

Óxido de Nióbio Modificado com Moléculas Nitrogenadas como Adsorvente do Corante Vermelho Remazol RB

Niobium Oxide Modified with Nitrogenated Molecules as Adsorbent for Remazol Red RB Dye

Marcella Jordanna Silva Montoril Araújo,^a Ana Paula de Melo Alves Guedes^{a,*}

^a Universidade Federal da Paraíba, Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM), CEP 58051-900, João Pessoa-PB, Brasil

*E-mail: anaguedes@quimica.ufpb.br

Recebido: 12 de Abril de 2024

Aceito: 4 de Junho de 2024

Publicado online: 11 de Junho de 2024

The textile industry generates a large volume of effluents that are often discarded into the environment without proper treatment. These effluents are made up of organic molecules that alter the properties of the water, making it unfit for consumption. To treat these effluents, hydrated niobium oxide (HNb) was modified with molecules of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) and 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) and used as an adsorbent for the anionic dye red remazol RB. The modified solids were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, zeta potential measurements, CHN elemental analysis, scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis. The characterization results indicated that the modifications occurred. Adsorption tests were carried out varying pH, adsorbent mass, reaction time and dye concentration. The solid HNbCTAB reached equilibrium in 240 minutes and the solid HNbAPTMS adsorbed 96% of the dye in 5 minutes. In equilibrium studies, saturation occurred at 450 mg L⁻¹ for both adsorbents.

Keywords: Anionic dye; hydrated niobium oxide; adsorption; functionalization; ctab; aptms.

1. Introdução

A poluição das águas é um dos grandes problemas na sociedade atual devido ao descarte indiscriminado de compostos orgânicos nocivos, sendo a atividade industrial uma das principais fontes dessa poluição. Os corantes são exemplos desses compostos, e estima-se que 700.000 toneladas sejam produzidas anualmente em todo o mundo por meio de diversos processos industriais, como têxteis, plásticos, cosméticos e processamento de alimentos, dentre outros. A maioria desses corantes é de origem sintética e apresenta efeitos tóxicos e carcinogênicos para os organismos aquáticos e para o homem.¹⁻⁴

Neste contexto, a indústria têxtil é a principal fonte de poluição por meio de corantes, já que uma parte dos corantes é descartada durante o tingimento, produzindo efluentes e contribuindo para a poluição ambiental quando são despejados de forma inadequada no meio ambiente.⁵⁻⁸ A grande maioria desses corantes sintéticos descartados é de difícil remediação e acaba promovendo um desequilíbrio no meio ambiente. Eles tendem a obstruir a difusão da luz na água, resultando na diminuição da fotossíntese e dos níveis de oxigênio dissolvido. Devido à sua alta estabilidade, os corantes sintéticos podem permanecer no meio ambiente por longos períodos.⁹⁻¹¹

Aproximadamente 65–70% de todos os corantes sintéticos fabricados são corantes azo. Os mais frequentemente utilizados são os corantes azo aniônicos devido às diversas diferenças estruturais disponíveis para atender aos padrões de aplicações sofisticadas. Eles contêm o grupo cromóforo -N=N- ligado a anéis aromáticos. Os corantes azo aniônicos sintéticos são solúveis em água, xenobióticos e difíceis de remover usando métodos convencionais, tornando sua eliminação de efluentes industriais uma questão ambiental importante.⁹

A busca por alternativas de remoção ou amenização de seus impactos no meio ambiente tem sido amplamente estudada. Diversos métodos de remoção de corante de águas residuais, como tratamento biológico, coagulação, processos oxidativos avançados, filtração por membrana e adsorção, são propostos. Entre esses métodos, a adsorção tem se mostrado um método eficaz para a remoção de uma grande variedade desses poluentes em águas devido à sua alta eficiência e processo de operação simples.^{2,4,9,12-13}

Na procura de tratamento para esses poluentes, a demanda pelo desenvolvimento de materiais adsorventes vem crescendo. Óxidos de nióbio têm recebido cada vez mais atenção para seu uso como adsorvente,¹⁴⁻¹⁷ além de suas aplicações como catalisador¹⁸⁻¹⁹ e suporte.²⁰⁻²¹

O óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) foi utilizado como adsorvente para remoção de íons fosfato,¹⁵ metais,²² acetofenonas²³ e corante catiônico.¹

A carga superficial negativa e a presença de grupos OH na superfície do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ²⁴ levam a uma baixa adsorção de corantes aniônicos, por isso seu uso como adsorvente para corante aniônico não é muito amplo. Assim, a fim de melhorar as propriedades de adsorção para corantes aniônicos, é possível modificar a superfície deste material com moléculas contendo grupo amina. Esses grupos podem ser protonados em condições ácidas, favorecendo assim a interação com corantes aniônicos.^{3,25}

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

2. Experimental

2.1. Materiais

Os reagentes utilizados foram: oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]3\text{H}_2\text{O}$) fornecido pela CBMM (Araxá, Brasil); 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) e brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) fornecidos pela Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil), hidróxido de sódio (NaOH), xileno (C_8H_{10}) e etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) fornecidos pela Synth (Diadema, Brasil); gás nitrogênio fornecido pela White Martins (João Pessoa, Brasil); corante vermelho remazol RB fornecido pela companhia Dystar (São Paulo, Brasil) e água destilada.

2.2. Síntese óxido de nióbio hidratado

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

2.3. Síntese óxido de nióbio hidratado modificado com APTMS

Foram colocados 4,0 g de HNb na estufa por 24 h a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ para remover a água fisicamente adsorvida no sólido.

Em seguida, o sólido foi adicionado em um balão de três bocas junto com 90 mL de xileno e 10 mL de APTMS. O sistema foi mantido por 72 h a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sob refluxo, atmosfera de N_2 e agitação mecânica. O sólido obtido foi lavado com xileno e etanol, seco em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, desaglomerado e peneirado em 200 mesh e nomeado de HNbAPTMS.

2.4. Síntese óxido de nióbio hidratado modificado com CTAB

Para modificação com CTAB foi realizado o mesmo procedimento para obtenção do HNb, porém foi adicionado dentro da solução de oxalato amoniacal de nióbio o CTAB na concentração $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. O sólido obtido foi chamado de HNbCTAB.

2.5. Caracterização dos materiais

Todos os materiais foram caracterizados por infravermelho (IV), RAMAN, termogravimetria (TG), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), potencial zeta e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).

Na espectroscopia na região de absorção do infravermelho foi utilizado o espectrômetro Shimadzu (Quioto, Japão), modelo IRAFFINITY-1. A região analisada foi de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras em pastilha de KBr. Os espectros RAMAN foram obtidos utilizando um espectrômetro Renishaw (Wotton-under-Edger, Inglaterra), modelo INVIA RAMAN, utilizando um laser monocromático AR ($\lambda_{\text{AR}} 514 \text{ nm}$) com 10% de sua potência máxima.

As termogravimetrias foram realizadas em um equipamento Shimadzu (Quioto, Japão), modelo 60H-DTG. A análise foi realizada em um cadinho de alumina sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL min^{-1} no intervalo de temperatura de 30 a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras foram determinados usando um analisador microelementar da Perkin-Elmer (Waltham, EUA), modelo PE 2400 series II. A difratometria de raios X (DRX) foi realizada no aparelho Shimadzu (Quioto, Japão), modelo XD3A utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}} 0,15406 \text{ nm}$), com varredura na faixa de 2θ de 3 a 70° , com velocidade $0,5 \text{ s}^{-1}$, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA .

O potencial zeta foi monitorado usando um equipamento da Malvern, modelo Zetasizer Nano Series (Malvern, Reino Unido) para titulação isoelétrica através de titulação de pH. Foi preparada uma suspensão de $0,05 \text{ g L}^{-1}$ de cada sólido em uma solução de NaNO_3 $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. Alíquotas de 10 mL da suspensão foram colocadas no ultrassom à temperatura ambiente e os valores de pH foram ajustados com soluções de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos sólidos foram obtidas utilizando um microscópio MIRA3 LMH modelo Tescan (Brun, República Tcheca).

2.6. Adsorção corante aniônico

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

A influência do pH foi observada usando uma solução de concentração 100 mg L⁻¹ do corante vermelho remazol RB variando a faixa de pH de 3 a 9, utilizando 50 mg de adsorvente em contato com 20 mL de solução no tempo de 24 h. A dosagem de adsorvente foi avaliada variando a massa do adsorvente em 50 a 175 mg, utilizando uma solução de corante vermelho remazol RB de 100 mg L⁻¹ em pH 4,5 (pH natural do corante). O efeito do tempo foi avaliado no intervalo de 5 a 360 min e, por fim, o efeito da concentração inicial do corante variando de 50 a 500 mg L⁻¹ pelo tempo de saturação apresentado por cada sólido. As quantidades de corante adsorvida (q) e removida (R (%)) foram calculadas conforme as Equações (1) e (2):

$$q = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

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

2.7. Modelos cinéticos e de equilíbrio

Os dados obtidos através da isoterma de tempo foram avaliados a partir do ajuste não-linear dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem como descrito nas Equações (3) e (4), respectivamente:²⁶⁻²⁷

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 t} \quad (4)$$

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

de velocidade de pseudo-segunda ordem.

As isotermas de equilíbrio foram analisadas por ajuste não-linear utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin descritos nas equações (5), (6) e (7), respectivamente.²⁸⁻³⁰

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (7)$$

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

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos materiais

Os espectros de infravermelho dos sólidos, antes e após as modificações com o CTAB e APTMS, são mostrados na Figura 1. O HNb exibe bandas em 3414 e 3130 cm⁻¹ e estão relacionadas ao estiramento O-H da ligação Nb-OH da superfície e do bulk, respectivamente.³¹⁻³³ A banda em 1695 cm⁻¹ é referente à água adsorvida na superfície do material.³¹⁻³² As bandas em 1400 e 1274 cm⁻¹ são associadas às impurezas do sal precursor do nióbio deixadas

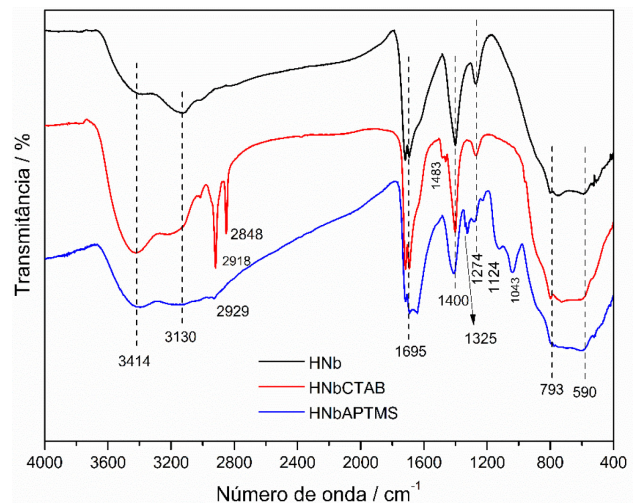


Figura 1. Espectros de absorção na região do infravermelho do HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS em pastilhas de KBr

no processo de síntese.^{32,34} A banda fraca em 793 cm^{-1} é atribuída ao estiramento Nb-O e 590 cm^{-1} corresponde à vibração O-Nb-O que são característicos do óxido de nióbio hidratado amorfo.^{1,32,35}

O IV também indica a incorporação das moléculas orgânicas CTAB e APTMS no material HNb. Ainda na Figura 1, é possível observar que para o sólido HNbCTAB ocorreu o aparecimento de duas novas bandas de absorção em 2918 e 2848 cm^{-1} que são referentes às vibrações C-H assimétrica e simétrica, respectivamente, do grupo CH_2 do surfactante CTAB. A absorção em 1483 cm^{-1} é atribuída à vibração de deformação do grupo CH_3 . Essas novas bandas são da incorporação do CTAB no material de HNb e já foram observadas nos trabalhos de Souza *et al.*,³¹ e Oliveira *et al.*,³⁶ confirmando, então, que o óxido de nióbio hidratado foi modificado com o CTAB.

Já no material HNbAPTMS ocorreu o aparecimento de uma banda de absorção na região 2929 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C-H de grupo presente no 3-aminopropiltrimetoxilano e outra banda característica do grupo orgânico ancorado no material está em 1325 cm^{-1} e é atribuído à deformação axial do grupo C-N da amina.³⁷⁻³⁸ Observou-se também bandas em torno de 1124 e 1043 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si provenientes da modificação com APTMS.

Comparando com dados da literatura, Benmouhoub *et al.*,³⁹ realizaram um estudo quantitativo analisando por IV a inserção de aminosilanos na superfície de niobato de lítio e observaram bandas de absorção características do estiramento antissimétrico do grupo Si-O-Si em 1036 e 1132 cm^{-1} . Zhao *et al.*,⁴⁰ codificaram a superfície de nanopartículas de TiO_2 com APTMS e 3-isocianatopropiltrimetoxissilano e observaram as bandas dos agentes silanizantes na superfície do TiO_2 . Marques *et al.*,³ também modificaram TiO_2 com APTMS e encontraram as mesmas bandas para vibrações de Si-O-Si, corroborando que o óxido de nióbio hidratado foi modificado com o APTMS.

Os espectros de RAMAN dos sólidos são mostrados na Figura 2. Os compostos baseados em óxido de nióbio apresentam unidades estruturais com uma geometria do tipo octaédrica, NbO_6 , principalmente na sua forma amorfa,⁴¹ que é o caso do HNb. O óxido de nióbio hidratado consiste em tetraedros de NbO_4 altamente distorcidos, que possui as ligações Nb=O, e octaedros de NbO_6 levemente distorcidos, que contém as ligações Nb-OH.⁴²

Para o HNb a banda forte em 676 cm^{-1} corresponde aos modos de estiramento simétrico do octaedro NbO_6 levemente distorcido e a banda em cerca de 845 cm^{-1}

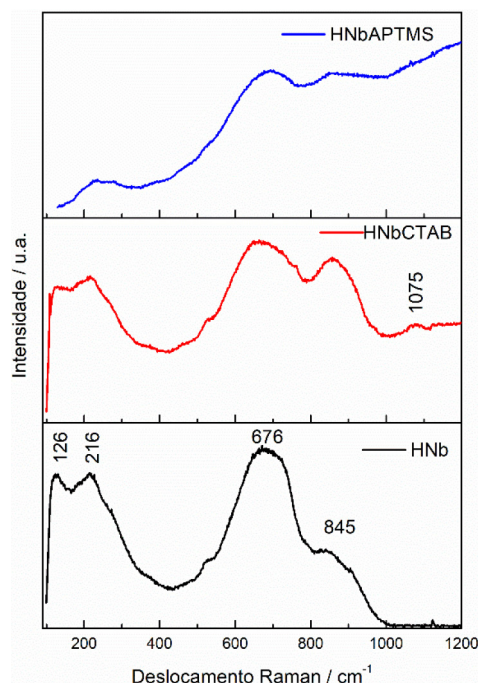


Figura 2. Espectros RAMAN do HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS

representa o octaedro NbO_6 altamente distorcido contendo a ligação Nb=O.^{1,24,42-43} As bandas em 126 e 216 cm^{-1} são referentes ao estiramento simétrico Nb-O-Nb.^{1,24}

Os materiais modificados com CTAB e APTMS apresentaram as bandas nas mesmas regiões do HNb, porém com alargamento devido à modificação com os agentes orgânicos. Esse fato pode estar associado aos efeitos de distorção dos poliedros e as interações que os agentes orgânicos fazem com a superfície do material HNb. O HNbCTAB apresentou uma banda em 1075 cm^{-1} que é referente ao CTAB.⁴⁴

Os valores de surfactantes e silano incorporados em HNb sintetizado foram obtidos por análise elementar de CHN. Essa análise foi importante pelo fato de confirmar a organofuncionalização do HNb pelo CTAB e APTMS. Os valores são apresentados na Tabela 1.

Observa-se na Tabela 1 que o HNb já apresentou uma porcentagem de carbono, nitrogênio e hidrogênio. Essa porcentagem é devido ao precursor de síntese, o oxalato amoniacal de nióbio, que deixa impurezas no sólido, corroborando com os resultados de IV. Os sólidos HNbCTAB e HNbAPTMS sintetizados apresentaram incorporação do surfactante e do silano, visto que a porcentagem de CHN aumentou para ambos os sólidos, confirmando assim a incorporação do CTAB e APTMS no HNb, corroborando também com os resultados de IV.

Tabela 1. Valores obtidos na análise elementar de CHN para HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS

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

O sólido HNbAPTMS apresentou 5,24 mmol g⁻¹ de carbono e 1,28 mmol g⁻¹ de nitrogênio. A razão molar C/N foi de 3,38 que é um pouco maior que o valor teórico de 3,0 assumindo que os grupos metoxi (CH₃O) do APTMS são substituídos e os grupos aminopropil são mantidos na superfície do HNbAPTMS.

A Figura 3 apresenta um esquema de como essas moléculas orgânicas estariam ligadas na superfície do HNb, formando os materiais HNbCTAB e HNbAPTMS.

A análise termogravimétrica é mostrada na Figura 4. O HNb, Figura 4(a), apresentou quatro perdas de massa: a primeira perda de massa de 10,31% ocorreu na faixa de temperatura 30-197 °C e é associada à saída de moléculas de água do material.⁴⁵⁻⁴⁷ A segunda perda de 9,09% ocorreu no intervalo de 197-418 °C e está relacionada à saída das hidroxilas do material HNb.^{45,47} A terceira e quarta perdas estão associadas à mudança da fase amorfa para a fase cristalina do óxido de nióbio.⁴⁸⁻⁵⁰ A terceira perda foi de 2,23% na faixa 418-618 °C e a quarta perda de massa foi de 1,68% na faixa de temperatura 618-850 °C.

Para o sólido HNbAPTMS, Figura 4(b), cinco perdas de massas foram observadas. A primeira de 7,12% relacionada

à perda de água do material na faixa de temperatura 30-202 °C. A segunda perda em 202-353 °C com 7,41% relacionada à saída de hidroxilas e à perda do APTMS que pode estar adsorvido na superfície. A terceira perda com 3,57% na faixa de temperatura 353-496 °C é referente à saída do APTMS que pode ser atribuída ao silano ligado covalentemente.³ A quarta perda de 5,75% na faixa de temperatura 496-574 °C, além da mudança de fase do óxido de nióbio pode apresentar a perda de massa de silano e a quinta perda de 3,24% na faixa 574-850 °C é referente à mudança de fase do óxido de nióbio. Outros materiais como óxidos,^{3,51-53} argilominerais⁵⁴⁻⁵⁵ e MCM-41⁵⁶ que foram modificados com aminosilano apresentaram perda de massa dentro dessas faixas de temperatura.

O sólido HNbCTAB apresentou três perdas de massa. Uma perda de 9,86% na faixa de temperatura 30-175 °C é associada à saída de água do material. A outra perda de massa igual a 11,06% ocorreu entre 175-304 °C, que é associada à decomposição do surfactante presente no material e à saída de hidroxilas.^{24,31} A terceira perda de 14,4% na faixa 304-850 °C é a decomposição do surfactante CTAB que pode estar mais fortemente retido no material.⁵⁷

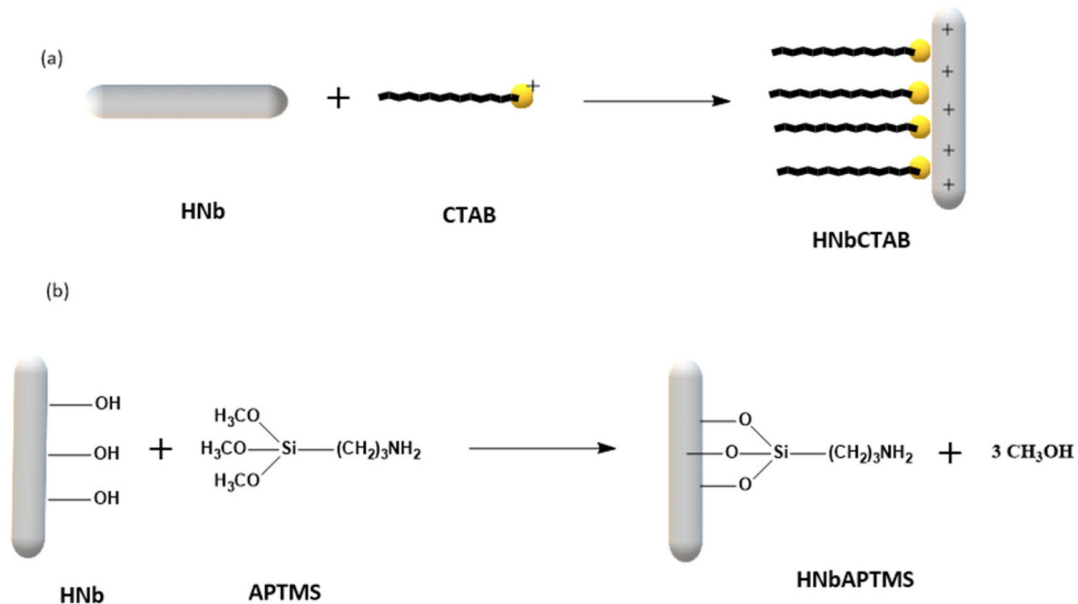


Figura 3. Esquema de reação do CTAB (a) e APTMS (b) na superfície do HNb

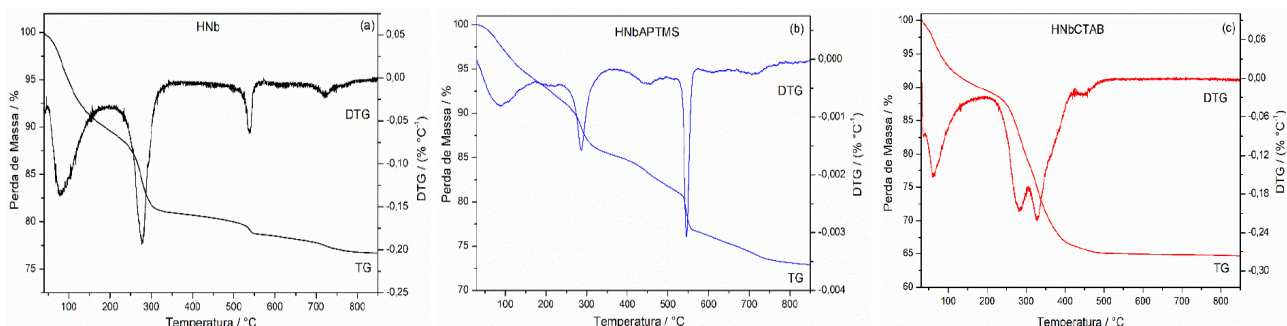


Figura 4. Análise termogravimétrica dos materiais HNb (a), HNbCTAB (b) e HNbAPTMS (c)

A decomposição do CTAB no óxido de nióbio hidratado foi semelhante a outros materiais quando comparado com a literatura.^{58,59}

Sendo assim, os resultados mostram que a reação de silanização e de adição do surfactante ao óxido de nióbio ocorreram e estão de acordo com os resultados de análise CHN que demonstram ter uma maior quantidade de matéria orgânica no material HNbCTAB, uma vez que esse sólido apresentou um maior percentual de perda de massa que o material HNbAPTMS.

A Figura 5 apresenta os difratogramas de raio X dos sólidos. O material HNb apresentou uma estrutura de material amorfo como relatado na literatura.^{32-33,60} Entretanto, é possível observar um princípio de organização nas reflexões 2θ igual 23 e $27,8^\circ$ características de óxido de nióbio. Este comportamento pode ser reflexo de uma baixa cristalinidade com uma desordem a longo alcance, tanto para o HNb como para os sólidos modificados com CTAB e APTMS. O sólido HNbCTAB apresentou uma discreta reflexão em $14,3^\circ$ que provavelmente é referente ao CTAB.⁶¹⁻⁶² O HNbAPTMS não apresentou novas reflexões.

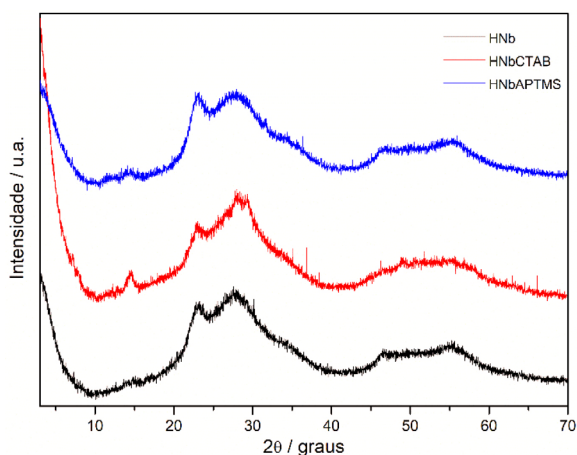


Figura 5. Difratogramas de raio X dos materiais HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS

As mudanças superficiais dos materiais, antes e após a modificação, foram estudadas por medidas de potencial

zeta. A variação do potencial zeta com o pH para as suspensões aquosas de cada sólido é mostrada na Figura 6. O potencial zeta para o HNb é positivo até o pH próximo a 3, indicando que até esse ponto a superfície desse sólido tem mais íons positivos, como mostra a Figura 6. Conforme o pH aumenta, a superfície do HNb adquire uma carga superficial negativa. A modificação no HNb com CTAB e APTMS provocou grandes alterações na superfície do material, no qual esses agentes orgânicos promoveram a variação parcial da carga superficial. Para ambos os sólidos, HNbCTAB e HNbAPTMS, o potencial zeta é positivo até pH próximo de 9, indicando que até esse ponto a carga superficial desses sólidos estão carregadas positivamente. Após pH 9, a carga superficial apresenta mais íons negativos para esses sólidos.^{3,24}

As imagens de MEV, Figura 7, indicam que os sólidos estudados apresentam uma morfologia de aglomerados irregulares de partículas, no entanto, o sólido obtido pela modificação com APTMS mostra partículas mais compactadas.^{42,63}

3.2. Adsorção do corante aniônico

A incorporação de moléculas nitrogenadas é amplamente

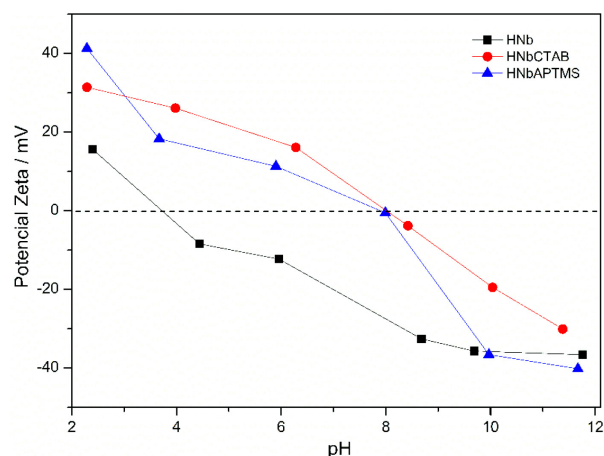


Figura 6. Potencial zeta pela variação de pH para HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS

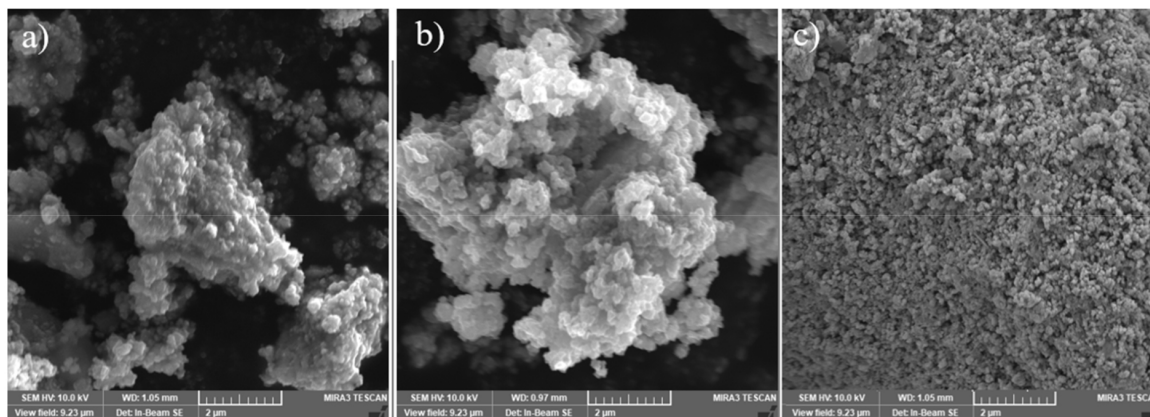


Figura 7. Imagens de MEV de HNb (a), HNbCTAB (b) e HNbAPTMS (c)

estudada na modificação de sólidos inorgânicos para a adsorção de poluentes.^{3,25} As moléculas selecionadas para a organofuncionalização interagem de maneiras distintas com o sólido. Enquanto o cátion CTAB interage por atração eletrostática e forças de van der Waals, a molécula do 3-aminopropiltrimetoxissilano deve ancorar na superfície pela reação dos seus grupos siloxanos com as hidroxilas da superfície do HNb (Figura 3). Ambas modificam a carga da superfície do óxido de nióbio hidratado (Figura 6), mas além disso, as modificações também conferem novos sítios de adsorção. Espera-se que a modificação com o APTMS forneça um sólido mais estável e mais eficiente devido à maior disponibilidade dos grupos amina em consequência da forma que a molécula interage com a superfície. Todavia, a comparação entre os sólidos oferece informações importantes sobre o comportamento dos novos híbridos inorgânicos-orgânicos obtidos.

3.2.1. Efeito do pH

O estudo da influência do pH na adsorção do corante vermelho remazol RB nos sólidos HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS foi realizado, uma vez que o pH influencia no processo de adsorção de uma espécie química. Essa propriedade pode aumentar ou reduzir a adsorção em função da variação das interações eletrostáticas entre a espécie adsorvida e a superfície do adsorvente. Os resultados do efeito do pH são apresentados na Figura 8.

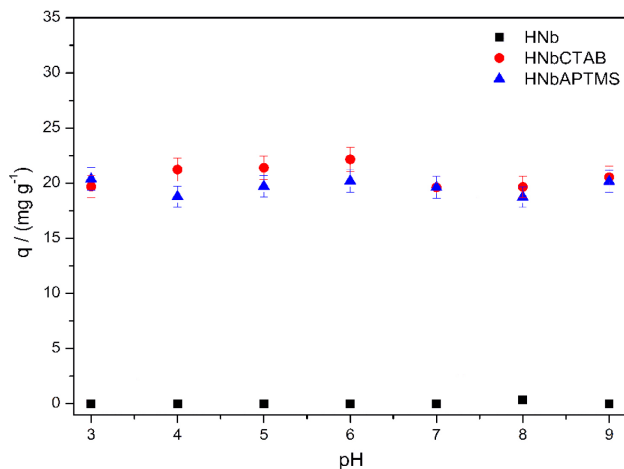


Figura 8. Isoterma de pH na adsorção do corante vermelho remazol RB (100 mg L⁻¹) em HNb, HNbCTAB e HNbAPTMS (50 mg do adsorvente) sob agitação constante (150 rpm) por 24 h

Observa-se na Figura 8, que em toda faixa de pH estudada, a capacidade de adsorção se manteve com valores bem próximos. O valor máximo de adsorção para o adsorvente HNbCTAB foi na faixa de 21 a 22 mg g⁻¹ em pH 4 a 6 e o menor valor foi na faixa de 19,6 mg g⁻¹ para os pH 3, 7 e 8. Para o HNbAPTMS, a adsorção máxima foi de 20 mg g⁻¹ para os pH 3, 6 e 9 e a menor foi de 19 mg g⁻¹ para os pH 4, 5, 7 e 8. O adsorvente HNb não teve adsorção em nenhuma faixa de pH estudada.

A carga superficial negativa do HNb, pode justificar o

fato deste sólido não adsorver o corante em nenhuma faixa de pH estudada, uma vez que o corante vermelho remazol RN apresenta grupos sulfônicos em sua estrutura que são carregados negativamente, impedindo a aproximação da molécula de corante com o sólido e assim sua adsorção.

Os resultados de potencial zeta mostraram que os adsorventes HNbCTAB e HNbAPTMS adquiriram uma densidade de carga mais positiva no pH na faixa 3-9. O CTAB, quando é dissociado, adquire uma carga positiva deixando a superfície do sólido positiva e o grupo amina (-NH₂) presente no APTMS pode ser protonado (-NH₃⁺), tornando-se carregado positivamente. Como o corante vermelho remazol RB apresenta grupo sulfônico (-SO₃⁻), seu processo de adsorção nos sólidos HNbCTAB e HNbAPTMS pode ser favorecido por interações eletrostáticas, não descartando a possibilidade de uma adsorção por outro tipo de interação para o sólido com HNbAPTMS.

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

3.2.2. Efeito da dosagem de adsorvente

Foi realizado o teste de dosagem de adsorvente e o equilíbrio de dosagem de adsorvente para HNbCTAB e HNbAPTMS foi atingido utilizando 150 mg de material, como mostra a Figura 9. Nessa dosagem, a porcentagem de remoção foi de praticamente 90% para ambos os sólidos. Acima desta dosagem a porcentagem de remoção se mantém constante, ou seja, o equilíbrio foi atingido. Quanto maior a dosagem de adsorvente, menor será o valor de q, como é visto no gráfico, porém a porcentagem de remoção geralmente aumenta com o aumento da dosagem até que o equilíbrio seja atingido.

3.2.3. Efeito do tempo e cinética de adsorção

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

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

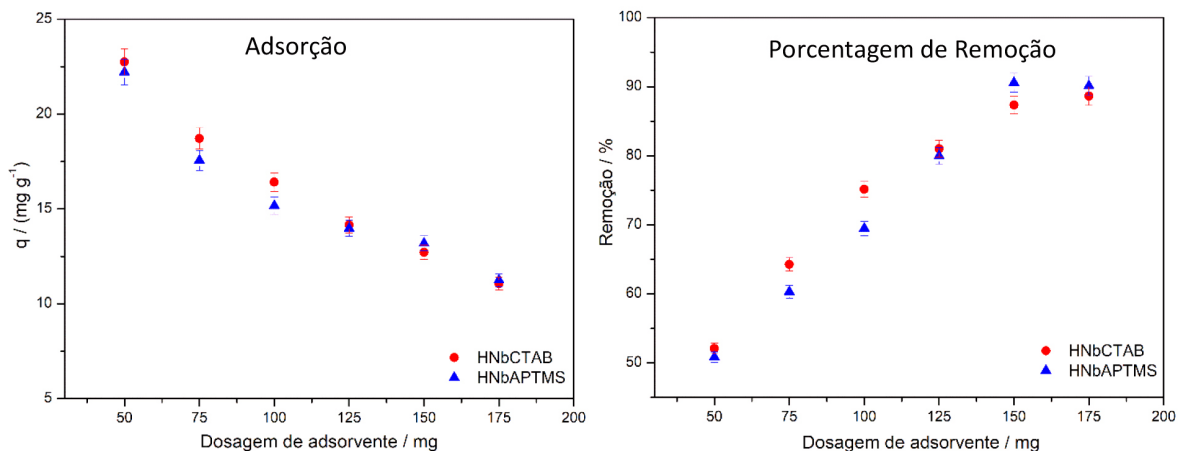


Figura 9. Isotherma de massa para capacidade de adsorção do corante vermelho remazol RB (100 mg L^{-1}) para HNbCTAB e HNbAPTMS (50 a 175 mg), pH natural do corante (4 - 4,5), agitação constante (150 rpm) por 24 h

na Figura 10 (a). Os dados experimentais foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem conforme os valores resumidos na Tabela 2. Observa-se que os valores encontrados para o coeficiente de determinação (R^2) indicam uma proximidade entre os valores de q experimental ($q_{e,exp}$) e os valores teóricos ($q_{e,teo}$). O ajuste a esse modelo sugere que a quimissorção é a etapa determinante da velocidade no processo de adsorção.

Os dados do sólido HNbAPTMS não foram aplicados aos modelos cinéticos, uma vez que o corante foi rapidamente adsorvido no sólido, o equilíbrio foi atingido desde os 5 minutos e a quantidade de corante adsorvida não mudou com o passar do tempo. Comparando esse resultado com a literatura, Santos *et al.*,⁶⁴ modificaram MCM-41 com

APTMS e obtiveram um equilíbrio em torno de 180 minutos, demonstrando um elevado potencial do HNbCTAB como adsorvente do corante vermelho remazol RB.

3.2.4. Efeito da concentração inicial

O efeito da concentração nos ensaios de adsorção também foi avaliado e os resultados mostraram que a quantidade de corante adsorvida nos adsorventes HNbCTAB e HNBAPTMS depende da concentração inicial do corante. A saturação ocorreu numa concentração inicial de 450 mg L^{-1} para o HNbCTAB e HNbAPTMS. As quantidades máximas de corante adsorvidos foram de $41,5$ e $62,7 \text{ mg g}^{-1}$ para o HNbCTAB e HNbAPTMS, respectivamente. A Figura 11 mostra as isothermas de equilíbrio.

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

Amostra	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	$q_{e,teo}$ (mg g^{-1})	K_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e,teo}$ (mg g^{-1})	K_1 (min^{-1})	R^2
HNbCTAB	10,32	9,81	$6,49 \cdot 10^{-2}$	0,933	10,57	$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,989

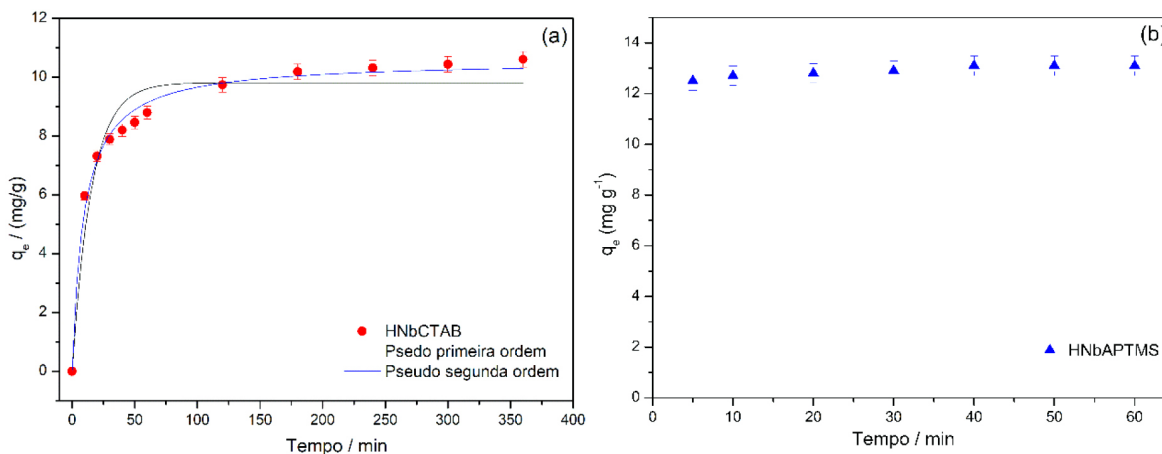


Figura 10. Isotherma de tempo e cinética de adsorção com ajuste dos dados aos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem para capacidade de adsorção do corante vermelho remazol RB (100 mg L^{-1}) para HNbCTAB (a) e HNbAPTMS(b) (150 mg), pH natural do corante e agitação constante de 150 rpm

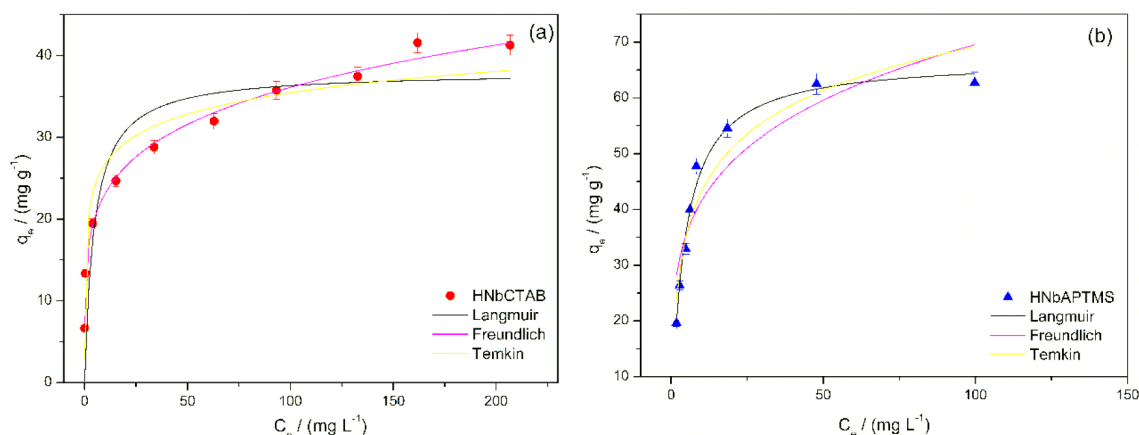


Figura 11. Isothermas de concentração e modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Temkin para capacidade de adsorção do corante vermelho remazol RB para HNbCTAB (a) e HNbAPTMS (b), Condições: concentração inicial do corante variando de 50 a 500 mg L⁻¹, 150 mg de adsorvente e pH natural do corante sob agitação constante a 150 rpm

Os ajustes dos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Temkin e os parâmetros resultantes dos modelos estão resumidos na Tabela 3.

De acordo com valor de R² o adsorvente HNbCTAB foi ajustado ao modelo de Freundlich. O valor da constante n (intensidade de adsorção) foi maior que 1, indicando que a adsorção do corante neste sólido foi favorável. O ajuste ao modelo de Freundlich indica que a adsorção do corante vermelho remazol RB no HNbCTAB ocorre em multicamada. Para o sólido HNbAPTMS o valor de R² e a proximidade entre os valores de q_{e(exp)} e q_{e(max)} indicam que foi ajustado ao modelo de Langmuir. Esse modelo sugere que existe um número definido de sítios de adsorção e que cada sítio comporta uma molécula adsorvida, assumindo então que a adsorção ocorre em monocamada.

A literatura reporta que a área superficial específica do óxido de nióbio hidratado é na faixa de 167 m² g⁻¹ e 155 m² g⁻¹,^{31,65} quando este sólido é modificado com CTAB ou APTMS é esperado que a área específica diminua devido ao bloqueio da superfície causado por essas moléculas orgânicas.

3.2.5. Proposta de mecanismo de interação

Um possível mecanismo que pode ocorrer com a interação do adsorvente HNbCTAB e o corante vermelho

remazol RB é um mecanismo por interação eletrostática, acontecendo assim uma atração entre as moléculas de CTAB que deixam a superfície do sólido mais positiva e os grupos sulfônicos do corante que são carregados negativamente. A Figura 12 mostra a proposta de como ocorre essa interação.

A interação do adsorvente HNbAPTMS e corante também pode ocorrer por interações eletrostáticas uma vez que o grupo amina do silano tem a facilidade de protonação podendo assim interagir com os grupos sulfônicos do corante como mostra a Figura 13, não descartando a possibilidade de ocorrer uma interação por ligação de hidrogênio e força de van der waals, como relatado nos trabalhos de Silva e colaboradores.⁶⁶

4. Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo demonstram a síntese bem-sucedida do óxido de nióbio hidratado funcionalizado com CTAB e APTMS, resultando nos sólidos HNbCTAB e HNbAPTMS. As análises de IV revelaram bandas características do grupo CH₂ do surfactante e do organossilano, enquanto os espectros de RAMAN indicaram pequenas distorções nos poliedros da estrutura do óxido

Tabela 3. Parâmetros de adsorção do vermelho remazol RB em HNbCTAB e HNbAPTMS obtidos de acordo com os modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Temkin

HNbCTAB				HNbAPTMS			
Modelo Langmuir				Modelo Langmuir			
q _{e(exp)} (mg g ⁻¹)	q _{e(max)} (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	q _{e(exp)} (mg g ⁻¹)	q _{e(max)} (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²
41,5	38,00	0,214	0,782	62,7	67,03	0,237	0,987
Modelo Freundlich				Modelo Freundlich			
n	K _F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n}		R ²	n	K _F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n}		R ²
5,18	14,83		0,994	4,47	24,81		0,825
Modelo Temkin				Modelo Temkin			
b _T (J mol ⁻¹)	A _T (L mg ⁻¹)		R ²	b _T (J mol ⁻¹)	A _T (L mg ⁻¹)		R ²
666,30	117,98		0,928	223,57	4,63		0,913

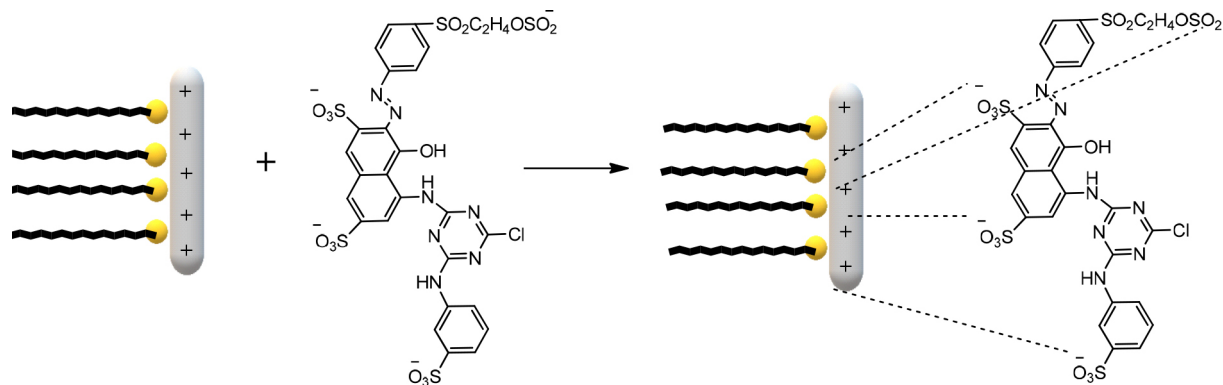


Figura 12. Proposta de adsorção do adsorvente HNbCTAB com vermelho remazol RB

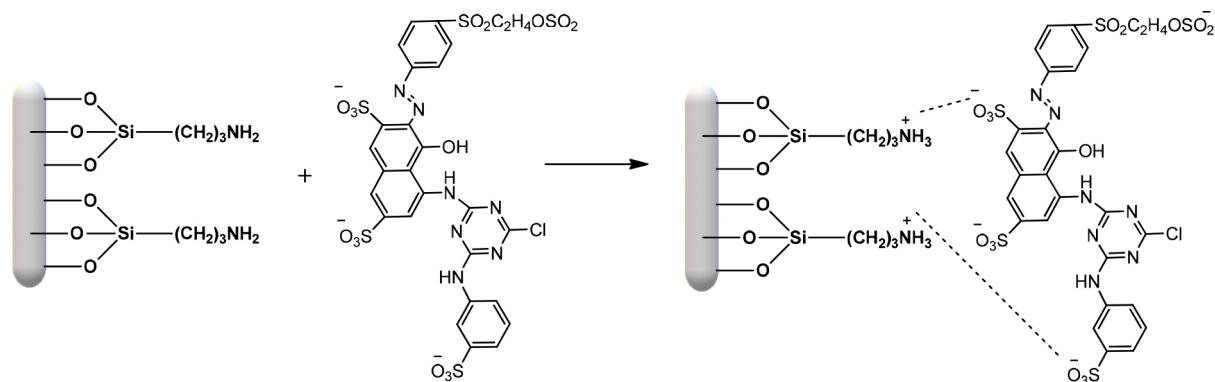


Figura 13. Proposta de interação do adsorvente HNbAPTMS com vermelho remazol RB

de nióbio após a modificação. A análise termogravimétrica evidenciou uma maior perda de massa associada à decomposição da matéria orgânica para o HNbCTAB (35,3%) em comparação com o HNbAPTMS (27,1%), conforme confirmado pela análise elemental de CHN. Os resultados do potencial zeta revelaram uma carga superficial positiva para os sólidos HNbCTAB e HNbAPTMS na faixa de pH de 3 a 9, enquanto o HNb apresentou uma carga superficial negativa na mesma faixa de pH. As análises por DRX indicaram que os sólidos mantiveram uma estrutura amorfa após a modificação.

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

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

ambos os sólidos demonstraram potencial como adsorventes de corante aniônico.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro (código de financiamento 001).

Referências Bibliográficas

- Moraes, N. P.; Silva, F. N.; Silva, M. L. C. P.; Campos, T. M. B.; Thim, G. P.; Rodrigues, L. A.; Methylene blue photodegradation employing hexagonal prismshaped niobium oxide as heterogeneous catalyst: Effect of catalyst dosage, dye concentration, and radiation source. *Materials Chemistry and Physics* **2018**, *214*, 95. [Crossref]
- Katheresan, V.; Kansedo, J.; Lau, S. Y.; Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, *6*, 4676. [Crossref]
- Marques, T. M. F.; Sales, D. A.; Silva, L. S.; Bezerra, R. D. S.; Silva, M. S.; Osajima, J. A.; Ferreira, O. P.; Ghosh, A.; Silva-Filho, E. C.; Viana, B. C.; Matos, J. M. E.; Amino-functionalized titanate nanotubes for highly efficient removal of anionic dye from aqueous solution. *Applied Surface Science* **2020**, *512*, 145659. [Crossref]

4. Wang, L.; Shi, C.; Wang, L.; Pan, L.; Zhang, X.; Zou, J.-J.; Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review. *Nanoscale* **2020**, *12*, 4790. [[Crossref](#)]
5. Cândido, T. C. O.; Ribeiro, R. F.; Moura, M. P.; Teixeira, A. P. C.; Pinto, P. S.; Nanoestruturas de Carbono a Partir de Rejeitos: Síntese, Caracterização e Aplicação na Adsorção de Corantes. *Revista Virtual de Química* **2022**, *14*, 508. [[Crossref](#)]
6. Salleh, M. A. M.; Mahmoud, D. K.; Karim, W. A. W. A.; Idris, A.; Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* **2011**, *280*, 1. [[Crossref](#)]
7. Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M.; Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2014**, *209*, 172. [[Crossref](#)]
8. George G.; Ealias A. M.; Saravanakumar M. P.; Advancements in textile dye removal: a critical review of layered double hydroxides and clay minerals as efficient adsorbents. *Environmental Science and Pollution Research* **2024**, *31*, 12748. [[Crossref](#)]
9. Al-Amrani, W. A.; Hanafiah, M. A. K. M.; Mohammed, A. A.; A comprehensive review of anionic azo dyes adsorption on surface-functionalised silicas. *Environmental Science and Pollution Research* **2022**, *29*, 76565. [[Crossref](#)]
10. Lin, J.; Ye, W.; Xie, M.; Seo, D. H.; Luo, J.; Wan, Y.; Bruggen, B. V.; Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. *Nature Reviews Earth & Environ* **2023**, *4*, 785. [[Crossref](#)]
11. Yusuf, M.; Khan, M. A.; Otero, M.; Abdullah, E. C.; Hosomi, M.; Terada, A.; Riya, S.; Synthesis of CTAB intercalated graphene and its application for the adsorption of AR265 and AO7 dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *493*, 51. [[Crossref](#)]
12. Umpierrez, C. S.; Prola, L. D. T.; Adebayo, M. A.; Lima, E. C.; Reis, G. S.; Kunzler, D. D. F.; Dotto, G. L.; Arenas, L. T.; Benvenuti, E. V.; Mesoporous Nb₂O₅/SiO₂ material obtained by sol-gel method and applied as adsorbent of crystal violet dye. *Environmental Technology* **2017**, *38*, 566. [[Crossref](#)]
13. Cândido, G. H. S.; Silva, J. R. S.; Lima, M. B.; Nunes, R. R.; Kinetic Study and Isotherm Analysis of *Organic Matter Adsorption by a Native Cactus from the Brazilian Backwoods*. *Revista Virtual de Química* **2023**, *15*, 150. [[Crossref](#)]
14. Taher, T.; Yoshida, A.; Lesbani, A.; Kurnia, I.; Guan, G.; Abudula, A.; Ueda, W.; Adsorptive removal and photocatalytic decomposition of cationic dyes on niobium oxide with deformed orthorhombic structure. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *415*, 125635. [[Crossref](#)]
15. Rodrigues, L. A.; Silva, M. L. C. P.; Thermodynamic and kinetic investigations of phosphate adsorption onto hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method. *Desalination* **2010**, *263*, 29. [[Crossref](#)]
16. Diniz, K. M.; Gorla, F. A.; Ribeiro, E. S.; Nascimento, M. B. O.; Corrêa, R. J.; Tarley, C. R. T.; Segatelli, M. G.; Preparation of SiO₂/Nb₂O₅/ZnO mixed oxide by sol-gel method and its application for adsorption studies and on-line preconcentration of cobalt ions from aqueous medium. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *239*, 233. [[Crossref](#)]
17. Schiavo, D. A.; Perez, E. F.; Kubota, L. T.; Estudo eletroquímico do azul de metileno adsorvido sobre sílica gel quimicamente modificada com óxido de nióbio. *Química Nova* **2000**, *23*, 832. [[Crossref](#)]
18. Eblagon, K. M.; Malaika, A.; Ptaszynska, K.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L.; Impact of Thermal Treatment of Nb₂O₅ on Its Performance in Glucose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Water. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1. [[Crossref](#)]
19. Rade, L. L.; Lemos, C. O. T.; Barrozo, M. A. S.; Ribas, R. M.; Monteiro, R. S.; Hori, C. E.; Optimization of continuous esterification of oleic acid with ethanol over niobic acid. *Renewable Energy* **2018**, *115*, 208. [[Crossref](#)]
20. Lacerda, C. V.; Souza, R. O. L.; Essayem, N.; Gonzalez, W. A.; Reaproveitamento do Glicerol Residual do Processo de Produção de Biodiesel Utilizando Catalisador à Base de HPA Suportado em Ácido Nióbico para a Obtenção de Aditivos. *Revista Virtual de Química*. **2014**, *6*, 1332. [[Crossref](#)]
21. Kong, L.; Zhang, L.; Gu, J.; Gou, L.; Xie, L.; Wang, Y.; Dai, L.; Catalytic hydrotreatment of kraft lignin into aromatic alcohols over nickel-rhenium supported on niobium oxide catalyst. *Bioresource Technology* **2020**, *299*, 122582. [[Crossref](#)]
22. Tagliaferro, G. V.; Pereira, P. H. F.; Rodrigues, L. A.; Silva, M. L. C. P.; Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio(V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Química Nova* **2011**, *34*, 101. [[Crossref](#)]
23. Ahmad, I.; Dines, T. J.; Anderson, J. A.; Rochester, C. H.; Fourier-transform infrared study of the adsorption of acetophenones on niobic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1999**, *55*, 397. [[Crossref](#)]
24. Chagas, P.; Oliveira, H. S.; Mambrini, R.; Hyaric, M. L.; Almeida, M. V.; Oliveira, L. C. A.; A novel hydrophobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *454*, 88. [[Crossref](#)]
25. Juang, L.-C.; Lee, C.-K.; Wang, C.-C.; Hung, S.-H.; Lyu, M.-D.; Adsorptive Removal of Acid Red 1 from Aqueous Solution with Surfactant Modified Titanate Nanotubes. *Environmental Engineering Science* **2008**, *25*, 519. [[Crossref](#)]
26. Ho, Y.; S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* **2004**, *59*, 171. [[Crossref](#)]
27. Ho, Y. S.; McKay, G.; Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* **1999**, *34*, 451. [[Crossref](#)]
28. Langmuir, I.; The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. PART I. Solids. *Journal of the American Chemical Society* **1916**, *38*, 2221. [[Crossref](#)]
29. Freundlich, H.; Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1907**, *57*, 385. [[Crossref](#)]
30. Piccin, J. S.; Dotto, G. L.; Pinto, A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n° 40 binding by Chitosan. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2011**, *25*, 295. [[Crossref](#)]
31. Souza, T. E.; Paula, I. D.; Teodoro, M. M. G.; Chagas, P.; Resende, J. M.; Souza, P. P.; Oliveira, L. C. A.; Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal. *Catalysis Today* **2015**, *254*, 83. [[Crossref](#)]

32. Batista, L. M. B.; Santos, A. J. S.; Silva, D. R.; Alves, A. P. M.; Garcia-Segura, S.; Martinez-Huitle, C. A.; Solar photocatalytic application of NbO₂OH as alternative photocatalyst for water treatment. *Science of The Total Environment* **2017**, 596-597, 79. [\[Crossref\]](#)
33. Wen, Z.; Yu, L.; Mai, F.; Ma, Z.; Chen, H.; Li, Y.; Catalytic Conversion of Microcrystalline Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural over a Niobic Acid Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019**, 58, 17675. [\[Crossref\]](#)
34. Leite, E. R.; Vila, C.; Bettini, J.; Longo, E.; Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 18088. [\[Crossref\]](#)
35. Esteves, A.; Oliveira, L. C. A.; Ramalho, T. C.; Goncalves, M.; Anastacio, A. S.; Carvalho, H. W. P.; New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. *Catalysis Communications* **2008**, 10, 330. [\[Crossref\]](#)
36. Oliveira, L. C. A.; Costa, N. T.; Pliego Jr, J. R.; Silva, A. C.; Souza, P. P.; Patrício, P. S. O.; Amphiphilic niobium oxyhydroxide as a hybrid catalyst for sulfurremoval from fuel in a biphasic system. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 147, 43. [\[Crossref\]](#)
37. Stuart, B.; *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1a. Ed., John Wiley & Sons: Sydney, 2004.
38. Socrates, G.; *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*, 3a. ed. John Wiley and Sons: Chichester, 2005.
39. Benmouhoub, C.; Gauthier-Manuel, B.; Zegadi, A.; Robert, L.; A Quantitative Fourier Transform Infrared Study of the Grafting of Aminosilane Layers on Lithium Niobate. *Surface Applied Spectroscopy* **2017**, 71, 1568. [\[Crossref\]](#)
40. Zhao, J.; Milanova, M.; Warmoeskerken, M. M. C. G.; Dutschk, V.; Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agentes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, 413, 273. [\[Crossref\]](#)
41. Jehng, J. M.; Wachs, I. E.; Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. *Chemistry of Materials* **1991**, 3, 100. [\[Crossref\]](#)
42. Raguindin, R. Q.; Gebresillase, M. N.; Han, S. J.; Seo, J. G.; Hydroxyalkylation/alkylation of 2-methylfuran and furfural over niobic acid catalysts for the synthesis of high carbon transport fuel precursors. *Sustainable Energy Fuels* **2020**, 4, 3018. [\[Crossref\]](#)
43. Chan, X.; Pu, T.; Chen, X.; James, A.; Lee, J.; Parise, J. B.; Kim, D. H.; Kim, T.; Effect of niobium oxide phase on the furfuryl alcohol dehydration. *Catalysis Communications* **2017**, 97, 65. [\[Crossref\]](#)
44. Dendramis, A. L.; Schwinn, E. W.; Sperline, R. P.; A surface-enhanced Raman scattering study of CTAB adsorption on copper. *Surface Science* **1983**, 134, 675. [\[Crossref\]](#)
45. Peixoto, A. L. C.; Silva, G. L. J. P.; Silva, M. L. C. P.; Efeito da temperatura na síntese de óxidos hidratados de nióbio e zircônio e adsorção de íons Ag⁺ e Pb²⁺. *Cerâmica* **2006**, 52, 249. [\[Crossref\]](#)
46. Da Cunha, T. T.; de Souza, T. E.; do Pim, W. D.; de Almeida, L. D.; do Nascimento, G. M.; García-España, E.; Pereira, C. L. M.; A hybrid catalyst for decontamination of organic pollutants based on a bifunctional dicopper(II) complex anchored over niobium oxyhydroxide. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, 209, 339. [\[Crossref\]](#)
47. Zhao, T.; Shen, S.; Liu, X.; Guo, Y.; Pao, C.-W.; Chen, J.-L.; Wang, Y.; Morphology-maintaining synthesis of NbN and its catalytic performance in epoxidation. *Catalysis Science & Technology* **2019**, 9, 4002. [\[Crossref\]](#)
48. Li, S.; Xu, Q.; Uchaker, E.; Cao, X.; Cao, G. Comparison of amorphous, pseudohexagonal and orthorhombic Nb₂O₅ for high-rate lithium ion insertion. *CrystEngComm* **2016**, 18, 2532. [\[Crossref\]](#)
49. Viet, A. L.; Reddy, M. V.; Jose, R.; Chowdari, B. V. R.; Ramakrishna, S.; Nanostructured Nb₂O₅ Polymorphs by Electrospinning for Rechargeable Lithium Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 114, 664. [\[Crossref\]](#)
50. Aegerter, M. A.; Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2001**, 68, 401. [\[Crossref\]](#)
51. Lee, C. Y.; Bae, J. H.; Kim, T. Y.; Chang, S. H.; Kim, S. Y.; Using silane-functionalized graphene oxides for enhancing the interfacial bonding strength of carbon/epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2015**, 75, 11. [\[Crossref\]](#)
52. Mikhaylova, M.; Kim, D. K.; Berry, C. C.; Zagorodni, A.; Toprak, M.; Curtis, A. S. G.; Muhammed, M.; BSA Immobilization on Amine-Functionalized Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 2344. [\[Crossref\]](#)
53. Lin, Y. F.; Lai, Y. R.; Sung, H. L.; Chung, T. W.; Lin, K. Y. A. Design of Amine-Modified Zr-Mg Mixed Oxide Aerogel Nanoarchitectonics with Dual Lewis Acidic and Basic Sites for CO₂/Propylene Oxide Cycloaddition Reactions. *Nanomaterials* **2022**, 12, 3442. [\[Crossref\]](#)
54. Bertuoli, P. T.; Piazza, D.; Scienza, L. C.; Zattera, A. J.; Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Applied Clay Science* **2014**, 87, 46. [\[Crossref\]](#)
55. Santos, A. N.; França, D. B.; Oliveira, L. H.; Lima, I. S.; Osajima, J. A.; Silva-Filho, E. C.; Rigout, B.; Jaber, M.; Fonseca, M. G.; Zn(II) loaded silylated bentonites as antibacterial materials: Influence of the surface functionalization. *Applied Surface Science* **2024**, 659, 159878. [\[Crossref\]](#)
56. Zhang, J.; Song, H.; Chen, Y.; Hao, T.; Li, F.; Yuan, D.; Wang, X.; Zhao, L.; Gao, J.; Amino-modified molecular sieves for adsorptive removal of H₂S from natural gas. *RSC Advances* **2018**, 8, 38124. [\[Crossref\]](#)
57. Padula, I.; Chagas, P.; Furst, C.; Oliveira, L.; Mesoporous Niobium Oxyhydroxide Catalysts for Cyclohexene Epoxidation Reactions. *Applied Sciences* **2018**, 8, 881. [\[Crossref\]](#)
58. Yue, M. B.; Xue, T.; Jiao, W. Q.; Wang, Y. M.; He, M. Y.; CTAB-directed synthesis of mesoporous -alumina promoted by hydroxy carboxylate: The interplay of tartrate and CTAB. *Solid State Sciences* **2011**, 13, 409. [\[Crossref\]](#)
59. Liu, G. Q.; Jin, Z. G.; Liu, X. X.; Wang, T.; Liu, Z. F.; Anatase TiO₂ porous thin films prepared by sol-gel method using CTAB

- surfactant. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2006**, *41*, 49. [[Crossref](#)]
60. Souza, J. P.; Melo, T.; De Oliveira, M. A. L.; Paniago, R. M.; De Souza, P. P.; Oliveira, L. C. A.; V- or Mo-modified niobium catalysts for glycerin conversion reactions in the presence of H₂O₂. *Applied Catalysis A: General*. **2012**, *443*, 153. [[Crossref](#)]
61. Cepeda, A. S.; Cedeño, E.; Marin, E.; Pazos, M. C.; Ingrid, S. C.; Munoz, E. J.; Graziano, R. V.; Evaluation of the dispersion properties of graphene oxide/cetyltrimethylammonium bromide for application in nanocomposite materials. *RSC Advances* **2024**, *14*, 3267. [[Crossref](#)]
62. Chowdhury, A.; Kumari, S.; Khan, A. A.; Hussain, S.; Selective removal of anionic dyes with exceptionally high adsorption capacity and removal of dichromate (Cr₂O₇²⁻) anion using Ni-Co-S/CTAB nanocomposites and its adsorption mechanism. *Journal of Hazardous Materials* **2019**, *385*, 121602. [[Crossref](#)]
63. Fan, W.; Zhang, Q.; Deng, W.; Wang, Y.; Niobic acid nanosheets synthesized by a simple hydrothermal method as efficient Brønsted acid catalysts. *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 3277. [[Crossref](#)]
64. Santos, D. O.; Santos, M., L., N.; Costa, J. A. S.; de Jesus, R. A.; Navickiene, S.; Sussuchi, E. M.; de Mesquita, M. E.; Investigating the potential of functionalized MCM-41 on adsorption of Remazol Red dye. *Environmental Science and Pollution Research* **2013**, *20*, 5028. [[Crossref](#)]
65. Rathnayake, D.; Perera, I.; Shirazi Amin, A.; Kerns, P.; Dissanayake, S.; Suib, S. L. Mesoporous Crystalline Niobium Oxide with High Surface Area: A Solid Acid Catalyst for Alkyne Hydration. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2020**, *12*, 47389. [[Crossref](#)]
66. Silva, L. S.; Ferreira, F. J. L.; Silva, M. S.; Citó, A. M. G. L.; Meneguín, A. B.; Sábio, R. M.; Barud, H. S.; Bezerra, R. D. S.; Osajima, J. A.; Silva Filho, E. C.; Potential of aminofunctionalized cellulose as an alternative sorbent intended to remove anionic dyes from aqueous solutions. *International Journal Biological Macromolecules* **2018**, *116*, 1282. [[Crossref](#)]