Avaliação catalítica do óxido de nióbio/óxido de cobre suportado em filossilicatos em reações de degradação catalítica do óleo de cártamo

Márcio R. O. Souza1\*, Raimunda A. D. Silva1, Aruzza M. M. Araújo2, Amanda D. Gondim2, Ana P.M.A Guedes1

*1Universidade Federal da Paraíba, Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Combustíveis e Materiais, 58051-900, João Pessoa, PB, Brasil.2Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, 59078-970, Natal, RN, Brasil, \*marciorodrigo2006@hotmail.com.*

Resumo/Abstract

RESUMO -A degradação térmica e catalítica do óleo de cártamo foi avaliado através da Termogravimetria (TG) utilizando catalisadores de baixo custo. No processo de síntese, a vermiculita foi tratada com ácidos clorídrico e realizado por deposição do ácido nióbico e posterior troca com íons divalente de cobre (II) seguida de calcinação; os sólidos foram caracterizados por DRX, FTIR, MEV e acidez superficial. Essas técnicas evidenciaram que a síntese foi bem sucedida e que as espécies metálicas modificaram a estrutura da vermiculita. Em seguida utilizou-se os modelos cinéticos OFW e KAS, nos quais foi possível estimar a energia de ativação do processo reacional, de modo que, ao utilizar o catalisador V2ANbCu, apresentou Ea =134,5 kJ mol-1 e Ea =153,10 kJ mol-1 para o modelo OFW e KAS respectivamente, e, ao comparar Ea do óleo puro, obteve uma diminuição considerada. Assim, os compostos com íons nióbio e cobre apresentaram diferentes comportamentos catalíticos, podendo estar relacionados a suas propriedades ácida e texturais tornando-se promissores para catalise.

*Palavras-chave: vermiculita, degradação termocatalítica, óleo de cártamo*

ABSTRACT - The thermal and catalytic degradation of safflower oil was evaluated through thermogravimetry (TG) using low cost catalysts. In the synthesis process, vermiculite was treated with hydrochloric absorption and carried out by deposition of niobic acid and subsequent exchange with divalent copper (II) ions followed by calcination, the solids were characterized by XRD, FTIR, SEM and surface acidity. These techniques showed that the synthesis was successful and that the metallic wings modified the structure of the vermiculite. Then, the kinetic models OFW and KAS were used, in which it was possible to estimate the activation energy of the reaction process, so that when using the catalyst V2ANbCu, it presented Ea =134.5 kJ mol-1 and Ea =153.10 kJ mol-1 for the OFW and KAS model respectively, and when comparing pure oil Ea obtained a considered reduction. Thus, compounds with niobium and copper ions showed different catalytic behavior, which may be related to their acidic and textural properties, making them promising to catalyze.

*Keywords: vermiculite, thermocatalytic degradation, safflower oil*

## Introdução

A degradação térmica da biomassa tem sido amplamente estudada para a obtenção de biocombustíveis [1]. Um recurso energético, econômico, sustentável e disponível são as oleaginosas, que são óleos vegetais, como os óleos de canola, girassol, palma, jatropha e cártamo. As reações de degradação térmica desses óleos resultam na desoxigenação, convertendo ácidos graxos e triglicerídeos em hidrocarbonetos na faixa do diesel ou querosene, ou seja, em combustíveis sustentáveis [2]-[4].

Entretanto, um processo de degradação térmica requer altas temperaturas para atingir a energia de ativação (Ea) necessária para a conversão do óleo vegetal em produtos mais leves e de maior valor agregado no mercado de combustíveis. A utilização de catalisadores pode reduzir a Ea, permitindo a conversão a temperaturas mais baixas e facilitando a produção de produtos de maior interesse [5]. Outra característica importante para a degradação é a acidez elevada dos catalisadores, pois ela acelera a quebra das ligações C-C por craqueamento [3]. Além disso, as reações de desoxigenação são favorecidas na presença de um metal suportado no catalisador [6].

Alguns catalisadores que se destacaram e tiveram bom desempenho na degradação de óleos vegetais foram as argilas, que foram empregadas como catalisadores e suportes inertes em catálise heterogênea, devido ao seu baixo custo, disponibilidade global, grande área superficial específica, estabilidade térmica, capacidade de troca catiônica e propriedades ácido-base [7][5].

Deste modo, estudos demostram que a utilização de óxidos suportados em argilas são alternativas promissoras como catalisadores economicamente viáveis em ensaios de pirólise [8,9, 10], sendo relatos da vermiculita associada ao óxido de nióbio e oxido de cobre para degradação de óleo vegetais escassos na literatura.

Desta maneira, este trabalho busca obter novos catalisadores baseados em óxido de nióbio e/ou óxido de cobre suportados em vermiculita e avaliar a sua atividade catalítica diante da pirólise do óleo de cártamo, sendo avaliados através da análise térmica aplicando modelos cinéticos isocovencionais.

## Experimental

*Síntese dos catalisadores.*

A vermiculita utilizada neste trabalho foi obtida no município de Santa Luzia, localizado no estado da Paraíba/Brasil. Inicialmente foi realizado o tratamento ácido da vermiculita *in nature* (V0), utilizando 90g e 450mL de HCl 2 M, a temperatura de 90°C, com agitação constante durante 4 horas [11], [12]. Logo em seguida, 2g desse material obtido foi impregnado com ácido nióbico, utilizando seu sal precursor NH4[NbO(C2O4)2(H2O)].3H2O com concentração 0,01 mol L-1 em volume de 100mL. Na sequência foi adicionado lentamente NaOH a 1 mol L-1 até a solução atingir pH 7,0; após isso, foi deixado na estufa em temperatura de 70ºC, durante 72 horas, e posteriormente lavado com excesso de água destilada e seco em estufa por 24 horas, na temperatura 70 ºC, obtendo o catalisador ácido nióbico suportado na vermiculita ácida (VA2HNb). Logo em seguida, 2g de VA2HNb foi misturado com 100 mL de nitrato de cobre trihidratado 0,01 mol L-1, deixado em agitação 150 rpm por 24 horas em temperatura ambiente. Logo após, o sólido foi lavado e seco em estufa, por 24 horas a 50°C, obtendo o catalisador ácido nióbico e íons de cobre suportado na vermiculita ácida (V2AHNbCu). Os catalisadores V0, V2AHNb e V2AHNbCu foram submetidos ao processo calcinação a temperatura 650°C, obtendo V0, óxidos de nióbio suportado em vermiculita ácida (V2ANb), além de óxido de nióbio/óxido de cobre suportado em vermiculita ácida (V2ANbCu) [13].

*Caracterização dos catalisadores*

A difração de raio-X foi realizada em um difratômetro Bruker (D2 Phaser). A composição química por espectrometria de fluorescência de raios-x em um aparelho Bruker (Billerica, Massachusetts, USA) S2 Ranger. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), obtidos na região de 400-4000 cm-1 com resolução de 4 cm-1. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi obtida utilizando-se uma distância focal (WD) de 14,5 mm, uma tensão entre 10keV, barra de escala 5μm e capacidade de ampliação de 10.0kx. A acidez dos materiais foi realizada através da termodessorção da n -butilamina seguido da análise termogravimétrica com taxa de aquecimento de 10°C min-1, partindo da temperatura ambiente (∼30 °C) até 900 °C, com vazão de N2 de 25 mL min −1 [14]

*Análise termogravimétrica (TG) e estudo cinético*

A atividade catalítica dos materiais foi examinada pelo estudo cinético, sendo possível avaliar sua capacidade de conversão nas reações. Para os ensaios, foram utilizados 12% em massa dos catalisadores misturados ao óleo de cártamo, que foram submetidas à análise termogravimétrica utilizando o equipamento da NETZSCH, modelo TG 209 F1 Libra, aplicando as 4 razões de aquecimento de 10, 20, 30 e 40°C/min, variando da temperatura ambiente a 900°C sob o fluxo de nitrogênio (N) a 60 ml/min.

O estudo cinético foi realizando aplicando a metodologia do OFW e KAS, no qual envolve as medições de temperaturas correspondentes a valores fixos em grau de conversão (α*)* e diferentes taxas de aquecimento (β*)*. O método de OFW e KAS não necessita de informação sobre o mecanismo de reação para calcular a energia de ativação. Desse modo, o modelo OFW [15] faz uso de uma aproximação matemática [16] que pode ser descrita pela Equação (1).

(1)

Já o modelo de KAS, também faz o uso de aproximação, sendo apresentada pela Equação (2)[17].

(2)

Resultados e Discussão

A Figura 1 nota-se que para amostras V0 apresentou picos característicos da vermiculita com reflexões típicas 6,2° (d= 1,42 nm, (002)) e 18,1° (d = 0,48 nm, (006)), correspondente ao empilhamento das lamelas, típico de um argilomineral do tipo 2:1[18]–[20] . As demais reflexões presentes no difratograma resultam de argilominerais associados à vermiculita, como por exemplo, a biotita, hidrobiotita no seu estado interestratificado[19], [21], [22].

Após o tratamento ácido e adição do ácido nióbico seguido de calcinação, observa-se uma diminuição da intensidade do pico do plano (002) e um deslocamento do ângulo 2θ, comparando os dados da V0 (14,07 Å) com V2ANb (12,12 Å). Sabe-se que a concentração do ácido utilizada no tratamento torna mais intensa a remoção dos metais da estrutura, o que corrobora com o aumento da quantidade óxido de silício na composição dos materiais observados na Tabela 1. Espera-se, com o tratamento ácido, um aumento da área superficial, porosidade e um aumento da quantidade grupos silanóis. [23]–[25].

Portanto, esse deslocamento pode ser explicado através da interação da fonte de nióbio, aniônica, o que torna a troca catiônica improvável no primeiro contato das espécies com o argilomineral catiônico, isto porque, apesar de ser seguida pela formação do ácido nióbio através da hidrólise com a adição da base, esta espécie é insolúvel em água, o que leva a concluir que a interação das espécies de nióbio será com a superfície externa da vermiculita, sendo esta interação tão forte que modifica a natureza do argilomineral, causando a total desidratação da região interlamelar do suporte



**Figura 1**: DRX da vermiculita *in natura* (V0)*,* vermiculita ácida com óxido nióbio(V2ANb) *e* vermiculita ácida com oxido de nióbio/oxido de cobre (V2ANbCu).

No DRX para amostras V2ANbCu, mostrado na Figura 1, nota-se alteração no pico d (002) ao comparar V2ANb, os quais apresentaram distância interplanar de 11,70 Å e 12,12 Å respectivamente. Assim, acredita-se que a adição de íons de cobre modifica a reflexão da difração e sugere-se que o elemento adicionado prefere o espaço interlamelar ou na superfície da vermiculita junto ao nióbio.

**Tabela 1**: Composição química e valores referentes às distâncias interplanares d (002), para os materiais sintetizados. .

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Amostras | **Composição Química (%) \*** | | | | | | | | d (002) (Å) |
|  | SiO2 | **Nb2O5** | Al2O3 | Fe2O3 | MgO | Na2O | CaO | CuO |
| VO | 44 | - | 12 | 17 | 14 | 2 | 2 | - | 14,07 |
| V2ANb | 70 | 7 | 5 | 5 | 4 | 1 | - | - | 10,15 |
| V2ANbCu | 69 | 7 | 5 | 5 | 4 | 1 | - | 0,3 | 11,70 |

Fonte: Próprio autor. \* Dados obtidos por FRX

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Imagem em preto e branco  Descrição gerada automaticamente com confiança média | Tela de computador com texto preto sobre fundo branco  Descrição gerada automaticamente com confiança média | Tela de computador com texto preto sobre fundo branco  Descrição gerada automaticamente com confiança baixa |
| (a) | (b) | (c) |
| **Figura 2**: Micrografia dos materiais a) V0, b) V2ANb e c) V2ANbCu. | | |

A morfologia dos materiais é observada na Figura 2. Observa-se uma morfologia em formatos de placas ou folhas sobrepostas, típica de filossilicatos, com estrutura compacta disposta em blocos de formas irregulares, podendo observar empilhamento das folhas. Essa morfologia é típica desse argilomineral e esses dados corroboram com as evidências já relatadas na literatura [26], [27].

Através da Figura 2b e Figura 2c nota-se que o tratamento com ácido não alterou a aparência das placas presentes no suporte, mas constatou a presença partículas pequenas na superfície, podendo ser composto de Nb e Cu depositados nas argilas. É possível também observar uma maior quantidade de fragmentos dispersos, que provavelmente foram gerados pela ação do ácido, alterando sua composição química e modificando as propriedades morfológicas do argilomineral como já relatado na literatura [20].



**Figura 3:** Espectroscopia na região do Infravermelho para as vermiculitas referente aos materiais: V0, V2ANb e V2ANbCu.

A Figura 3 mostra os resultados FTIR, verificando-se uma absorção larga entre 3676-3078 cm-1, relacionadas as vibrações referentes ao alongamento do grupo OH da água [25], [28] e vibração de estiramento de O-H e vibração espectral de [flexão](https://www-sciencedirect.ez18.periodicos.capes.gov.br/topics/earth-and-planetary-sciences/bending-vibration) de O-H em 3406 e 1640 cm−1, respectivamente [29]. V0 mostra banda mais intensa em 960 cm-1,enquanto V2ANb em 1030 cm-1. A banda de absorção em 960 cm-1 é devido à vibração de alongamento das ligações Si-O, que é característica das vermiculitas, como também para outros [filossilicatos](https://www-sciencedirect.ez18.periodicos.capes.gov.br/topics/chemistry/phyllosilicate) [30]. A banda em torno de 660 a 680 cm-1, é atribuída a vibrações e [deformação do plano](https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/topics/engineering/plane-deformation) R -O -Si, no qual R= Mg, Al ou Fe [31]. Já na mostra V2ANb, observa-se que houve alteração nos picos de absorção, apresentando dois novos picos, com bandas em torno de 1403 e 750 cm-1. A banda 1403 cm-1 está associada a impurezas do sal precursor do nióbio, característico das vibrações simétricas dos grupos NH4+ [32][33], já a banda 750 cm-1 é correspondente à vibração simétricas e antissimétricas das ligações Nb-O-Nb, que é atribuída aos octaedros levemente distorcidos [34], [35].

A Figura 4 mostra os resultados da termodessorção com *n*-butilamina, apresentando as curvas de análise térmicas (TG/DTG) das amostras, assim como suas respectivas faixas de temperaturas. A quantidade de sítios ácidos está diretamente relacionada à região de perda de massa nas faixas de temperaturas que quimissorve. E a força dos sítios ácidos ativos vem dos sítios [ácidos de Brönsted e Lewis](https://www-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/topics/chemistry/lewis-acid), portanto, na faixa de temperatura estudada (30 a 900 °C), os pontos de perda de massa indicam que a molécula *de n*-butilamina está ligada aos sítios ácidos dos materiais, evidenciando os diferentes níveis de concentração e resistência[3].



**Figura 4:** Curvas TG/DTG de termodessorção de n-butilamina em: a) V0, b) V2ANb c) V2ANbCu.

Em temperaturas baixas, em torno de 30°C a 100°C, observa-se que apenas o catalisador V2ANb apresenta pico nesse intervalo de temperatura, sendo considerados sítios ácidos fracos ou relacionado a eliminação de água por desidratação da amostra. Na faixa de temperatura 100°C a 300°C, é relacionado à presença de sítios ácidos moderado, nota-se que o material V2ANb, apresenta um ombro nesse intervalo de temperatura e os demais catalisadores (V0 e V2ANbCu) apenas algumas vibrações. No enquanto, na faixa de temperatura de 550°C a 900°C, estão relacionados a sítios ácidos fortes, neste caso, verifica-se que os catalisadores estudados não apresentaram nenhum pico nesses intervalos de temperatura, de modo que se constata que há ausência de acidez Lewis [14].

*Análise Termogravimétrica (TG) para Óleo de cártamo (OL) e Óleo cártamo mais catalisadores.*

As curvas das análises térmicas TG/DTG demonstradas na Figura 5 são referentes ao óleo de cártamo com e sem catalisadores. Observa-se na Figura 5a temperatura inicial e final de degradação, que foram 391,8°C e 488,03°C respectivamente, na razão de aquecimento 10°C/min, para óleo de cártamo puro.

Na Figura 5b, a degradação do óleo +12%V0 ocorreu entre as temperaturas iniciais 373,5°C e finais de 448°C, nas razões de aquecimento de 10°C/min. Comparando os resultados obtidos com os dados do óleo puro, nota-se a influência do catalisador na diminuição da temperatura. o que está relacionado, nesse caso, a vermiculita pura, o que favorece a quebra de moléculas em menores temperaturas, mostrando melhores rotas reacionais.

A Figura 5c, o óleo + 12%V2ANb degrada-se nas temperaturas 381°C e 447,7 °C respectivamente, na razão de aquecimento de 10°C/min. E a Figura 5d, óleo + 12% V2ANbCu, a temperatura de degradação inicial 351 e 458°C, respectivamente, nas razões de aquecimento de 10°C/min.



**Figura 5:** TG/DTG: a) OL, b) OL+V0, c) OL+V2ANb e d) OL+V2ANbCu.

Todas as curvas de TG analisadas apresentam uma perda de massa bem definida, na faixa de 350 a 500 °C, sendo atribuída à degradação do óleo de cártamo. Observa-se que a temperaturas iniciais dessas perdas de massas se deslocou para valores menores quando o óleo de cártamo foi aquecido na presença de V0, V2ANb e V2ANbCu, podendo inferir que há atividade catalítica desses sólidos na degradação do óleo. Este efeito foi mais significativo para a amostra V2ANbCu, indicando a maior atividade catalítica deste material. Este comportamento pode ser explicado pelo efeito sinérgico das espécies metálicas e o suporte, espera-se também uma boa dispersão dos sítios ativos devido ao tratamento ácido no suporte que, ao remover metais da estrutura, observado na Tabela 1, provoca a formação de poros e consequentemente uma maior área específica.

*Estudo cinético*

O estudo cinético relacionado à degradação térmica e termocatílica do óleo de cártamo foi realizado de acordo com o modelo proposto por OFW e KAS, no qual as energias de ativação foram determinadas para os processos de degradação térmica do óleo sem catalisador e na presença de catalisadores V0, V2ANb e V2ANbCu.

A linearidade confirma que o modelo cinético adotado pode ser usado para avaliar a decomposição de óleo de cártamo. Com isso e, de acordo com as curvas (logβx1000T) em diferentes pontos de conversão, foi possível observar uma linearidade que se ajusta ao modelo OFW, assim como, a linearidade mostrada nas curvas (ln(β/T2) nos diferentes pontos de conversões se enquadrando no modelo de KAS, mostrada na Figura 6, considerou-se que as frações convencionais devem ser examinadas dentro de um intervalo de 0,2≤α≤0,8, cujos desvios são aproximadamente 10% nos valores de energia de ativação[36].

Observa-se que todos os materiais analisados apresentaram coeficiente de correlação próximo a 1 para os dois modelos estudados, demostrando que os modelos se ajustam aos dados experimentais. A Figura 7, mostra a energia de ativação versus conversão, obtida pelos métodos OFW e KAS.

No processo térmico, pode-se observar que na faixa de conversão de 20% a 80% há um aumento nos valores de Ea devido à volatilização dos compostos mais leves em baixas conversões e dos compostos mais pesados nas conversões finais, como já relatados na literatura [37].



**Figura 6:** Curvas lineares ajustadas para diferentes graus de conversão para o modelo OFW: a) ÓL, b) OL + 12% V0, c) OL + 12% V2ANb, d) OL + 12% V2ANb; e para o modelo KAS: e) OL, f) OL + 12% V0, g) OL+ 12% V2ANb e h) OL+ 12% V2ANbCu.

De acordo aFigura7, nota-se na conversão de 50% que, na degradação térmica, o óleo de cártamo (OL) apresentou alto valor de Ea (156,3 kJ.mol-1) e, quando os catalisadores são utilizados, a Ea diminuiu para 147,0 kJ.mol-1, 145,2 kJ.mol-1 e 134,5 kJ.mol-1 utilizando V0, V2ANb e V2ANbCu respectivamente, através do modelo OFW. Quanto ao método KAS, o óleo de cártamo (OL) apresentou Ea=176,3 kJ.mol-1 na conversão de 50% e, quando foram adicionados os catalisadores, essa Ea diminuiu para 166,3 kJ.mol-1, 164,4 kJ.mol-1 e 153,1 kJ.mol-1 empregando V0, V2ANb e V2ANbCu respectivamente. Esses dados corroboram com os dados obtidos pela análise térmica (TG/DTG), na qual o material que forneceu maior degradação do óleo cártamo em temperatura mais baixa foi a V2ANbCu. Deste modo, analisando os catalisadores V0, V2ANb e V2ANbCu, pode-se observar que esses apresentaram redução significativa de Ea, enquanto o catalisador V2ANbCu apresentou maior redução na conversão de 50% em relação ao processo térmico e como também V0 e V2ANb nos dois métodos realizados.

V0 apresentou menor decomposição óleo comparada aos catalisadores utilizados, isto se deve às propriedades texturais da vermiculita e sua baixa acidez, assim apresentado baixa atividade catalítica. Já o aumento da degradação utilizando a V2ANb e V2ANbCu se deve ao tratamento ácido realizado, assim como a boa dispersão do metal nióbio(V2ANb) e cobre (V2ANbCu) na estrutura da vermiculita, aumentando as diferentes interações químicas e texturais, maior superfície ácida, favorecendo maior eficiência no processo catalítico.

**Figura 7:** Energia de ativação aparente: a) OFW, b) KAS.

Os métodos utilizados (OFW e KAS) mostram que o uso de catalisadores nas reações provocou uma redução considerável na energia de ativação em comparação com o processo térmico, para que elas ocorressem apresentando valores muito próximos para todas as taxas de conversão.

## Conclusões

Catalisadores sintetizados foram testados e analisados através da degradação termocatalítica do óleo de cártamo. A caracterização dos catalisadores mostrou alteração na vermiculita *in natura*, podendo estar relacionada com o tratamento ácido ou adição dos íons nióbio e cobre, identificados através dos resultados de DRX, FRX e FTIR.

Mediante do método isoconversional dos modelos estudados, ou seja, FWO e KAS, foi demonstrado que, ao comparar com estudo térmico do óleo de cártamo, o estudo termocatalítico apresenta Ea aparentes menores para as reações se iniciarem, sendo os resultados satisfatórios utilizando os catalisadores, apresentando destaque para a mistura de óleo de cártamo com 12% de V2ANbCu, no qual apresentou baixas Ea. Entretanto, o modelo que mais adequou no processo de degradação termocatalítica do óleo de cártamo foi o modelo OFW, apresentando menores valores energéticos.

Deste modo, a utilização de vermiculita *in nature* e ativada, é uma alternativa promissora para a degradação do óleo de cártamo no Brasil, sendo uma boa estratégia para a produção de subprodutos com viés sustentável e por serem catalisadores de baixo custo, o que favorece produção industrial.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao laboratório de Análise Ambientais Processamento Primário e Biocombustíveis (LABPROBIO) pelo apoio a pesquisa.

## Referências

1. X. Chen, H. Zhang, Y. Song, and R. Xiao. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, **2018,** 130, 36–42
2. M. Ameen, M. Azizan, S. Yusup, A. Ramli, and M. Yasir, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. 80, 1072–1088.
3. J. M. R. Silva, A. M.M. Araújo, J. P. C. Evangelista, D. R. Silva, A. D. Gondim, and A. S. Araujo, Fuel, **2023**, 333, 126-225.
4. M. K. Yesilyurt, C. Cesur, V. Aslan, and Z. Yilbasi, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2020,** 119, 109-574
5. J. L. F. Oliveira, L. M.B. Batista, N. A. Santos, A.M.M. Araújo, V. J. Fernandes Jr., A. S. Araujo, A. P.M. Alves, A. D. Gondim., Renew Energy, **2021**, 168, 1377–1387
6. E. Jiaqiang; P. Minhhieu; D. Zhao,; D. Yuanwang; L. Duchieu; Z. Wei; Z. Hao; L. Teng; P. Qingguo; Z., Zhiqing, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2017**, 80, 620–647.
7. Solak and P. Rutkowski, Waste Management, **2014**, 34, 504–512..
8. L. Kaixin; L. Junxi; Y. Guoan; W. Piyarat; W. Jing-Yuan; Z. Jun; Y. Yanhui.Chemical Engineering Journal, **2017**, 317, 800–809
9. S. S. G. Santos, H. R. M. Silva, A. G. de Souza, A. P. M. Alves, E. C. da Silva Filho, and M. G. Fonseca, Appl Clay Sci, **2015**, 104, 286–294
10. A.P. M. Alves, A. S. Araujo, F. A. Bezerra, K. S. Sousa, S. J. G. Lima, and M. G. Fonseca, J Therm Anal Calorim, **2014**, 117, 19–27
11. S. Kamimura, S. Abe, T. Tsubota, and T, A Chem, **2018**. 356, 263–271.
12. A.S. Araujo and M. Jaroniec, J Colloid Interface Sci, **1999**, 218, 462–467.
13. T. Ozawa, Bull Chem Soc Jpn, **1965**,38, 1881–1886
14. C. D. Doyle, J Appl Polym Sci, **1962**, 6, 639–642
15. H. E. Kissinger, Journal 0 f Research of the National Bureau of Standards, **1956**, 57, 4
16. H. E. Kissinger, Journal 0 f Research of the National Bureau of Standards, **1956**, 57, 4.
17. F. Bergaya and G. Lagaly, Dev Clay Sci, **2013**, 5, 213–221.
18. S. S. G. Santos, H. R. M. Silva, A. G. de Souza, A. P. M. Alves, E. C. S. Filho, and M. G. Fonseca, Appl Clay Sci, **2015**, 104, 286–294
19. W. Stawiński, A. Węgrzyn, G. Mordarski, M. Skiba, O. Freitas, and S. Figueiredo, Appl Clay Sci, **2018**, 161, 6–14.
20. J. F. O. Ugarte; J. A. Sampaio; S. C. A. França Vermiculita. IN: Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações, Rio de Janeiro, 2008; 2, 865-887.
21. J. Fernandes De Oliveira Ugarte, J. A. Sampaio, S. Cristina, and A. França, “CAPÍTULO 38 Vermiculita”.
22. H. Z. Harraz and M. M. Hamdy, Journal of African Earth Sciences, **2010**, 58, 305–320.
23. X. Chen, D. Tong, Z. Fang, Z. Gao, and W. Yu, Molecules 2022, **2022**, 27, 3149.
24. C. Lucjan; W. Magdalena; R. Małgorzata; A. Andrzej; W. Agnieszka; K. Andrzej; D.Barbara; B. Paweł; M. Marek; M. Adam. Catal Today, **2012**, 191, 25–31.
25. L. Wang, X. Wang, J. Yin, and C. Wang, Appl Clay Sci, **2016**, 132–133, 17–23.
26. T. Hongo, S. Yoshino, A. Yamazaki, A. Yamasaki, and S. Satokawa, Appl Clay Sci, **2012**, 70, 74–78.
27. X. biao Yu, C. hai Wei, L. Ke, H. zhen Wu, X. sheng Chai, and Y. Hu, J Colloid Interface Sci, **2012**, 369, 344–351.
28. Y. Huaming; D. Chunfang; H. Yuehua; J. Shengming; Y. Wuguo; T. Aidong; E.G AVVAKUMOV , Appl Clay Sci, **2006**, 31,290–297.
29. D. S. Moraes, E. M. S. Rodrigues, C. N. Lamarão, G. T. Marques, and A. F. S. Rente, J Hazard Mater, **2019**, 366, 34–38.
30. T. Hongo, S. Yoshino, A. Yamazaki, A. Yamasaki, and S. Satokawa, Appl Clay Sci, **2012**, 70, 74–78.
31. G. S. Zakharova et al., Dalton Transactions, **2013.** 42, 4897–4902.
32. L. L. M. B. Batista, A. J. dos Santos, D. R. da Silva, A. P. de M. Alves, S. Garcia-Segura, and C. A. Martínez-Huitle, Science of The Total Environment, **2017**, 596–597, 79–86.
33. M. C. de Almeida Bino et al., Appl Surf Sci, **2021**, 557, 149-739
34. L. J. Burcham, J. Datka, and I. E. Wachs, Journal of Physical Chemistry B, **1999**, 103, 6015–6024.
35. G. K. Gupta and M. K. Mondal, J Therm Anal Calorim, **2019**, 137, 1431–1441.