador magnético por 24 horas em temperatura ambiente  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . O pH inicial possuiu uma variação de até  $\pm 0,05$ .

Figura 5- Determinação do ponto de carga zero da vermiculita



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Após essa etapa, as soluções foram passadas por um papel filtro qualitativo e os valores finais de pH foram identificados utilizando pHmetro de bancada Orion Star A21. Em seguida, foi elaborado o gráfico representando o pH final em relação ao pH inicial. O ponto de carga zero foi calculado com a média dos valores de pH final que se aproximam de um mesmo número.

#### 4.2.4 Tratamento das vermiculitas

O tratamento da argila foi preparado de acordo com a adaptação de Almeida Neto, Vieira e Silva (2014), Neves *et al.* (2022) e Zhang *et al.* (2021), envolveram modificações da argila com soluções salinas.

##### 4.2.4.1 Ativação escalonada da vermiculita

Inicialmente, as argilas foram tratadas com solução de 200 mL de NaCl e KCl a  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de forma escalonada. As proporções das soluções foram (Tabela 6):

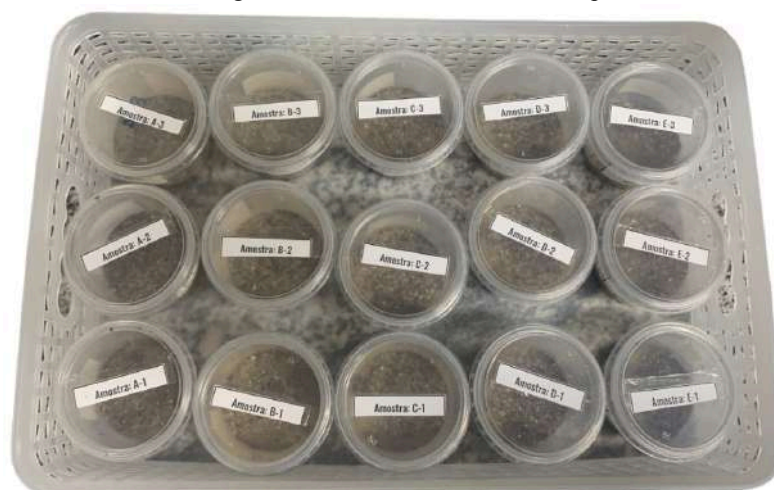
Tabela 6 - Ativações das vermiculitas

AMOSTRA	SOLUÇÃO SALINA
V-A	NaCl 100% (200 mL) para V-A;
V-B	NaCl 75% (150 mL) e KCl 25% (50 mL) ;
V-C	NaCl 50% (100 mL) e KCl 50% (100 mL);
V-D	NaCl 25% (50 mL) e KCl 75% (150 mL);
V-E	KCl 100% (200 mL);

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A vermiculita, 20 g, foi misturada com solução de 200 mL e submetida a agitação, com agitador magnético (Marca: Fisatom), ao pH 7 e a temperatura ambiente durante 1 hora. Esse processo foi feito em triplicata para cada solução elencada (1 a 5) em termos de proporções de NaCl e KCl. ciclo. Foram realizados tratamentos com 1 ciclo, 2 ciclos e 3 ciclos, e as amostras foram secas em estufa por 2 horas a 110 °C. Em seguida, foram armazenadas e etiquetadas (Figura 6). Isso resultou em 15 amostras diferentes, variando na composição da solução salina e no número de ciclos de ativação.

Figura 6 - Vermiculitas ativadas etiquetadas

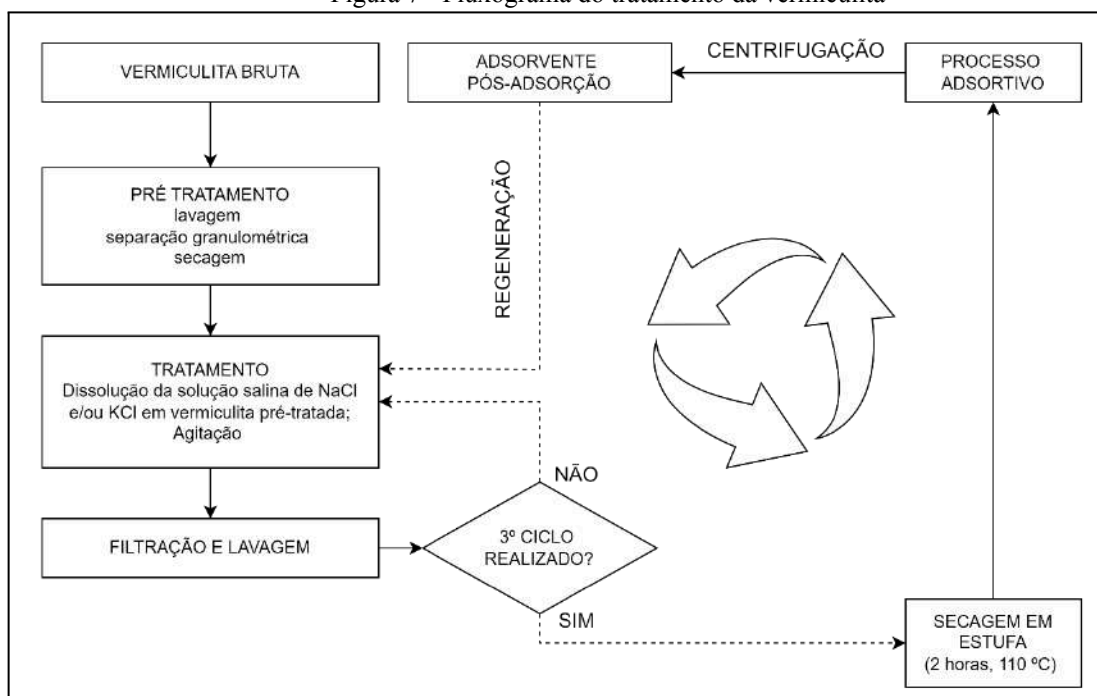


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O fluxograma (Figura 7) do tratamento da vermiculita é apresentado de forma resumida como segue:



Figura 7 - Fluxograma do tratamento da vermiculita



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

#### 4.2.5 Preparação da solução padrão de cálcio

Preparo de solução de 1.000 e 2000 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  a partir de 5,04 g de  $\text{CaCO}_3$  (Marca: ALPHATEC) para reagir com solução aquosa de HCl a  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  até a obtenção de uma solução homogênea e incolor. Em seguida, aplicação de ligeiro aquecimento para eliminação do ( $\text{CO}_2$ ), utilizando água de elevado padrão de pureza (Milli-Q®).

A partir das soluções de 1.000 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  e 2.000 ppm, foram preparadas soluções de 250, 500, 1.250, 1.500 e 1.750 ppm por meio de diluições.

#### 4.2.6 Determinação de íons de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ )

A dureza foi medida por análise volumétrica complexométrica, conforme preconizado no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd Edition. De início, foram medidos, utilizando uma pipeta volumétrica, 25 mL da solução a ser analisada, transferida para um *erlenmeyer*. Foram acrescentados 2 mL da solução tampão amoniacal (pH 10). Foram adicionados 0,01 g do indicador metalocrômico preto de eriocromo-T, dando à solução uma coloração lilás. Em seguida, com auxílio de uma bureta, foi realizada a análise volumétrica, gotejando-se a solução de EDTA, no *erlenmeyer*, até o ponto de viragem (a cor

será para azul a Figura 8), momento em que se registrou o volume de EDTA utilizado. Esse valor serviu de base para o seguinte cálculo:

Figura 8 - Ponto de viragem na titulação complexométrica com EDTA



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

$$\text{Dureza} = (1000 \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot f) / V_A \quad (11)$$

Onde:

$V_{\text{EDTA}}$ : é o volume de EDTA utilizado;

$V_A$ : é o volume da solução inicial;

$f$ : corresponde a um fator de correção calculado pela razão entre o volume de solução inicial pelo volume de EDTA utilizado na padronização.

A dureza da água foi determinada em  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ . Para o estudo da adsorção de íons de cálcio, ao calcular a concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$ , utilizou-se a estequiometria, onde cada  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$  dissociado corresponde a  $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{2+}$ .

#### 4.2.7 Ensaios de adsorção

Ensaios de adsorção foram realizados com as amostras ativadas de vermiculita, conforme descrito a seguir. Inicialmente, 1 g de cada amostra de vermiculita foi submetida à agitação magnética nas condições do ambiente com 20 g de solução padrão de cálcio, em intervalos de tempo variados para obtenção do tempo de equilíbrio adsorção-dessorção ( $t_{\text{eq}}$ ). Tais ensaios foram realizados em triplicata. Determinado o tempo  $t_{\text{eq}}$ , novas amostras de cada uma das vermiculitas ativadas foram submetidas aos ensaios de adsorção, em triplicata, repetindo-se as mesmas quantidades de adsorvente e de adsorvato, sob agitação magnética nas condições ambientes durante  $t_{\text{eq}}$ . As dispersões foram imediatamente filtradas em papel de filtro qualitativo, o resíduo foi separado e seco para posterior caracterização, enquanto o filtrado foi submetido à titulometria de complexação para determinação da dureza. Dessa

forma, foi possível determinar a capacidade de adsorção ( $q_e$ ) de cada uma das amostras, conforme a equação:

$$q_e = (C_o - C_e).V/m \quad (12)$$

Onde:

$C_o$ : é a concentração inicial da solução de cálcio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_e$ : é a concentração da solução de cálcio no equilíbrio após adsorção ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$V$ : é o volume da solução (em  $L$ );

$m$ : é a massa do adsorvente (em g).

Os potenciais de adsorção de íons de cálcio foram avaliados calculando a eficiência de remoção (%), com base na relação entre as concentrações iniciais e finais dos íons adsorvidos (Equação 12).

$$R = \frac{(C_o - C_t) \cdot 100\%}{C_o} \quad (13)$$

Os ensaios foram repetidos sob condições semelhantes, mas com diferentes concentrações iniciais da solução de íons cálcio, o que permitiu avaliar modelo de isoterma que melhor se ajustará ao processo e, em consequência, inferir sobre o mecanismo da adsorção.

Novos ensaios, sempre em triplicata, mas com valores de pH 2, 4, 6, 7, 8 e 10 e diferentes temperaturas 298, 308 e 318 K, forneceram informações adicionais sobre o mecanismo do processo e dados termodinâmicos que permitiu a conclusão sobre a eficácia do processo inovador proposto.

#### 4.2.8 Fotometria de chama

A determinação direta de sódio e potássio das soluções filtradas dos ensaios envolvendo as amostras V-A, V-B, V-C, V-D e V-E, com 1 ciclo de ativação, foi realizada utilizando um fotômetro de chama da marca Digimed, modelo DM-64.

#### 4.2.9 Regeneração do adsorvente

Em condições idênticas às já citadas, amostras de vermiculitas ativadas que apresentaram maior eficácia na remoção de íons cálcio foram submetidas a novos ensaios de adsorção, dessa vez com a separação e secagem do resíduo, seguida por reativações sucessivas para avaliação da regeneração do adsorvente utilizado.

#### 4.2.10 Caracterização das amostras de vermiculita

Amostras de vermiculita não tratada, ativadas de forma escalonada antes e depois dos ensaios de adsorção e também regeneradas, foram caracterizadas para monitorar a efetividade de cada uma das etapas realizadas, com posterior análise e discussão dos resultados. Enquanto as análises de MEV revelaram a morfologia das diversas amostras de argila e indicaram a presença de alguns componentes (EDS), os difratogramas (DRX) esclareceram sobre modificações nos padrões cristalográficos da vermiculita e as análises de fluorescência (FRX) comprovaram alterações nas composições da argila após cada etapa do processamento.

##### 4.2.10.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS).

As microscopias foram realizadas com aceleração de 15 kV, com ampliação de 40, 100, 200, 300, 500 e 1500 vezes, corrente de emissão de 38800 nA, filamento 1750 mA e distância de trabalho de 8400  $\mu\text{m}$ , com um aparelho Tabletop Microscope, modelo TM-3000, da marca Hitachi. Foi realizada Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS) em alguns campos selecionados a partir das imagens de MEV-FEG.

##### 4.2.10.2 Difractometria de Raios X (DRX)

As difratometrias foram obtidas utilizando difratômetro de pó D2 *PHASER*, da marca Bruker, usando radiação  $K\alpha$  do cobre variando na faixa de  $5^\circ$  a  $70^\circ$ , ao passo de  $0,02^\circ$  com velocidade do goniômetro de  $2^\circ/\text{min}$ .

##### 4.2.10.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

As espectroscopias de fluorescência de raios X foram realizadas em Espectrômetro de Fluorescência EDX-720, da marca Shimadzu, utilizando atmosfera à vácuo.

#### 4.2.10.4 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR das vermiculitas foram realizadas em um Espectrômetro de Infravermelho marca AVATAR TM 360 ESP Nicolet, com varredura de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.11 Tratamento estatístico

Para a análise estatística do ajuste dos modelos aos dados experimentais, foi considerado o coeficiente de determinação ( $R^2$ )

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (q_{i,calc} - \bar{q}_{exp})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2} \quad (14)$$

Onde:

$q_{i,calc}$  : é a capacidade de adsorção calculada pelo modelo no ponto  $i$  (mg/g);

$q_{i,exp}$  : é a capacidade de adsorção experimental no ponto  $i$  (mg/g);

$\bar{q}$  : é a média das capacidades de adsorção (mg/g);

$N$  : é o número total de pontos coletados.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q_{i,exp} - q_{i,calc})^2}{q_{i,calc}} \quad (15)$$

Onde:

$q_{i,calc}$  : é a capacidade de adsorção calculada pelo modelo no ponto  $i$  (mg/g);

$q_{i,exp}$  : é a capacidade de adsorção experimental no ponto  $i$  (mg/g);

$N$  : é o número total de pontos coletados.

Os valores mais altos de  $R^2$  podem indicar um ajuste de melhor qualidade, para modelos não lineares, isso não é suficiente para chegar a conclusões precisas. É necessário avaliar o qui-quadrado ( $\chi^2$ ): quanto mais próximo de zero estiver o  $\chi^2$ , melhor é o ajuste (HO, 2004).

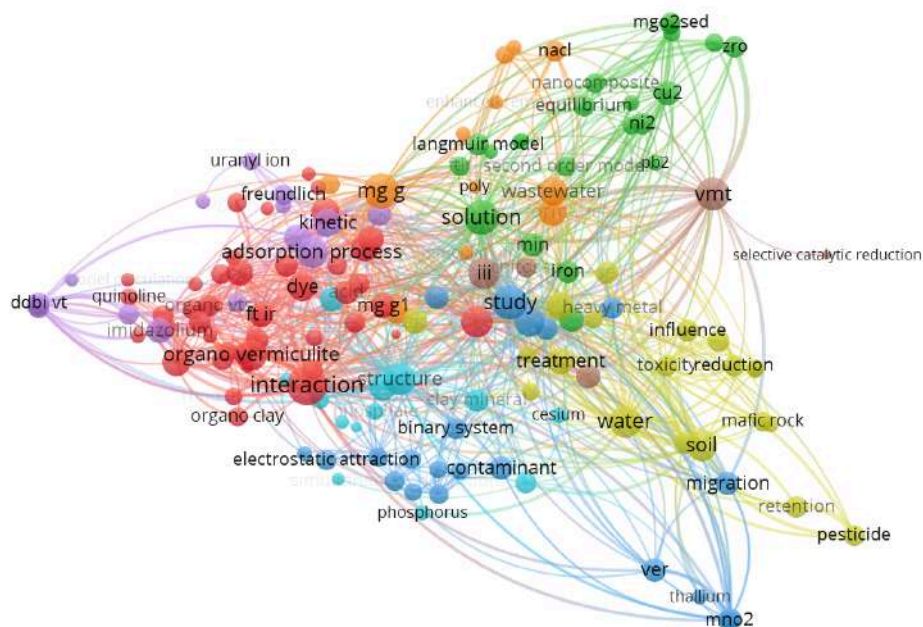
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 REVISÃO DE ESCOPO

A *string* de busca foi definida considerando os resultados obtidos da análise do mapa de ocorrências de termos pelo *software VOSViewer 1.6.20* (Figura 9 e 10) além de obter uma quantidade significativa de trabalhos nas bases dados, decidiu-se realizar a busca somente pela *string* “(vermiculite) AND (adsorption OR adsorbent) AND (removal OR contaminants)” em todas bases de dados elencadas, utilizando 11 combinações diferentes de palavras-chave após a aplicação de filtros.

Os termos mais frequentes identificados nos 375 artigos inicialmente encontrados com a *string* de pesquisa incluem uma rede de ocorrências de processo de adsorção, tratamento, modelos de isothermas, metais pesados, tratamento de água, adsorção, contaminantes e caracterização da argila. Esses termos destacam o interesse em estudos voltados para a eficiência e aplicabilidade de métodos de adsorção em processos e descontaminação de águas, principalmente quando remete a remoção de metais pesados.

Figura 9 - Mapa de rede ocorrências com a *string* escolhida

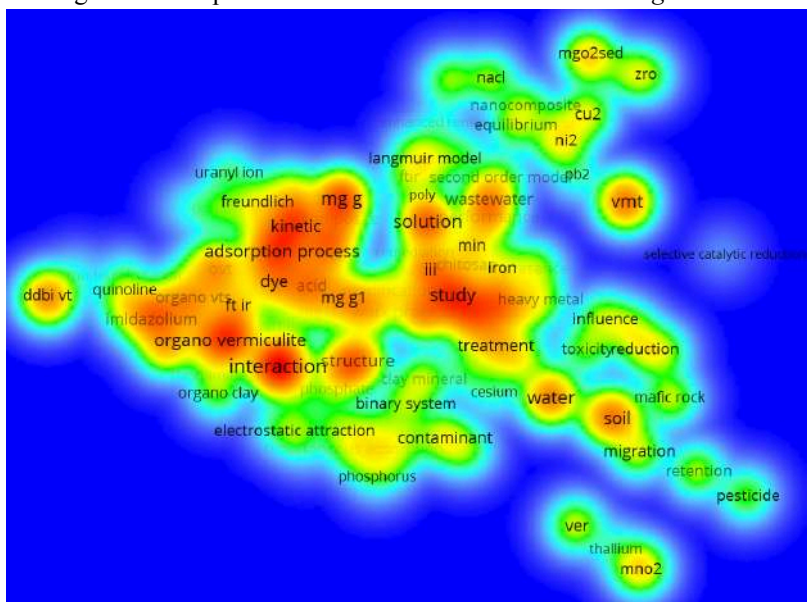


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O mapa de densidade de ocorrências (Figura 10) evidencia a concentração de estudos relacionados a soluções, efluentes, cinética de adsorção, tratamento de argilas corantes,

contaminantes e minerais. Essas áreas de foco refletem a exploração de processos que envolvem a interação de argilas com diversos poluentes, visando a otimização da remoção de contaminantes em diferentes contextos.

Figura 10 - Mapa de densidade de ocorrências com *string* escolhida

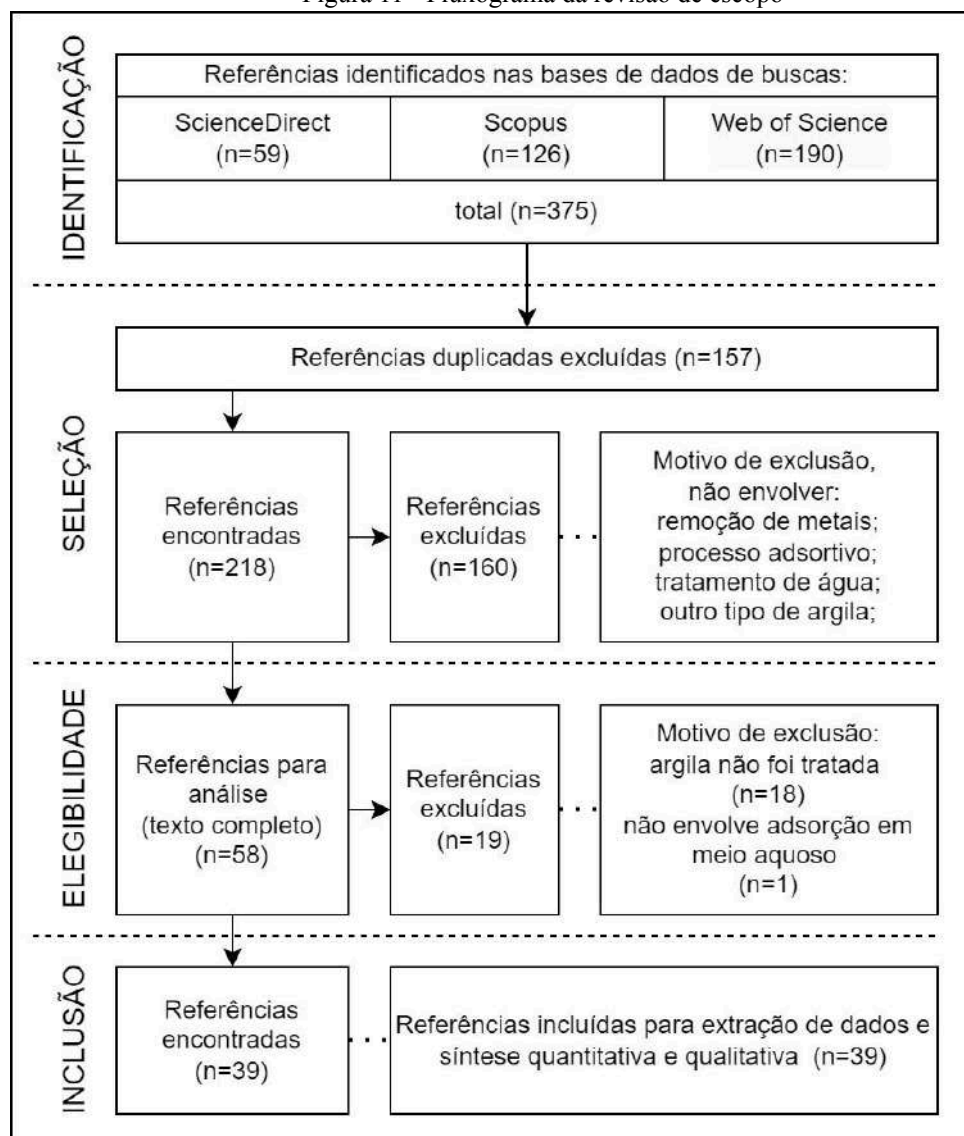


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Após a obtenção dos resultados da busca, os 375 artigos foram importados para o *software Rayyan*. Na sequência, foram utilizados critérios de exclusão, resultando na eliminação de 157 artigos duplicados. Restaram, portanto, 218 artigos que foram submetidos à análise dos títulos e resumos. Deste grupo, 160 artigos foram descartados por não abordarem o tema estudado, visto que não abordavam a remoção de metais por meio de adsorção como foco da pesquisa. Após esse processo, restaram 58 documentos que foram selecionados para análise completa. Dos 58 artigos, realizou-se uma leitura na íntegra e identificou-se que em 39 deles a vermiculita foi realmente tratada ou modificada, sendo esses artigos selecionados para a extração de dados para responder às questões norteadoras e identificar lacunas na literatura para possíveis abordagens futuras.

Os resultados até essa etapa estão apresentados em forma de fluxograma (Figura 11), sugerido por *Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses - PRISMA* (Moher *et al.*, 2009). A intenção é destacar o processo de busca e inclusão/exclusão de trabalhos e descrever os resultados das etapas de identificação, triagem, elegibilidade e inclusão que compõem a revisão.

Figura 11 - Fluxograma da revisão de escopo



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os 39 trabalhos incluídos tiveram suas informações extraídas e sistematizadas a partir de uma planilha (*Microsoft Excell*), elaborada e organizada pelos seguintes critérios de análise: 1) título do trabalho; 2) primeiro autor e ano de publicação; 3) o metal a ser removido no corpo hídrico; 4) tipo e descrição do tratamento adotado na vermiculita; 5) as técnicas analíticas empregadas na caracterização da vermiculita; 6) os ensaios de adsorção para estudo cinético e/ou equilíbrio adsorção-dessorção.

A categorização das metodologias e conclusões dos estudos facilitou no atendimento às perguntas norteadoras da revisão e no planejamento de experimentos em diferentes condições, como pH e temperatura, promovendo o desenvolvimento de adsorventes mais eficazes.



Conforme detalhado na Tabela 7, os íons metálicos mais investigados são chumbo, cádmio e cobre, nessa ordem, juntos representam 43,13% (n=) das 39 publicações. Ou seja, visam à redução de metais pesados em corpos aquosos devido ao caráter danoso desses contaminantes para o ser humano e o meio ambiente. Com relação às metodologias mais empregadas, o tratamento ácido é mais utilizado com ácido clorídrico (HCl) e tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH) são empregados na maioria dos trabalhos.

Tabela 7 - Trabalhos por íon, autor e tratamento na vermiculita

Íon metálico	N.º de estudos	Autor (ano)	Tratamento mais empregados na vermiculita
Chumbo (Pb)	9	Ahmed <i>et al.</i> (2020); Ahmed <i>et al.</i> (2022); Chen <i>et al.</i> (2018); Gu <i>et al.</i> (2018); Han <i>et al.</i> (2022); Rehman <i>et al.</i> (2021); Salih <i>et al.</i> (2022); Zhao <i>et al.</i> (2020); Zheng <i>et al.</i> (2019).	Ácido (HCl; HNO <sub>3</sub> ; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Ácido acético; Ácido oxálico); Dissolução (Quitosana); Alcalino (NaOH); Solventes orgânicos (Tolueno); Modificação iônica (Octilamina; butilamina); Surfactantes (Gemini);
Cádmio (Cd)	7	Ahmed <i>et al.</i> (2020); Ahmeda <i>et al.</i> (2022); Chen <i>et al.</i> (2018); Chen <i>et al.</i> (2020); Costa; Tavares (2019); Neves <i>et al.</i> (2022); Zheng <i>et al.</i> (2019).	Ácido (HCl; HNO <sub>3</sub> ; Ácido acético); Dissolução (Quitosana; Fe (III)); Alcalino (NaOH); Modificação iônica (Octilamina; butilamina; NaCl); Cultura bacteriana;
Cobre (Cu)	6	Allahkarami <i>et al.</i> (2021); Dlugosz; Banach (2018); Liu <i>et al.</i> (2020); Moraes <i>et al.</i> (2018); Stawiński <i>et al.</i> (2018); Zhao <i>et al.</i> (2020).	Dissolução (Alginato; ZrOCl <sub>2</sub> ); Ácido (HNO <sub>3</sub> ); Alcalino (NaOH; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ); Solvente orgânico (Etanol); Modificação iônica (MgCl <sub>2</sub> ; CaCl <sub>2</sub> ); Complexo com sais de magnésio e alumínio;
Arsênio (As)	5	Ahmed <i>et al.</i> (2021); Li <i>et al.</i> (2020); Mondal; Manoli; Ray (2019); Mondal; Ray (2020); Tuchowska <i>et al.</i> (2019).	Adição (biocarvão; oxi-hidróxido de ferro); Ácido (HCl); Surfactante (Gemini); Modificação iônica (hexilamina);
Cromo (Cr)	5	Chen <i>et al.</i> (2020); Marcos; Medoro; Adawy (2020); Mao <i>et al.</i> (2021); Rosa <i>et al.</i> (2022); Zhao <i>et al.</i> (2019).	Esfoliação; Dissolução (Quitosana; Fe(III); FeSO <sub>4</sub> ; Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ); Ácido (Ácido acético); Alcalino (NaOH); Surfactante (Gemini); Solvente orgânico (Etanol);
Césio (Cs)	3	Akalin <i>et al.</i> (2022); Shapkin <i>et al.</i> (2021); Zhang; Zhang; Liu (2021).	Dissolução (Quitosana; Celulose Modificação iônica (NaCl; CuCl <sub>2</sub> ; K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]; Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> ; Ácido (Ácido acético);
Alumínio (Al)	1	Popugaeva; Kreyman; Ray (2020).	Dissolução (TiO <sub>2</sub> ; oxi-hidróxido de ferro);
Antimônio (Sb)	1	Rehman <i>et al.</i> (2021).	Ácido (HCl; HNO <sub>3</sub> ; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> );

Cálcio (Ca)	1	Lima <i>et al.</i> (2019).	Modificação iônica (NaCl);
Cério (Ce)	1	De Farias <i>et al.</i> (2022).	Dissolução (Alginato; Quitosana; $\kappa$ -carragenina);
Estrôncio (Sr)	1	Shapkin <i>et al.</i> (2022)	Ácido (HCl; H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ); Alcalino (KOH); Dissolução (Formaldeído; CaCO <sub>3</sub> ; Resorcinol);
Lítio (Li)	1	Huang <i>et al.</i> (2019).	Ácido (HNO <sub>3</sub> );
Manganês (Mn)	1	Chang <i>et al.</i> (2022).	Alcalino (NaOH); Dissolução (Mg); Solvente orgânico (Etanol);
Ouro (Au)	1	Li <i>et al.</i> (2022).	Dissolução (Óxido de trifetilfosfina)
Prata (Ag)	1	Dlugosz; Banach (2018).	Ácido (cítrico; HNO <sub>3</sub> ); Alcalino (NaOH);
Tório (Th)	1	Sari; Saleh; Tauzen (2021).	Modificação iônica (polietilenimina);
Zinco (Zn)	1	Zhao <i>et al.</i> (2020).	Complexo com sais de magnésio e alumínio;

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

No trabalho de Costa e Tavares (2019), foi empregado um tratamento pouco convencional em comparação com outros estudos: o uso de culturas bacterianas para adsorver níquel e cádmio. Apesar de ter sido em escala piloto, o método demonstrou uma excelente capacidade de adsorção.

Os autores Salih *et al.* (2022), Chen *et al.* (2018), Chen *et al.* (2020), Zhang *et al.* (2021) e Shapkin *et al.* (2021) utilizaram quitosana como revestimento nas vermiculitas. Todos voltados para remoção de metais pesados demonstrando um alto potencial na aplicação em águas radioativas, além disso o trabalho de Salih *et al.* (2022) também envolveu a remoção de fenol.

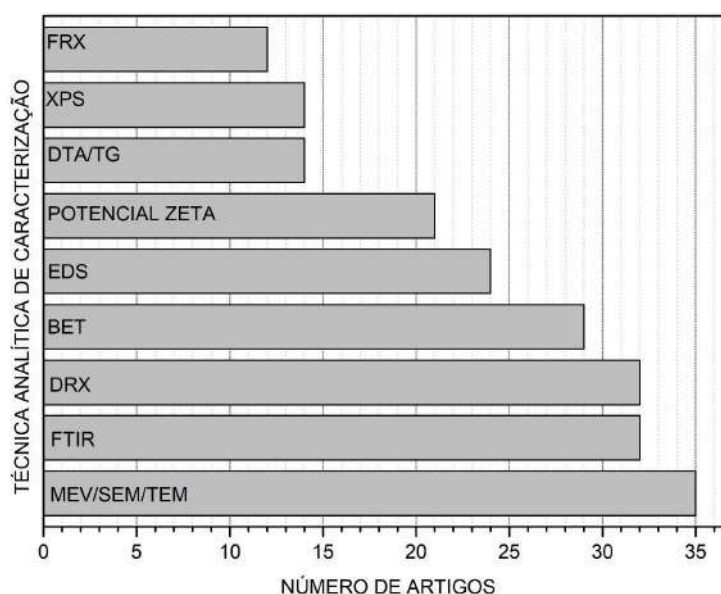
O uso da modificação iônica com sais ou polímeros. Os autores Sari; Saleh e Tauzen (2021) utilizaram polietilenimina para remoção de tório. Shapkin *et al.* (2021) além de utilizar a quitosana, também empregou o tratamento iônico com cloreto de cobre (CuCl<sub>2</sub>) e ferrocianeto de potássio (K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]). O trabalho de Zhang *et al.* (2021) empregou cloreto de sódio (NaCl). Já o Akalin e Hiçsönmez (2022) utilizaram ferrocianeto de ferro(III) (azul de prússia). Todos para remoção de cério.

Somente o trabalho de Lima *et al.* (2019) envolveu a redução de dureza da água, mais especificamente a remoção de íons de cálcio, utilizando solução salina de cloreto de sódio para modificação iônica da vermiculita. Demonstrou uma excelente capacidade de adsorção.

Os trabalhos de Neves *et al.* (2022), Zhang *et al.* (2021) e Lima *et al.* (2019) empregaram a modificação iônica utilizando solução salina de NaCl. Todos os estudos evidenciaram um aumento significativo na capacidade de adsorção dos materiais, além de destacarem o processo como de baixo custo.

Com relação às técnicas de caracterização dos adsorventes (Gráfico 1), o FRX, XPS e DTA/TG são pouco utilizados nos estudos, cada um foi observado menos de 15 artigos. As técnicas de DRX, FTIR e MEV foram utilizadas em mais de 76,92% ( $n > 30$ ) demonstrando o uso indispensável dessas técnicas na caracterização de um material adsorvente. O uso de DRX e FTIR são notáveis na comparação das características da argila antes e após adsorção.

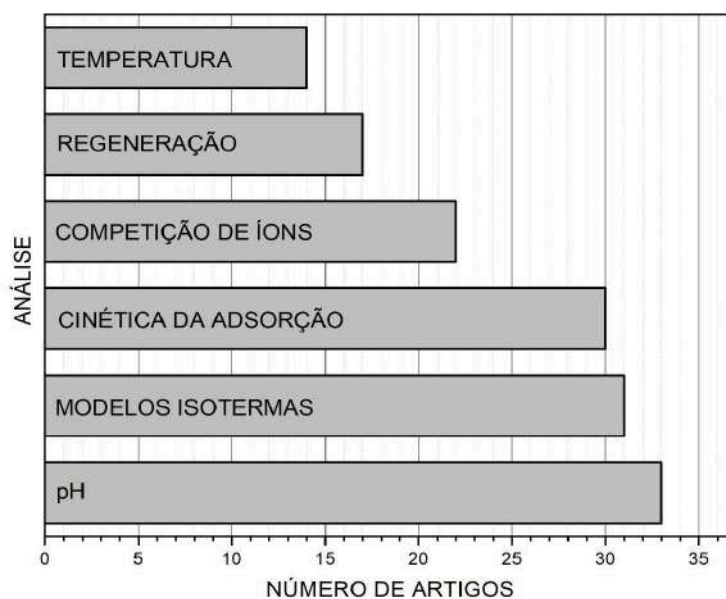
Gráfico 1 - Técnicas analíticas de caracterização de adsorvente



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

No Gráfico 2, 84,61% dos trabalhos investigaram a influência do pH no meio adsorvente, ponto importante para seletividade de íons metálicos. Apenas 43,58% ( $n=17$ ) abordam a questão da regeneração dos adsorventes já utilizados. Esse último, é um ponto crucial, pois o principal objetivo do uso de adsorventes é reduzir os contaminantes e mitigar danos ambientais. A reciclagem dos materiais contribuiria para essa meta, ajudando a minimizar a extração predatória de recursos naturais e promovendo uma abordagem mais sustentável. Esse aspecto deveria ser melhor investigado e integrado nos futuros trabalhos de adsorventes.

Gráfico 2 - Análises no processo de adsorção



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Em síntese, a revisão das metodologias de tratamento das vermiculitas para a adsorção de metais revela uma diversidade de abordagens, com destaque para o tratamento ácido utilizando HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que se mostram amplamente empregados devido à sua capacidade deslaminar as argilas e alterar o seu PCZ. O tratamento alcalino com NaOH também é utilizado, enquanto o tratamento com solução salina, apesar de menos comum, oferece uma alternativa menos explorada. Em relação às tendências de pesquisa sobre os metais a serem removidos dos corpos hídricos, os metais pesados são o foco predominante devido ao seu impacto danoso para o meio ambiente. Notavelmente, o cálcio, apesar de ser o metal menos abordado, mostra a necessidade de mais estudos, evidenciando uma lacuna na pesquisa que contrasta com as tendências atuais. Quanto às técnicas analíticas para a caracterização da vermiculita, DRX, FTIR e MEV/EDS são imprescindíveis no estudo de materiais, pois o processo de adsorção está intimamente relacionado à estrutura do adsorvente.

## 5.2 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.2.1 Tratamento da vermiculita

Os materiais tratados nas amostras V-A, V-B, V-C, V-D e V-E<sup>2</sup> não apresentaram diferenças significativas em termos de aspecto visual, exceto pelas variações relacionadas à

<sup>2</sup> V-A foi tratada com solução 100% NaCl; V-B com 75% NaCl e 25% KCl; V-C com 50% NaCl e 50% KCl; V-D com 25% NaCl e 75% KCl; e V-E com 100% KCl.

redução de impurezas das vermiculitas após o pré-tratamento e tratamento, em comparação com a vermiculita *in natura* (Figura 12).

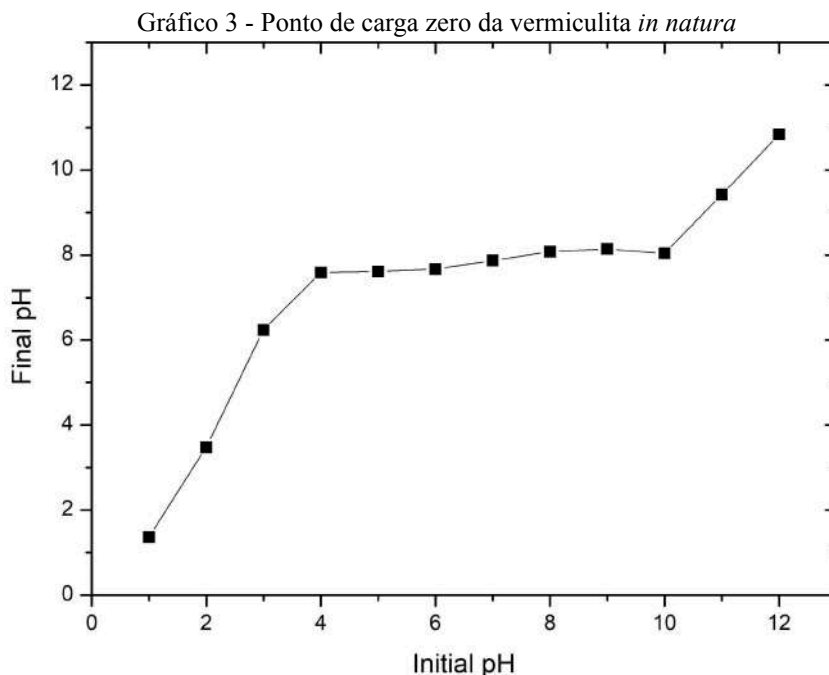
Figura 12 - Argila bruta submetida a pré tratamento e seguida de modificações iônicas



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

### 5.2.2 Análise do PCZ e seleção do pH

No cálculo do Ponto de Carga Zero (PCZ), de acordo com os dados coletados (Gráfico 3) foi observada uma média do pH inicial de aproximadamente 7,85. Posteriormente, notou-se um aumento acentuado do pH, ultrapassando o valor inicial de 10. Esse comportamento sugere que, em soluções com pH acima de 10, o adsorvente se carrega negativamente (Apeel; Ma; Rhuel, 2003; Čerović *et al.*, 2007). Ou seja, o processo de adsorção tende a ser melhor em soluções com pH mais alcalino. Os resultados revelam que o adsorvente pesquisado apresenta carga superficial negativa em valor de pH mais elevado, notadamente acima de 10.

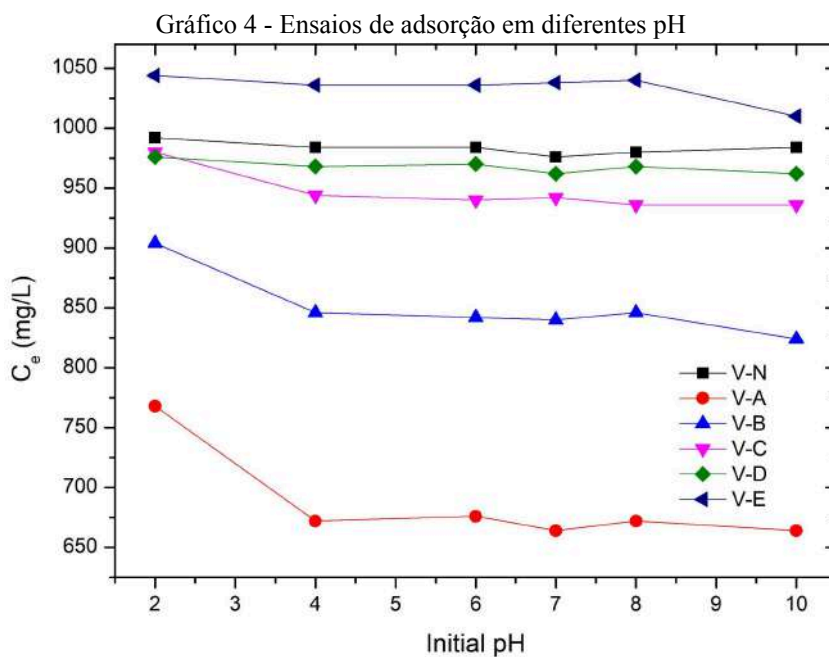


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os resultados demonstrados no Gráfico 4 a seguir, mostram valores obtidos nos ensaios de adsorção sob agitação em solução de 1000 ppm de íons de cálcio em diferentes valores de pH (2, 4, 6, 7, 8 e 10) para a amostra V-N (vermiculita *in natura*) e as amostras V-A, V-B, V-C, V-D e V-E (conforme descrito na Tabela 6). Observou-se uma adsorção significativa para as vermiculitas V-A e V-B em valores de pH acima de 10, em temperatura ambiente.

Para a vermiculita V-C, houve uma pequena remoção de íons de cálcio, enquanto para as vermiculitas V-N, V-D e V-E, a adsorção foi quase nula, revelando que o aumento na concentração de íons potássio no processo de ionização reduziu a capacidade de troca iônica com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  da solução padrão e, conseqüentemente, dificultou o processo de abrandamento.

Tal fato pode ser justificado pela menor entalpia de hidratação dos íons potássio ( $-361 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) em comparação com os íons sódio ( $-444 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) (Nightingale, 1959; Neves *et al.*, 2019). O fenômeno também pode ser influenciado pelo valor do pH e pela possível seletividade na adsorção dos íons durante o processo de ionização. Em pH baixo, os íons  $\text{H}^+$  competem com outros cátions pela troca na superfície do adsorvente, e essa competição diminui com o aumento do pH (Neves *et al.*, 2019).



Fonte: Elaborado pelo autor em (2024).

### 5.2.3 Caracterização antes e depois do processo adsorptivo

Na Tabela 8, apresenta as composições químicas em forma de elementos por Espectrofotometria por Fluorescência de Raios X (FRX). Estes resultados mostram que a amostra V-N contém principalmente ferro, magnésio, alumínio e silício. A análise química das amostras de vermiculitas indica que ela possui uma quantidade de silício consideravelmente maior do que o alumínio. Esse padrão é condizente com os encontrados na literatura, característico dos filossilicatos, que são silicatos cristalinos com uma estrutura em camadas lamelares (Ugarte; Sampaio; França, 2008; Brigatti; Galán; Theng, 2013).

Tabela 8 - Composição química por elemento, determinada por FRX

AMOSTRA	Fe	Si	Mg	Al	Na	K	Ca
	Porcentagem em massa (%)						
V-N	41,46	23,32	19,35	12,11	ND <sup>3</sup>	1,79	1,94
V-A	38,58	23,40	19,80	12,83	3,58	1,19	0,59
V-B	38,08	21,28	19,34	11,86	1,50	7,69	0,23
V-C	36,92	22,95	15,77	12,86	ND	11,10	0,38
V-D	44,90	18,38	15,31	10,79	ND	10,29	0,31
V-E	37,21	20,87	18,32	11,83	ND	11,38	0,36
V-A-Ca <sup>4</sup>	27,92	22,73	20,04	13,51	5,10	1,52	4,49
V-B-Ca <sup>5</sup>	29,89	21,03	18,29	12,81	3,86	4,69	3,14
V-C-Ca <sup>6</sup>	33,74	20,36	19,20	11,53	2,62	4,63	2,49

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Observa-se, pela tabela, as amostras antes de passarem pelo processo de adsorção de íons de cálcio. O tratamento com solução salina foi realizado com sucesso, como evidenciado pelo aumento gradual da porcentagem em massa de potássio na composição da vermiculita, desde o V-B até o V-E.

Nota-se que o sódio parece desaparecer a partir do V-C, sugerindo a influência do potássio nesse processo. Para as amostras que apresentaram algum desempenho na adsorção de cálcio, como V-A, V-B e V-C, foi realizada uma análise após o processo adsorptivo, indicando que a composição química também reflete uma maior concentração de cálcio em V-A e uma menor em V-C. Além disso, houve pouca dessorção de potássio como pode ser observado na composição química de V-C-Ca em comparação a V-B-Ca

Na Tabela 9, apresenta os resultados das análises de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) para a amostra V-N, representando a vermiculita *in natura*, e confirmam a presença de sódio e potássio nas amostras tratadas, indicando que o tratamento foi realizado com sucesso.

<sup>3</sup>ND - Não detectado.

<sup>4</sup>V-A após o processo de adsorção.

<sup>5</sup>V-B após o processo de adsorção.

<sup>6</sup>V-C após o processo de adsorção.



Tabela 9 - Análise química semiquantitativa das vermiculitas por EDS

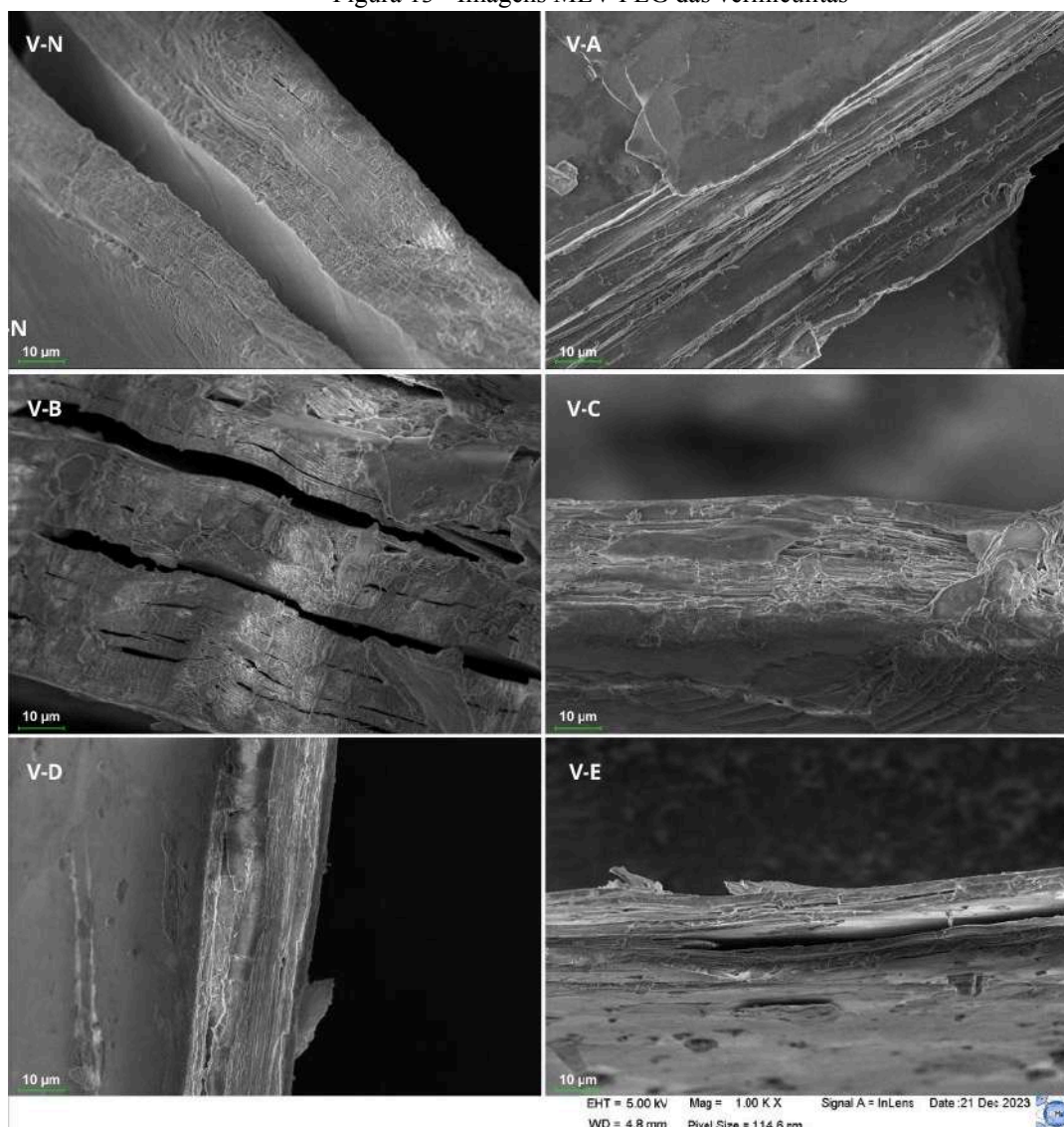
AMOSTRA	O	Si	Mg	Al	Fe	Na	K
	Porcentagem em massa (%)						
V-N	49,30	16,55	15,34	6,41	2,39	ND	ND
V-A	31,84	16,60	13,94	5,33	3,00	3,37	ND
V-B	28,71	15,37	11,10	6,80	5,44	2,28	1,17
V-C	41,42	17,90	16,17	6,57	3,55	0,77	2,15
V-D	29,78	14,30	12,63	5,11	4,12	0,78	3,27
V-E	35,70	16,88	11,36	6,80	6,35	0,41	3,95

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Comparando as amostras V-A, V-B, V-C, V-D e V-E com a amostra V-N, também observa-se um aumento gradual no percentual de potássio, o que corrobora os resultados da análise de FRX apresentados na Tabela 8, evidenciando a eficácia dos processos de modificação aplicados de V-A a V-E. A análise química semiquantitativa por dispersão de energia revelou uma redução no percentual relativo de massa de sódio e um aumento no percentual relativo de massa de potássio ao longo da sequência de amostras de V-A para V-E, indicando que o processo de ionização foi satisfatório sob o ponto de vista do escalonamento proposto.

As imagens obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG) na Figura 13, exibe conformação em lamelas, uma característica típica desse tipo de argila. Os planos de cisalhamento exibidos não seguem um padrão uniforme, apresentando variação significativa entre regiões onde estão mais espaçadas e outras onde estão mais próximas. No entanto, no tratamento com ionização, não foram identificadas diferenças significativas nas estruturas observadas em relação à V-N. Este resultado sugere que o processo de ionização não afetou substancialmente a morfologia da vermiculita.

Figura 13 - Imagens MEV-FEG das vermiculitas



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

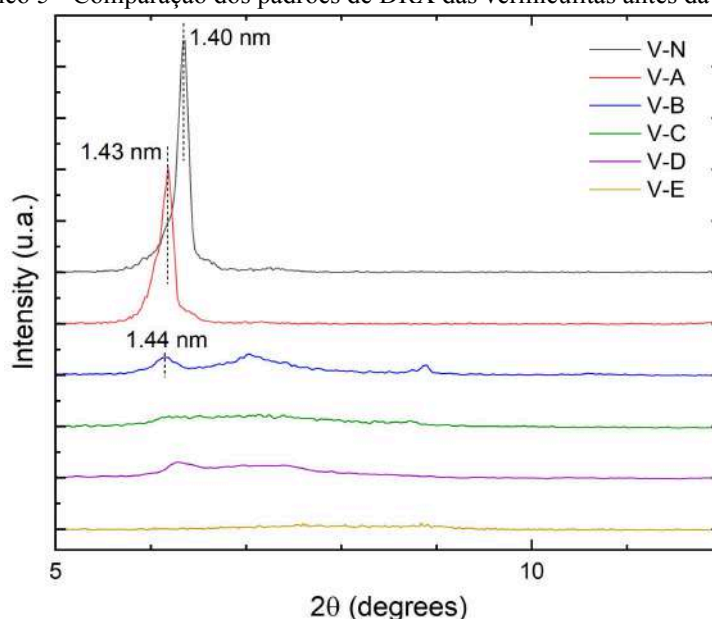
#### 5.2.4 Análise Difração de Raios-X (DRX)

No Gráfico 5, é apresentada uma comparação dos difratogramas de difração de raios X da V-N e das amostras V-A, V-B, V-C, V-D e V-E, antes do processo de adsorção. Os resultados revelaram picos em ângulos de  $2\theta$  específicos: para a V-N, o pico foi observado a  $6,30^\circ$ , próximos aos picos característicos de vermiculitas que variam conforme o grau de hidratação (Huo *et al.*, 2012; Valkov; Simha, 2012; Brião; Silva; Vieira, 2021). Na vermiculita V-A, o pico ocorreu a  $6,18^\circ$ , isso sugere que o íon sódio tem a capacidade de expandir o espaço interplanar em temperatura ambiente, possuindo uma camada monomolecular de água. Além disso, a força de atração eletrostática entre o cátion  $\text{Na}^+$  e a água intercalada é

relativamente fraca. (Liu, 2010; Huo *et al.*, 2012; Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2017; Lima *et al.*, 2019; Moraes *et al.*, 2019; Neves *et al.*, 2022).

Na vermiculita V-B, V-C, V-D e V-E, pode-se observar uma possível redução nas intensidades e na cristalinidade. Segundo Rosa, Boga e Cruz (2022), a presença de potássio no espaço intercalar da vermiculita pode indicar o colapso desse espaço, o que dificulta a troca iônica extensiva. Esse fenômeno pode explicar as mudanças notáveis observadas com o aumento da presença de potássio.

Gráfico 5 - Comparação dos padrões de DRX das vermiculitas antes da adsorção



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Dessa forma, as análises de DRX mostraram que as amostras V-A, com 1,43 nm apresentou um aumento na distância interplanar ( $d_{001}$ ) em comparação com a amostra V-N, que possui 1,40 nm. Na amostra V-B, apesar de apresentar uma distância interplanar de 1,44 nm, a reflexão menos intensa sugere uma fase com menor ordem cristalina, indicando a influência do potássio. Esse aumento no espaçamento interplanar sugere alterações estruturais nas vermiculitas tratadas, possivelmente relacionadas aos processos de modificação por aquecimento, trocas iônicas e hidratação em virtude dos tratamentos aplicados.

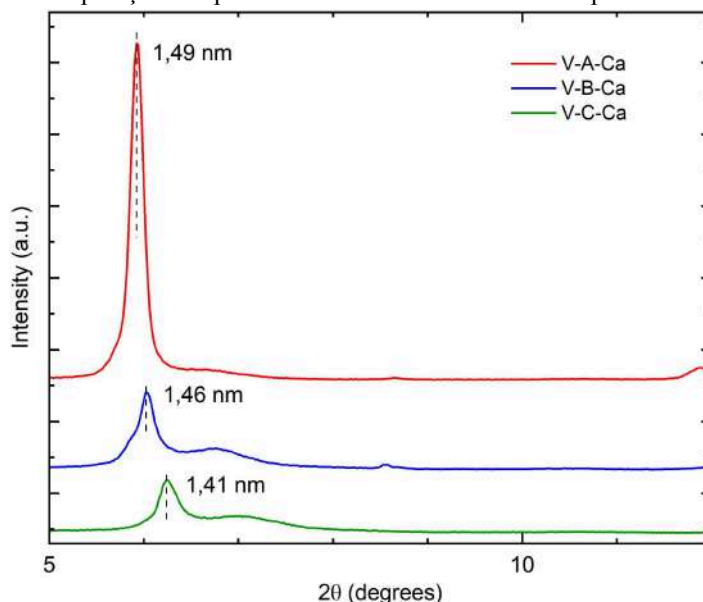
Após o processo de adsorção de íons de cálcio, a estrutura dos adsorventes foi reanalisada. Os resultados das análises de DRX (Gráfico 6) mostraram variações significativas nas distâncias interplanares das amostras. Para a amostra V-A, a distância interplanar inicial era de 1,43 nm, aumentando para 1,49 nm após o processo de adsorção, o que indica uma expansão da estrutura basal da vermiculita. Esse aumento na distância

interplanar ocorre devido à incorporação de moléculas ou íons no espaço entre os planos (Norton, 1948; Brião; Silva; Vieira, 2021).

No caso da amostra V-A-Ca<sup>7</sup>, a presença de íons de cálcio resulta em duas camadas monomoleculares de água intercaladas entre os planos, ampliando ainda mais o espaçamento basal. O espaçamento basal da vermiculita, conforme registrado em outros trabalhos, foi de 0,902 nm na ausência de água, 1,150 nm com uma camada de água e 1,440 nm no estado de hidratação com duas camadas de água (Walker, 1955; Beyer; Reichenbach, 1998; Valkov; Simha, 2012; Brião; Silva; Vieira, 2021; Marty *et al*, 2020). Isso sugere que o espaçamento intercalar na V-A-Ca é maior em comparação com a V-A, devido à adição de cálcio e à maior quantidade de água intercalada (Brindley, 1955; Huo *et al.*, 2012).

A amostra V-B apresentou uma distância interplanar de 1,44 nm antes da adsorção, que aumentou para 1,46 nm após o tratamento. Esse aumento menor em comparação com V-A pode sugerir que o potássio influencia a redução na variação do espaço interplanar. A amostra V-C não apresentou picos de difração antes da adsorção, mas após o processo, foi detectado distância interplanar de 1,41 nm. Esse resultado pode indicar a formação de novas fases ou a reorganização estrutural da vermiculita, possivelmente influenciada pelos íons de cálcio e/ou pelo meio alcalino com pH 10 (Valkov; Simha, 2012).

Gráfico 6 - Comparação dos padrões de DRX das vermiculitas após a adsorção



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

---

<sup>7</sup>V-A-Ca é a amostra V-A que foi submetida ao processo de adsorção de íons de cálcio.

### 5.2.5 Análise do Espectro Infravermelho (FTIR)

Em todas as amostras, na análise do FTIR (Gráfico 7), as bandas de absorção em torno de 1630 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas à interação do grupo funcional OH com o oxigênio na estrutura da argila, correspondendo às vibrações dos grupos hidroxila (H-O) (Rossetto *et al.*, 2009; Barczewski *et al.*, 2021). Essa banda se apresenta em todas as amostras, tanto antes do processo de adsorção como após o processo. Alguns autores atribuem essas vibrações à flexão do OH nas vermiculitas, especificamente à água coordenada diretamente aos cátions trocáveis da argila (Chen *et al.*, 2018; Allahkarami *et al.*, 2023; Dai *et al.*, 2023).

Entre as bandas 3500 e 3250  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídas à combinação de oscilações das hidroxilas associadas (grupo funcional OH), presente na água (Laufer *et al.*, 2013).

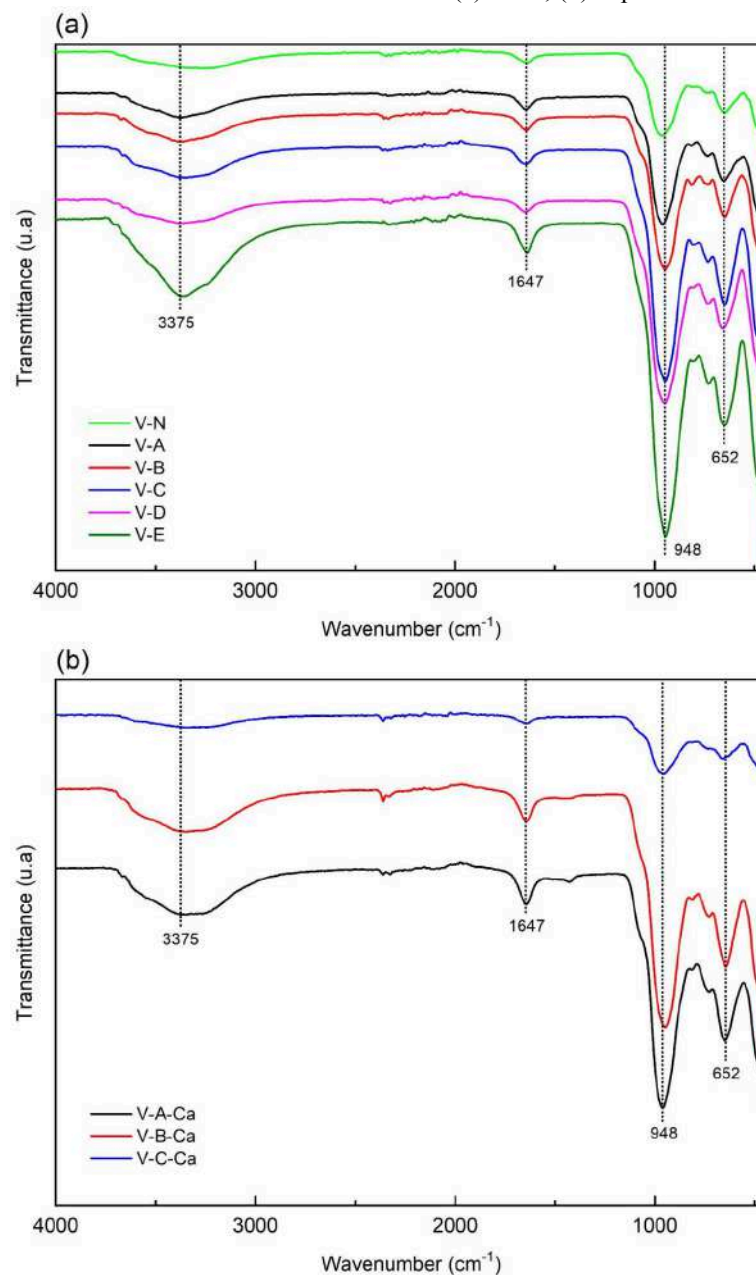
A banda entre 930 e 970  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao grupo OH ligado aos átomos de alumínio (Araújo *et al.*, 2006; Rossetto *et al.*, 2009). Os picos característicos das camadas octaédricas são observados nas faixas de 920  $\text{cm}^{-1}$ , 800  $\text{cm}^{-1}$  e 525  $\text{cm}^{-1}$  (Araújo *et al.*, 2006).

Entre os números de ondas 1000  $\text{cm}^{-1}$  e 650  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídos às ligações Si-O e Al-O-Si na vermiculita (El-Nemr *et al.*, 2019; Dai *et al.*, 2023). Especificamente, a banda em 1000  $\text{cm}^{-1}$  está associada às vibrações de alongamento de Si-O-Si na estrutura da vermiculita (Allahkarami *et al.*, 2023).

Além disso, os registros em 670  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados às deformações e translações de OH devido aos cátions presentes nas amostras de argila (Soleimanpour Moghadam; Azadmehr; Hezarkhani, 2022). As características observadas entre 640 e 550  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à vibração de estiramento das ligações Al-O (Allahkarami *et al.*, 2023). Nas análises das amostras tratadas com soluções salinas de KCl e NaCl, antes do processo de adsorção com íons de cálcio (Gráfico 7a), a concentração crescente de KCl parece intensificar as bandas em 948  $\text{cm}^{-1}$  e 652  $\text{cm}^{-1}$ , indicando uma possível influência do potássio na estrutura da vermiculita. Após o processo de adsorção (Gráfico 7b), os íons de cálcio parecem afetar a estrutura da V-C, conforme demonstrado na curva V-C-Ca nessas bandas.

Entre 454 a 442  $\text{cm}^{-1}$ , esta faixa pode ser um local de troca iônica, tanto durante a adsorção quanto na sodificação (Neves *et al.*, 2019). Em resumo, não foram observadas diferenças significativas entre as amostras, conforme indicado nos estudos de Neves *et al.* (2019) e Moraes *et al.* (2019).

Gráfico 7 – Análises FTIR das amostras: (a) antes; (b) depois da adsorção

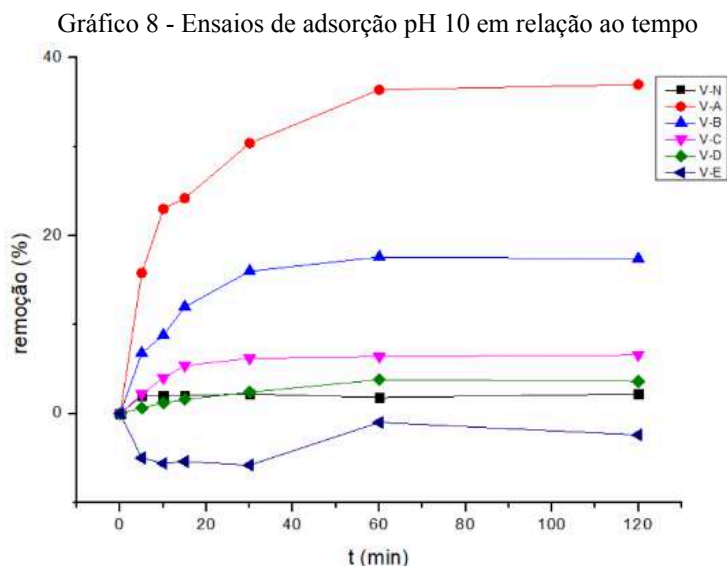


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

### 5.2.6 Eficiência de remoção

No Gráfico 8 a seguir, são apresentados os resultados dos ensaios realizados em uma solução de 1000 ppm de íons de cálcio, com pH 10 e temperatura ambiente. Observa-se que a vermiculita tratada somente com NaCl demonstra um percentual de remoção de íon de cálcio significativamente maior em meio aquoso, seguida da vermiculita escalonada com solução  $\frac{3}{4}$  de NaCl e  $\frac{1}{4}$  de KCl, em comparação com as outras vermiculitas. Em ordem decrescente, as vermiculitas tratadas que apresentaram os melhores resultados para o abrandamento da

solução padrão de cálcio foram V-A, V-B e V-C. Estes resultados demonstram que o sódio desempenha um papel significativo na remoção de  $\text{Ca}^{2+}$ . A adsorção foi um processo rápido com um tempo de equilíbrio de 60 min aproximadamente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A redução na adsorção de íons de cálcio pode ser explicada pela energia de hidratação dos metais. Metais com alta energia de hidratação permanecem dissolvidos, formando ligações estáveis com as moléculas de água em solução. Em contraste, metais com baixa energia de hidratação são mais facilmente adsorvidos (Kesraoui Ouki; Kavanagh, 1997). A eficiência da adsorção é influenciada pelo número de moléculas de água ao redor do íon, o que pode dificultar sua incorporação no material adsorvente. Além disso, a seletividade na adsorção aumenta com o raio iônico devido à diminuição do grau de hidratação; isto é, quanto maior o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e menor será o seu grau de hidratação (Cases *et al.*, 1997).

Durante o estudo cinético realizado por Neves *et al.* (2019), os perfis dos metais leves foram avaliados ao longo do tempo. Nesse trabalho foi constatado que o íon  $\text{K}^+$  foi considerado insignificante na cinética de troca iônica.

Adicionalmente, a troca catiônica por difusão é influenciada pela concentração de íons e pelas dimensões dos espaços interlamelares da argila, enquanto o tamanho e a carga dos cátions afetam tanto o grau de hidratação na intercamada quanto a configuração do empilhamento das camadas (Norton, 1948; Shirozu; Bailey, 1966; Brião; Silva; Vieira, 2021.).

Além da energia de hidratação, o raio iônico em conjunto pode explicar a diferença observada na inserção para diferentes cátions geralmente está correlacionada ao raio hidratado das espécies. Estudos demonstraram que o potencial de inserção dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  é inversamente proporcional ao raio de Stokes ( $r_S$ ) dessas espécies. Isso sugere que íons com raios iônicos maiores, e portanto maiores raios de Stokes, têm menor potencial de inserção, o que pode explicar a variação na seletividade dos íons pelo material adsorvente de acordo com raio iônico e a energia de hidratação (Wessells, *et al.*, 2011).

### 5.2.7 Análise de Fotometria de Chama

Conforme mostrado na Tabela 10, à medida que a proporção de potássio no tratamento da argila aumenta de V-A para V-E, há uma redução na liberação de sódio para o meio aquoso durante o processo de adsorção. Observa-se que a vermiculita libera quantidades mínimas de potássio para o meio aquoso, que pode sugerir a influência da energia de hidratação do potássio ser menor em relação aos demais (Cases *et al.*, 1997; Kesraoui Ouki; Kavanagh, 1997). Entre as amostras V-A e V-B, há uma diminuição na adsorção de íons de cálcio. Já entre as amostras V-C, V-D e V-E, a adsorção é praticamente insignificante.

Tabela 10 - Análise das concentrações de íons após o ensaio de adsorção<sup>8</sup>

Íons	V-A	V-B	V-C	V-D	V-E
<i>Sódio</i>	191,5	135	24,5	13,1	5,2
<i>Potássio</i>	2,5	10,1	13,5	14	15,4
<i>Cálcio</i> <sup>9</sup>	768	860	950	992	1000

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Apesar de liberar pouco potássio para o meio, observa-se uma redução significativa na liberação de sódio, o que pode ser vantajoso para diminuir a quantidade de sódio, uma vez que a exacerbação desse elemento pode ter efeito tóxico para as plantas, por exemplo. Nesse sentido, embora haja uma redução na capacidade de adsorção, é possível encontrar um equilíbrio na solução salina com concentrações de 0 a 25% de KCl e 75 a 100% de NaCl. Este intervalo de escalonamento merece uma melhor investigação para otimizar as condições e melhorar o desempenho do processo.

<sup>8</sup> Realizado com vermiculitas com 1 ciclo de ativação.

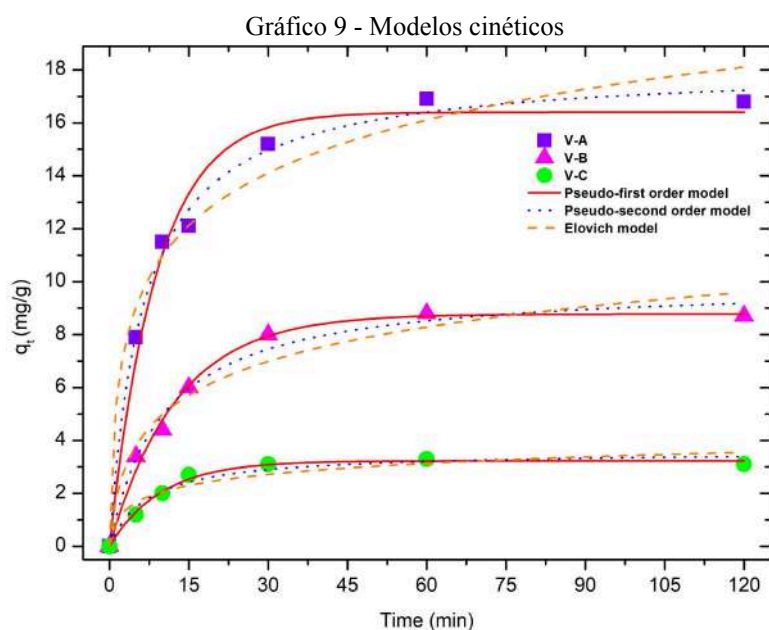
<sup>9</sup> Determinada por titulação por complexação EDTA.



### 5.2.8 Cinética e Isotermas de Adsorção

Como mencionado anteriormente, os materiais V-A, V-B e V-C foram selecionados devido ao seu desempenho na adsorção para experimentos de cinética de adsorção para investigar a taxa de adsorção de íons  $\text{Ca}^{2+}$  no material adsorvente. Foram adicionados 1 g de adsorvente a 50 mL de solução de íons  $\text{Ca}^{2+}$  ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ), pH ajustado para 10 com a adição de gotas de solução de hidróxido de amônio, em temperatura ambiente e agitado durante 5, 10, 15, 30, 60 e 120 min. Em seguida, foi realizada a filtração, o filtrado foi submetido a titulação para determinação da concentração de cálcio para avaliar a taxa de adsorção dos íons de  $\text{Ca}^{2+}$  no material adsorvente. Os dados obtidos foram aplicados aos modelos de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898), pseudo-segunda ordem (Ho e McKay, 1998) e Elovich (Elovich e Larinov, 1962; Chien e Clayton, 1980) para identificar qual melhor descreve o comportamento adsorptivo.

De acordo com aplicação dos modelos (Gráfico 9) e os parâmetros (Tabela 11), o modelo de Pseudo Segunda Ordem apresentou o melhor ajuste para V-A, com um  $R^2$  de 0,994 e  $\chi^2$  de 1,0695, e para V-B, com  $R^2$  de 0,9823 e  $\chi^2$  de 0,9340. Para V-C, o modelo de Pseudo Primeira Ordem foi o mais adequado, com  $R^2$  de 0,9911 e  $\chi^2$  de 0,064 (Azizian, 2004; Simonin, 2016).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Tabela 11 - Parâmetros dos modelos cinéticos

<b>Pseudo-first order model</b>				
	$q_e$	$k_1$	$R^2$	$\chi^2$
<b>V-A</b>	16.405	0.1115	0.9815	3.329
<b>V-B</b>	8.7747	0.0786	0.9911	4.675
<b>V-C</b>	3.2319	0.1026	0.9914	0.064
<b>Pseudo-second order model</b>				
	$q_e$	$k_2$	$R^2$	$\chi^2$
<b>V-A</b>	18.1428	0.0086	0.9940	1.0695
<b>V-B</b>	9.9496	0.0099	0.9823	0.9340
<b>V-C</b>	3.5943	0.0384	0.9612	0.2895
<b>Elovich model</b>				
	$\alpha$	$\beta$	$R^2$	$\chi^2$
<b>V-A</b>	12.4402	0.3448	0.9718	5.0840
<b>V-B</b>	2.4036	0.5235	0.9493	2.6775
<b>V-C</b>	1.7442	1.6457	0.8988	0.7555

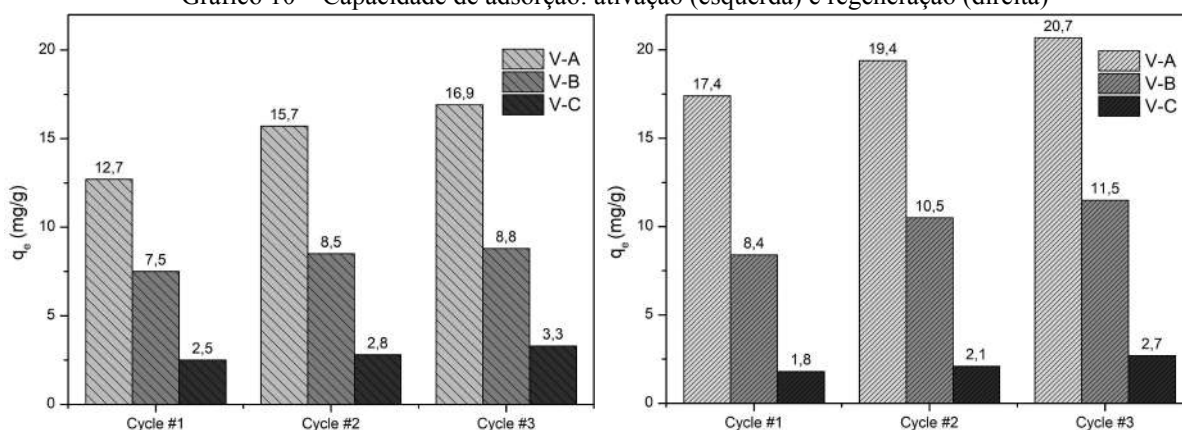
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

### 5.2.9 Ciclos de ativação e regeneração do adsorvente

No estudo dos ciclos de ativação (Gráfico 10 à esquerda), constatou-se que o aumento do número de ciclos aplicados ao adsorvente resulta em uma melhoria significativa na sua capacidade de adsorção. Esse achado sugere que a repetição do processo de ativação intensifica a eficácia do adsorvente.

Nos estudos de regeneração observou-se que, após o processo de regeneração (Gráfico 10 à direita), os adsorventes V-A, V-B e V-C apresentaram uma capacidade de adsorção razoavelmente superior àquela dos adsorventes ativados inicialmente, sem adsorção prévia. Os resultados do estudo de recondicionamento realizado por Lima *et al.* (2019) também demonstraram que os materiais reconicionados apresentaram capacidades de adsorção superiores em comparação aos materiais que não foram previamente utilizados. Esse resultado sugere que a regeneração teve um efeito positivo no desempenho dos adsorventes.

Gráfico 10 – Capacidade de adsorção: ativação (esquerda) e regeneração (direita)

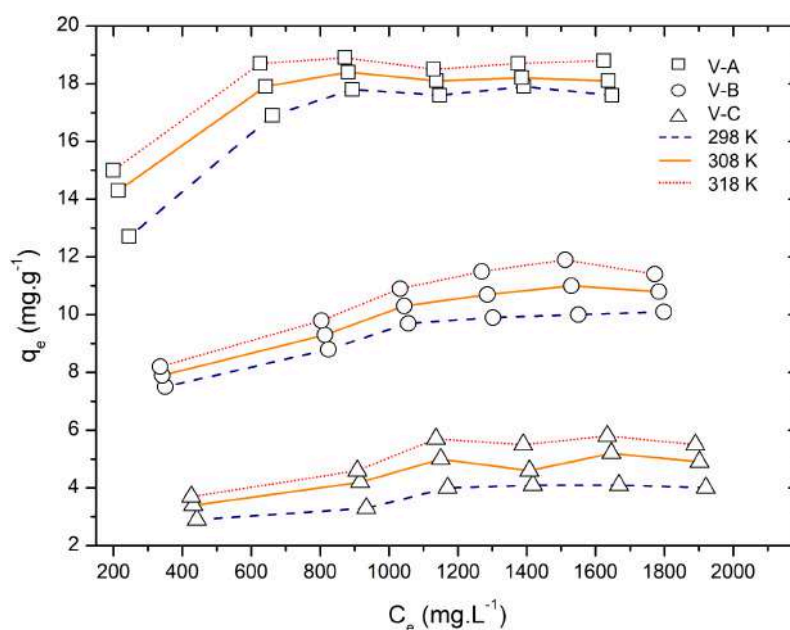


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

### 5.2.10 Medidas de parâmetros termodinâmicos

Foram realizados ensaios de adsorção em soluções sob agitação em diferentes temperaturas, sendo elas 298, 308 e 318 K, para as vermiculitas V-A, V-B e V-C. Observou-se que os processos adsorptivos podem ser endotérmicos, pois a capacidade de adsorção da vermiculita aumenta com o aumento da temperatura do meio. Isso é evidenciado pelo Gráfico 11 a seguir. E corrobora com os estudos de Lima *et al.* (2019), que o processo de adsorção também foi endotérmico para vermiculita modificada com sódio.

Gráfico 11 – Ensaio termodinâmico

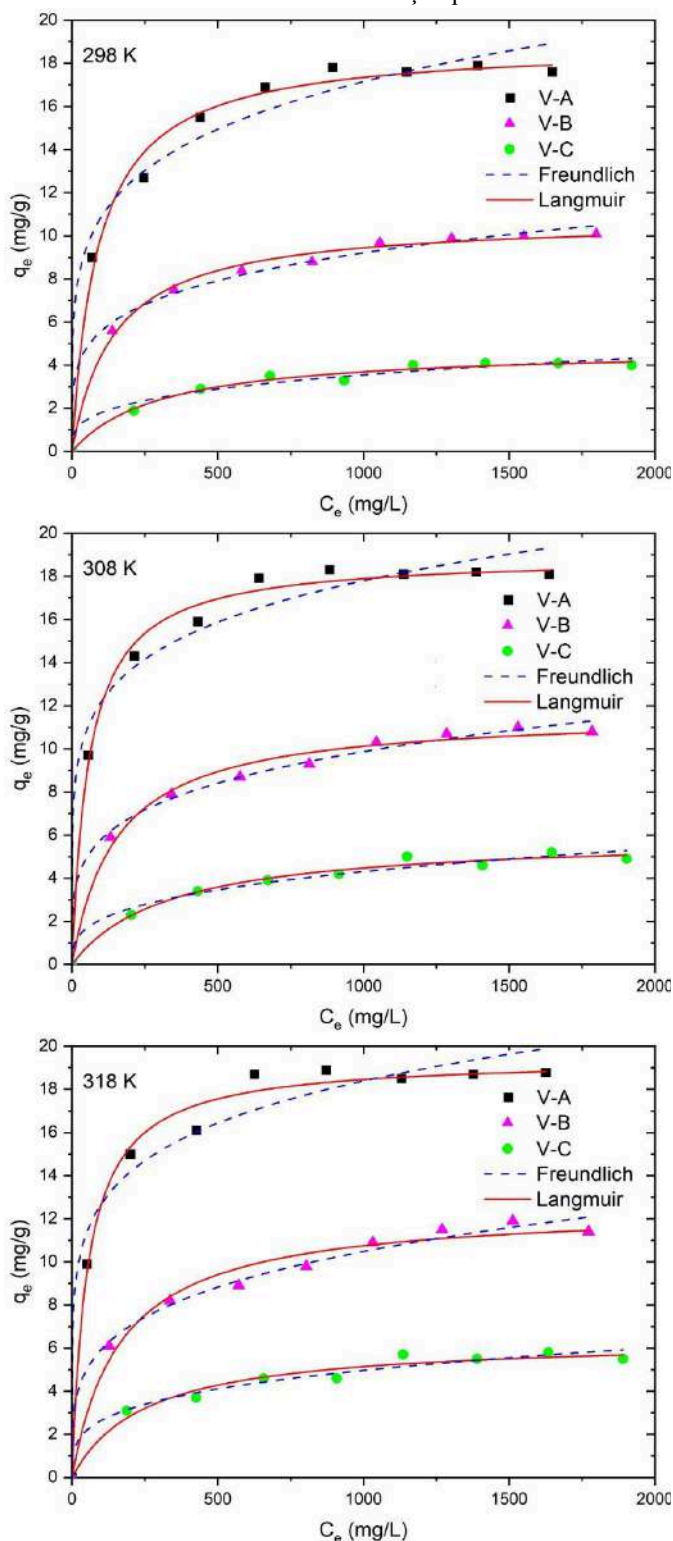


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O modelo de Langmuir demonstrou um ajuste melhor aos dados experimentais da isoterma de adsorção da V-A (Gráfico 12 e Tabela 12). Para o modelo de Langmuir, as temperaturas de 298, 308 e 318 K apresentaram coeficientes de determinação ( $R^2$ ) de 0,991; 0,994; e 0,991, e valores de qui-quadrado ( $\chi^2$ ) de 2,458; 1,753; e 2,575, respectivamente, entre os dados observados e os valores previstos pelo modelo. O modelo de Freundlich, embora tenha apresentado um  $R^2$  ligeiramente menor, com valores de 0,977; 0,977; e 0,974, ainda indica um ajuste satisfatório aos dados experimentais. No entanto, o  $\chi^2$  foi de 6,411; 6,653; e 8,192, sugerindo uma concordância um pouco menos precisa em comparação com o modelo de Langmuir.

Além da argila V-A, o modelo de Langmuir mostrou-se mais adequado para a amostra V-C, apresentando  $R^2$  de 0,984 e 0,985 para as temperaturas de 298 e 308 K, respectivamente, e valores de  $\chi^2$  de 0,224 e 0,318. Para a temperatura de 318 K, a análise da amostra V-C mostra que ambos os modelos de Langmuir e Freundlich apresentam bons ajustes, com  $R^2$  de 0,9743 e 0,9767, respectivamente. O modelo de Freundlich, com  $\chi^2$  de 0,6394, indica um ajuste superior em comparação ao modelo de Langmuir, que apresentou  $\chi^2$  de 0,7071. Para a vermiculita V-B, o modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste às temperaturas de 308 e 318 K, com  $R^2$  de 0,994 e 0,991, respectivamente, e  $\chi^2$  de 0,542 e 0,946.

Gráfico 12 - Isotermas de adsorção para vermiculitas



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Em conjunto, esses resultados experimentais sugerem a superioridade do modelo de Langmuir para descrever o comportamento de adsorção para um mecanismo de adsorção em monocamada, caracterizado pela saturação de equilíbrio em todos sítios de adsorção. Contudo, o modelo de Freundlich também se destacou em determinadas condições,

apresentando melhores ajustes em alguns casos específicos. Essa situação ressalta a complexidade do fenômeno de adsorção.

Os parâmetros isotérmicos obtidos do modelo de Langmuir e Freundlich estão listados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros isotérmicos

Langmuir					Freundlich			
298 K	$Q_{MAX}$	$K_L$	$R^2$	$\chi^2$	$K_F$	$nF$	$R^2$	$\chi^2$
V-A	18.8981	0.0111	0.9914	2.4589	4.3596	0.1982	0.9778	6.4117
V-B	10.7962	0.0069	0.9948	0.4363	2.04363	0.21801	0.9936	0.5396
V-C	4.8137	0.0033	0.9849	0.2240	0.4589	0.2964	0.9682	6.7779
308 K	$Q_{MAX}$	$K_L$	$R^2$	$\chi^2$	$K_F$	$nF$	$R^2$	$\chi^2$
V-A	18.9371	0.0171	0.9941	1.7536	5.6846	0.1652	0.9778	6.6538
V-B	11.6565	0.0065	0.9893	1.0598	1.9925	0.2317	0.9945	0.5427
V-C	5.9485	0.0030	0.9856	0.3187	0.4895	0.3148	0.9743	0.5688
318 K	$Q_{MAX}$	$K_L$	$R^2$	$\chi^2$	$K_F$	$nF$	$R^2$	$\chi^2$
V-A	19.4615	0.0185	0.9919	2.5754	6.0102	0.1619	0.9745	8.1926
V-B	12.5366	0.0060	0.9823	2.0133	1.8902	0.2479	0.9917	0.9467
V-C	6.4267	0.0039	0.9743	0.7071	0.7452	0.2745	0.9767	0.6394

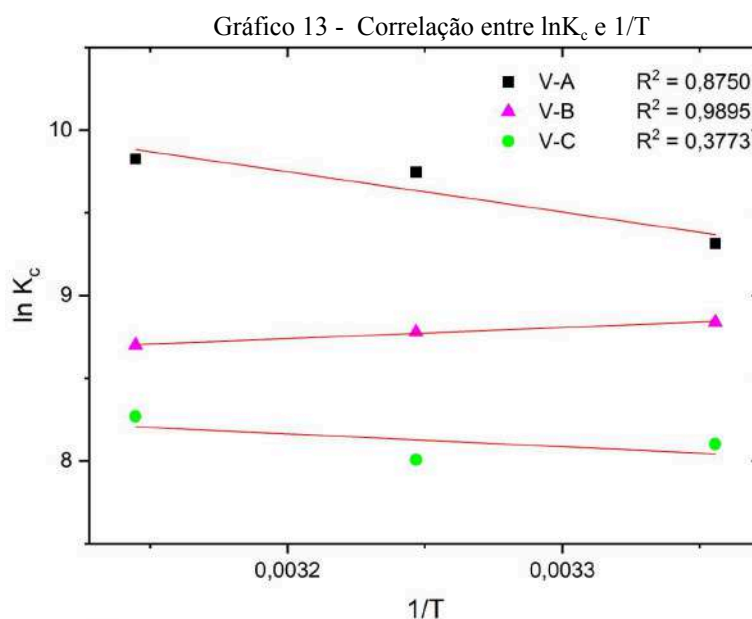
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Para análise termodinâmica, as variações de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), Entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e Entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) do processo de adsorção foram determinadas a partir da relação de constante de equilíbrio e as variações de temperatura. De acordo com as isotermas, os modelos analisados apresentaram bons ajustes, sendo que o modelo de Langmuir se destacou como o mais adequado para a maioria das amostras. Dessa forma, conforme Milonjić (2007) e Tran, You e Chao (2016), é necessário aplicar  $K_L$ , a constante de Langmuir expressa em  $mg.L^{-1}$ , como constante de equilíbrio para a estimativa dos dados termodinâmicos. Utilizando as Equações 16, 17 e 18 foi possível fazer a relação (Gráfico 13)  $\ln K_c$  e  $1/T$  para calcular os valores de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta H^\circ$  (Tabela 13).

$$K_c = 10^6 K_L \quad (16)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_c) \quad (17)$$

$$\ln(10^6 K_L) = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (18)$$



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Tabela 13 - Dados termodinâmicos

KL	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> )
	T = 298 K	T = 308 K	T = 318 K		
<b>V-A</b>	-23.08	-24.96	-25.97	20.12	144.96
<b>V-B</b>	-21.90	-22.48	-23.00	-5.50	55.01
<b>V-C</b>	-20.07	-20.50	-21.86	6.58	89.44

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  indicam que a adsorção é espontânea e termodinamicamente favorável para todas as argilas. Além disso, o  $\Delta S^\circ$  positivo sugere que o processo de adsorção é conduzido pela entropia, em vez de pela entalpia. O valor positivo de  $\Delta H^\circ$  para as argilas V-A e V-C indica que a adsorção é endotérmica, com o aumento da temperatura favorecendo o processo. Em contraste, para a argila V-B, o valor de  $\Delta H^\circ$  foi negativo, indicando que a adsorção é exotérmica (Nascimento *et al.*, 2014). Para esta amostra, são necessários novos ensaios para confirmar esses resultados.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesta pesquisa permitiram concluir que a vermiculita exibiu um comportamento variável sob diferentes condições de pH e composição de solução de tratamento. Foi observado que, em soluções com pH acima de 10, a vermiculita manifestou um processo de adsorção vantajoso. Esse fenômeno foi particularmente evidente nas vermiculitas V-A e V-B, que apresentaram uma adsorção significativa em valores de pH superiores a 10, a temperatura ambiente.

Adicionalmente, destaca-se que a vermiculita tratada somente com solução de cloreto de sódio exibiu uma notável capacidade de remover íons de cálcio em meio aquoso evidenciando a eficácia do processo de ionização. Os modelos de adsorção, especialmente o de Langmuir, destacam um mecanismo de adsorção em monocamada. A análise química realizada por dispersão de energia revelou que o processo de ionização foi bem-sucedido, resultando em uma diminuição do percentual relativo de massa para sódio e um aumento correspondente para potássio.

Além disso, a regeneração dos adsorventes V-A, V-B e V-C resultou em uma capacidade de adsorção consideravelmente maior àquela dos adsorventes ativados inicialmente, sem adsorção prévia, indicando um efeito positivo do processo de regeneração no desempenho dos adsorventes. Por fim, observou-se que a adsorção é um processo endotérmico, ou seja, à medida que a temperatura do meio aumenta, a capacidade de adsorção da vermiculita também aumenta.

A implementação do processo de adsorção com V-A, V-B e V-C na estação de tratamento de água seria uma forma eficaz, conforme a variação da quantidade de adsorvente, de diminuir a concentração de cálcio e de aproximar os padrões de qualidade da água.

Conclui-se, o potencial uso de escalonamento no tratamento de argilas para adsorção, especialmente em contextos relacionados à irrigação, visando mitigar os impactos do estresse fisiológico pelo acúmulo de sódio na agricultura.



## REFERÊNCIAS

- AKALIN, H. A.; HIÇSÖNMEZ, Ü. Preliminary Cesium Adsorption Study with a Unique Iron(III) Ferrocyanide/Vermiculite Nanocomposite via One-Pot Hydrothermal Synthesis. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 96, n. 10, p. 2173–2181, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024422100028>.
- ALLAHKARAMI, E.; SOLEIMANPOUR MOGHADAM, N.; JAMROTBE, B.; AZADMEHR, A. Competitive adsorption of Ni(II) and Cu(II) ions from aqueous solution by vermiculite-alginate composite: batch and fixed-bed column studies. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 1402–1412, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.2017297>.
- ALMEIDA NETO, A. F. DE .; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. DA. Insight of the removal of nickel and copper ions in fixed bed through acid activation and treatment with sodium of clay. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 4, p. 1047–1056, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140314s00001976>.
- ALMEIDA, O. A. **Qualidade da água na irrigação**. Embrapa Mandioca e Fruticultura: Cruz das Almas, 2010.
- AMARAL, F. C. S. **Sistema brasileiro de classificação de terras para irrigação: enfoque na região semiárida**. Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos: Codevasf, 2011.
- ANDRADE JÚNIOR, A. S.; SILVA, Ê. F. F.; BASTOS, E. A.; MELO, F. B.; LEAL, C. M. **Uso e qualidade da água subterrânea para irrigação no semi-árido piauiense**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 10, n. 4, p. 873–880, out. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1415-43662006000400014>.
- ANM – Agência Nacional de Mineração. Sumário Mineral 2017. DALLA COSTA, M. M.; MEDEIROS, K. A.; LIMA, T. M. (Coord.). Brasília: ANM, 2019.
- APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77-93, abr. 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00316-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00316-6).
- APHA. **Standard Methods for the examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association – APHA, 23th ed., Washington – USA, 2017.
- ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. de; OLIVEIRA, A. D. de; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: comportamento mecânico. **Polímeros**, v. 16, n. 1, p. 38–45, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282006000100010>.
- ARKSEY, H.; O'MALLEY, L. Scoping studies: Towards a methodological framework. **International Journal of Social Research Methodology: Theory and Practice**, v. 8, n. 1, p. 19–32, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1080/1364557032000119616>.

ARMBRUSTER, M. H.; AUSTIN, J. B. The Adsorption of Gases on Smooth Surfaces of Steel. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 2, p. 159–171, 1944. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01230a001>.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>.

BAIRD, R.; BRIDGEWATER, L. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23rd ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2017.

BARCZEWSKI, M.; MYSIUKIEWICZ, O.; HEJNA, A.; BISKUP, R.; SZULC, J.; MICHAŁOWSKI, S.; PIASECKI, A.; KLOZIŃSKI, A. The effect of surface treatment with isocyanate and aromatic carbodiimide of thermally expanded vermiculite used as a functional filler for polylactide-based composites. **Polymers**, v. 13, p. 890, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13060890>.

BAUDER, T.; WASKOM, R.; DAVIS, J.; SUTHERLAND, P. Irrigation water quality criteria. **Crop Series Irrigation Fact Sheet**, v. 506, p. 10-13, 2007

BEYER, J.; REICHENBACH, H. V. Dehydration and rehydration of vermiculites: IV. Arrangements of interlayer components in the 1.43 nm and 1.38 nm hydrates of Mg-vermiculite. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 207, n. 1-2, p. 67-82, 1998. DOI: [https://10.1524/zpch.1998.207.Part\\_1\\_2.067](https://10.1524/zpch.1998.207.Part_1_2.067).

BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynthesis Research**, v. 101, n. 2-3, p. 157-170, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>.

BIGHAM, J. M.; BHATTI, T. M.; VUORINEN, A.; TUOVINEN, O. H. Dissolution and structural alteration of phlogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2-3, p. 301-309, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00186-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00186-9).

BIN-SHAFIQUE, S.; HUANG, J.; MALLA, S.; MITRA, M.; REHMAN, S. Stabilization of Heavy Metals in Fly Ash and Its Effect on Strength. **International Journal of Geosynthetics and Ground Engineering**, v. 8, article 63, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40891-022-00405-y>.

BLANACHARD, G. ; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, n. 12, p. 1501–1507, 1984. DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6).

BOTELHO, L. L. R.; CUNHA, C. C. A.; MACEDO, M. O. O método da revisão integrativa nos estudos organizacionais. **Gestão e Sociedade**, v. 5, n. 11, p. 121, 2011. DOI: <https://doi.org/10.21171/ges.v5i11.1220>.

BRANDÃO, P. R. G.; CANÇADO, R. Z. L.; SANTOS, L. D.; VASCONCELOS, O. R. Caracterização mineralógica e tecnológica. In: VALADÃO, G.E.S.; ARAÚJO, A.C. (Org.).

**Introdução ao Tratamento de Minérios.** 1a ed., Belo Horizonte: Editora UFMG, p. 27-60, 2007.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **A Questão da Água no Nordeste.** Brasília, DF: CGEE/ANA, p. 432, 2012. Disponível em: <http://livroaberto.ibict.br/handle/1/669>. Acesso em: 19 de jun. 2023.

BRIÃO, G. V.; SILVA, M. G. C. da; VIEIRA, M. G. A. Dysprosium adsorption on expanded vermiculite: Kinetics, selectivity and desorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 630, p. 127616, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127616>.

BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G. Chapter 2 - Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (Eds.). **Developments in Clay Science.** v. 5. Amsterdam: Elsevier, 2013. p. 21-81. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>.

BRINDLEY, G. W. Structural mineralogy of clays. **Clays and Clay Technology Bulletin**, v. 169, p. 53, 1955. DOI: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1952.0010105>.

CANTOR, C. R.; SCHIMMEL, P. R. **Biophysical Chemistry: Part I.** San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1980.

CARDOSO, N. F.; PINTO, R. B.; LIMA, E. D.; CALVETE, T.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; CUNHA, M. L.; FERNANDES T. H. H.; PINTO, I. S. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, v. 269, p. 92-103, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.047>.

CASES, J. M.; BÉREND, I.; FRANÇOIS, M.; URIOT, J. P.; MICHOT, L. J.; THOMAS, F. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 3. The  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  and  $Ba^{2+}$  exchanged forms. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, n. 1, p. 8-22, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450102>.

ČEROVIĆ, Lj. S.; MILONJIĆ, S. K.; TODORVIĆ, M. B.; TRTANJ, M. I.; POGOZHEV, Y. S.; BLAGOVESCHENSKII, Y.; LEVASHOV, E. A. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 297, n. 1-3, p. 1-6, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.012>.

CHEN, L.; WU, P.; CHEN, M.; LAI, X.; AHMED, Z.; ZHU, N.; DANG, Z.; BI, Y.; LIU, T. Preparation and characterization of the eco-friendly chitosan/vermiculite biocomposite with excellent removal capacity for cadmium and lead. **Applied Clay Science**, v. 159, p. 74-82, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.050>.

CHEN, M.; GUO, Q.; PEI, F.; CHEN, L.; REHMAN, S.; LIANG, S.; DANG, Z.; WU, P. The role of Fe(III) in enhancement of interaction between chitosan and vermiculite for synergistic co-removal of Cr(VI) and Cd(II). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 606, p. 125356, 5 dez. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125356>.

CHIEN, S. H.; CLAYTON, W. R. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, p. 265-268, 1980. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x>.

CORDEIRO, G. G. **Qualidade de água para fins de irrigação (Conceitos básicos e práticas)**. Petrolina, PE: Embrapa SemiÁrido, 2001.

COSTA, F.; TAVARES, T. Pilot-scale sorption studies of diethylketone in the presence of Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>. **Environmental Technology**, v. 40, n. 8, p. 942–953, 3 abr. 2019. DOI: <https://10.1080/09593330.2017.1411979>.

CVEJN, D.; MARTAUSOVÁ, I.; MARTAUS, A.; PRECH, J.; VESELY, O.; ČEJKA, J.; MARTÍNEK, R. Vermiculites catalyze unusual benzaldehyde and dioxane reactivity. **Catalysis Today**, v. 366, p. 218-226, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.08.032>.

DAI, T.; FENG, J.; HWANG, J.-Y.; BAO, Y.; GAO, C.; WANG, Z.; MO, W.; SU, X.; LIN, H. High-efficiency removal of Cs (I) by vermiculite/zinc hexacyanoferrate (II) composite from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 2, p. 109575, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109575>.

DA'NA, E. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous sílica: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 247, p. 145-157, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.050>.

EL-NEMR, K.F.; ALI, M.A.M.; SALEH, S.N.; EL-NAGGAR, A.W.M. Mechanical properties of gamma-irradiated styrene-butadiene rubber/acid-treated vermiculite clay/maleic anhydride nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v. 59, p. 355-364, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.24925>.

ELOVICH, S. Y.; LARINOV, O. G. Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid. (I) Equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) Verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. **Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Seriya Khimicheskaya**, n. 2, p. 209-216, 1962.

FAQUIN, V. **Nutrição Mineral de Plantas**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2005.

FIGUEIREDO, B. R. **Minérios e ambiente**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2000.

FIOL, N., VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environ Chem Lett**, v. 7, p. 79–84, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0>.

FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A.; COUTO, H. J. B.; GONÇALVES, C. C. **Vermiculita, mais que um mineral termo acústico**. In: SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE, IV, 2016, João Pessoa. Anais, João pessoa: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI), 2016.

FRANÇA, N. A. G.; MARTINI, L. A. Cálcio, **Funções plenamente reconhecidas de nutrientes**. São Paulo: ILSI, 2018.

- FROEHNER, S.; FURUKAWA, W.; MACENO, M.; LUZ, E. C. Water Remediation by Columns Filled with Micelle–Vermiculite Systems. **Water, air, and soil pollution**, v. 202, p. 161-168, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9966-7>.
- GIACOMNI, F.; MENEGAZZO, M. A. B.; SILVA, M. G.; SILVA, A. B.; BARROS, M. A. D. Point of zero charge of protein fibers, an important characteristic for dyeing. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 2, p. e11827, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170002.0159>.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2005.
- HE, C.; LIU, Z.; WU, J.; PAN, X.; FANG, Z.; LI, J.; BRYAN, B. A. Future global urban water scarcity and potential solutions. **Nature Communications**, v. 12, p. 4667, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25026-3>.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, n. 3–4, p. 171-193, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00053-6](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00053-6).
- HO, Y.-S. Selection of optimum sorption isotherm. **Carbon**, v. 42, p. 2115-2116, 2004. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.019>.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6 ed. Bookman, Porto Alegre, 2009.
- HUO, X.; WU, L.; LIAO, L.; XIA, Z.; WANG, L. The effect of interlayer cations on the expansion of vermiculite. **Powder Technology**, v. 224, p. 241-246, jul. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.02.059>.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações sobre a economia mineral brasileira 2020** – Ano base 2019. Org.: Instituto Brasileiro de Mineração. 1ª edição. Brasília: IBRAM, p. 80. 2020. Disponível em: <https://portaldamineracao.com.br/wp-content/uploads/2021/03/Economia-Mineral-Brasileira-IBRAM-2020.pdf>. Acesso em: 17 de jun. 2023
- INSTITUTE OF MEDICINE (IOM). **Dietary references intakes for calcium and vitamin D**. Washington, DC: The National Academies Press, 2011. DOI: <https://doi.org/10.17226/13050>.
- KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**, 23a ed. Bookman, 2012
- LAGERGREN, S. About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.

LAUFER, G.; KIRKLAND, C.; MORGAN, A. B.; GRUNLAN, J. C. Exceptionally Flame Retardant Sulfur-Based Multilayer Nano-coating for Polyurethane Prepared from Aqueous Polyelectrolyte Solutions. **ACS Macro Letters**, v. 2, p. 361–365, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/mz400105e>.

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2000.

LIMA, A. F. de S.; COSTA, T. R. R. T. da; LIMA, R. R. C. Metodologias de tratamento de vermiculita para adsorção de íons metálicos em corpos hídricos: protocolo de revisão de escopo. **OBSERVATÓRIO DE LA ECONOMÍA LATINOAMERICANA**, [S. l.], v. 22, n. 8, p. e6141, 2024. DOI: <https://doi.org/10.55905/oelv22n8-033>.

LIMA, R. R. C.; LIMA, P. D. S.; GREATI, V. R.; SOUSA, P. B. F. de; MEDEIROS, G. V. S. Sodium-Modified Vermiculite for Calcium Ion Removal from Aqueous Solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 22, 9380-9389, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00045>.

LIU, L. Permeability and expansibility of sodium bentonite in dilute solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 358, n. 1–3, p. 68-78, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.033>.

LIU, M.; FENG, J.; MO, W.; SU, X.; FU, L. A novel quantitative analysis method of microwave energy absorption during vermiculite expansion process. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 691, n. 178718, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178718>.

MACEDO, A. N.; ALMEIDA, M. R.; QUADROS, A. L. Calcium carbonate or calcium chelate? Elucidating this question using a case study. **Química Nova**, v. 44, n. 5, p. 659–666, 2021. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170706>.

MALLA, P. B. **Vermiculites – Chemistry, Mineralogy, and Applications**. 7. ed. Soil Science Society of America, 2008.

MENDES, K. D. S.; SILVEIRA, R. C. C. P.; GALVÃO, C. M. Integrative literature review: a research method to incorporate evidence in health care and nursing. **Texto & Contexto - Enfermagem**. v. 17, n. 4, p. 758–764, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-07072008000400018>.

KESRAOUI OUKI, S.; KAVANAGH, M. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. **Waste Management & Research**, v. 15, n. 4, p. 383-394, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1006/wmre.1996.0094>.

KURIHARA, C. H.; STAUT, L. A.; MAEDA, S.; SANTOS, F. C. Diagnose do Estado Nutricional de Soja e Algodoeiro, pelos Métodos das Faixas de Suficiência e DRIS, em Mato Grosso do Sul e Mato Grosso. **Circular Técnica 29 da Embrapa**, 2014.

LEVAC, D.; COLQUHOUN, H.; O'BRIEN, K. K. Scoping studies: advancing the methodology. **Implementation Science**. v. 5, p. 69, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1186/1748-5908-5-69>.

LUGG, N. R.; KOTHLEITNER, G.; SHIBATA, N.; IKUHARA, Y. On the quantitiveness of EDS STEM. **Ultramicroscopy**, v. 151, p. 150–159, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.11.029>.

MARTY, N. C. M.; GRANGEON, S.; LASSIN, A.; MADÉ, B.; BLANC, P.; LANSON, B. A quantitative and mechanistic model for the coupling between chemistry and clay hydration. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 283, p. 124-135, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.05.029>.

MELLO, V. F. B.; GAMA, J.; FERREIRA, J. M.; BARAUNA, O. S.; JUCÁ, J. F. T.; MOTTA SOBRINHO, M. A. Study and characterization of properties smectite clay on removal of textile dyes. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 18, n. 4, p. 1467–1482, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-70762013000400008>.

MILONJIĆ, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, n. 12, p. 1363-1367, 2007. DOI: <https://doi.org/10.2298/JSC0712363M>.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Estabelece os padrões de qualidade da água para consumo humano. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2021, 1, 127, 07 mai. de 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 25 jun. 2023.

MOHER, D.; LIBERATI, A.; TETZLAFF, J.; ALTMAN, D. G.; The PRISMA Group. Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analyses: The PRISMA Statement. **PLoS Medicine**. v. 6, n. 7, p. 1–6, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pmed.1000097>.

MORAES, D. S.; RODRIGUES, E. M. S.; LAMARÃO, C. N.; MARQUES, G. T.; RENTE, A. F. S. New sodium activated vermiculite process. Testing on Cu<sup>2+</sup> removal from tailing dam waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 366, p. 34-38, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.086>.

MOZGAWA, W.; KRÓL, M.; BAJDA, T. Application of IR spectra in the studies of heavy metal cations immobilization on natural sorbents. **Journal of Molecular Structure**, v. 924-926, p. 427-433, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.12.028>.

MUNN, Z.; PETERS, M.; STERN, C.; TUFANARU, C.; MCARTHUR, A.; AROMATARIS, E. Systematic review or scoping review? Guidance for authors when choosing between a systematic or scoping review approach. **BMC Medical Research Methodology**, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1186/s12874-018-0611-x>.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B., MELO, D. Q., RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Editorial UFC, 1º edição, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 14 jun. 2023

NEVES, H. S. de C.; DA SILVA, T. L.; DA SILVA, M. G. C.; GUIRARDELLO, R.; VIEIRA, M. G. A. Ion exchange and adsorption of cadmium from aqueous media in sodium-modified

expanded vermiculite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 53, p. 79903–79919, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16841-8>.

NIGHTINGALE JR., E. R. Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. **The Journal of Physical Chemistry**, 63(9), 1381-1387, 1959. DOI: <https://doi.org/10.1021/j150579a011>.

NORTON, F. H. Fundamental study of clay: VIII, a new theory for the plasticity of clay – water masses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 31, n. 8, p. 236–241, 1948. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1948.tb14300.x>.

ONU. **Transformando nosso mundo: a Agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável**. 2015. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030>. Acesso em: 08 abr. 2018.

OUZZANI, M.; HAMMADY, H.; FEDOROWICZ, Z.; ELMAGARMID, A. **Rayyan—a web and mobile app for systematic reviews**. *Systematic Reviews*, v. 5, n. 1, p. 210, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13643-016-0384-4>.

PADILLA-ORTEGA, E., LEVYA-RAMOS, R., FLORES-CANO, J. V. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clay. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 535-546, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.011>.

PARK, D. M.; WHITE, S. A.; MCCARTY, L. B.; MENCHYK, N. A. **Interpreting irrigation water quality reports**. CU-14-700. Clemson University Cooperative Extension, Clemson, SC, USA, 2014.

PARRON, L. M.; MUNIZ, H. de F.; PEREIRA, C. M. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água**. Colombo: Embrapa Florestas, 2011. 67 p.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

PETERS, M. D.; GODFREY, C. M.; KHALIL, H.; MCINERNEY, P.; PARKER, D.; SOARES, C. B. Guidance for conducting systematic scoping reviews. **International Journal of Evidence-Based Healthcare**. v. 13, p. 141-146, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1097/xeb.0000000000000050>.

PETERS, M. D. J.; GODFREY, C.; MCINERNEY, P.; BALDINI SOARES, C.; KHALIL, H.; PARKER, D. Scoping reviews. In: AROMATARIS, E.; MUNN, Z. (Eds.). **Joanna Briggs Institute Reviewer's Manual**. Australia: Joanna Briggs Institute, 2017.

PETERS, M. D. J.; GODFREY, C.; MCINERNEY, P.; SOARES, B. C.; KHALIL, H.; PARKER, D. Chapter 11: Scoping Reviews. In: AROMATARIS, E.; MUNN, Z. (Editors). **Joanna Briggs Institute Reviewer's Manual**, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.46658/JBIMES-20-12>.

PETRICIC, F. S. C.; VAITSMAN, D. S. **Análise instrumental**. Interciência: Rio de Janeiro, 2000. 606 p.



PORTO, E. R.; HERMES, L. C.; FERREIRA, R. S.; VEIGA, H. P.; SAIA, A. **Agricultura biossalina: desafios e alternativas para o uso de águas salobras e salinas no semiárido brasileiro**. Jaguariúna, São Paulo: Embrapa Meio Ambiente, 2019.

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

PREZOTTI, L.C.; GUARÇONI, A.M. **Guia de interpretação de análise de solo e foliar**. Vitória, ES: Incaper, 2013.

REIS, E. **Vermiculita no Brasil – Situação Atual**. Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT)/Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), 2002. p. 1-19. Disponível em: <https://www.finep.gov.br/images/a-finep/fontes-deorcamento/fundos-setoriais/ct-mineral/vermiculita-no-brasil.pdf>. Acesso em: 14 out. 2023.

REIS, J. M.; AGUIAR, A. B. S.; FREITAS, G.; VASSOLER, V. C.; BARROS, G. V. L.; SANTOS, G. E.; RAMIREZ, I.; RODRIGUEZ, R. P. Metals removal techniques from wastewater: a literature review. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. e5251126100, 2022. DOI: <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i2.26100>.

REN, Z.; WANG, L.; LI, Y.; ZHA, J.; TIAN, G.; WANG, F.; ZHANG, H.; LIANG, J. Synthesis of zeolites by in-situ conversion of geopolymers and their performance of heavy metal ion removal in wastewater: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 349, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131441>.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. Evaluation of adsorption process using green coconut mesocarp for removal of reactive gray BF-2R dye. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369–1374, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000700016>.

ROCHA, J. C. ; ANDRADE, L. I.; FREIRE, A. G.; ARRAES, M.F.; SILVEIRA, L.M.; SILVA, M. R.; MENEZES, R. S. C.; PETERSEN, P. F. Barrando água e terra na propriedade. In: MENEZES, R. S. C; PETERSEN, P. F. **Água das chuvas: promovendo vida no semi-árido**. Recife: Ed. Universitária da UFRPE, 2007. p.11-13.

ROCHA, J.H.T.; DU TOIT, B.; GONÇALVES, J.L.M. Ca and Mg nutrition and its application in Eucalyptus and Pinus plantations. **Forest Ecology and Management**, v. 442, p. 63-78, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2019.03.062>.

ROSA, M. I. G.; BOGA, G. A.; CRUZ, S. S. V.; ANDRADE, F. R. D.; FURQUIM, S. A. C.; SHINZATO, M. C. Mechanisms of chromium(VI) removal from solution by zeolite and vermiculite modified with iron(II). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 49724–49738, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19366-w>.

ROSSETTO, E.; BERARDIN, R.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Bentonites and diatomites clays characterization and application in adsorption. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2064–2067, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800015>.

SAHAB, S.; SUHANI, I.; SRIVASTAVA, V.; CHAUHAN, P. S.; SINGH, R. P.; PRASAD, V. **Potential risk assessment of soil salinity to agroecosystem sustainability**: Current status and management strategies. *Science of the Total Environment*, v.764, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144164>.

SALIH, S. S.; KADHOM, M.; SHIHAB, M. A.; GHOSH, T. K. Competitive Adsorption of Pb(II) and Phenol Onto Modified Chitosan/Vermiculite Adsorbents. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 10, p. 4238–4251, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02515-0>

SARI, A.; SALEH, T. A.; TUZEN, M. Development and characterization of polymer-modified vermiculite composite as novel highly-efficient adsorbent for water treatment. **Surfaces and Interfaces**, v. 27, p. 101504, 1 dez. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101504>.

SHAPKIN, N. P.; KHAL'CHENKO, I. G.; MATSKEVICH, A. I.; TANANAEV, I. G. Method for Modification of Vermiculite with Copper Ferrocyanide for Selective Extraction of <sup>137</sup>Cs from Liquid-salt Media. **Radiochemistry**, v. 63, n. 3, p. 345–352, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1066362221030127>.

SHIROZU, H.; BAILEY, S. W. Crystal structure of a two-layer Mg-vermiculite. **American Mineralogist**, v. 51, p. 1124-1143, 1966.

SHREVE, R. N.; BRINK JR, J. A.; **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1997.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; OVERTON, T.L.; ROURKE, J.P.; WELLER, M.T.; ARMSTRONG, F.A. **Química Inorgânica**. 4ª Ed. São Paulo: Bookman, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. Hoboken: Wiley, 2005.

SIMONIN, J.-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254-263, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>.

SODRÉ, F. F. Química de Solos: Uma introdução. **Artigos Temáticos do AQQUA**, v. 1, p. 17-29, 2012. Disponível em: <https://www.ufjf.br/baccan/files/2019/04/artigotematicoaqqua03.pdf>. Acesso em: 28 jun. 2023.

SOLEIMANPOUR MOGHADAM, N.; AZADMEHR, A.; HEZARKHANI, A. Liberação estendida de ácido 6-aminopenicilânico por vermiculita funcionalizada com grupo silanol. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 43, n. 8, p. 1231–1244, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1850291>.

SOUZA, F. G.; FARIAS, S. A. R.; FERREIRA FILHO, J. G. A.; BRITO, K. Q. D. Comportamento dos teores de sais em perfil de solo com vegetação nativa e culturas irrigadas. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 11, n. 2, p. 60-65, 2016. DOI: <https://doi.org/10.18378/rvads.v11i2.4049>.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A; **Princípios de Análise Instrumental**. 5a ed. Bookman, São Paulo, 2002

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**. Ed. traduzida. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

SUN, C.; LUX, S.; MÜLLER, E.; MEFFERT, M.; GERTHSEN, D. Versatile application of a modern scanning electron microscope for materials characterization. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 28, p. 13824-13835, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04970-3>.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. Chemical modification of clays: scientific and technological challenges for obtaining new value-added products. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300023>

TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, R.; CASEY, P.; MUSTER, T.; GILL, H.; ADHIKARI, B. Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 6, p. 1131-1142, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/jsfa.6812>.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>.

TRICCO, A. C.; LILLIE, E.; ZARIN, W.; O'BRIEN, K. K.; COLQUHOUN, H.; LEVAC, D.; MOHER, D.; PETERS, M. D. J.; HORSLEY, T.; WEEKS, L.; HEMPEL, S.; AKL, E. A.; CHANG, C.; MCGOWAN, J.; STEWART, L.; HARTLING, L.; ALDCROFT, A.; WILSON, M. G.; GARRITTY, C.; LEWIN, S.; GODFREY, C. M.; MacDONALD, M. T.; LANGLOIS, E. V.; SOARES-WEISER, K.; MORIARTY, J.; CLIFFORD, T.; TUNÇALP, Ö.; STRAUS, S. E. **PRISMA Extension for Scoping Reviews (PRISMA-ScR): Checklist and Explanation**. *Annals of Internal Medicine*, v. 169, n. 7, p. 467-473, 2018. DOI: <https://doi.org/10.7326/M18-0850>.

UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Vermiculita. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. **Rochas & Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

UMMARTYOTIN, S.; PECHYEN, C. Strategies for development and implementation of bio-based materials as effective renewable resources of energy: A comprehensive review on adsorbent technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 654-664, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.066>.

VALKOV, M.; SIMHA, G. Vermiculite: structural properties and examples of the use. In: **CLAY MINERALS IN NATURE - THEIR CHARACTERIZATION, MODIFICATION AND APPLICATION**. InTech, 2012. DOI: <https://doi.org/10.5772/51237>.

VARGAS, G. B.; SILVA, M. G.; VIEIRA, M. G. A. Expanded vermiculite as an alternative adsorbent for the dysprosium recovery. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 127, p. 228-235, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.08.022>.

VILLAR, P. C.; HIRATA, R.; ALBUQUERQUE FILHO, J. L.; CARVALHO, A. M. **Governanças das águas subterrâneas: desafios e caminhos**. Brasília: ANA, 2022. 204 p.

VOGEL, A. **Análise Química Quantitativa**. 6ª Ed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, Rio de Janeiro, 2002.

VOLZONE, C. Retention of pollutant gases: Comparison between clay minerals and their modified products. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 191-196, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.06.013>.

WALKER, G. F. The mechanism of dehydration of Mg-vermiculite. **Clays and Clay Minerals (National Conference on Clays and Clay Minerals)**, v. 4, p. 101-115, 1955. DOI: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1955.0040115>.

WANG, N.; HUA, H.; ENEJI, A. E.; LI, Z.; DUAN, L.; TIAN, X. Genotypic variation in photosynthetic and physiological adjustment to potassium deficiency in cotton (*Gossypium hirsutum*). **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 110, p. 1-8, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2012.02.002>.

WELLER, M.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; ARMSTRONG, F. **Química inorgânica**. 6. ed. Grupo A, 2017.

WESSELLS, C. D.; PEDDADA, S. V.; MCDOWELL, M. T.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. The effect of insertion species on nanostructured open framework hexacyanoferrate battery electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 159, n. 2, p. A98, 2011. DOI: <https://dx.doi.org/10.1149/2.060202jes>.

WORLD BANK. **High and Dry: Climate Change, Water, and the Economy**. Washington, DC: World Bank, 2016. Disponível em: <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/23665>. Acesso em: 16 de jun. 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for Drinking-Water Quality**: fourth edition incorporating the first and second addend. 2022

YAPPERT, M. C.; DUPRE, D. B. Complexometric Titrations: Competition of Complexing Agents in the Determination of Water Hardness with EDTA. **Journal of Chemical Education**, v. 74, n. 12, p. 1422, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1021/ed074p1422>.

ZHANG, B.; ZHANG, B.; LIU, X. Chitosan coated - porous low expansion vermiculite for efficient removal of cesium from radioactive wastewater. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 3, p. 182-196, 1 jan. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2021.05.001>.

ZÖRB, C.; SENBAYRAM, M.; PEITER, E. Potassium in agriculture: status and perspectives. **Journal of Plant Physiology**, v. 171, n. 9, p. 656-669, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2013.08.008>.

## APÊNDICE A – PRODUTO TÉCNICO

O registro da elaboração do processo não patenteável como produto tecnológico utilizou o Relatório de Produção Técnica da CAPES<sup>10</sup>, que apresenta metodologias para a avaliação de diversos tipos de produções técnicas e tecnológicas, com uma classificação de 21 categorias diferentes. O produto desenvolvido refere-se a uma PRODUÇÃO TÉCNICA que se classifica como Processo/Tecnologia Não Patenteável, conforme as diretrizes da CAPES.

A pesquisa teve como produto o desenvolvimento de um método de tratamento da vermiculita com soluções salinas para remover íons de cálcio da água, demonstrando, a priori, maior eficiência de adsorção com argila regenerada. Esse método possui potencial para aplicações em saneamento ambiental e agricultura no abrandamento de águas duras.

A fundamentação teórica para a elaboração do processo está detalhada na dissertação, tendo sido baseada nos resultados obtidos em ensaios de adsorção realizados sob diversas condições experimentais e nas respectivas caracterizações. O processo segue apresentado de forma esquematizada no fluxograma (Figura 14) contido no final deste apêndice.

O produto tecnológico ora desenvolvido possui uma alta aderência e está alinhado às pesquisas na linha de Saneamento Ambiental, do Programa de Pós-Graduação em Uso Sustentável de Recursos Naturais, e está inserido no projeto de pesquisa “TRATAMENTO DA VERMICULITA POR IONIZAÇÃO ESCALONADA PARA REMOÇÃO DE ÍONS CÁLCIO ASSOCIADOS À DUREZA DA ÁGUA”, desenvolvida pelo grupo de pesquisa certificado “LAPERIN - Laboratório de Inovação e Tecnologia em Recursos Naturais e Economia Circular” do IFRN - Campus Central Natal, por meio do “Edital nº 03/2023 – PROPI/RE/IFRN - Cadastro de Projetos de Pesquisa e Inovação Desenvolvidos nos Programas de Pós-graduação Stricto Sensu e Lato Sensu”. Ele se dedica a promover a produção de conhecimentos e tecnologias voltadas para a preservação e conservação ambiental, com ênfase no controle da qualidade das águas, no reúso de águas e no manejo de efluentes em estações de tratamento.

O referido processo apresenta alto impacto devido à demanda espontânea, especialmente em contextos com recursos hídricos caracterizados por alta dureza, o que é comum no interior da região Nordeste. A disponibilização desse produto é de grande

---

<sup>10</sup> CAPES. Produção Técnica. **Relatório de grupo de trabalho**. Brasília, 2019. Disponível em: <http://www.capes.gov.br/relatorios-tecnicos-dav>. Acesso em 03 de ago. 2024.

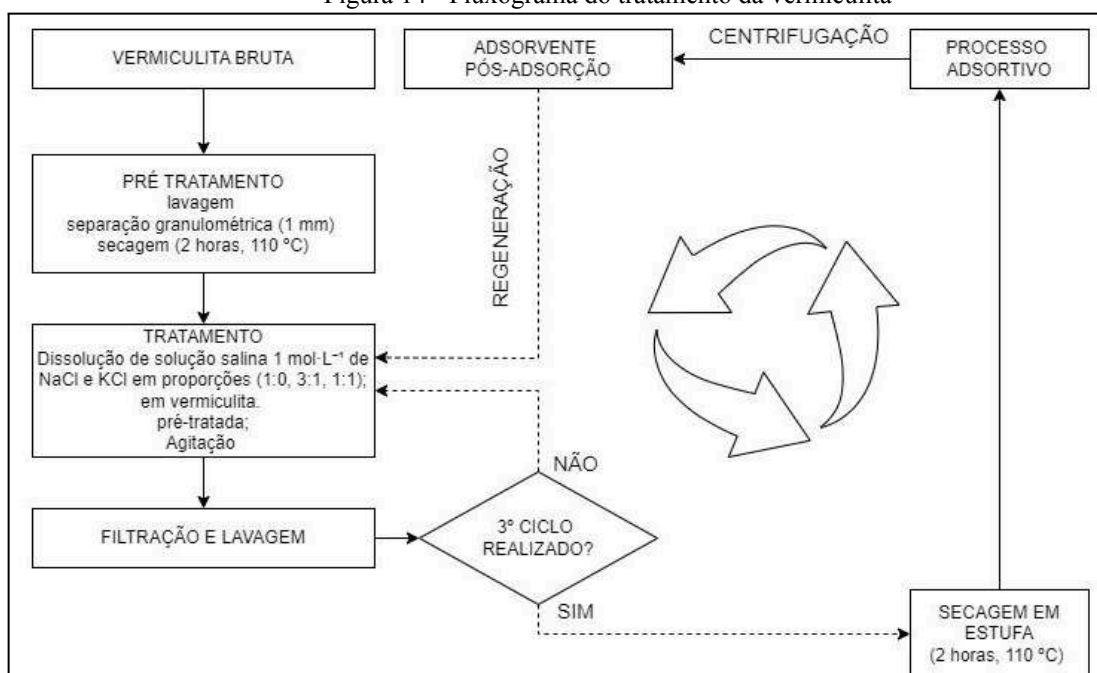
relevância, uma vez que oferecerá informações de fácil execução, beneficiando, principalmente, setores que envolvem a irrigação e a indústria.

Com relação à inovação, apresenta um nível médio-baixo, pois a tecnologia combina técnicas já conhecidas para o abrandamento de águas duras, destacando-se pela utilização de adsorventes reciclados que demonstram maior eficiência no processo de adsorção, em comparação com adsorventes ativados a partir da vermiculita crua. O escalonamento da solução salina de potássio e sódio tem como objetivo otimizar a produtividade do vegetal, ao fornecer íons de potássio, o processo reduz simultaneamente a concentração de íons de cálcio e sódio, minimizando assim os efeitos da água dura e a toxicidade causada pelo excesso de sódio, no meio aquoso. Dessa forma, configura-se como uma alternativa sustentável para o tratamento de água de poços artesianos.

O projeto envolve um grau de interação com vários atores, como o Laboratório de Pesquisa em Ciências da Natureza - Lacin (IFRN), o Laboratório de Caracterização de Materiais (UFRN) e docentes que contribuem com suas relações institucionais e conhecimentos. Apesar disso, o nível de complexidade é médio, permitindo ajustes nas condições de operação para diferentes contextos.

Isto posto, vale ressaltar que este produto não é propositivo com a intenção de ser uma solução definitiva para o tratamento de água dura. Assim, o processo deve ser visto como um ponto de partida para futuras pesquisas e aprimoramentos, mas não como uma resposta final ao problema.

Figura 14 - Fluxograma do tratamento da vermiculita



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

## APÊNDICE B – ARTIGOS SELECIONADOS PARA REVISÃO DE ESCOPO

Nº	Referência
1	AHMED, Z.; WU, P.; JIANG, L.; LIU, J.; YE, Q.; YANG, Q.; ZHU, N. Enhanced simultaneous adsorption of Cd(II) and Pb(II) on octylamine functionalized vermiculite. <b>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects</b> , v. 604, p. 125285, 5 nov. 2020.
2	AHMED, Z.; WU, P.; WU, J.; LU, B.; ABBASI, S. A.; REHMAN, S.; LI, Y.; SHANG, Z. Single and binary adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions and river water by butylamine functionalized vermiculite: performance and mechanism. <b>Environmental Technology</b> , v. 44, n. 19, p. 2924–2945, 24 ago. 2023. Disponível em: < <a href="https://doi.org/10.1080/09593330.2022.2048085">https://doi.org/10.1080/09593330.2022.2048085</a> >.
3	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. <b>Water</b> , v. 13, n. 17, 2021. Disponível em: < <a href="https://www.mdpi.com/2073-4441/13/17/2412">https://www.mdpi.com/2073-4441/13/17/2412</a> >.
4	AKALIN, H. A.; HIÇSÖNMEZ, Ü. Preliminary Cesium Adsorption Study with a Unique Iron(III) Ferrocyanide/Vermiculite Nanocomposite via One-Pot Hydrothermal Synthesis. <b>Russian Journal of Physical Chemistry A</b> , v. 96, n. 10, p. 2173–2181, 2022. Disponível em: < <a href="https://doi.org/10.1134/S0036024422100028">https://doi.org/10.1134/S0036024422100028</a> >.
5	ALLAHKARAMI, E.; SOLEIMANPOUR MOGHADAM, N.; JAMROTBE, B.; AZADMEHR, A. Competitive adsorption of Ni(II) and Cu(II) ions from aqueous solution by vermiculite-alginate composite: batch and fixed-bed column studies. <b>Journal of Dispersion Science and Technology</b> , v. 44, n. 8, p. 1402–1412, 23 jun. 2023. Disponível em: < <a href="https://doi.org/10.1080/01932691.2021.2017297">https://doi.org/10.1080/01932691.2021.2017297</a> >.
6	BARTILOTTI, M.; VIANA, T. S.; DE OLIVEIRA, D. P.; SANTOS, E. V.; ROJAS-MANTILLA, H. D.; SANTOS, M. C.; ZANONI, M. V. B. Assessment of the improved performance of magnetite-modified vermiculite in the reduction of BTEX and metals, as well as toxicity in petroleum-produced water. <b>Journal of Water Process Engineering</b> , v. 39, p. 101749, 1 fev. 2021. Disponível em: < <a href="https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101749">https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101749</a> >.
7	CHANG, X.; FENG, J.; DUAN, T.; ZHOU, Y.; LI, Y. X. Outperformance of nano-MgO <sub>2</sub> -coated sediment in Mn(II) capture through adsorption and oxidation relative to VMT/MMT-based nanocomposites. <b>Journal of Cleaner Production</b> , v. 376, p. 134245, 20 nov. 2022. Disponível em: < <a href="https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134245">https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134245</a> >.
8	CHEN, L.; WU, P.; CHEN, M.; LAI, X.; AHMED, Z.; ZHU, N.; DANG, Z.; BI, Y.; LIU, T. Preparation and characterization of the eco-friendly chitosan/vermiculite biocomposite with excellent removal capacity for cadmium and lead. <b>Applied Clay Science</b> , v. 159, p. 74–82, 1 jun. 2018. Disponível em: < <a href="https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.050">https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.050</a> >.
9	CHEN, M.; GUO, Q.; PEI, F.; CHEN, L.; REHMAN, S.; LIANG, S.; DANG, Z.; WU, P.

- The role of Fe(III) in enhancement of interaction between chitosan and vermiculite for synergistic co-removal of Cr(VI) and Cd(II). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 606, p. 125356, 5 dez. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125356>>.
- 10 COSTA, F.; TAVARES, T. Pilot-scale sorption studies of diethylketone in the presence of Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>. **Environmental Technology**, v. 40, n. 8, p. 942–953, 3 abr. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1411979>>.
  - 11 DE FARIAS, A. B. V.; DA COSTA, T. B.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Development of novel composite adsorbents based on biopolymers/vermiculite using the ionic imprinting technique for cerium biosorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108730, 1 dez. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108730>>.
  - 12 DŁUGOSZ, O.; BANACH, M. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> on vermiculite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 258, p. 295–309, 15 maio 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.041>>.
  - 13 GU, S.; WANG, L.; MAO, X.; YANG, L.; WANG, C. Selective Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution by Triethylenetetramine-Grafted Polyacrylamide/Vermiculite. **Materials**, v. 11, n. 4, 2018. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/11/4/514>>.
  - 14 HAN, L.; WANG, T.; GONG, J.; LI, X.; JI, Y.; WANG, S. Multi-hydroxyl containing organo-vermiculites for enhanced adsorption of coexisting methyl blue and Pb(II) and their adsorption mechanisms. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 650, p. 129542, 5 out. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129542>>.
  - 15 HUANG, Y.; WANG, R. Highly Effective and Low-Cost Ion-Imprinted Polymers Loaded on Pretreated Vermiculite for Lithium Recovery. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 27, p. 12216–12225, 10 jul. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01244>>.
  - 16 LI, F.; WAN, Y.; CHEN, J.; HU, X.; TSANG, D. C. W.; WANG, H.; GAO, B. Novel ball-milled biochar-vermiculite nanocomposites effectively adsorb aqueous As(V). **Chemosphere**, v. 260, p. 127566, 1 dez. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127566>>.
  - 17 LI, X.; HU, X.; ZI, F.; CHEN, S.; YANG, P.; ZHANG, Y.; CHEN, Y.; ZHAO, L.; LIN, Y.; JIANG, Y.; LI, J.; WANG, H.; LI, Z.; LI, J.; LI, Y. Efficient environmental recovery of Au(I) from thiosulfate solution on triphenylphosphine-oxide-modified vermiculite. **Journal of Cleaner Production**, v. 374, p. 133993, 10 nov. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133993>>.
  - 18 LIMA, R. R. C.; DE LIMA, P. D. S.; GREATI, V. R.; DE SOUSA, P. B. F.; MEDEIROS, G. V. S. Sodium-Modified Vermiculite for Calcium Ion Removal from Aqueous Solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 22, p. 9380–9389, 5 jun. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00045>>.



- 19 LIU, D.; DENG, S.; DU, R.; TAO, L.; SUN, J.; YU, G. Efficient and selective removal of copper from aqueous solution by nanosized hydrated zirconium oxides loaded in vermiculite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104315, 1 out. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104315>>.
- 20 LIU, D.; DENG, S.; VAKILI, M.; DU, R.; TAO, L.; SUN, J.; WANG, B.; HUANG, J.; WANG, Y.; YU, G. Fast and high adsorption of Ni(II) on vermiculite-based nanoscale hydrated zirconium oxides. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 1150–1157, 15 mar. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.178>>.
- 21 MAO, S.; SHEN, T.; HAN, T.; DING, F.; ZHAO, Q.; GAO, M. Adsorption and co-adsorption of chlorophenols and Cr(VI) by functional organo-vermiculite: Experiment and theoretical calculation. **Separation and Purification Technology**, v. 277, p. 119638, 15 dez. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119638>>.
- 22 MARCOS, C.; MEDORO, V.; ADAWY, A. Modified Vermiculite as Adsorbent of Hexavalent Chromium in Aqueous Solution. **Minerals**, v. 10, n. 9, 2020. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2075-163X/10/9/749>>.
- 23 MONDAL, M.; MANOLI, K.; RAY, A. K. Removal of arsenic(III) from aqueous solution by concrete-based adsorbents. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 1, p. 353–359, 2020. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.23589>>.
- 24 MONDAL, M.; RAY, A. K. Removal of As(V) using low cost adsorbents: aerocrete and vermiculite modified with iron oxy-hydroxide. **Adsorption**, v. 26, n. 3, p. 387–396, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10450-020-00201-y>>.
- 25 MORAES, D. S.; RODRIGUES, E. M. S.; LAMARÃO, C. N.; MARQUES, G. T.; RENTE, A. F. S. New sodium activated vermiculite process. Testing on Cu<sup>2+</sup> removal from tailing dam waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 366, p. 34–38, 15 mar. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.086>>.
- 26 NEVES, H. S. de C.; DA SILVA, T. L.; DA SILVA, M. G. C.; GUIRARDELLO, R.; VIEIRA, M. G. A. Ion exchange and adsorption of cadmium from aqueous media in sodium-modified expanded vermiculite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 53, p. 79903–79919, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11356-021-16841-8>>.
- 27 POPUGAEVA, D.; KREYMAN, K.; RAY, A. K. Removal of aluminum from alkaline aqueous solution by adsorption on Degussa P25 TiO<sub>2</sub> and vermiculite concrete-supported ferric oxyhydroxide. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 1, p. 373–383, 1 jan. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cjce.23622>>.
- 28 REHMAN, S.; HUANG, Z.; WU, P.; AHMED, Z.; YE, Q.; LIU, J.; ZHU, N. Adsorption of lead and antimony in the presence and absence of EDTA by a new vermiculite product with potential recyclability. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 35, p. 49112–49124, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11356-021-13949-9>>.
- 29 ROSA, M. I. G.; BOGA, G. A.; CRUZ, S. S. V.; ANDRADE, F. R. D. de; FURQUIM, S.

- A. C.; SHINZATO, M. C. Mechanisms of chromium(VI) removal from solution by zeolite and vermiculite modified with iron(II). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 33, p. 49724–49738, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11356-022-19366-w>>.
- 30 SALIH, S. S.; KADHOM, M.; SHIHAB, M. A.; GHOSH, T. K. Competitive Adsorption of Pb(II) and Phenol Onto Modified Chitosan/Vermiculite Adsorbents. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 10, p. 4238–4251, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10924-022-02515-0>>.
- 31 SARI, A.; SALEH, T. A.; TUZEN, M. Development and characterization of polymer-modified vermiculite composite as novel highly-efficient adsorbent for water treatment. **Surfaces and Interfaces**, v. 27, p. 101504, 1 dez. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101504>>.
- 32 SHAPKIN, N. P.; KHAL'CHENKO, I. G.; MATSKEVICH, A. I.; TANANAEV, I. G. Method for Modification of Vermiculite with Copper Ferrocyanide for Selective Extraction of <sup>137</sup>Cs from Liquid-salt Media. **Radiochemistry**, v. 63, n. 3, p. 345–352, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1134/S1066362221030127>>.
- 33 SHAPKIN, N. P.; SURKOV, M. V; TUTOV, M. V; KHALCHENKO, I. G.; FEDORETS, A. N.; SHARSHINA, E. A.; RAZOV, V. I.; TOKAR, E. A.; PAPYNOV, E. K. Organo-Inorganic Composites Based on Phosphorus Vermiculite and Resorcinol–Formaldehyde Polymer and Their Use for Sorption of Nonradioactive Strontium from Solutions. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 67, n. 2, p. 221–230, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1134/S0036023622020152>>.
- 34 STAWIŃSKI, W.; WĘGRZYN, A.; MORDARSKI, G.; SKIBA, M.; FREITAS, O.; FIGUEIREDO, S. Sustainable adsorbents formed from by-product of acid activation of vermiculite and leached-vermiculite-LDH hybrids for removal of industrial dyes and metal cations. **Applied Clay Science**, v. 161, p. 6–14, 1 set. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.007>>.
- 35 TUCHOWSKA, M.; WOŁOWIEC, M.; SOLIŃSKA, A.; KOŚCIELNIAK, A.; BAJDA, T. Organo-Modified Vermiculite: Preparation, Characterization, and Sorption of Arsenic Compounds. **Minerals**, v. 9, n. 8, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/min9080483>>.
- 36 ZHANG, B.; ZHANG, B.; LIU, X. Chitosan coated - porous low expansion vermiculite for efficient removal of cesium from radioactive wastewater. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 3, p. 182–196, 1 jan. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enceco.2021.05.001>>.
- 37 ZHAO, R.; ZHOU, Z.; ZHAO, X.; JING, G. Enhanced Cr(VI) removal from simulated electroplating rinse wastewater by amino-functionalized vermiculite-supported nanoscale zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 218, p. 458–467, 1 mar. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.118>>.
- 38 ZHAO, S.; MENG, Z.; FAN, X.; JING, R.; YANG, J.; SHAO, Y.; LIU, X.; WU, M.; ZHANG, Q.; LIU, A. Removal of heavy metals from soil by vermiculite supported layered double hydroxides with three-dimensional hierarchical structure. **Chemical**

**Engineering Journal**, v. 390, p. 124554, 15 jun. 2020. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124554>>.

- 39 ZHENG, S.; XIA, S.; HAN, S.; YAO, F.; ZHAO, H.; HUANG, M.  
β-Cyclodextrin-loaded minerals as novel sorbents for enhanced adsorption of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions. **Science of The Total Environment**, v. 693, p. 133676, 25 nov. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133676>>.
-