

## ADSORÇÃO DE ÍONS FOSFATO EM ÓXIDO DE NIÓBIO HIDRATADO

Liana Alvares Rodrigues e Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva\*

Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, CP 116, 12600-000 Lorena – SP, Brasil

Recebido em 11/6/08; aceito em 9/12/08; publicado na web em 11/5/09

ADSORPTION OF PHOSPHATE IONS ON HYDROUS NIOBIUM OXIDE. The adsorption kinetics of phosphate on  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  was investigated at initial phosphate concentrations 0.25, 0.50 and 1.00 mg.L<sup>-1</sup>. The kinetic process was described by a pseudo-second-order rate model very well. The adsorption thermodynamics was carried out at 298, 308, 318, 328 and 338 K. The positive values of both  $\Delta H$  and  $\Delta S$  suggest an endothermic reaction and increase in randomness at the solid-liquid interface during the adsorption.  $\Delta G$  values obtained were negative indicating a spontaneous adsorption process. The Langmuir model described the data better than the Freundlich isotherm model. The effective desorption could be achieved using water at pH 12.

Keywords: adsorption of phosphate ions; kinetics models; Langmuir.

### INTRODUÇÃO

A remoção de íons fosfato de efluentes industriais é de grande interesse devido à quantidade de material processado. As indústrias de fertilizantes, detergentes e pigmentos são as que mais produzem efluentes com este ânion originário de seus processos.

Embora seja um nutriente essencial, quando em excesso promove o crescimento de macro e microorganismos aquáticos que se transformam na principal causa da eutrofização dos corpos de água receptores.<sup>1-4</sup> O excesso de íons fosfato em efluentes também causa a acidificação e a degradação dos corpos de água, devido à alta demanda biológica de oxigênio, destruindo a vida aquática.<sup>5,6</sup>

Vários processos têm sido desenvolvidos para a remoção de íons fosfato de efluentes, incluindo a precipitação química, a remoção biológica de fósforo, a cristalização, a adsorção e a troca iônica.

O método mais utilizado atualmente é a precipitação química.<sup>7,8</sup> Contudo, essa técnica tradicional está sujeita a custos elevados, problemas de manipulação do precipitado e neutralização do efluente, além de ser inadequada para a descontaminação de efluentes contendo íons em baixas concentrações.<sup>3,9</sup> Com isso, têm-se investigado métodos alternativos como, por exemplo, eletrodialise, osmose reversa, ultrafiltração e adsorção.<sup>3,8</sup>

Alguns métodos físicos apresentam-se muito caros, como no caso da osmose reversa e eletrodialise, ou ineficiente, removendo apenas cerca de 10% do total de íons fosfato.

O tratamento biológico pode remover mais que 97% do total de íons fosfato, mas este processo pode ser variável devido às dificuldades operacionais encontradas.<sup>1</sup>

As grandes vantagens da adsorção sobre as outras técnicas são a possibilidade de regeneração dos adsorventes e a aplicação de materiais de baixo custo no tratamento de efluentes.<sup>8,10,11</sup>

Nos últimos anos, vários adsorventes foram desenvolvidos para a remoção de íons fosfato, tais como hidróxidos duplos lamelares, óxidos hidratados, lama vermelha, dolomita, sulfato de alumínio, hidróxidos metálicos, materiais híbridos, goethite e outros tipos de solos.<sup>7,9,12-24</sup> Dentre estes materiais, os óxidos metálicos são materiais promissores para a remoção desse íon, por possuírem elevada afinidade pelos mesmos.<sup>25</sup>

Neste contexto, o óxido de nióbio hidratado é um material promissor para a remoção de íons fosfato de efluentes por apresentar os requisitos de seletividade e estabilidade necessários ao processo de adsorção, bem como ser de fácil preparação. Este óxido metálico hidratado é praticamente insolúvel em água e na maioria dos ácidos, apresenta estrutura rígida, sofrendo pouca dilatação ou compressão quando imerso em solução aquosa, características estas necessárias para um bom desempenho como adsorvente.<sup>26</sup>

O objetivo deste trabalho foi avaliar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da reação de adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado, preparado pelo método da precipitação em solução homogênea (PSH).

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Preparação do óxido de nióbio hidratado via PSH

O óxido de nióbio (V) hidratado foi preparado pela dissolução de 3 g de nióbio metálico em mistura ácida de HNO<sub>3</sub> (65%)/HF (40%) na relação 1:3 molar. Depois de todo o material solubilizado, adicionaram-se 50 mL de água deionizada, 46 g carbonato de amônio e 20 g de ácido bórico. A solução foi agitada e aquecida a 85-90 °C para proporcionar a decomposição do precipitante, gerando *in situ* as hidroxilas necessárias para a formação do óxido de nióbio hidratado. Em seguida o material foi filtrado, lavado com água deionizada até pH~7 e seco em estufa a 50 °C até massa constante.

#### Caracterização do óxido de nióbio hidratado

O material preparado foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX), termogravimetria (TG), análise de área superficial específica pelo método BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva (EDS).

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios-X, marca Shimadzu modelo XRD-6000, com fonte de radiação CuK $\alpha$ , 30 kV, 40 mA, varredura 0,05 ( 2 $\theta$ /s) para valores de 2 $\theta$  entre 10 e 70°.

A análise térmica foi realizada em uma termobalança, marca Shimadzu modelo TG-50, com razão de aquecimento 20 °C min<sup>-1</sup> em fluxo de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 25 a 900 °C.

\*e-mail: mlcaetano@dequi.eel.usp.br

A medida da área superficial específica para o óxido de nióbio (V) hidratado foi realizada em um analisador de adsorção gasosa (*gas sorption analyzer*), Quantachrome Corporation, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup>. Para a determinação da área superficial específica usou-se o método BET.<sup>27</sup> As condições de pré-tratamento foram de 50 °C sob vácuo por 16 h.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Leo1450 VP a baixo vácuo acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (EDS).

### Adsorção de íons fosfato

#### Cinética da adsorção

Realizou-se a cinética de adsorção de íons fosfato sobre o óxido de nióbio (V) hidratado pelo processo batelada, à temperatura ambiente e sem ajuste de pH. Adicionou-se 0,1 g do óxido de nióbio hidratado em frascos de polietileno, com 50 mL de solução de íons fosfato de concentração conhecida, para tempos de agitação de 0-10 h em um banho termostatizado, marca Dubnoff, com agitação orbital. Ao final de cada período as amostras foram filtradas e analisadas pelo método baseado na formação do complexo fosfomolibdico usando ácido ascórbico como redutor.<sup>28</sup> Estudaram-se 3 diferentes concentrações: 0,25; 0,50 e 1,00 mg.L<sup>-1</sup>.

#### Efeito do pH na adsorção

Estudou-se o efeito do pH na adsorção de íons fosfato sobre o óxido de nióbio hidratado através do processo batelada à temperatura ambiente, em duplicata. Adicionou-se 0,1 g de óxido de nióbio hidratado em frascos de polietileno, com 50 mL de solução de íons fosfato 1,00 mg L<sup>-1</sup>, alterando os valores de pH na faixa entre 2 e 9. Adicionaram-se soluções de NaOH e HCl 0,1 N para ajuste do pH da solução. Os frascos foram agitados por tempo pré-determinado em um banho termostatizado, marca Dubnoff, com agitação orbital. Ao final desse período as amostras foram filtradas e analisadas conforme o método proposto por Radojevic e Bashkin.<sup>28</sup>

#### Estudo de equilíbrio de adsorção

Realizou-se a adsorção de íons fosfato sobre o óxido de nióbio (V) hidratado em duplicata, pelo processo batelada à temperatura ambiente, com tempo e pH pré-determinados. Adicionou-se 0,1 g de óxido de nióbio hidratado em frascos de polietileno com 50 mL de solução de íons fosfato de diferentes concentrações. A faixa de concentração de íon fosfato estudada variou entre 0,10 e 1,00 mg L<sup>-1</sup>. Após o período de agitação, a solução foi filtrada. Procedeu-se a leitura das soluções conforme o método proposto por Radojevic e Bashkin.<sup>28</sup>

#### Determinação dos parâmetros termodinâmicos

Realizou-se o estudo da termodinâmica de adsorção de íons fosfato sobre o óxido de nióbio (V) hidratado pelo processo batelada. Adicionou-se 0,1 g de óxido de nióbio hidratado em frascos de polietileno, com 50 mL de solução de íons fosfato 1,00 mg L<sup>-1</sup>, alterando-se os valores de temperatura do processo entre 298 e 358 K. Os frascos foram agitados por tempo pré-determinado em um banho termostatizado, marca Dubnoff, com agitação orbital. Ao final desse período, as amostras foram filtradas e analisadas conforme o método proposto por Radojevic e Bashkin.<sup>28</sup>

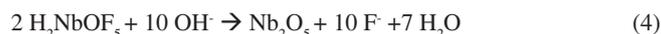
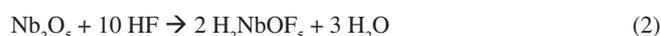
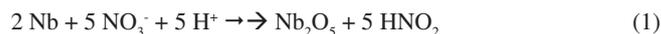
#### Dessorção

Para os experimentos de dessorção, o material utilizado na adsorção de 1,00 mg L<sup>-1</sup> de íons fosfato foi filtrado, lavado com água deionizada para remoção dos íons não adsorvidos e transferido para frascos de polietileno com 50 mL de água deionizada. Os testes

de dessorção foram realizados em pH 5 e 12; para correção do pH utilizaram-se soluções de NaOH e HCl 0,1 N. Os frascos foram agitados pelo mesmo tempo utilizado na adsorção. Ao final desse período, as amostras foram filtradas e analisadas conforme o método proposto por Radojevic e Bashkin.<sup>28</sup>

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em trabalhos realizados anteriormente,<sup>26,29</sup> observou-se que a presença do ácido fluorídrico impede a hidrólise do fluoreto metálico, impossibilitando a formação do óxido de nióbio hidratado. Sendo assim, adicionou-se ácido bórico para eliminação do excesso de íons fluoreto presentes no sistema, promovendo a formação de complexos boro-fluór, o que permitiu a geração do precipitado. As reações químicas de 1 a 5 descrevem a preparação do material:<sup>26</sup>



As hidroxilas necessárias para a formação do óxido de nióbio hidratado foram geradas pela decomposição, lenta e gradual, do agente precipitante.<sup>26,30</sup>

O difratograma de raios X do material preparado (Figura 1) apresentou picos definidos, revelando seu caráter cristalino, como observado na literatura.<sup>26,29</sup> Este também apresentou pico abaixo de 20°, o que possibilitou a quantificação do espaçamento lamelar do óxido metálico hidratado. Esse pico é decorrente das distâncias entre as lamelas, sendo possível o uso desse material em processos de troca iônica, intercalação e pilarização.<sup>31</sup> Verificou-se que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O possui espaçamento lamelar de 6,18 Å. Comparou-se o difratograma obtido com o padrão JCPDS. Como não foram encontradas fichas cristalográficas para o óxido de nióbio hidratado, realizou-se um tratamento térmico no material a 550 °C por 6 h, para eliminação de todo tipo de água existente. O difratograma de raios X do material tratado termicamente (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (Figura 2) corresponde à ficha JCPDS n° 28-317 do óxido de nióbio. Houve eliminação dos picos abaixo de 20 °C após o tratamento térmico, o que está condizente com a literatura.<sup>26,29</sup>

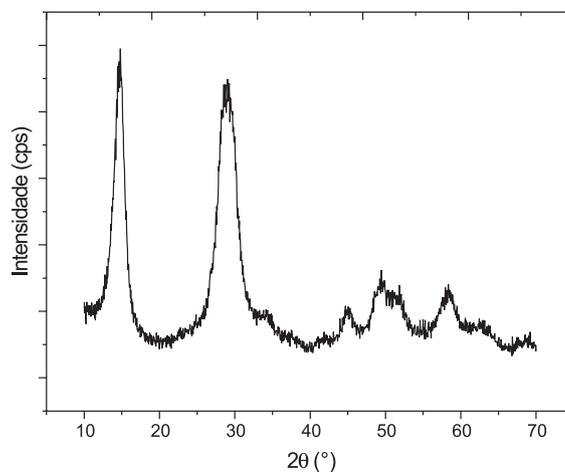


Figura 1. Difratograma de raios X do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O

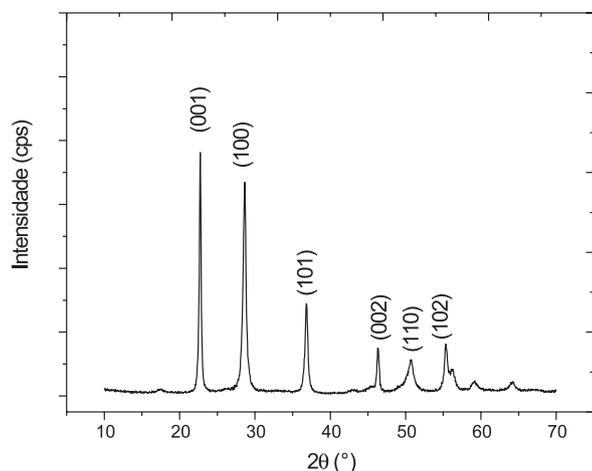


Figura 2. Difratoograma de raios X do  $Nb_2O_5$ .

A termogravimetria foi usada para determinação do grau de hidratação ( $n$ ) e da estabilidade térmica do material preparado. Esse estudo é importante porque o grau de hidratação corresponde aos sítios ativos de troca iônica, influenciando na capacidade de troca iônica do adsorvente. A curva TG do óxido de nióbio hidratado preparado (Figura 3) apresenta perda de massa em duas etapas distintas na faixa de temperatura de 25-800 °C. Observou-se uma perda de massa de 15,90% na primeira etapa, entre as temperaturas de 25-200 °C, devido à eliminação de águas mais fracamente ligadas à matriz, enquanto que na segunda etapa, entre 200-400 °C, observou-se uma perda de massa de 4,10%, decorrente da condensação dos grupos hidroxilas.<sup>26,29</sup> A curva DTG mostra que as primeiras águas saem em 115 °C e as últimas em 277 °C. Com esses dados pode-se calcular o grau de hidratação ( $n$ ) e, conseqüentemente, sua fórmula estequiométrica ( $Nb_2O_5 \cdot 3,7H_2O$ ).

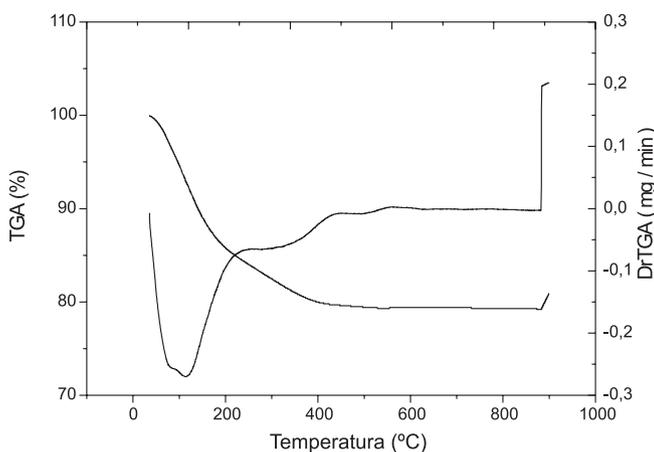


Figura 3. Curva termogravimétrica do  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ .

A área superficial específica está diretamente relacionada ao sítio ativo da superfície do substrato que, no caso dos óxidos metálicos hidratados, são as hidroxilas. Desta forma, a área superficial também influencia na capacidade de adsorção do material, pois quanto maior a área superficial específica, maior a quantidade de sítios na superfície do material e, conseqüentemente, maior a capacidade de adsorção do mesmo. A área superficial específica do óxido de nióbio hidratado preparado medida pelo método BET é de  $0,17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , valor extremamente baixo quando comparado com outros materiais utilizados na adsorção de íons fosfato ( $206\text{-}404 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).<sup>7,10,32,33</sup>

Pode-se observar através da micrografia apresentada na Figura 4, que o material preparado é pouco poroso e apresenta pequenas partículas esféricas aglomeradas.

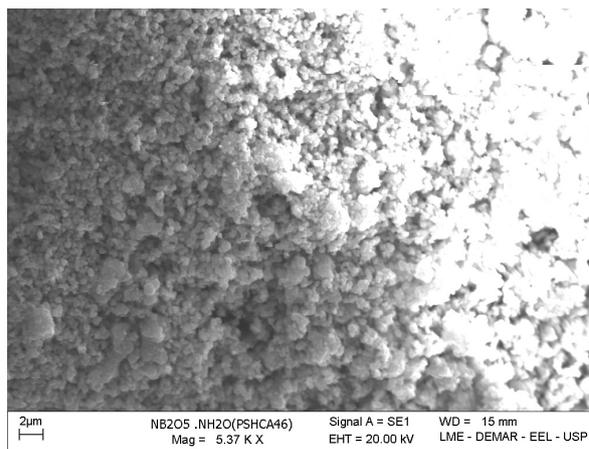


Figura 4. Micrografia do  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  obtidas por MEV.

A análise por EDS apresentou 77% de oxigênio e 23% de nióbio em porcentagem atômica na composição da matriz. Dessa forma, os dados da análise por EDS confirmam que a matriz preparada é o óxido de nióbio hidratado.

A Figura 5 ilustra a cinética de adsorção de íons fosfato em  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ . Observa-se que um aumento na concentração inicial desse íon faz com que seja necessário um tempo de contato maior (30 min) para que se atinja o equilíbrio. Portanto, utilizou-se esse tempo de contato para a realização dos estudos posteriores (pH, equilíbrio, termodinâmica e dessorção).

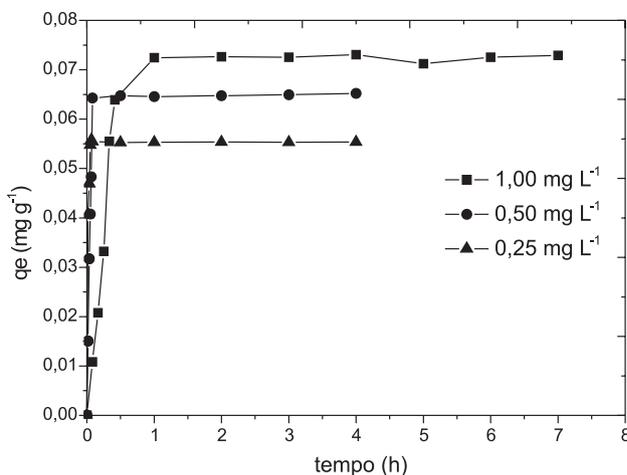


Figura 5. Cinética da adsorção de íons fosfato para o  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $pH=2$  e  $T=298 \text{ K}$ )

Estudaram-se os modelos cinéticos de pseudo 1ª ordem, de pseudo 2ª ordem e de difusão intrapartícula (Figuras de 1S a 3S, Material Suplementar) para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção.<sup>8</sup> Os estudos cinéticos revelam que a equação de pseudo 2ª ordem apresenta o melhor ajuste dos dados experimentais,  $r=1$  (Tabela 1). Para este modelo, a constante diminui com o aumento da concentração inicial. Portanto, a constante é totalmente dependente da concentração inicial de íons fosfato. Um aumento na concentração inicial resulta em um significativo aumento na quantidade de íons fosfato adsorvida no equilíbrio para a equação de pseudo 2ª ordem ( $q_e$ ).

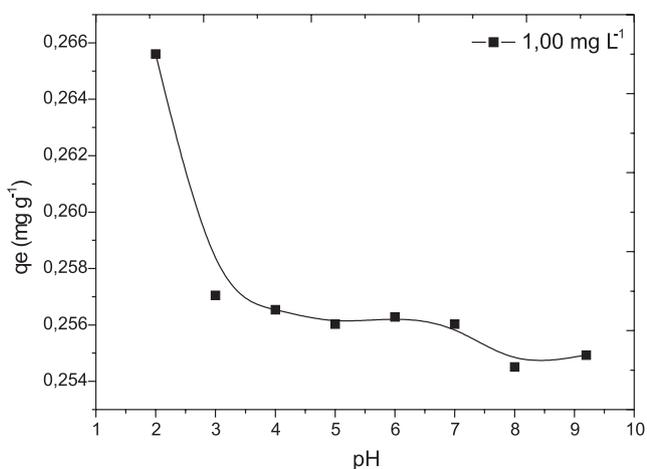
**Tabela 1.** Parâmetros cinéticos da reação de adsorção de íons fosfato no  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ 

C <sub>0</sub> (mg/L)	1ª ordem			2ª ordem			Difusão	
	k <sub>1</sub>	q <sub>e1</sub>	r	k <sub>2</sub>	q <sub>e2</sub>	r	k <sub>in</sub>	r
1,00	6	0,13	0,90	64	0,08	1,00	0,16	0,96
0,50	22	0,07	1,00	600	0,07	1,00	0,29	0,97
0,25	61	0,05	0,84	3668	0,06	1,00	0,13	0,94

Co- Concentração inicial ( $mg L^{-1}$ ); k<sub>1</sub>- Constante da velocidade pseudo 1ª ordem ( $L h^{-1}$ ); q<sub>e1</sub>- quantidade de íons fosfato adsorvida no equilíbrio ( $mg g^{-1}$ ); r- Coeficiente de correlação; k<sub>2</sub>- Constante da velocidade pseudo 2ª ordem ( $g mg^{-1} h^{-1}$ ); q<sub>e2</sub>- quantidade de íons fosfato adsorvida no equilíbrio para a equação pseudo 2ª ordem ( $mg g^{-1}$ ); k<sub>in</sub>- constante da velocidade para difusão dentro da partícula ( $mg g^{-1} h^{0,5}$ ).

A Figura 3S mostra o gráfico da equação de difusão intrapartícula. Observa-se que o gráfico não é linear para toda faixa de tempo estudada, indicando que mais de um processo afeta a adsorção de íons fosfato em  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ . A primeira porção linear está relacionada ao processo de difusão intrapartícula. A segunda porção é atribuída ao estágio final de equilíbrio, no qual a difusão intrapartícula diminui devido à concentração extremamente baixa de íons fosfato em solução. Sendo assim, a constante de velocidade para difusão intrapartícula (k<sub>in</sub>) foi determinada utilizando-se a primeira porção linear do gráfico.<sup>34</sup>

O  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  é um óxido metálico anfótero, adsorvendo cátions em meio básico e ânions em meio ácido. A capacidade de troca aniônica é fortemente influenciada pelo pH da solução, pela espécie iônica do fosfato e pela superfície do adsorvente. A Figura 6 mostra que a quantidade de íons adsorvidos no  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  diminui com o aumento do pH da solução inicial, de 0,27  $mg g^{-1}$  em pH=2 a 0,25  $mg g^{-1}$  em pH=9. Dependendo do pH da solução podem existir 3 diferentes espécies iônicas de fosfato:  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$  ( $pK_1=2,15$ ,  $pK_2=7,20$  e  $pK_3=12,33$ ).<sup>15</sup> O aumento na quantidade de fosfato adsorvida com a diminuição do pH da solução pode ser atribuída ao fato da superfície do  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  estar mais positivamente carregada em meio ácido; com isso, os íons  $H_2PO_4^-$  (espécie predominante em pH<4) são mais fortemente atraídos em função do aumento da atração eletrostática.<sup>35</sup> Analogamente, em meio básico a superfície do  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  está mais negativamente carregada repelindo, assim, os ânions da solução, o que leva a um decréscimo na quantidade adsorvida. Dependência similar do pH também foi observada na adsorção de íons fosfato em  $ZrO(OH)_2 \cdot (Na_2O)_{0,05} \cdot 1,5H_2O$ .<sup>15</sup>

**Figura 6.** Estudo do efeito do pH na capacidade de adsorção de íons fosfato do  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $t=30$  min,  $T=298$  K e  $C_0=1,00$   $mg L^{-1}$ )

Os dados de adsorção foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, que são os mais utilizados para o estudo de adsorção de íons fosfato.<sup>5,7,36</sup> O modelo de isoterma de Langmuir considera que o adsorvente possui um número definido de sítios ativos idênticos, onde cada sítio retém apenas uma molécula do adsorvato, que a energia de adsorção não depende da quantidade de material adsorvido e que as espécies adsorvidas não reagem com o meio e nem entre si, sendo a adsorção restrita a uma monocamada.<sup>37-40</sup> O modelo de isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas.<sup>33</sup>

A expressão linear de Langmuir é dada pela Equação 6:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (6)$$

sendo  $C_e$  a concentração de íons fosfato no equilíbrio ( $mg L^{-1}$ ),  $q_e$  a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $mg g^{-1}$ ),  $Q_0$  a constante relacionada com a capacidade de adsorção máxima ( $mg g^{-1}$ ) e  $b$  a constante relacionada com a energia de adsorção ( $L mg^{-1}$ ). A característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ), dada pela Equação 7:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (7)$$

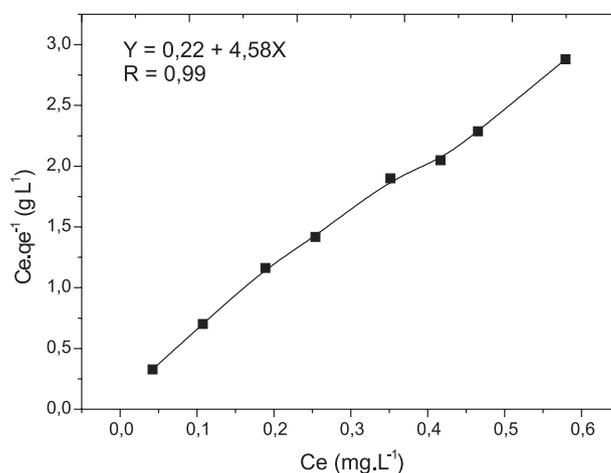
sendo  $C_0$  a concentração inicial mais alta ( $mg L^{-1}$ ) e  $b$  a constante de Langmuir. Se  $0 < R_L < 1$  a adsorção é favorável.

A forma linear de Freundlich é dada pela Equação 8:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

sendo  $q_e$  a quantidade de íons fosfato adsorvida no equilíbrio ( $mg g^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração na fase líquida no equilíbrio ( $mg L^{-1}$ ),  $K_F$  a constante relacionada com a capacidade de adsorção e  $1/n$  a constante de Freundlich. Se o valor de  $1/n$  é menor que 1 a adsorção é favorável.

As isotermas de Langmuir e de Freundlich do óxido de nióbio hidratado são mostradas nas Figuras 7 e 4S.

**Figura 7.** Isoterma de Langmuir para adsorção de íons fosfato no  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $pH=2$ ,  $t=30$  min e  $T=298$  K)

As constantes de Langmuir e de Freundlich foram determinadas pela regressão linear das equações linearizadas e estão listadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Parâmetros da isoterma de Langmuir para a adsorção de íons fosfato no  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 

Material	Parâmetros de Langmüir				Parâmetros de Freundlich		
	$Q_0$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$b$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R_L$	$r$	$K_f$	$1/n$	$r$
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,22	21,30	0,08	0,99	0,22	0,18	0,97

Os valores dos coeficientes de correlação das retas mostram que o modelo de Langmuir descreve melhor os dados da adsorção e o valor de  $R_L$  indica que a adsorção é um processo favorável na faixa de concentração estudada para o material preparado. Através da constante  $Q_0$ , observou-se que a capacidade de adsorção máxima do óxido de nióbio hidratado é de  $0,22 \text{ mg g}^{-1}$ , capacidade 2,5 vezes maior que a do óxido de tungstênio hidratado pesquisado por Rodrigues e Silva.<sup>41</sup>

A distribuição dos íons fosfato entre as fases líquida e sólida é uma medida da posição de equilíbrio no processo de adsorção e o estado deste sistema pode ser definido por um conjunto de propriedades termodinâmicas.<sup>42</sup> A variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) dada em  $\text{J mol}^{-1}$ , a variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) dada em  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  e a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) dada em  $\text{J mol}^{-1}$  podem ser determinadas pelas Equações 9 e 10.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (10)$$

sendo  $R$  a constante dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura absoluta (K) e  $K_c$  a constante de equilíbrio termodinâmica padrão definida por  $q/C_c$  ( $\text{mL/g}$ ).

Através do gráfico linear de  $\ln K_c$  vs  $1/T$  (Figura 5S) pode-se estimar os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ . A equação de reta obtida apresenta coeficiente angular correspondente à  $\Delta H^\circ/R$  e coeficiente linear correspondente à  $\Delta S^\circ/R$ .<sup>43</sup>

Os valores positivo de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  (Tabela 3) confirmam a natureza endotérmica da adsorção e o aumento da aleatoriedade da interface sólido/solução durante a adsorção de fosfato em  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  (Tabela 3) indicam a espontaneidade da reação de adsorção. Com o aumento da temperatura o valor de  $\Delta G^\circ$  torna-se mais negativo, indicando aumento da eficiência da adsorção com o aumento da temperatura.<sup>4,44</sup>

**Tabela 3.** Parâmetros termodinâmicos da adsorção de íons fosfato em  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 

Material	Temperatura (K)	$\Delta G^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	298	-18,55	11,43	100,60
	308	-19,55		
	318	-20,56		
	328	-21,57		
	338	-22,57		

A dessorção de íons fosfato foi de 90,48 em pH 12 e de 50% em pH 5. Estes dados indicam que a adsorção é reversível e que os íons fosfato podem ser dessorvidos da superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  através do ajuste do pH da solução.

Considerando-se o valor de  $\Delta H^\circ$  encontrado (menor que  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e a reversibilidade da reação, pode-se afirmar que a adsorção de íons fosfato em  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  é física.<sup>44,45</sup>

## CONCLUSÃO

Os resultados demonstram que o processo de adsorção é influenciado pelo pH da solução e que o mecanismo cinético segue o modelo de pseudo 2ª ordem. A Equação de Langmuir descreve adequadamente os dados de equilíbrio, sendo a capacidade de adsorção máxima de íons fosfato sobre o óxido de nióbio hidratado igual a  $0,22 \text{ mg g}^{-1}$ . O valor de  $R_L$  indica que a adsorção é um processo favorável na faixa de concentração estudada. A adsorção de íons fosfato em  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  é espontânea e endotérmica ( $\Delta G^\circ < 0$  e  $\Delta H^\circ > 0$ ). O valor positivo de  $\Delta S^\circ$  confirma o aumento da aleatoriedade da interface sólido/solução durante a adsorção de fosfato em  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Os estudos de dessorção indicam que a adsorção é reversível e que os íons fosfato podem ser dessorvidos da superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  através do ajuste do pH da solução. O valor de  $\Delta H^\circ$  encontrado (menor que  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e a reversibilidade da reação indicam que a adsorção de íons fosfato em  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  é física.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

As Figuras de 1S a 5S referentes aos gráficos das equações de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem, difusão intrapartícula, Freundlich e de  $\ln K_c$  vs  $T^{-1}$  estão disponíveis gratuitamente em <http://quimica-nova.sbq.org.br> na forma de arquivo PDF.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa de mestrado concedida (Processo N° 06/05421-0).

## REFERÊNCIAS

- Karaca, S.; Gürses, A.; Ejder, M.; Açıkyıldız, M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *277*, 257.
- Gao, Y.; Mucci, A.; *Chem. Geol.* **2003**, *199*, 91.
- Ozacar, M.; *Chemosphere* **2003**, *51*, 321.
- Namasivayam, C.; Sangeetha, D.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *280*, 359.
- Golder, A. K.; Samanta, A. N.; Ray, S.; *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *52*, 102.
- Karageorgiou, K.; Paschalis, M.; Anastassakis, G. N.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *139*, 447.
- Chubar, N. I.; Kanibolotsky, V. A.; Strelko, V. V.; Gallios, G. G.; Samanidou, V. F.; Shaposhnikova, T. O.; Milgrandt, V. G.; Zhuravlev, I. Z.; *Colloids Surf., A* **2005**, *255*, 55.
- Spinelli, V. A.; Laranjeira, M. C. M.; Favere, V. T.; *Polímeros* **2005**, *15*, 218.
- Chitrakar, R.; Tezuka, S.; Sonoda, A.; Sakane, K.; Ooi, K.; Hirotsu, T.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *290*, 45.
- Ye, H.; Chen, F.; Sheng, Y.; Sheng, G.; Fu, G.; *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *50*, 283.
- Özacar, M.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 218.
- Pradhan, J.; Das, J.; Das, S.; Thakur, R. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *204*, 169.
- Karaca, S.; Gürses, A.; Ejder, M.; Açıkyıldız, M.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *128*, 273.
- Yang, Y.; Zhao, Y. Q.; Babatunde, A. O.; Wang, L.; Ren, Y. X.; Han, Y.; *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *51*, 193.
- Chitrakar, R.; Tezuka, S.; Sonoda, A.; Sakane, K.; Ooi, K.; Hirotsu, T.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *298*, 602.
- Mulinari, D. R.; Silva, G. L. J. P.; Rodrigues, L. A.; Silva, M. L. C. P.; *Cerâmica* **2007**, *53*, 345.

17. Zhong, B.; Stanforth, R.; Wu, S.; Chen, J. P.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *308*, 40.
18. Chitrakar, R.; Tezuka, S.; Sonoda, A.; Sakane, K.; Ooi, K.; Hirotsu, T.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *297*, 426.
19. Luengo, C.; Brigante, M.; Antelo, J.; Avena, M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *300*, 511.
20. Falcão, N. P. S.; Silva, J. R. A.; *Acta Amaz.* **2004**, *34*, 337.
21. Valladares, G. S.; Pereira, M. G.; Anjos, L. H. C.; *Bragantia* **2003**, *62*, 111.
22. Camargo, O. A.; Castro, O. M.; Vieira, S. R.; *Sci. Agric.* **1997**, *54*, 1.
23. Almeida, J. A.; Torrent, J.; Barrón, V.; *R. Bras. Ci. Solo* **2003**, *27*, 985.
24. Harvey, O. R.; Rhue, R. D.; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *322*, 384.
25. Antelo, J.; Arce, F.; Avena, M.; Fiol, S.; López, R.; Macías, F.; *Geoderma* **2007**, *138*, 12.
26. Tagliaferro, G. V.; Silva, G. L. J. P.; Silva, M. L. C. P.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 250.
27. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
28. Radojevic, M.; Bashkin, V. N.; *Practical Environmental Analysis*, MPG Books Ltd: Cornwall, 1999.
29. Peixoto, A. L. C.; Silva, G. L. J. P.; Silva, M. L. C. P.; *Cerâmica* **2006**, *52*, 249.
30. Silva, G. L. J. P.; Silva, M. L. C. P.; Caetano, T.; *Mater. Res.* **2002**, *5*, 149.
31. Prakash, A. S.; Kamath, P. V.; Hegde, M. S.; *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 2189.
32. Xiong, J.; He, Z.; Mahmood, Q.; Liu, D.; Yang, X.; Islam, E.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 211.
33. Deliyanni, E. A.; Peleka, E. N.; Lazaridis, N. K.; *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *52*, 478.
34. Özacar, M.; Sengil, I. A.; Türkmenler, H.; *Chem. Eng. J.* **2008**, *143*, 42.
35. Biswas, B. K.; Inoue, K.; Ghimire, K. N.; Ohta, S.; Harada, H.; Ohto, K.; Kawakita, H.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *312*, 214.
36. Oguz, E.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*, 62.
37. Sodré, F. F.; Lenzi, E.; Costa, A. C. S.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 324.
38. Gomri, S.; Seguin, J.-L.; Guerin, J.; Aguir, A.; *Sens. Actuators, B* **2006**, *114*, 451.
39. Limousin, G.; Gaudet, J.-P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthès, V.; Krimissa, M.; *Appl. Geochem.* **2007**, *22*, 249.
40. Ortiz, N.; Susca, C.; Oliveira, K. M. R.; Bressiani, J. C.; *Cerâmica* **2003**, *49*, 216.
41. Rodrigues, L. A.; Silva, M. L. C. P.; *Cerâmica* **2008**, *54*, 92.
42. Soares, M. R.; Alleoni, L. R. F.; Casagrande, J. C.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 1014.
43. Hameed, B. H.; Ahmad, A. A.; Aziz, N.; *Chem. Eng. J.* **2007**, *133*, 195.
44. Unuabonah, E. I.; Adebowale, K. O.; Olu-Owolabi, B. I.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *144*, 386.
45. Debnath, S.; Ghosh, U. C.; *J. Chem. Thermodynamics* **2008**, *40*, 67.