

INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CAMPUS VILA VELHA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

ALICE BARBOSA BELCHIOR

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DA ATIVAÇÃO QUÍMICA DE VERMICULITA
EXPANDIDA POR MEIO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)**

VILA VELHA
2022

ALICE BARBOSA BELCHIOR

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DA ATIVAÇÃO QUÍMICA DE VERMICULITA
EXPANDIDA POR MEIO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)**

Monografia apresentada à Coordenadoria do Curso de Química Industrial do Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Vila Velha, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dra. Adriana Elaine da Costa Sacchetto.

VILA VELHA

2022

(Biblioteca do Campus Vila Velha)

B427o Belchior, Alice Barbosa.

Otimização do processo da ativação química de vermiculita expandida por meio da metodologia de superfície de resposta (MSR) / Alice Barbosa Belchior. - 2022.
58 f. : il. ; 28 cm.

Orientador: Adriana Elaine da Costa Sacchetto

TCC (Graduação) Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Vila Velha, Curso de Química Industrial, 2022.

1. Vermiculita. 2. Adsorção. 3. Nitrogênio amoniacal. 4. Ativação química. I. Sacchetto, Adriana Elaine da Costa. II. Título III. Instituto Federal do Espírito Santo.

CDD: 541.335

Bibliotecário/a: Camila Rodrigues Quaresma Martins CRB6-ES nº 963



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
VVL - COORDENADORIA DO CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA
INDUSTRIAL



FOLHA DE APROVAÇÃO-TCC Nº 16/2022 - VVL-CCQI (11.02.34.01.08.02.04)

Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO

Vila Velha-ES, 28 de julho de 2022.

ALICE BARBOSA BELCHIOR

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DA ATIVAÇÃO QUÍMICA DE VERMICULITA EXPANDIDA
POR MEIO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenadoria de Química Industrial do Instituto Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção de título de BACHAREL EM QUÍMICA INDUSTRIAL.

Aprovado em 21 de junho de 2022

COMISSÃO EXAMINADORA

D.Sc. Adriana Elaine da Costa Sacchetto

Instituto Federal Do Espírito Santo

Orientador

D.Sc. Estela Claudia Ferretti

Instituto Federal do Espírito Santo

M.Sc. Miquelina Aparecida Deina

Instituto Federal do Espírito Santo

(Assinado digitalmente em 29/07/2022 13:51)
ADRIANA ELAINE DA COSTA SACCHETTO
PROFESSOR DO ENSINO BÁSICO TÉCNICO E TECNOLÓGICO
VVL-CCQI (11.02.34.01.08.02.04)
Matrícula: 2314072

(Assinado digitalmente em 01/08/2022 11:30)
ESTELA CLAUDIA FERRETTI
PROFESSOR DO ENSINO BÁSICO TÉCNICO E TECNOLÓGICO
VVL-CCQI (11.02.34.01.08.02.04)
Matrícula: 1911964

(Assinado digitalmente em 29/07/2022 14:49)
MIQUELINA APARECIDA DEINA
PROFESSOR DO ENSINO BÁSICO TÉCNICO E TECNOLÓGICO
VVL - CCLP (11.02.34.01.08.02.11)
Matrícula: 2103503

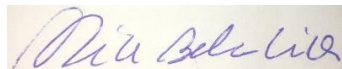
Processo Associado: 23187.003243/2022-88

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sinc.ifes.edu.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: 16, ano: 2022, tipo: FOLHA DE APROVAÇÃO-TCC, data de emissão: 28/07/2022 e o código de verificação: 24e92bba0

DECLARAÇÃO DO(A) AUTOR(A)

Declaro, para fins de pesquisa acadêmica, didática e técnico-científica, que este Trabalho de Conclusão de Curso pode ser parcialmente utilizado, desde que se faça referência à fonte e à autora.

Vila Velha, 21 de Julho de 2022.

A handwritten signature in blue ink, reading "Alice Barbosa Belchior", is displayed on a light-colored rectangular background.

Alice Barbosa Belchior

Este trabalho é dedicado à Adriana, que aceitou ser minha orientadora, e às outras professoras do Ifes campus Vila Velha que me inspiram a ser uma mulher forte, inteligente e incrível. Vocês são os melhores exemplos que eu poderia ter.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, Admilson, por ter me incentivado a sempre querer e ser melhor, por ter me protegido, por ser o meu melhor exemplo na vida, na construção do meu caráter e por ter me apoiado em todos os momentos da minha vida.

Aos meus irmãos, Matheus, pelo amor incondicional, pelo encorajamento e pela torcida, mesmo que de longe. Quando eu crescer, eu quero ser igual a você; e André, agradeço pelo companheirismo e pelos cuidados que você tem por mim.

À minha namorada, Fabiellen. Você foi a melhor coisa que me aconteceu em 2019. Obrigada por sempre estar ao meu lado, por puxar minha orelha quando necessário e me trazer diversas vezes à realidade. Seu amor e carinho incondicionais me aquecem o coração.

Aos meus amigos, Rafael, Édipo, Érica, Marlene e Thalia. A amizade de vocês me tirou da zona de conforto, me fez desabrochar e me abrir para um mundo cheio de possibilidades. Eu os tenho como irmãos e, enquanto vocês permitirem, eu os levarei para o resto da minha vida.

À minha psicóloga, Jamille. Desde 2019 você tem me ajudado a ter carinho e gentileza comigo mesma, a apreciar toda a minha trajetória e as pequenas vitórias que eu tive e tenho na minha vida.

À minha família que sempre me amou e me apoiou nos melhores e piores momentos.

Por último, mas não menos importante, a Deus, por ter sido presente no momento de maior tormenta dessa caminhada e por ter falado comigo quando eu estava prestes a desistir de tudo. Obrigada por me segurar em Seu colo e me lembrar que Tu és fiel.

RESUMO

A água é o bem mais precioso para a manutenção da vida na Terra, porém nem todos têm acesso à água limpa, tratada. A quantidade de nitrogênio amoniacal em mananciais do Brasil tem aumentado devido à falta de saneamento básico e ao não cumprimento de leis vigentes. Dentre os materiais encontrados no país, a vermiculita quimicamente ativada se apresenta como opção promissora para remoção de nitrogênio amoniacal de águas destinadas ao consumo humano. Porém o processo de ativação é realizado com excesso de insumos que são nocivos ao meio ambiente. O objetivo do trabalho foi otimizar o processo de ativação da vermiculita, a fim de se obter a melhor capacidade adsorptiva, utilizando o mínimo de insumos para diminuir a geração de efluentes. Para a otimização da ativação de vermiculita, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 , no qual foi feita uma modelagem inicial com as variáveis selecionadas previamente. Por meio do método dos mínimos quadrados, foi gerado um modelo linear, a partir do qual foi produzida uma superfície plana. Após identificar a inflexão na superfície plana, foi realizado um planejamento composto central, a partir do qual foi obtido um modelo quadrático que se adequou aos dados experimentais e que possibilitou a modelagem quadrática a fim de se encontrar o ponto ótimo da capacidade adsorptiva de vermiculita ativada. Por fim, foram realizados experimentos nas condições ótimas de ativação química de vermiculita e os valores obtidos foram comparados com os previstos pelos modelos. Desse modo, foram obtidos gráficos e indicadores estatísticos que comprovam o ajuste do modelo quadrático aos dados experimentais obtidos. Portanto, a ativação de vermiculita expandida com HNO_3 apresentou resultados promissores, como o melhor valor de capacidade adsorptiva, utilizando o mínimo de ácido possível.

Palavras-chave: Vermiculita; MSR; ativação química; planejamento fatorial; ANOVA.

ABSTRACT

Water is the most precious asset for the maintenance of life on Earth, but not everyone has access to clean, treated water. The amount of ammoniacal nitrogen in springs in Brazil has increased due to lack of basic sanitation and non-compliance with current laws. Among the materials found in the country, chemically activated vermiculite presents itself as a promising option for the removal of ammoniacal nitrogen from water intended for human consumption. However, the activation process is carried out with excess inputs that are harmful to the environment and not economically viable. The objective of the work is to optimize the vermiculite activation process, in order to obtain the best adsorptive capacity, using the minimum of inputs to reduce the generation of effluents. For the optimization of vermiculite activation, a 2^2 factorial design was carried out, from which an initial modeling was carried out with the previously selected variables. Using the least squares method, a linear model was generated, from which a flat surface was produced. After identifying the inflection on the flat surface, a central composite design was carried out, from which a quadratic model was obtained that was adapted to the experimental data and that made possible the quadratic modeling in order to find the optimal point of the adsorptive capacity of activated vermiculite. Finally, experiments were carried out under optimal conditions of chemical activation of vermiculite and the values obtained were compared with those predicted by the models. In this way, graphs and other statistical indicators were obtained that prove the fit of the quadratic model with the experimental data obtained. Therefore, the activation of expanded vermiculite with HNO_3 showed promising results, such as the best value of adsorptive capacity, using as little acid as possible.

Key words: Vermiculite; RSM; chemical activation; factorial design; ANOVA

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Morfologia de vermiculita expandida	27
Figura 2 – (a) Estrutura da célula e (b) célula unitária de vermiculita.....	28
Figura 3 – Estrutura T-O-T	28
Figura 4 – Esquema da diferença de potencial de uma partícula em um meio de dispersão.....	32
Figura 5 – Planejamento estrela para dois fatores	33
Figura 6 – Superfície de resposta descrito pela equação de primeira ordem	34
Figura 7 – Superfície de resposta descrito pela equação de segunda ordem	35
Figura 8 - Fluxograma da metodologia.....	39
Figura 9 – Superfície gerada pelo Planejamento fatorial 2^2 com ponto central	41
Figura 10 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do planejamento estrela ...	46
Figura 11 – Gráfico de valores previstos vs. valores observados	47
Figura 12 – Superfície quadrática gerada no planejamento estrela	48
Figura 13 – Curva de nível da superfície quadrática	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características de vermiculita	26
Tabela 2 – Granulometria de vermiculita.....	26
Tabela 3 – Granulometria de vermiculita expandida	26
Tabela 4 – Tabela ANOVA para o ajuste pelo método dos mínimos quadrados.....	36
Tabela 5 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central.....	40
Tabela 6 – Análise de variância para o planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central	42
Tabela 7 – Matriz do planejamento composto central com triplicata no ponto central	43
Tabela 8 – Análise dos efeitos principais e interações do planejamento estrela.....	45
Tabela 9 – Análise de variância do planejamento estrela com triplicata no ponto central	47
Tabela 10 – Valores ótimos para a ativação de vermiculita	49

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANA	Agência Nacional de Águas
ASE	Área superficial específica
<i>APHA</i>	<i>American Public Health Association</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de troca catiônica
<i>f</i>	Fração molar
Floridadep	Departamento de Proteção Ambiental da Flórida
(O)	Folha octaédrica
OD	Oxigênio dissolvido
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
pH	Potencial hidrogeniônico
(T)	Folha tetraédrica
(T–O–T)	Tri-octaédrica
VMP	Valores máximos permitidos
ζ	Zeta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 O PROBLEMA DO NITROGÊNIO AMONÍACAL.....	17
3.1.1 CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA PELO NITROGÊNIO AMONÍACAL .	20
3.2 ADSORÇÃO.....	22
3.3 VERMICULITA	25
3.3.1 ATIVAÇÃO QUÍMICA	30
3.3.2 POTENCIAL ZETA	31
3.4 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS	32
3.4.1 PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL	33
3.4.2 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	34
3.4.3 ANÁLISE DE VARIÂNCIA	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	40
5.2 PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL.....	43
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	50
REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

A água é o recurso natural mais importante para a manutenção da vida na Terra e para a sobrevivência do homem. O Brasil é o país com maior quantidade de recursos hídricos no mundo, porém nem toda a população chega a usufruir deste bem. Em 2019, dados coletados mostraram que pelo menos 39,29 milhões de pessoas não tinham acesso à água tratada e, de todo esgoto gerado no país, apenas 49,10% era tratado, atendendo apenas a 110,30 milhões de brasileiros (SNIS, 2019).

A Organização das Nações Unidas (ONU), em 2010, declarou como sendo um direito humano o acesso à água limpa e ao esgotamento sanitário, favorecendo uma vida com mais saúde e dignidade. Para tentar garantir o fornecimento desse bem natural, a ONU, junto com seus Estados-membros, publicou 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), cujo objetivo da ODS 6 é assegurar a disponibilidade de água potável e saneamento para todos. Contudo, segundo a Agência Nacional de Águas (ANA), o maior desafio do Brasil não é manter a quantidade, uma vez que o país apresenta uma boa quantidade de recursos hídricos, mas sim a qualidade, já que a proporção de corpos hídricos com boa qualidade de água diminuiu entre 2013 e 2015, de 72,8% para 69,3%, tendo sido avaliados 198.034 registros¹ de análise de monitoramento pela ANA, haja vista que o país conta com uma boa regulamentação (ONU, 2010; ANA, 2019; MS, 2020).

No que tange à legislação, o Brasil apresenta uma boa gama de leis e portarias para assegurar a qualidade da água, a qual é diretamente influenciada por diversos fatores físicos, químicos e biológicos. O Anexo 11 da Portaria GM/MS nº 888/2021 do Gabinete do Ministro do Ministério da Saúde estabelece normas para padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano, bem como os procedimentos de controle e vigilância da mesma (BRASIL, 2021). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe na Resolução 357/2005 a classificação dos corpos de água, diretrizes ambientais, condições e padrões de lançamentos de efluentes, sendo que qualquer fator fora da norma estabelecida acarretará em riscos sanitários. Um dos padrões químicos utilizados na qualificação de águas naturais é o nitrogênio

¹ Foram monitoradas 3.315 estações de tratamento de água, sendo analisados os parâmetros de pH, oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica, nitrogênio amoniacal e fósforo total.

amoniaco total que se refere à soma das espécies molecular e ionizada. Este elemento pode ser encontrado naturalmente em águas subterrâneas ou superficiais, contudo em concentrações baixas (RESENDE, 2002; CONAMA, 2005).

Seguindo as legislações vigentes, os processos utilizados em Estações de Tratamento de Água seguem as seguintes etapas: coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção (CESAN, 2020). Contudo, essas etapas nem sempre conseguem remover os contaminantes presentes em quantidades excessivas e, nesse caso, o tratamento deve ser melhorado. Com isto, tem-se estudado maneiras de aprimorar o processo de tratamento de água para o consumo humano, de modo a retirar de forma mais eficiente o nitrogênio amoniacal, utilizando, também, materiais com propriedades adsorventes encontrados no Brasil.

A vermiculita quimicamente ativada se mostra como uma opção promissora de adsorvente para remoção de nitrogênio amoniacal de águas para consumo humano e um ótimo acréscimo no processo de tratamento de água, tendo em conta que o carvão ativado, adsorvente muito comum em filtros de torneiras e bebedouros, consegue remover com mais eficiência compostos orgânicos, mas não tão bem a amônia (DING *et al.*, 2021).

Portanto, esse trabalho visa realizar a otimização da ativação de vermiculita, material adsorvente de baixo custo encontrado em solo brasileiro, melhorando o processo de sua ativação ao minimizar a utilização de insumos e, por conseguinte, diminuir a geração de efluente para contribuir com metodologias mais eficientes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Otimizar o processo de ativação de vermiculita utilizada na remoção de nitrogênio amoniacal de águas para consumo humano, a fim de se obter a melhor capacidade adsortiva, minimizando a utilização de insumos na ativação e a geração de efluentes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar o melhor ponto dos fatores para ativação química de vermiculita: massa de ácido nítrico (HNO_3) e volume de solução ácida por unidade de massa do adsorvente;
- Verificar a influência dos fatores sobre a capacidade adsortiva;
- Determinar o ponto ótimo previsto pelo modelo e compará-lo com valores obtidos experimentalmente nas condições estabelecidas, para validar o modelo quadrático do processo de ativação de vermiculita.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O PROBLEMA DO NITROGÊNIO AMONIACAL

O nitrogênio é um elemento essencial para a vida, pois está presente em qualquer organismo vivo, constituindo as proteínas, além de representar 78,08% do ar atmosférico. Na água, é possível encontrar esse componente nas formas livre (NH_3) e ionizada (NH_4^+), de nitritos (NO_2^-) e de nitratos (NO_3^-). A partir do processo de nitrificação, o nitrato e o nitrito são reduzidos a nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) que é oxidado por bactérias que fixam o nitrogênio nas plantas, removendo o oxigênio dissolvido da água. A forma livre da amônia (NH_3) e o nitrito (NO_2^-) são as mais tóxicas em ambiente aquático, pois em alta concentração causa a proliferação excessiva de fitoplanctons, levando à eutrofização do corpo hídrico (RESENDE, 2002; DOS SANTOS, 2007; BOYD, 2015).

O NO_3^+ pode ser reduzido a NO_2^- e sua contaminação em águas destinadas ao consumo humano acarreta no desenvolvimento da meta-hemoglobina, conhecida como síndrome do bebê-azul. Além disso, pode causar abortos espontâneos, anomalias congênitas, câncer, dores abdominais e diarreia (ALABURDA e NISHIHARA, 1998; ZOPPAS, BERNARDES, MENEGUZZI, 2016; PEIXOTO, CAVALCANTE, 2021).

Emerson *et al.* (1975) afirmaram em sua pesquisa que o termo nitrogênio amoniacal total, ou amônia total, se refere à soma da forma molecular com a ionizada ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$), reiterando que a forma molecular é a mais tóxica. Em soluções aquosas, a amônia se encontra em equilíbrio, como mostrado na Reação 1.



Os autores ainda afirmam que por causa da sua alta toxicidade, é de suma importância conhecer a concentração da amônia livre em qualquer solução, pois a partir dela será possível determinar a concentração do nitrogênio amoniacal total. Deve-se levar em consideração o pH e a temperatura dessa solução, uma vez que elas têm influência sobre a concentração da amônia.

A Associação Americana de Saúde Pública (APHA, do inglês *American Public Health Association* 2017), apresenta métodos para a determinação de amônia em

águas e efluentes que podem ser feitas com ou sem instrumentação. Quando se deseja maior precisão e/ou menos interferência, utilizam-se métodos instrumentais. A APHA apresenta as seguintes metodologias:

- Titrimetria: nesse método, utilizam-se ácidos bórico (H_3BO_3) e sulfúrico (H_2SO_4) na solução com amônia;
- Método do eletrodo íon seletivo: é utilizado uma membrana hidrofóbica para separar a solução amostra do eletrodo de referência de pH interno. A amônia total dissolvida é convertida em $NH_{3(aq)}$ ao elevar o pH acima de 11, dessa forma essa amônia passa pela membrana, mudando o pH da solução interna, que é detectado pelo eletrodo;
- Espectrofotômetro: esse instrumento é utilizado nos métodos de Nessler e do fenato; no primeiro, é utilizado 0,1 mL de reagente de Nessler (KI + Hgl + NaOH) para cada 5 mL de amostra de efluente e no segundo, são utilizados amônia, hipoclorito e fenol catalisados por nitroprussiato de sódio, que quando reagem formam um composto azul chamado indofenol. Essas soluções, ao final, são analisadas em um espectrofotômetro em uma faixa de 525 e 640 nm, respectivamente.
- Para a determinação do nitrogênio amoniacal, o Departamento de Proteção Ambiental da Flórida (Floridadep, do inglês *Florida Department of Environmental Protection*, 2001) publicou o documento Procedimento operacional padrão para o cálculo de amônia não ionizada em água doce (do inglês, *Standard Operating Procedure for the Calculation of Un-ionized Ammonia in Fresh Water*), a partir do qual é possível calcular a concentração desse composto, o qual é calculado com base na temperatura e no pH medidos da solução aquosa (Reação 1).

$$f = \frac{[NH_3]}{[NH_3] + [NH_4^+]} \quad (1)$$

Porém, os resultados de análise de amônia vêm em expressas em termos de nitrogênio amoniacal total, isto é:

$$(NH_3-N)_{total} = (NH_3-N) + (NH_4^+-N) \quad (2)$$

Portanto, a fração molar pode ser expressa da seguinte forma:

$$f = \frac{(NH_3-N)}{(NH_3-N)_{total}} \quad (3)$$

Em que f é a fração molar da amônia livre e (NH_3-N) , (NH_4^+-N) e $(NH_3-N)_{total}$ são, respectivamente, as concentrações do nitrogênio amoniacal, do nitrogênio amoniacal ionizado e da amônia total, em mg/L. Com os dados de temperatura e pH da amostra com amônia presente, é possível definir o valor da fração molar se baseando em tabelas dos apêndices apresentados pelo documento apresentado pelo Flóridadep². Tendo, portanto, o valor da fração molar e da concentração de amônia da solução, é possível obter o valor do nitrogênio amoniacal.

Quando se destina ao consumo humano, portanto, a água não deve apresentar nem substâncias nem microrganismos patogênicos, ademais não deve apresentar nem cor nem odor. Seguramente a água pode conter algumas impurezas, desde que não ultrapasse os limites impostos pelas legislações brasileiras vigentes (BRASIL, 2018; OLIVEIRA *et al.* 2012).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução 357 de 17 de maio de 2005, define as classificações dos corpos hídricos, estabelecendo padrões de potabilidade e qualidade que atendam o destino e usabilidade deste recurso. O CONAMA, por meio desse documento, mostra a necessidade de criar métodos de controle da poluição, desenvolvimento sustentável, levando em conta a saúde da população e o equilíbrio aquático.

Segundo o Ministério da Saúde (2021), através da Portaria nº 888 de 4 de maio de 2021, apresenta os padrões de potabilidade da água para consumo humano. Os anexos 9 e 11 dispõe os valores máximos permitidos (VMP) para os compostos nitrogenados como o nitrito, nitrato e nitrogênio amoniacal. Para os dois primeiros, os valores permitidos são 1 mg/L e 10 mg/L, respectivamente, e a concentração máxima permitida para o último é 1,2 mg/L, sempre levando em consideração na análise desse padrão de potabilidade, quando houver valores acima da do permitido, o histórico do controle da água.

² A tabela com valores da fração molar pré-determinados, com base na temperatura e no pH, está no Apêndice 2 do mesmo documento fornecido pelo Flóridadep.

3.1.1 CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA PELO NITROGÊNIO AMONIACAL

Devido às necessidades socioeconômicas que envolvem a água, as principais civilizações se desenvolveram sempre às margens de importantes rios, bem como a maior parte das cidades brasileiras (MENDES *et al.*, 2016; MORSCH, MASCARÓ e PANDOLFO, 2017). De toda água presente no mundo, a quantidade de água doce, utilizada para atividades humanas, representa apenas 2,5%, que se encontra em regiões polares, rios, lagos e aquíferos subterrâneos, e dos quais 12% se encontra no Brasil (MRE, 2020; MENDES *et al.*, 2016; RANADE e BHANDARI, 2014).

Bravim (2005) em seu estudo quis mostrar a qualidade da água na praia da Curva da Jurema, com a justificativa de que se fazia necessário acompanhar os impactos que o lançamento de esgoto doméstico causava nesta região. Foram coletadas amostras em três locais diferentes de onde era lançado o efluente em momentos sazonais diferentes: verão e inverno. Os valores tanto de nitrato quanto os de nitrito estavam dentro das leis vigentes da época (Res. CONAMA 357/2005). Quanto à amônia, as concentrações estavam acima do permitido pela resolução aqui citada no local mais próximo à saída do efluente (2,572 mg/L no verão e 1,204 mg/L no inverno), mas diminuindo à medida que se afastava da fonte e além de estar fora da conformidade, a amônia ainda influenciava as bactérias dos grupos coliformes e enterococos, aumentando sua concentração no mar. Por fim, a autora chegou à conclusão de que pelo principal indicador de poluição estar fora das conformidades, as águas da praia da Curva da Jurema estavam inadequadas para a utilização da população capixaba, fazendo-se necessário um investimento por parte do governo no saneamento da área.

Foram, também, feitos dois estudos no estado do Espírito Santo que tratavam de águas subterrâneas, uma feita na cidade de Vila Velha e outra, em Alegre. Neira *et al.* (2008) realizaram análises físico-químicas e bacteriológicas do lençol freático do cemitério de Santa Inês, Vila Velha, com o objetivo de avaliar sua qualidade. Os valores de nitrogênio amoniacal apresentaram valores altos, chegando a 13,77 mg/L. O nitrato, na maioria das coletas, esteve dentro das conformidades da resolução

CONAMA 396/2008³, destoando apenas em duas medições (14,47 e 12,84 mg/L, as quais os autores supõem ser devido à oxidação de NH₃ em NO₃⁻. Por fim, os autores concluem que o impacto ambiental que o cemitério tem sobre lençol freático se deve, entre outros fatores, ao primeiro estágio de decomposição da matéria orgânica e cabe ao Estado melhorar a gestão das necrópoles, promovendo sistema de drenagem adequado e controle sanitário nos sepultamentos. Menezes *et al.* (2010) desenvolveram um estudo avaliando a qualidade da água subterrânea da zona rural de Alegre, coletando amostras de 20 poços no período de 16 meses. Desses poços, 85% estavam em funcionamento e 76% são destinados para uso doméstico. Entre outros parâmetros examinados, os valores de NH₃ variaram entre 0 e 5 mg/L, indicando alguma fonte de poluição próxima, que foi confirmada com exames bacteriológicos que indicaram concentrações entre 2 e 1600 mg/100mL. Os autores, por fim, apontaram que mais estudos mais criteriosos deveriam ser feitos na região, uma vez que a água estava poluída e a população fazia uso dela para diversas atividades do dia-a-dia.

Crespim (2017) apresentou em sua dissertação de mestrado a análise da qualidade da água do bairro Parque Guarajá, Distrito de Icoaraci, no Pará. Essa região apresentou crescimento desordenado onde boa parte dos moradores captava águas subterrâneas rasas de forma irregular. Foram coletadas amostras de 15 poços durante os períodos mais chuvosos e menos chuvosos do ano. Os meses dos períodos chuvosos apresentaram maiores teores de amônia, com valores variando entre 0,0 mg/L a 6,01 mg/L, a autora afirma que se deve à elevação do lençol freático, deixando-o mais próximo de fossas. As concentrações de nitrito sequer chegaram perto do limite estabelecido pela Res. CONAMA 357/2005. Em contrapartida, as concentrações de nitrato apresentaram médias altas tanto para o período mais chuvoso, quanto para o menos chuvoso, ultrapassando o VMP de 10 mg/L, e isso foi explicado pelo mesmo motivo da alta concentração de amônia. Outros parâmetros analisados como *E. coli* e coliformes fecais sódio e cloreto também apresentaram alterações que superaram os VMP. A autora conclui que as águas captadas estão impróprias para o consumo

³ A Resolução CONAMA n° 396, de 3 de abril de 2008 determina VMP 10 mg/L para nitrato e 1 g/L para nitrito, mas não determina nenhum valor para amônia, logo presume-se que os autores seguiram a Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005.

devido ao descarte inadequado de lixo e esgoto doméstico perto desses corpos hídricos.

3.2 ADSORÇÃO

As últimas duas décadas, tem sido frequente a presença de poluentes emergentes advindos de produtos como fármacos, protetores solar, fragrâncias e outros produtos de higiene pessoal, pesticidas e adoçantes artificiais e isso acarretou no aumento da concentração de compostos nitrogenados em águas superficiais (MONTAGNER, VIDAL, ACAYABA, 2017). A exposição crônica a esses compostos pode levar a doenças e danos irreparáveis para as gerações futuras e para o meio ambiente, uma vez que esses contaminantes não são regulados por leis vigentes e apresentarem baixíssimas concentrações, exigindo outras técnicas e etapas de tratamento para atender às legislações no que diz respeito aos critérios de potabilidade da água.

Cada estado do Brasil possui uma empresa concessionária de água, responsável por tratar e abastecer a população em quantidade e qualidade ao menor custo possível. Contudo, apesar de não serem a mesma empresa, todas tem em comum as etapas de tratamento de água, que são:

- Coagulação: é feita a adição de sulfato de alumínio, cloreto férrico ou cloreto de polialumínio à água para coagular as impurezas;
- Floculação: ocorre a agitação da água para formação de flocos das impurezas coaguladas e facilitar a sua remoção;
- Decantação: neste processo, a água passa por tanques para que os flocos se depositem no fundo e sejam separados;
- Filtração: nesta etapa, a água passa por tanques compostos por camadas de pedra, areia e carvão antracito para a retenção de impurezas mais finas;
- Desinfecção: é adicionado cloro à água para garantir a que a mesma não contenha microrganismos;
- Fluoretação: é adicionado uma quantidade pequena de ácido fluossilícico para liberação de flúor na água e ajudar na diminuição de cárie dentária da população brasileira.

As principais companhias do sudeste são a Cesan, que atende o Espírito Santo, a Sabesp, atende São Paulo; e a Águas do Rio, que atende o Rio de Janeiro; e as três apresentam as etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação. Tanto a Sabesp quanto a Águas do Rio utiliza etapas de pré e pós-alkalinização para corrigir o pH da água, porém só a concessionária de São Paulo utiliza uma etapa de pré-desinfecção, adicionando cloro para ajudar na remoção de matéria orgânica e metais. No Amazonas, a concessionária Águas de Manaus pertence a mesma empresa da Águas do Rio, Aegea, e, portanto, possui as mesmas etapas que esta concessionária apresenta. No Rio Grande do Sul, a Corsan, assim como a Cesan, só utiliza as etapas mais comuns. O mesmo acontece no Ceará, na companhia Cagece e no Distrito Federal, na concessionária Caesb. Este utiliza óxido de cálcio junto com a etapa de coagulação para corrigir o pH da água. (CESAN, 2020; ÁGUAS DE MANAUS, 2022; ÁGUAS DO RIO, 2022; CAESB, 2022; CAGECE, 2022; CORSAN, 2022; SABESP, 2022).

Essas etapas de tratamento de água, chamadas de método convencional, podem não ser suficientes para a eliminação dos poluentes emergentes, pois as estações de tratamento estão focadas, principalmente, no tratamento biológico, na correção de pH, na remoção de matéria orgânica e de sólidos que causam turbidez da água, todavia técnicas avançadas de tratamento têm se mostrado eficientes na remoção de micropoluentes emergentes: ozonização, processos avançados de oxidação, adsorção com carvão ativado, osmose reversa e filtração, processos fenton e foto-fenton (DURIGAN, VAZ, PREALTA-ZAMORA, 2012; SOARES, LEÃO, 2015, FRANCISCO *et al.*, 2019). Posto isso, a adsorção se apresenta como uma boa adição a essas etapas para melhorar o serviço prestado à população.

A adsorção é uma operação de transferência de massa na qual a separação de um composto, aqui chamado de adsorbato, ocorre na superfície, ou na interface, de um sólido, chamado de adsorvente. Esse processo de separação apresenta grande valor econômico e importância na questão ambiental pela eficiência na remoção de traços no tratamento de água. A adsorção vem, portanto, se mostrando um bom incremento às etapas de tratamento, empresas de garrafas de água do tipo *Squeeze* utilizam carvão ativado em seu filtro, pois apresenta boa eficiência na remoção de compostos orgânicos de água, porém nem tanta na remoção de nitrogênio amoniacal

(NAIJM *et al.*, 1990; Nascimento *et al.* 2014; KEHL, 2015; SANTOS, 2016; FREIRE e NICCHIO, 2019; CAMELBAK, 2021).

A adsorção pode ocorrer de duas maneiras: de forma química (quimissorção) e de forma física (fisissorção). Segundo Nascimento *et al.* (2014), a separação física ocorre por intermédio da força de Van der Waals, no qual a ligação do adsorbato interage fracamente com a superfície do adsorvente. Na fisissorção, a molécula a ser adsorvida se mantém durante todo o processo, sendo possível reavê-la em sua forma original caso haja dessorção deste sistema. A quimissorção, contudo, apresenta uma interação mais forte entre o adsorbato e o adsorvente, uma vez que essa separação apresenta troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e a superfície do adsorvente, formando uma ligação iônica e quando a molécula se liga ao adsorvente, ele perde suas características, pois ambos reagem e, portanto, não é possível recuperá-lo através da dessorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014; ROUQUEROL *et al.*, 2014).

Outra característica, segundo Nascimento *et al.* (2014), que ocorre nesses processos é o fato de que a adsorção química é altamente específica, por causa disso a superfície não será completamente coberta; e localizada, isto é, a superfície do sólido adsorvente possui sítios ativos nos quais ocorrem a adsorção do adsorbato, formando apenas uma única camada. Em contrapartida, a superfície do sólido fica totalmente coberta na adsorção física e geralmente pode-se formar mais de uma camada de adsorção sob alta pressão, acrescentam Rouquerol *et al.* (2014).

O primeiro passo no processo de adsorção é determinar os parâmetros de operação, por exemplo: o contaminante presente na solução, bem como, sua concentração, a temperatura e o pH do sistema. No que tange ao sólido adsorvente, deve-se levar em conta sua área superficial, o tamanho do seu poro e suas capacidades adsorptiva e regenerativa. Escolher um bom adsorvente, portanto, é de suma importância para que essa operação ocorra perfeitamente (RUTHVEN, 1984; COULSON, RICHARDSON, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2014; BONNILLA-PETRICIOLET, MENDOZA-CASTILLO, REYNEL-ÁVILA, 2017).

3.3 VERMICULITA

A vermiculita é um mineral micáceo de formato lamelar com aplicação em diversas áreas e na do meio ambiente é utilizada como absorvedora de compostos como metais pesados, devido às suas características como seu elevado valor de área superficial específica e sua porosidade, tornando-a um material adequado para adsorvente (UGARTE, SAMPAIO, FRANÇA, 2008).

Os depósitos e jazidas no Brasil se restringem aos estados da Bahia, de Goiás e da Paraíba e Piauí. A produção nacional, em 2001/2002, de vermiculita foi de 37,5 milhões de toneladas, tornando o país no quarto maior produtor mundial de vermiculita (REIS, 2001). Em um relatório técnico realizado em 2009, o Brasil caiu de posição para o quinto lugar, pois os depósitos no Piauí foram esgotados⁴, mas ainda assim o país se manteve em posição de destaque no mundo (SZNELWAR, SCALABRIN, 2009).

Segundo Ugarte, Sampaio e França (2008), a vermiculita é um silicato hidratado contendo ferro, magnésio e alumina em quantidades variáveis e apresenta a seguinte fórmula molecular: $(Mg, Fe)_3[(Si, Al)_4O_{10}].[OH]_2.4H_2O$, ela é um argilomineral do grupo dos filossilicatos e apresenta um hábito cristalino micáceo-lamelar, ou seja, os cristais apresentam tanto formas alongadas e que se separam facilmente em lâminas muito delgadas, tal qual micas verdadeiras; quanto formas folheadas e tabulares, além do hábito parecido, a vermiculita se assemelha com a estrutura das micas, apresentando clivagem basal perfeita, isto é, elas formam cristais planos em sua superfície ao se dividirem em lâminas.

É possível ver na Tabela 1 informações de outras características, além daquelas citadas.

⁴ As jazidas no estado do Piauí não foram esgotadas completamente, porém não é economicamente viável retirar a vermiculita que se encontra nos depósitos devido a predominância da granulometria superfina.

Tabela 1 – Características de vermiculita

Sistema cristalino	Hábitos	Clivagem	Tenacidade	Fratura	Dureza (Mohs)	Densidade (g/cm ³)
Monoclítica prismática	Lamelas, folhas e placas	{001} perfeita	Flexível	Irregular	1,5 – 2	2,2 – 2,6

Fonte: Adaptado de MinMicro (2022).

Reis (2001) definiu em seu estudo a classificação da granulometria de vermiculita, descrevendo a diferença do padrão brasileiro com os padrões americano e internacional, mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Granulometria de vermiculita

Padrão internacional		Padrão americano		Padrão brasileiro	
Classificação	Tamanho (mm)	Classificação	Tamanho (mm)	Classificação	Tamanho (mm)
Grossa	– 5,20	1	– 3,673	–	–
Média	– 2,60	2	– 1,750	Médio	55 – 95% > 2,4
Fina	– 1,290	3	– 1,400	Fino	65 – 95% > 1,2
Superfina	– 0,645	4	– 0,638	Superfino	70 – 95% > 0,6
Mícron	– 0,460	5	– 0,300	Mícron	80 – 100% > 0,3

Fonte: Reis (2001).

O autor ainda diz que o tamanho da lamela do mineral é que determina o preço final do produto, porém pelo fato das classificações maiores serem mais difícil de ser encontradas, o mercado segue a tendência de utilizar granulometrias menores.

Há, também, uma norma brasileira para a granulometria de vermiculita expandida, visto na Tabela 3.

Tabela 3 – Granulometria de vermiculita expandida

Distribuição granulométrica	Abertura da peneira (mm)	Tipos			
		Médio	Fino	Superfino	Mícron
% Retirada acumulada	8	0 – 1	–	–	–
	4	10 – 45	0 – 1	–	0 – 1
	2,4	55 – 95	5 – 35	0 – 1	0 – 3
	1,2	75 – 100	65 – 95	10 – 45	0 – 5
NBR 11.355 (MB 3.112)	0,6	85 – 100	80 – 100	75 – 95	15 – 60
	0,3	90 – 100	90 – 100	90 – 100	30 – 90
	0,15	–	95 – 100	95 – 100	45 – 100

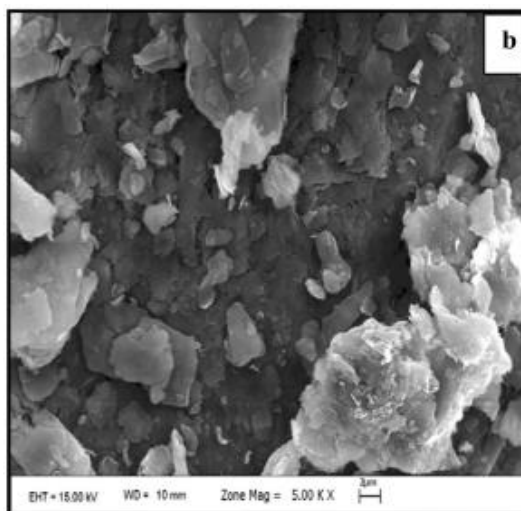
Fonte: NBR 11.355 (2015)

Reis não determina se a granulometria da Tabela 3 corresponde à vermiculita *in natura* ou expandida⁵, porém analisando as Tabelas 2 e 3, pode-se inferir que o autor fez menção à versão expandida da argila.

A vermiculita tem como característica sua grande área superficial específica (ASE), que está estimada entre 300 e 800 m²/g, dependendo da quantidade de superfície externa exposta, e é onde se encontram as cargas e ocorrem as reações físicas e químicas, como a adsorção; e o tamanho da ASE é inversamente proporcional ao tamanho da partícula do mineral, isto é, quanto menor a partícula, maior é a área superficial (MALLA, 2002; SODRÉ, 2014).

Na Figura 1, é apresentada a imagem da morfologia de vermiculita expandida, feita por microscópio eletrônico de varredura.

Figura 1 – Morfologia de vermiculita expandida

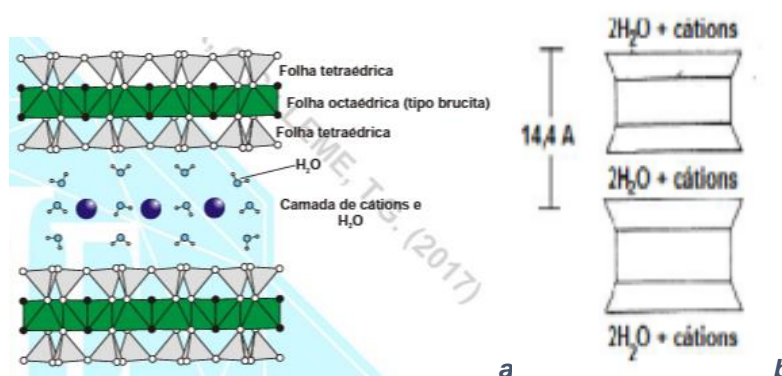


Fonte: Duman e Tunç, 2008.

A estrutura cristalina de vermiculita apresenta células com duas camadas tetraédricas por uma camada octaédrica (2:1), como mostrado na Figura 2.

⁵ A vermiculita quando é aquecida entre 800 – 1000 °C se expande bruscamente e a água que se encontrava no meio das camadas se evapora, aumentando o volume desse mineral entre 6 e 20 vezes (FREIRE e NICCHIO, 2019).

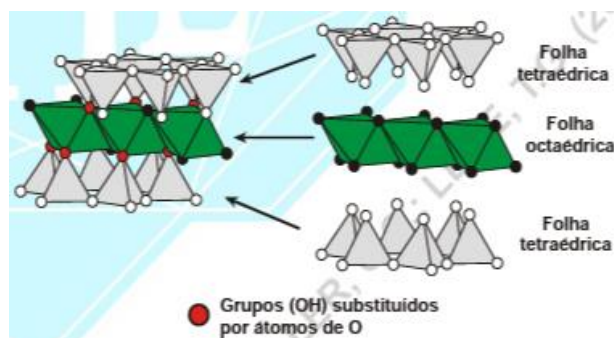
Figura 2 – (a) Estrutura da célula e (b) célula unitária de vermiculita



Fonte: Navarro *et al.* (2017); Freire e Nicchio (2019).

As camadas são estruturadas por folhas bidimensionais constituídas por tetraedros de SiO₄ e por folhas bidimensionais constituídas por octaedros coordenados de átomos bivalentes de magnésio (Mg). Como é possível ver na Figura 3 apresentada, a folha octaédrica se determina como tipo brucita, pois quando as folhas octaédricas (O), eletricamente neutras, se ligam às tetraédricas (T), eletricamente carregadas, algumas moléculas de hidroxila (OH⁻) são substituídas por átomos de oxigênio (NAVARRO *et al.*, 2017).

Figura 3 – Estrutura T-O-T



Fonte: Navarro, *et al.* (2017).

Essa estrutura é chamada de tri-octaédricas (T-O-T), e minerais do grupo filossilicato que apresentam essa condição apresentam as mesmas características: hábito em escamas, clivagem basal perfeita, placas de clivagem flexível, plásticas ou elásticas, baixa dureza e são relativamente leves; características essas que correspondem com o mineral aqui falado (NAVARRO *et al.*, 2017).

A vermiculita possui a capacidade de troca catiônica (CTC) elevada por pertencer à família das argilas e apresentar semelhanças com a zeólita, que tem como

essa sua principal propriedade e graças a essa qualidade, a vermiculita é um ótimo material para se utilizar como adsorvente e pode ser utilizada na remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais. A CTC dessa argila pode ser melhorada ao ativá-la quimicamente, tornando-a capaz de adsorver metais pesados e óleos e graxas (REIS, 2001; UGARTE, SAMPAIO, FRANÇA, 2008).

A capacidade de troca iônica de vermiculita está intrinsecamente ligada às concentrações de cátions trocáveis das soluções a serem testadas, seja água de efluente, análise de solos ou soluções com metais pesados; e aos sítios de troca na interface do mineral. O pH e substituições isomórficas determinam a capacidade de retenção desses cátions. O CTC de vermiculita varia entre 120 – 150 mEq/100 g (cmol_c/kg) devido às substituições dos íons de Mg²⁺ e Fe²⁺ no lugar do íon Al³⁺ nos octaedros e à substituição do Al³⁺ no lugar do Si⁴⁺ nos tetraedros. Essas substituições conferem uma carga superficial negativa, o que culmina nesses valores da CTC. (MALANDRINO *et al.*, 2006; SODRÉ, 2014). Foster (1961) afirma que essa capacidade se estende entre 80 – 200 mEq/100g.

Malandrino *et al.* (2006) descrevem que por causa do pH, a vermiculita adsorve de duas maneiras: ou pelo mecanismo de troca catiônica nos sítios planares, resultado da interação entre metais pesados e os íons e carga negativa permanente do material; ou pela formação de complexos entre os metais e os íons Al–O⁻ e Si–O⁻ nas arestas das partículas da argila. Foi notório a dependência do pH em ambos casos, pois foi mostrado que a adsorção de metais diminuía com a diminuição do pH, uma vez que os metais pesados não são adsorvidos em sítios planares, mas nas bordas desses sítios onde a pH influencia na retirada desses íons.

Teodoro, Parabocz e Rocha (2020) analisaram os padrões físico-químicos de vermiculita expandida e entre eles, a CTC da argila utilizando azul de metileno para construir uma curva de varredura. Os autores descrevem que a concentração de azul de metileno usado foi $5,0 \times 10^{-7}$ mol/L, realizando os testes em triplicata, onde soluções desse composto foram colocadas em frascos erlenmeyer com 1,0 g de vermiculita expandida. A concentração final de azul de metileno foi de $0,14 \times 10^{-7}$ mol/L, equivalente a 97,2% de troca iônica ou 122 mEq/100 g. Os autores conseguiram comprovar o valor da CTC e concluíram que o mineral apresenta grande

afinidade por cátion e moléculas catiônicas devido às substituições isomórficas que tornam sua carga superficial negativa.

3.3.1 ATIVAÇÃO QUÍMICA

A ativação química é uma das modificações mais comuns utilizada no beneficiamento de argilas minerais, seja na área acadêmica, quanto na indústria e o tratamento é feito geralmente com ácido clorídrico (HCl) ou ácido sulfúrico (H₂SO₄), quando se trata de ativação ácida e cujo principal objetivo é aumentar a área superficial específica, a porosidade e a acidez superficial (KOMADEL, MADEJOVÁ, 2013). A modificação depende da aplicação, pois, a partir dela, determina-se a temperatura, a concentração do ácido, a dosagem do adsorvente, pH, solvente e tamanho da partícula, dado que todos esses fatores influenciam na melhora das propriedades do mineral (QUEIROGA *et al.*, 2016).

De acordo com Komadel e Madejová (2013, p. 386) quanto à ativação ácida o que ocorre é:

Após o tratamento ácido, os prótons penetram nas camadas minerais e atacam o grupo OH⁻ estruturais, a desidroxilação resultante está relacionada com a liberação sucessiva de átomos centrais do octaedro, bem como a remoção de Al³⁺ das folhas tetraédricas. Simultaneamente, as folhas tetraédricas se transformam gradualmente em uma estrutura tridimensional.

Em outras palavras, o que acontece é que a ativação ácida causa a troca iônica dos cátions da região interlamelar, no caso são Na⁺ ou Ca²⁺, por H⁺, fazendo com que cátions da lamela cristalina, no caso o íon Al³⁺ das folhas octaédricas, sejam tirados de suas posições e deixando os grupos SiO₄ das folhas tetraédricas intactas. Esse processo aumenta a ASE e a acidez das argilas (BHATTACHARYYA, GUPTA, 2008; TEIXEIRA-NETO, TEIXEIRA-NETO, 2009). Hashem, Amin e El-Gamal (2015) acrescentam que esse aumento de ASE da partícula se deve à transformação parcial do grupo SiO₄ em sílica amorfa, que é corroborado por Chmielarz *et al.* (2012), que ainda incluem que outra possível causa é a deposição de aglomerados de óxido metálico nos espaços interlamelares da argila.

Hashem, Amin, El-Gamal (2015) em seu estudo investigaram os efeitos da ativação química na caracterização de vermiculita e na eficiência da remoção dos íons

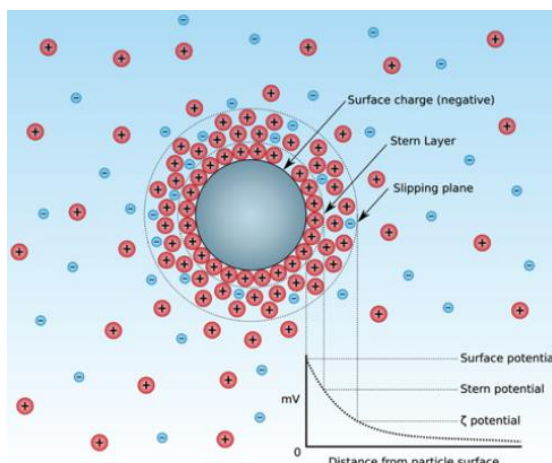
Pb^{2+} e Cd^{2+} , utilizando HCl e H_2O_2 na modificação. Entre outros resultados, os mais expressivos com essa ativação foram o aumento do espaço interlamelar que de 3,38 – 3,91 μm de vermiculita *in natura* passou para 11,34 – 14,08 μm pelo tratamento com a solução de HCl e 50,15 – 65,77 μm , com a solução de H_2O_2 . Essa diferença pronunciada se deve ao fato de que o peróxido de hidrogênio dentro das camadas de vermiculita produziram oxigênio gasoso e vapor, causando a separação das camadas e a formação de partículas fragmentadas, enquanto que na primeira a expansão é explicada pela lixiviação parcial dos cátions localizados nas folhas octaédricas do mineral, o que leva ao aumento considerável do volume do poro e da ASE. Ademais, a eficiência na remoção dos metais pesados se mostrou ser melhor do que a vermiculita sem tratamento, em especial quando o pH = 5 para Cd^{2+} e pH = 6 para Pb^{2+} e a modificação por H_2O_2 se mostrou mais eficiente na remoção desses íons, muito devido pelo tamanho do espaço interlamelar.

3.3.2 POTENCIAL ZETA

O potencial zeta (ζ), ou potencial eletrocinético, é a diferença de potencial elétrico de colóides que ocorre entre o meio de dispersão e a camada estacionária do fluido ligado à partícula dispersa, ou como os autores definiram como sendo “[...]o potencial elétrico na interface das camadas duplas na localização do plano de deslizamento e um ponto no fluido longe da interface.” (HAJNOS, CIEŚLA, 2014, p. 264). Esse parâmetro mede a magnitude eletrostática de repulsão/atração da partícula coloidal.

A Figura 4 mostra uma representação da concentração iônica em volta de uma partícula coloidal. As cargas elétricas formadas na superfície do colóide cria do lado do líquido uma camada de íons opostos (HAJNOS, CIEŚLA, 2014).

Figura 4 – Esquema da diferença de potencial de uma partícula em um meio de dispersão



Fonte: Raja e Barron (2021).

Em um estudo conduzido por Sis e Uysal (2014), foi investigado a habilidade de vermiculita na remoção de metais pesados, como o cromo, chumbo e zinco, de soluções aquosas e como a concentração e o pH afetavam o potencial zeta. Concluiu-se que o Cr^{3+} , por ter maior valência, mudou drasticamente o valor do parâmetro estudado, mesmo os autores utilizando uma concentração baixa: 20 mg/L; diminuindo seu valor ao subir o pH. Quando o pH estava mais ácido, o potencial aumentava e com isso, mais Cr^{3+} era adsorvido pela vermiculita, uma vez que eles ligam aos sítios negativos da superfície de vermiculita. Quando foram testados o Zn^{2+} e o Pb^{2+} , foi necessário aumentar a concentração desses íons para haver alguma mudança significativa no potencial- ζ , isso é explicado pelo fato de que o cromo tem maior valência do que o chumbo e o zinco. Além disso, a alteração no potencial eletrocinético só ocorreu com pH's mais altos.

3.4 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS

O planejamento experimental tem o objetivo de otimizar um processo, utilizando ferramentas estatísticas para identificar e avaliar os fatores (também chamados de variáveis) que interferem nesse sistema, bem como, diminuir custos e tempo, melhorar o desempenho dos experimentos e aumentar a confiabilidade dos resultados (SALLES, SILVA, SILVA, 2010; KÜHL, 2014). Segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001), no início de qualquer experimento, deve-se determinar quais os fatores e as respostas procuradas. Os fatores são variáveis que devem ser controladas, uma vez que influenciam diretamente na resposta obtida, isto é, no resultado final.

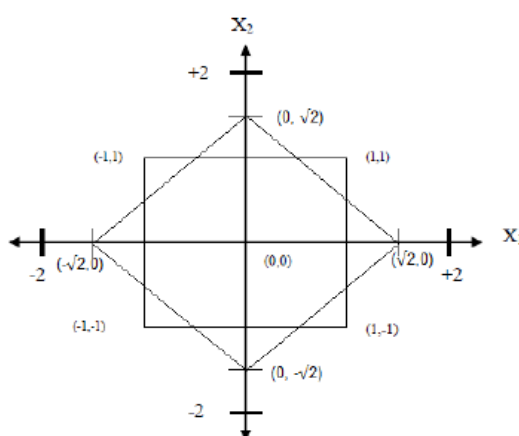
O planejamento fatorial é muito útil quando o experimento apresenta muitos fatores que influenciam sobre a resposta e necessitam ser controlados e variados ao mesmo tempo. Antes de tudo, deve-se determinar os níveis nos quais as variáveis serão estudadas e a forma mais simples deste planejamento se dá por dois níveis, sendo assim, chamado planejamento fatorial 2^k , em que 2 representa a quantidade de níveis e k, a quantidade de fatores a serem investigados e para esses fatores são utilizados um nível alto (+) e um nível baixo (-), os quais vão se alternando (NEVES, SCHVARTZMAN, JORDÃO, 2002; MARINHO, CASTRO, 2005; CUNICO *et al.*, 2008).

Essa técnica reduz a quantidade de ensaios, ainda mais quando se quer ver se tais fatores escolhidos apresentam alguma influência sobre a resposta desejada. Por ser um planejamento simples e direto, pode-se ampliar para algum planejamento mais sofisticado, afirmam Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001).

3.4.1 PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL

Esse planejamento também é chamado de planejamento estrela, pois são adicionados mais quatro pontos a uma medida de $\sqrt{2}$ unidades de distância do ponto central. Também pode ser visto como um planejamento idêntico ao original, só que girado 45° em relação à orientação de partida, tal como é mostrado na Figura 5 (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001).

Figura 5 – Planejamento estrela para dois fatores



Fonte: Kühl (2014).

Esse planejamento substitui o planejamento fatorial no que tange à verificação da curvatura de uma superfície, pois com o planejamento fatorial só é possível chegar a um modelo linear, enquanto que o composto central descreve um modelo

quadrático, a partir do qual será gerada a curvatura de uma superfície (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001; KÜHL, 2014).

3.4.2 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

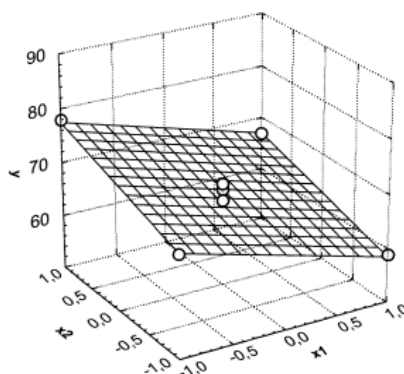
A metodologia de superfície de resposta (MSR), do inglês *Response Surface Methodology*, é uma técnica estatística introduzida por George E. P. Box com intenção de desenvolver, melhorar e otimizar processos, sejam eles pesquisa, desenvolvimento de novos produtos ou melhora dos mesmos. É possível aplicar essa metodologia em problemas cujas respostas são influenciadas diretamente por variáveis independentes (fatores) (MYERS, MONTGOMERY, ANDERSON-COOK, 2009).

A MSR se baseia em modelagem matemática, ao ajustar modelos lineares ou quadráticos às respostas obtidas por meio do planejamento fatorial e no caso de haver duas variáveis, tal como será apresentado neste trabalho, podem ser utilizados, então, modelos de primeira ordem, como mostrado na Equação 4,

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 \quad (4)$$

em que \hat{y} é a resposta desejada, x_1 e x_2 são as variáveis independentes previamente determinadas e b_0 , b_1 e b_2 são coeficientes lineares obtidos pelo ajuste dos mínimos quadrados (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001; MYERS, MONTGOMERY, ANDERSON-COOK, 2009). Essa equação gera um plano sem curvatura ao ser plotada, como na Figura 6.

Figura 6 – Superfície de resposta descrito pela equação de primeira ordem



Fonte: Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001).

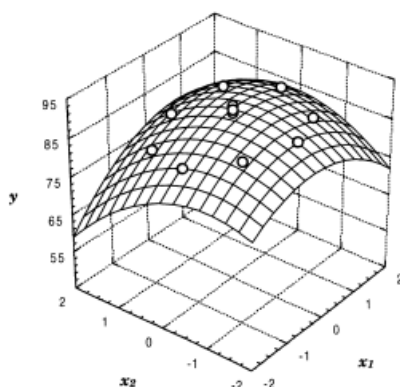
E, segundo Myers, Montgomery e Anderson-Cook (2009), os modelos de primeira ordem são mais indicados quando se quer investigar uma pequena região,

supondo que ela seja reta. Quando se tem modelos de segunda ordem, é feito, então, uma equação de segunda ordem, tal qual a Equação 5.

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (5)$$

Esse modelo quadrático é utilizado quando o modelo linear não se mostra adequado, ou seja, quando este apresenta alguma inflexão que torna necessário utilizar a equação 8, gerando, assim, uma superfície curva, como mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Superfície de resposta descrito pela equação de segunda ordem



Fonte: Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001).

A partir da superfície curva gerada, é feita a análise dos pontos de ótima operação, definindo uma pequena área, chamada de região de interesse, que na figura 4 está delimitada por alguns pontos.

3.4.3 ANÁLISE DE VARIÂNCIA

A análise de variância (ANOVA, acrônimo de *Analysis of variance*) é uma técnica de análise estatística de resíduos para avaliar a condição do ajuste dos modelos anteriormente descritos (Equações 4 e 5), determinando se as hipóteses dos ditos modelos serão aceitas ou não. A partir da avaliação dos resultados obtidos pela ANOVA, é possível concluir se os fatores escolhidos realmente causam efeitos significativos sobre a resposta (GALDÁMEZ, 2002). A Tabela 4 apresenta a análise de variância para os ajustes empregados.

Tabela 4 – Tabela ANOVA para o ajuste pelo método dos mínimos quadrados

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de g. l.	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n - p}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n - m}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n - 1$	
% de variação explicada: $\frac{SQ_R}{SQ_T}$			
% máxima de variação explicável: $\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$			

Fonte: Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001).

Em que:

- n_i : número de repetições no nível i ;
- n : número total de repetições;
- m : número de níveis distintos da variável independente;
- p : número de parâmetros do modelo;
- y : resposta individual de cada ensaio;
- \hat{y} : resposta do modelo ajustado;
- \bar{y} : média das respostas observadas;
- $(\hat{y} - \bar{y})$: desvio das respostas observadas;
- $(y_{ij} - \hat{y}_i)$: desvio das respostas observadas em relação à média global;
- $(y_{ij} - \bar{y}_i)$: desvio de uma resposta individual em relação ao valor estimado;
- SQ_R : soma quadrática devida à regressão;
- SQ_T : soma quadrática em torno da média;
- SQ_r : soma quadrática residual⁶. É calculado por $SQ_r = SQ_{faj} + SQ_{ep}$;
- SQ_{faj} : soma quadrática devido à falta de ajuste;
- SQ_{ep} : soma quadrática devido ao erro puro;
- MQ_R : média quadrática da regressão;
- MQ_r : média quadrática do resíduo;

⁶ Parte da variação das respostas em torno da média que o modelo não consegue reproduzir (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001, p. 216).

- MQ_{faj} : média quadrática devido à falta de ajuste;
- MQ_{ep} : média quadrática devido ao erro puro.

Com os valores obtidos pela análise de variância, pode-se calcular o teste F, no nível de confiança desejado, neste trabalho foi utilizado 95%. Esse teste é a razão das médias quadráticas da regressão e do resíduo e cujo valor se aproxima da distribuição F, como é mostrado na Equação 6.

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} = F_{p-1, n-p} \quad (6)$$

Com essa equação, pode-se testar se uma hipótese é nula usando o valor de MQ_R/MQ_r e compará-lo com o valor tabelado de F. Se porventura $MQ_R/MQ_r > F_{p-1, n-p}$, a hipótese nula pode ser descartada, pois há evidência estatística para validar a relação linear entre os fatores e a resposta (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2001; KÜHL, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será abordado o processo de otimização da ativação química de vermiculita expandida, utilizando a metodologia de superfície de resposta. Este trabalho tem como características ser uma pesquisa exploratória, pois contribui para aperfeiçoar o processo de ativação de vermiculita expandida; qualitativa, uma vez que são determinados os fatores e seus níveis para analisar a interação dessas variáveis, utilizando ferramentas estatísticas para análise de dados coletados.

Inicialmente, foram realizadas a triagem e a avaliação da influência das variáveis, ou fatores, e coletados os dados sobre o processo de ativação química de vermiculita a partir de um projeto já desenvolvido em trabalhos paralelos no mesmo grupo de pesquisa. A partir disso, foram verificados que os fatores de maior influência sobre a ativação química são a concentração de HNO_3 e o volume de solução ácida por unidade de massa do adsorvente. A resposta a ser obtida é a capacidade adsorviva de vermiculita quimicamente ativada em relação ao nitrogênio amoniacal.

Foram realizadas neste trabalho, portanto, a avaliação dos efeitos ou contraste e a construção de modelos empíricos, verificando a necessidade de realizar mais experimentos, priorizando a ativação química de vermiculita, minimizando a quantidade de insumos e, conseqüentemente, a geração de efluentes. Para a otimização da ativação de vermiculita, foi realizada uma modelagem inicial com as variáveis selecionadas previamente. Por meio do método dos mínimos quadrados, foi gerado um modelo matemático linear, a partir do qual foi produzida uma superfície plana.

Para verificar a significância estatística, foi aplicada a análise de variância (ANOVA). Através da visualização bidimensional e tridimensional da superfície plana modelada, foi possível verificar se havia inflexão. Caso não houvesse inflexão, seria aplicada a técnica do caminho de máxima inclinação de forma contínua até a inflexão ser atingida na região experimental investigada.

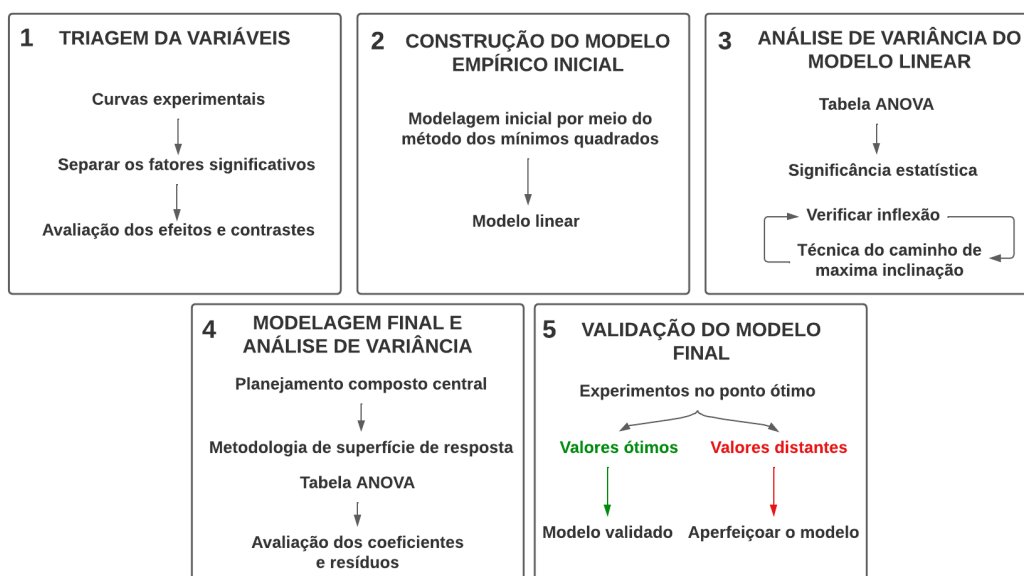
Fazendo uso do planejamento composto central, foi gerado um modelo quadrático por intermédio da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). Foi aplicada, então, a análise de variância para a avaliação dos coeficientes de correlação e resíduos dos modelos quadráticos, para eliminar os coeficientes insignificantes e

examinar se o modelo apresentava bom ajuste. Esta etapa permitiu a determinação dos pontos ótimos previstos pelos modelos, uma vez que um bom ajuste foi obtido.

Por fim, foram realizados experimentos nas condições ótimas de ativação química de vermiculita e os valores obtidos foram comparados com os previstos pelos modelos. No caso de os valores serem consideravelmente próximos, os modelos seriam validados. Caso contrário, seriam realizados experimentos adicionais para assegurar modelos mais adequados, tendo em vista propor recomendações para aperfeiçoá-los.

Para a determinação dos fatores, foi adotado um intervalo de confiança de 95% e nível de significância de 5%.

Figura 8 - Fluxograma da metodologia



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PLANEJAMENTO FATORIAL

Os resultados experimentais deste trabalho foram obtidos em trabalhos paralelos pelo grupo de pesquisa de preservação de águas. O tratamento e a análise dos dados foram de responsabilidade da autora.

Primeiramente, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 para investigar a superfície de resposta no intervalo experimental estabelecido da concentração de ácido nítrico e da razão volume de solução ácida pela massa de vermiculita, o adsorvente estudado. Foi adotado um intervalo de 95% de confiança, obtendo-se coeficiente a um nível de significância de 5%.

Foram realizadas cinco condições de experimentos, em triplicata, formando um planejamento fatorial de dois níveis. A Tabela 5, a seguir, mostra a matriz e as respostas obtidas experimentalmente com a combinação dos fatores.

Tabela 5 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central (continua)

Condição	Ensaio	Fatores		Resposta
		Concentração HNO_3 (mol/L)	Volume solução/massa adsorvente (mL/g)	Capacidade adsortiva q_e (mg/g)
A	1	0,5 (-1)	8 (-1)	0,226
	2	0,5 (-1)	8 (-1)	0,224
	3	0,5 (-1)	8 (-1)	0,225
B	4	1,5 (+1)	8 (-1)	0,258
	5	1,5 (+1)	8 (-1)	0,255
	6	1,5 (+1)	8 (-1)	0,258
C	7	0,5 (-1)	12 (+1)	0,226
	8	0,5 (-1)	12 (+1)	0,224
	9	0,5 (-1)	12 (+1)	0,228

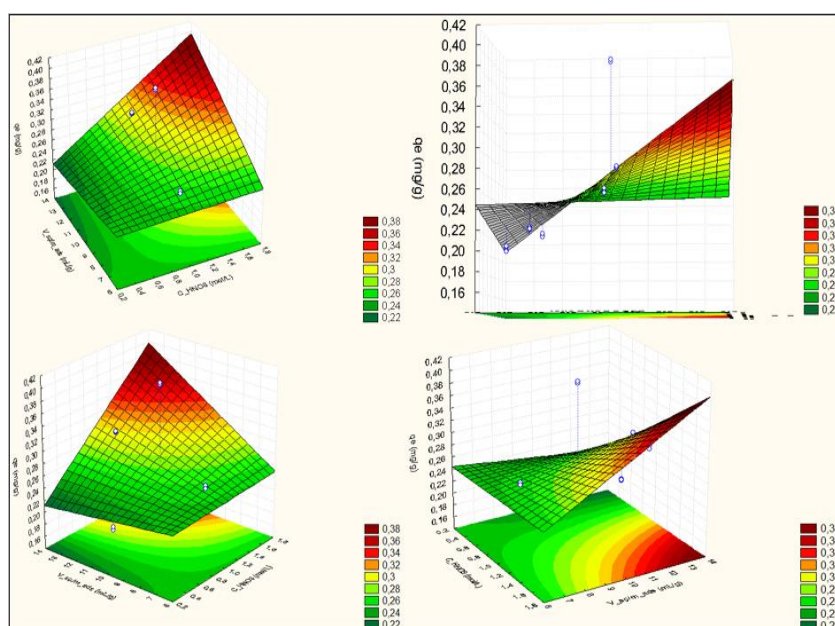
**Tabela 5 – Matriz do planejamento fatorial 2² com ponto central
(conclusão)**

Condição	Ensaio	Fatores		Resposta
		Concentração HNO ₃ (mol/L)	Volume solução/massa adsorvente (mL/g)	Capacidade adsortiva q _e (mg/g)
D	10	1,5 (+1)	12 (+1)	0,316
	11	1,5 (+1)	12 (+1)	0,315
	12	1,5 (+1)	12 (+1)	0,311
E	13	1 (0)	10 (0)	0,399
	14	1 (0)	10 (0)	0,402
	15	1 (0)	10 (0)	0,402

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

É possível observar que as maiores capacidades adsortivas foram obtidas no ponto central do experimento, sendo os ensaios da condição E (13, 14 e 15) a apresentarem maior capacidade adsortiva de vermiculita, uma média de 0,401 mg/g; enquanto que os ensaios das condições A e C resultaram em uma menor capacidade e ambas utilizaram a mesma concentração de ácido na ativação de vermiculita: 0,5 mol/L.

Figura 9 – Superfície gerada pelo Planejamento fatorial 2² com ponto central



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Com base na Figura 9, observa-se que a superfície gerada nesse planejamento fatorial de dois níveis não representa o comportamento dos dados experimentais, pois os pontos experimentais formam uma concavidade, indicando que a aplicação do modelo quadrático se faz necessária para a obtenção de uma superfície mais adequada e que represente melhor os dados obtidos.

A partir da análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 6, e das superfícies geradas da figura 9, a falta de ajuste do modelo de primeira ordem pode ser elucidada pela regressão linear, ou variação explicada, cujo valor 33,71% está baixo em comparação com a máxima variação explicável. Além disso, os resultados obtidos não foram representativos ao nível de significância desejado, que é de 5%.

Tabela 6 – Análise de variância para o planejamento fatorial 22 com triplicata no ponto central

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Coeficiente
Regressão	0,0847	26		0,2758
(x ₁) CHNO ₃ (mol/L)	0,0214	1	0,0214	0,03
(x ₂) V _{sc} /m _{ads} (mL/g)	0,0048	1	0,0048	0,0142
x ₁ x ₂	0,0024	1	0,0024	0,014
Falta de ajuste	0,056	5	0,0112	
Resíduos	0,0001	18	0,000004	
Total	0,169368	52		
% variação explicada (R ²)			33,71%	
% máxima de variação explicável			99,96%	

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

A partir disso, conclui-se que esse modelo ajustado não está adequado, sendo necessário ampliar o planejamento fatorial inicial para a configuração composto central.

5.2 PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL

No planejamento estrela, são adicionados mais pontos ao planejamento fatorial original para se obter uma superfície quadrática. Como foi explicado na seção 3.4.1, serão adicionados quatro ensaios, também em triplicata, para os quais foram utilizados os níveis ($+\sqrt{2}$) e ($-\sqrt{2}$).

Assim como fora feito para o planejamento fatorial, esses novos pontos foram obtidos a partir de experimentos realizados em triplicata e podem ser vistos na matriz da Tabela 7, mostrada a seguir.

Tabela 7 – Matriz do planejamento composto central com triplicata no ponto central (continua)

Condição	Ensaio	Fatores		Resposta
		Concentração HNO ₃ (mol/L)	Volume solução/massa adsorvente (mL/g)	Capacidade adsortiva q _e (mg/g)
A	1	0,5 (-1)	8 (-1)	0,226
	2	0,5 (-1)	8 (-1)	0,224
	3	0,5 (-1)	8 (-1)	0,225
B	4	1,5 (+1)	8 (-1)	0,258
	5	1,5 (+1)	8 (-1)	0,255
	6	1,5 (+1)	8 (-1)	0,258
C	7	0,5 (-1)	12 (+1)	0,226
	8	0,5 (-1)	12 (+1)	0,224
	9	0,5 (-1)	12 (+1)	0,228
D	10	1,5 (+1)	12 (+1)	0,316
	11	1,5 (+1)	12 (+1)	0,315
	12	1,5 (+1)	12 (+1)	0,311
E	13	1 (0)	10 (0)	0,399
	14	1 (0)	10 (0)	0,402
	15	1 (0)	10 (0)	0,402

Tabela 7 – Matriz do planejamento composto central com triplicata no ponto central (conclusão)

Condição	Ensaio	Fatores		Resposta
		Concentração HNO ₃ (mol/L)	Volume solução/massa adsorvente (mL/g)	Capacidade adsortiva qe (mg/g)
F	16	0,3 (-√2)	10 (0)	0,207
	17	0,3 (-√2)	10 (0)	0,206
	18	0,3 (-√2)	10 (0)	0,211
G	19	1 (0)	12,8 (+√2)	0,298
	20	1 (0)	12,8 (+√2)	0,299
	21	1 (0)	12,8 (+√2)	0,3
H	22	1,7 (+√2)	10 (0)	0,291
	23	1,7 (+√2)	10 (0)	0,293
	24	1,7 (+√2)	10 (0)	0,292
I	25	1 (0)	7,2 (-√2)	0,259
	26	1 (0)	7,2 (-√2)	0,263
	27	1 (0)	7,2 (-√2)	0,258

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Com os novos pontos adicionados ao planejamento, nota-se que os experimentos que apresentaram maior capacidade adsortiva continuam sendo os mesmos: os ensaios da condição E, que são os pontos centrais. A diferença agora é que os ensaios que obtiveram as menores capacidades adsortivas foram os ensaios da condição F, cuja média ficou em 0,208 mg/g. Nota-se que foi utilizado uma concentração baixa de ácido nítrico, 0,3 mol/L.

A ativação ácida de vermiculita causou a lixiviação de cátions na camada interlamelar, causando uma mudança na estrutura do sólido caracterizado pelo aumento da ASE, aumento da porosidade e, que por sua vez, contribuem para a adsorção do nitrogênio amoniacal. Devido à baixa concentração de HNO₃ utilizada nos ensaios das condições A, C e F pode não ter ocorrido essa lixiviação de cátions,

e desse modo não haveria espaço para a troca catiônica entre os sítios do adsorvente e a amônia (CHMIELARZ *et al.*, 2012; STAWIŃSKI *et al.*, 2022).

A partir dos dados da matriz de planejamento, foi realizada a análise dos efeitos principais e interações, como pode ser visto na Tabela 8.

Tabela 8 – Análise dos efeitos principais e interações do planejamento estrela

Fatores	Efeito	Erro puro	Coefficiente
Principal/Interação	0,4013	0,0011	0,4013
(x ₁) CHNO ₃ (mol/L) (L)	0,06	0,0008	0,03
(x ₁) CHNO ₃ (mol/L) (Q)	- 0,158	0,0013	- 0,0788
(x ₂) V _{sc} /m _{ads} (mL/g) (L)	0,0284	0,0008	0,0142
V _{sc} /m _{ads} (mL/g) (Q)	- 0,128	0,0013	- 0,0638
x ₁ x ₂	0,028	0,0011	0,014

Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Todos os valores da tabela apresentada foram representativos, isto é, eles têm influência sobre a conversão. Os fatores que vem acompanhado de (L) ou (Q) equivalem ao termo linear ou quadrático, respectivamente.

Os coeficientes apresentados na Tabela 8 são usados para determinar o modelo quadrático que relaciona a capacidade adsortiva (resposta) com a concentração de HNO₃ e a razão V_{sc}/m_{ads} (fatores) na forma da Equação 7, que definirá a superfície gerada mais à frente.

$$\hat{y} = 0,4013 + 0,0300x_1 + 0,0142x_2 - 0,0788x_1^2 - 0,0638x_2^2 + 0,0140x_1x_2 \quad (7)$$

Em que:

- \hat{y} é a capacidade adsortiva de vermiculita;
- x_1 é a concentração de HNO₃;
- x_2 é a razão volume da solução/massa do adsorvente.

Os valores de x_1 e x_2 codificados podem ser calculados, tal como se segue nas Equações 8 e 9.

$$x_1 = \frac{C_{HNO_3} - 1}{0,5} \quad (8)$$

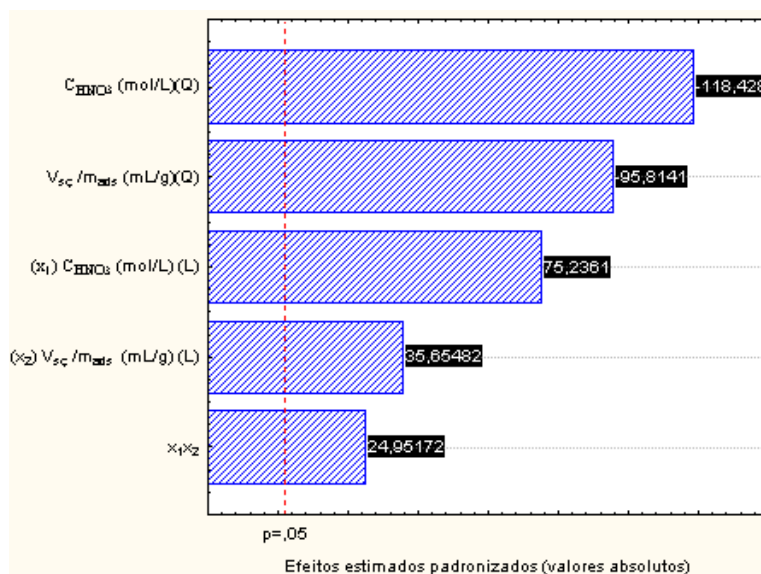
$$x_2 = \frac{(V_{sç}/m_{ads}) - 10}{2} \quad (9)$$

Substituindo x_1 e x_2 na Equação 4, obtém-se a equação geral do modelo quadrático em função dos valores dos fatores que é expressa na Equação 10.

$$\hat{y} = -1,432 + 1,084C_{HNO_3} + 0,312(V_{sç}/m_{ads}) - 0,312C_{HNO_3}^2 - 0,016(V_{sç}/m_{ads})^2 + 0,014C_{HNO_3}(V_{sç}/m_{ads}) \quad (10)$$

O gráfico de Pareto, mostrado na Figura 10, apresenta de maneira mais sucinta os efeitos estatisticamente mais importantes. Os fatores cujas barras tenham passado a linha divisória de $p = 0,05$ são parâmetros estatisticamente significativos e devem ser levados em conta no modelo matemático (Equação 5), uma vez que apresentam grau de confiança superior a 95%.

Figura 10 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do planejamento estrela

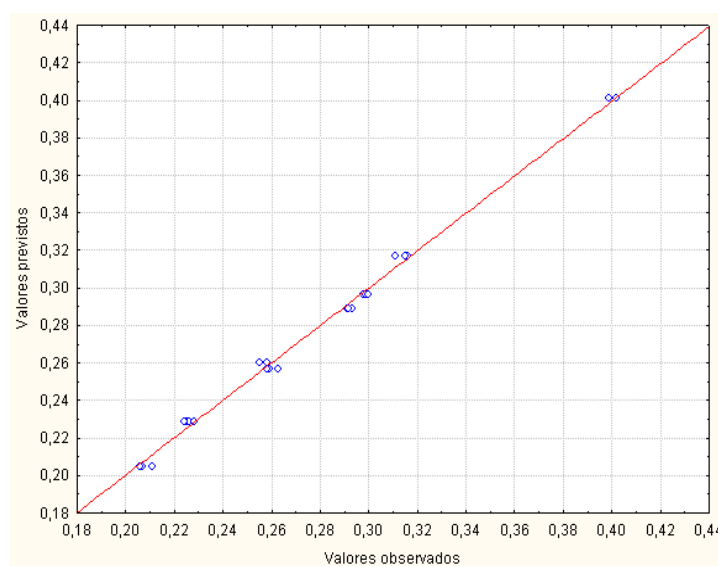


Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

E pela análise do gráfico da figura 10, todos os efeitos são significativos.

A Figura 11 mostra o gráfico de valores previstos *versus* os valores observados. Observa-se que não há grandes desvios dos valores, caracterizando o desvio baixo e um ajuste bem satisfatório.

Figura 11 – Gráfico de valores previstos vs. valores observados



Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

Por fim, foi feita a ANOVA do modelo quadrático, exibido na Tabela 9, para comprovar a qualidade do ajuste.

Tabela 9 – Análise de variância do planejamento estrela com triplicata no ponto central

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	0,0847	26	
(x ₁) CHNO ₃ (mol/L) (L)	0,0214	1	0,0214
(x ₁) CHNO ₃ (mol/L) (Q)	0,053	1	0,053
(x ₂) V _{sç} /m _{ads} (mL/g) (L)	0,0048	1	0,0048
V _{sç} /m _{ads} (mL/g) (Q)	0,0347	1	0,0347
x ₁ x ₂	0,0024	1	0,0024
Falta de ajuste	0,0002	3	0,0001
Resíduos	0,0001	18	0
Total	0,2012	52	
% variação explicada (R ²)		99,63%	
% máxima de variação explicável		99,97%	
Teste F		4232,75	

Fonte: Elaborada pela autora, 2022.

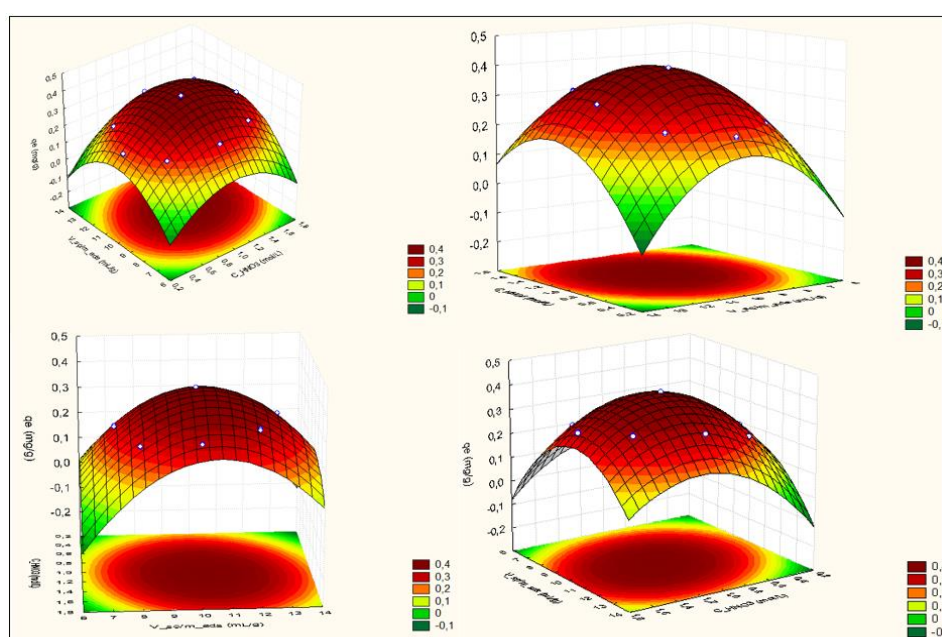
Com base na Tabela 9, a diferença mais notável quando comparada ao primeiro modelo (descrito na Tabela 6) é a porcentagem da variação explicada (99,63%), que antes estava muito aquém do valor explicável, e agora se aproxima da máxima explicável (99,97%). Além disso, outro ponto a se notar é a diminuição da

falta de ajuste que passou de 0,056 para 0,0002, do modelo linear para o modelo quadrático. Os resultados do modelo quadrático foram representativos ao nível de significância de 5%.

O valor do teste F obtido foi de 4272,7500 e ao comparar esse valor com a literatura, neste caso Montgomery (2017), considerando um nível de confiança de 95%, os graus de liberdade da regressão e do resíduo sendo 26 e 18, na devida ordem, o valor da distribuição F tabelado é de 2,15, portanto $MQ_R/MQ_r > F_{0,05}$ e o modelo pode ser útil para realizar previsões.

Com o modelo quadrático ajustado, foi possível gerar a superfície de resposta do planejamento composto central, como mostrado na Figura 12.

Figura 12 – Superfície quadrática gerada no planejamento estrela

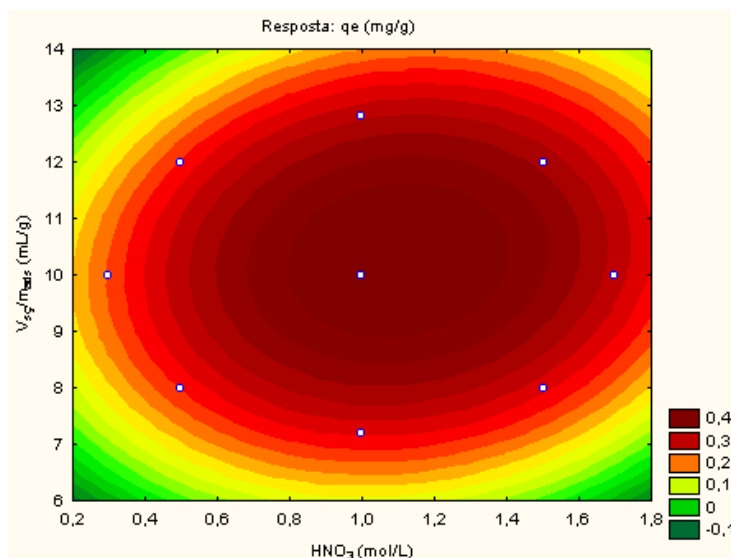


Fonte: Elaborado pela autora, 2022.

As superfícies geradas apresentam desde a concavidade, em vermelho, que representa o ponto máximo da capacidade adsorptiva até os pontos mais baixos deste parâmetro.

A seguir, na Figura 13, é mostrada a curva de nível gerada pelos pontos experimentais. Nota-se que a figura apresenta alguns pontos na região mais escura, em especial o ponto central do planejamento realizado.

Figura 13 – Curva de nível da superfície quadrática



Fonte: Elaborada pela autora, 2022.

A região mais central é a região ótima, onde se obtêm as maiores capacidades adsorptivas de vermiculita ativada e onde se encontra o ponto ótimo, cujos valores preditos pelo modelo são encontrados na Tabela 10. Os valores mínimo e máximo são dados experimentais conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 10 – Valores ótimos para a ativação de vermiculita

Fatores	Valor mínimo	Valor máximo	Valor ótimo
CHNO_3 (mol/L)	0,300	1,700	1,101
V_{sc}/m_{ads} (mL/g)	7,200	12,800	10,267
Capacidade adsorptiva q_e (mg/g)	0,206	0,402	0,405

Fonte: Elaborada pela autora, 2022.

Além dele, é possível relacionar os pontos de valores mínimos e máximos na mesma curva de nível.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou resultados da otimização do processo de ativação química de vermiculita com ácido nítrico com o objetivo de determinar as faixas da concentração de HNO_3 e a razão volume de solução ácida por massa de adsorvente e a influência desses fatores sobre a resposta.

Foi realizado um planejamento fatorial 2^2 , a partir do qual foi gerada uma superfície plana que não se adequou ao comportamento dos dados experimentais, entretanto foi constatado que o conjunto de dados formou uma concavidade, possibilitando, portanto, a modelagem quadrática a fim de se encontrar o ponto máximo da capacidade adsorvente de vermiculita ativada.

Com a adição de pontos experimentais para compor o planejamento composto central com triplicata no ponto central, foi obtido um modelo quadrático que descreveu satisfatoriamente os dados experimentais, o qual foi corroborado pelo emprego da metodologia de superfície de resposta. Desse modo, foram obtidos gráficos e indicadores estatísticos que comprovaram o bom ajuste do modelo quadrático aos dados experimentais obtidos.

Assim sendo, foi determinado o valor ótimo para a concentração de HNO_3 e para a razão volume de solução ácida por massa de adsorvente: 1,10 mol/L de ácido nítrico e 10,27 mL/g. O gráfico de valores previstos vs. valores observados (Figura 11) comprovou o baixo desvio entre eles.

Portanto, a ativação com HNO_3 de vermiculita expandida apresentou resultados promissores, pois foi possível obter a melhor capacidade adsorvente, minimizando a utilização de insumos na ativação e a geração de efluentes.

REFERÊNCIAS

- AEGEA – Águas de Manaus., **Água**, 2022. Disponível em: <<https://www.aguasdemanau.com.br/agua/>> Acesso: 21 jul. 2022.
- AEGEA – Águas do Rio., **Água**, 2022. Disponível em: <<https://aguasdorio.com.br/agua/>> Acesso: 21 jul. 2022.
- ALABURDA, J.; NISHIHARA, L., Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. **Rev. Saúde Pública**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 160-165, Apr. 1998.
- ANA – Agência Nacional de Águas (Brasil)., **ODS 6 no Brasil: visão da ANA sobre os indicadores**. Brasília, 2019. Disponível em: <<https://www.ana.gov.br/acesso-a-informacao/institucional/publicacoes/ods6/ods6.pdf>>. Acesso em: 16 de nov. de 2021.
- APHA, **Standard Methods for the examination of Water and Wastewater – SMEWW**. American Public Health Association – APHA, 23th ed., Washington – USA, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS., **ABNT NBR 11355**. Vermiculita expandida – Análise granulométrica - Método de ensaio, que revisa a norma ABNT NBR 11355:1989, elaborada pela comissão de Estudo Especial de Materiais Isolantes Térmicos Acústicos (ABNT/CEE-155). Rio de Janeiro, 2015.
- BARROS NETO, Benício de; SCARMINIO, Ieda S.; BRUNS, Roy E., **Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- BHATTACHARYYA, Krishna G.; GUPTA, Susmita S., Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 140, n. 2, p. 114–131, 2008.
- BONILLA-PETRICIOLET, Adrián; MENDOZA-CASTILLO, Didilia I.; REYNEL-ÁVILA, Hilda E.. Introduction, *In*: BONILLA-PETRICIOLET, Adrián; MENDOZA-CASTILLO, Didilia Ileana; REYNEL-ÁVILA, Hilda Elizabeth (Orgs.), **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**, Cham: Springer International Publishing, 2017, p. 1–18.
- BORGES J. A. *et al.* Determinação de nitrogênio amoniacal em efluente líquido da digestão anaeróbia de macro e microalgas. *In*: **ANAI DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA**, 2014, Campinas, Galoá, 2014. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2014/papers/determinacao-de-nitrogenio-amoniaco-em-efluente-liquido-da-digestao-anaerobia-de-macro-e-microalgas?lang=en>> Acesso em: 21 jul. 2022.
- BOYD, Claude E., **Water Quality**, Cham: Springer International Publishing, 2015.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria GM/MS nº 888 de 4 de maio de 2021. **Dispõe do Controle e da Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e**

seu Padrão de Potabilidade. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador. **Qualidade da água para consumo humano: cartilha para promoção e proteção da saúde.** Brasília: Ministério da Saúde, 2018. 51 p.

BRASIL. Ministério das Relações Exteriores (MRE). **Recursos hídricos — Português (Brasil)**, disponível em: <<https://www.gov.br/mre/pt-br/assuntos/desenvolvimento-sustentavel-e-meio-ambiente/meio-ambiente-e-mudanca-do-clima/recursos-hidricos>>. Acesso em: 16 nov. 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde (MS). Diagnóstico do abastecimento de água para consumo humano no Brasil em 2019, **Boletim Epidemiológico**, v. 51, n. 13. mar. 2020. Disponível em: <<http://sisagua.saude.gov.br/sisagua/paginaExterna.jsf>>. Acesso em: 17 nov. 2021.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA) Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005.** Dispõe diretrizes sobre a classificação dos corpos de água e ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA) Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008.** Dispõe da classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.

BRAVIM, A. D. **Qualidade das águas da Praia da Curva da Jurema.** 2005. p. 65. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal do Espírito Santo – Campus Goiabeiras, Centro de Ciências Humanas e Naturais, Curso de Oceanografia, 2005.

CAESB – Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal., **Como a água é tratada**, 2022. Disponível em: <<https://www.caesb.df.gov.br/agua/controle-de-qualidade7/como-a-agua-e-tratada.html>>. Acesso em: 21 jul. 2022.

CAGECE – Companhia de água e Esgoto do Estado do Ceará., **Água**, 2022. Disponível em: <<https://www.cagece.com.br/produtos-e-servicos/agua/>>. Acesso em: 21 jul. 2022.

CESAN - Companhia Espiritossantense de Saneamento., **Apostila de Tratamento de Água**, 2020. Disponível em: <https://www.cesan.com.br/wp-content/uploads/2020/08/APOSTILA_DE_TRATAMENTO_DE_AGUA-.pdf> Acesso: 20 nov. 2021.

CHMIELARZ, Lucjan *et al.*, Acid-activated vermiculites as catalysts of the DeNOx process, **Catalysis Today**, v. 191, n. 1, p. 25–31, 2012.

CORSAN – Companhia Riograndense de Saneamento., **Tratamento de água**, 2022. Disponível em: <<https://www.corsan.com.br/tratamentodeagua>>. Acesso em: 21 jul. 2022.

COULSON, John M.; RICHARDSON, J. F., **Chemical engineering. 2: Particle technology and separation processes**, 5. ed., repr. Amsterdam: Butterworth Heinemann, 2010.

CRESPIM, Renata C. S., **Qualidade das águas subterrâneas rasas: um estudo de caso no distrito de Icoaraci – PA**. 2017. p. 104. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Belém, 2017. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/10740/1/Dissertacao_QualidadeAguasSubterraneas.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2022.

CUNICO, M. W. M. *et al.*, PLANEJAMENTO FATORIAL: UMA FERRAMENTA ESTATÍSTICA VALIOSA PARA A DEFINIÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS EMPREGADOS NA PESQUISA CIENTÍFICA, **Visão Acadêmica**, v. 9, n. 1, 2008.

DING, An *et al.* Presence of powdered activated carbon/zeolite layer on the performances of gravity-driven membrane (GDM) system for drinking water treatment: Ammonia removal and flux stabilization, **Science of The Total Environment**, v. 799, p. 149415, 2021.

DOS SANTOS, André B., **Avaliação técnica de sistemas de tratamento de esgotos**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2007. p. 206.

DUMAN, Osman; TUNÇ, Sibel, Electrokinetic Properties of Vermiculite and Expanded Vermiculite: Effects of pH, Clay Concentration and Mono- and Multivalent Electrolytes, **Separation Science and Technology**, v. 43, n. 14, p. 3755–3776, 2008.

DURIGAN, Marco A. Benedetti; VAZ, Sergio Renato; PERALTA-ZAMORA, Patricio, Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton, **Química Nova**, v. 35, p. 1381–1387, 2012.

Filtration Bottles and Accessories Capabilities | FAQ | CamelBak, disponível em: <<https://www.camelbak.com/filtration-faq.html>>. Acesso em: 20 nov. 2021.

Florida Department of Environmental Health, **Standard Operating Procedure for the Calculation of Un-ionized Ammonia in Fresh Water**. Chemistry Laboratory Methods Manual, Tallahassee, 2001. Disponível em: <<https://floridadep.gov/waste/district-business-support/documents/standard-operating-procedure-calculation-un-ionized>>. Acesso em: 21 jul. 2022.

FOSTER, Margaret D., Interpretation of the Composition of Vermiculites and Hydrobiotites¹, **Clays and Clay Minerals**, v. 10, n. 1, p. 70–89, 1961.

FRANCISCO, Lucas V. S. *et al.*, Utilização da vermiculita organofilizada com surfactantes catiônicos como potencial material adsorvente de contaminantes emergentes, **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 10, p. 19381–19388, 2019.

FREIRE Bianca P.; NICCHIO, Milena N., **Remoção de Nitrogênio amoniacal de Águas Destinadas ao Consumo Humano com o Uso de Adsorventes Alternativos**. 2019. p. 85. Monografia (Graduação) – Instituto Federal do Espírito Santo – Campus Vila Velha, Curso de Bacharelado em Química Industrial, 2019.

GALDÁMEZ, Edwin V. C., **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**, 2002, p. 133, Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Engenharia de Produção, 2002.

HAJNOS, Mieczysław; CIEŚLA, Jolanta, Electrokinetic (Zeta) Potential of Soils, *In*: GLIŃSKI, Jan; HORABIK, Józef; LIPIEC, Jerzy (Orgs.), **Encyclopedia of Agrophysics**, Dordrecht: Springer Netherlands, 2011, p. 264–267.

HASHEM, F.S.; AMIN, M.S.; EL-GAMAL, S.M.A., Chemical activation of vermiculite to produce highly efficient material for Pb²⁺ and Cd²⁺ removal, **Applied Clay Science**, v. 115, p. 189–200, 2015.

HASSAN, Hassimi A. *et al.*, Ammonia and manganese problems in Malaysian drinking water treatment, **World Applied Science Journal**, v. 12, n. 10, p. 1890–1896, 2011.

KEHL, Cibele Cristina P. L., **Remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção em carvão ativado**, 2015, p. 43, Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, 2015.

KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, J., Acid Activation of Clay Minerals, *In*: **Developments in Clay Science**, [s.l.]: Elsevier, 2013, v. 5, p. 385–409.

KÜHL, Louise A., **Otimização da produção de biodiesel a partir de etanol e de óleo residual de frituras empregando catálise mista**, 2014, p. 67, Monografia (Graduação) – UniSociesc – Centro Universitário Tupy, Departamento de Engenharia Química, 2014.

MALANDRINO, M. *et al.*, Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, n. 2, p. 537–546, 2006.

MALLA, Prakash B., Vermiculites, *In*: DIXON, Joe B.; SCHULZE, Darrell G. (Orgs.), **SSSA Book Series**, Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2018, p. 501–529.

MARINHO, Mary R. M., CASTRO, Walman B., Planejamento fatorial: uma ferramenta poderosa para os pesquisadores. *In*: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENSINO DE ENGENHARIA**, 33. ed., 2002, Paraíba. Artigo. 2002. 9 p. Disponível em: <<http://www.abenge.org.br/cobenge/legado/arquivos/14/artigos/PB-5-61001198468-1118313321435.pdf>>. Acesso em: 10 de mai. de 2022.

MENDES, Milene Pereira *et al.*, Avaliação da qualidade da água dos bebedouros da Universidade do Estado do Pará na cidade de Belém Pará, Brasil, **Scientia Plena**, v. 12, n. 6, 2016.

MENEZES, J. P. C. *et al.*, Análise Físico-química da água subterrânea rural do município de Alegre. *In: Encontro Latino-Americano de Pós-Graduação*, 10. ed. 2010, Paraíba. Artigo. 2010. 4 p. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2010/anais/arquivos/RE_0597_0668_01.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2022.

MinMicro – Banco de Dados de Minerais ao Microscópio., **Vermiculita**. Rio Grande do Sul, 2020. Disponível em: <<https://www.ufrgs.br/minmicro/Vermiculita.pdf>>. Acesso em 20 mai. 2022.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael, Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios, **Química Nova**, 2017.

MONTGOMERY, Douglas C., **Design and analysis of experiments**, 9th edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2017.

MORSCH, Maiara R. S.; MASCARÓ, Juan J.; PANDOLFO, Adalberto, Sustentabilidade urbana: recuperação dos rios como um dos princípios da infraestrutura verde, **Ambiente Construído**, v. 17, n. 4, p. 305–321, 2017.

MYERS, Raymond H.; MONTGOMERY, Douglas C.; ANDERSON-COOK, Christine M., **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**, 3rd ed. Hoboken, N.J: Wiley, 2009.

NAJM, Issam N. *et al.*, Effect of Particle Size and Background Natural Organics on the Adsorption Efficiency of PAC, **Journal (American Water Works Association)**, v. 82, n. 1, p. 65–72, 1990.

NASCIMENTO, Ronaldo F. *et al.*, **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed., Fortaleza: Imprensa Universitária, p. 256, 2014.

NAVARRO, Guillermo R. B. *et al.*, **Livro de referências de minerais comuns e economicamente relevantes: FILOSSILICATOS**, 2017a. Disponível em: <<https://museuhe.com.br/site/wp-content/uploads/2018/02/Museu-HE-FILOSSILICATOS.pdf>>. Acesso em: 20 mai. 2022.

NEIRA, Dérika F. *et al.*, Impactos do necrochorume nas águas subterrâneas do cemitério de Santa Inês, Espírito Santo, Brasil, **Natureza Online**, v. 6, n. 1. p. 36–41, 2008.

NEVES, Célia. F. C., SCHVARTZMAN, Mônica. M. A. M.; J., Elizabete. Técnicas para seleção de variáveis aplicada à separação de gases. **Química Nova**. v.25, n 2, p.327-329, 2002.

OLIVEIRA, Arali da S. *et al.*, Qualidade da água para consumo humano distribuída pelo sistema de abastecimento público em Guarabira-PB. **Revista Verde de**

Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, v. 7, n. 2, p. 199 - 205, 22 Oct. 2012.

Organização Mundial da Saúde. O Direito Humano à Água e Saneamento., **Resolução A/RES/64/292**. Disponível em: <http://www.un.org/waterforlifedecade/pdf/human_right_to_water_and_sanitation_media_brief_por.pdf>. Acesso em: 02 jan. 2022.

PEIXOTO, Filipe S.; CAVALCANTE, Itabaraci N., Sewage static system influence on the concentrations of nitrogen compounds in unconfined aquifers, **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 26, n. 2, p. 273–281, 2021.

QUEIROGA, Líbia Nayane F. *et al.*, Experimental design investigation for vermiculite modification: Intercalation reaction and application for dye removal, **Applied Clay Science**, v. 126, p. 113–121, 2016.

RAHMAN, Mohammad S.; ENCARNACION, Gem; CAMPER, Anne K., Nitrification and potential control mechanisms in simulated premises plumbing, **Water Research**, v. 45, n. 17, p. 5511–5522, 2011.

RAJA, Pavan M. V., BARRON, Andrew R., **2.5: Zeta Potential Analysis**, Chemistry LibreTexts. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.05%3A_Zeta_Potential_Analysis](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.05%3A_Zeta_Potential_Analysis)>. Acesso em: 01 jun. 2022.

RANADE, Vivek V.; BHANDARI, Vinay M., **Industrial wastewater treatment, recycling and reuse**, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014.

REIS, Elpídio., **Vermiculita no Brasil Situação Atual** – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. 2001. Disponível em <<https://www.finep.gov.br/images/a-finep/fontes-de-orcamento/fundos-setoriais/ct-mineral/vermiculita-no-brasil.pdf>> Acesso em: 06 jan. 2022.

RESENDE, Álvaro Vilela de., **Agricultura e qualidade da água: contaminação da água por nitrato**. Documentos, Embrapa Cerrados, n. 57. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2002. 29 p.

ROUQUEROL, Françoise *et al.*, **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**, Second edition. Amsterdam: Elsevier/AP, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo., **Tratamento de água**, 2022. Disponível em: <<https://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=47>>. Acesso em: 21 jul. 2022.

SALLES, Cléia de A., SILVA, João B. A., SILVA, Rafael B., Planejamento e análise de experimentos para avaliação de resultados de ensaios mecânicos em blendas de

polipropileno e polietileno de alta densidade. *In*: **ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**, 3. ed., 2010, São Carlos. Artigo. 2010. 14p. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2010_TN_STP_113_745_17227.pdf>. Acesso em: 10 mai. de 2022.

SANTOS, Natália M., **Remoção de nitrogênio amoniacal e fósforo de efluente de abatedouros de bovinos, utilizando carvão ativado**, 2016, p. 43, Monografia (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Departamento Acadêmico de Engenharia Ambiental, Curso de Engenharia Ambiental, 2016.

SIS, Hikmet; UYSAL, Turan, Removal of heavy metal ions from aqueous medium using Kuluncak (Malatya) vermiculites and effect of precipitation on removal, **Applied Clay Science**, v. 95, p. 1–8, 2014.

SOARES, Alexandra F. S.; LEÃO, Mônica M. D., Contaminação dos mananciais por micropoluentes e a precária remoção desses contaminantes nos tratamentos convencionais de água para potabilização, **De Jure: Revista Jurídica do Ministério Público do Estado de Minas Gerais**, v. 14, n. 24, p. 38 – 87, Belo Horizonte, 2015.

SODRÉ, Fernando F., **Química de Solos: Uma introdução**. Artigos Temáticos do AQQUA, n. Janeiro, 2014.

STAWIŃSKI, Wojciech *et al.*, The influence of acid treatments over vermiculite based material as adsorbent for cationic textile dyestuffs, **Chemosphere**, v. 153, p. 115–129, 2016.

SZNELWAR, José J.; SCALABRIN, Roberto., **Relatório N°48_Perfil da Vermiculita.doc — Português (Brasil)**, 2009. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/relatorios-de-apoio-ao-pnm-2030-projeto-estal-1/a-mineracao-brasileira/documentos/relatorio-ndeg48_perfil-da-vermiculita.doc/view>. Acesso em: 06 jan. 2022.

SNIS - PAINEL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO, disponível em: <<http://www.snis.gov.br/painel-informacoes-saneamento-brasil/web/painel-abastecimento-agua>>. Acesso em: 16 nov. 2021.

SNIS - PAINEL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO, disponível em: <<http://www.snis.gov.br/painel-informacoes-saneamento-brasil/web/painel-esgotamento-sanitario>>. Acesso em: 16 nov. 2021.

TEIXEIRA-NETO, Érico; TEIXEIRA-NETO, Ângela A., Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado, **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

TEODORO, Luisa; PARABOCZ, Cristiane R. B.; ROCHA, Raquel D. C. da, Caracterização da argila vermiculita expandida: avaliação dos padrões físico-químicos e mineralógicos para aplicação como adsorvente. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 4, p. e-12851, 2020.

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

ZOPPAS, Fernanda M.; BERNARDES, Andrea M.; MENEGUZZI, Álvaro, Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea, **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 1, p. 29–42, 2016.