

ADSORÇÃO DE ÍONS FOSFATO EM ÓXIDO DE NÍOBIUM 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⁻¹. 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 ΔH and ΔS suggest an endothermic reaction and increase in randomness at the solid-liquid interface during the adsorption. ΔG 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.¹⁻⁴ 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.^{5,6}

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.^{7,8} 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.^{3,9} Com isso, têm-se investigado métodos alternativos como, por exemplo, eletrodialise, osmose reversa, ultrafiltração e adsorção.^{3,8}

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.¹

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.^{8,10,11}

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.^{7,9,12-24} Dentre estes materiais, os óxidos metálicos são materiais promissores para a remoção desse íon, por possuírem elevada afinidade pelos mesmos.²⁵

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.²⁶

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 HNO₃ (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 α , 30 kV, 40 mA, varredura 0,05 (2 θ /5 s) para valores de 2 θ entre 10 e 70°.

A análise térmica foi realizada em uma termobalança, marca Shimadzu modelo TG-50, com razão de aquecimento 20 °C min⁻¹ 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⁻¹. Para a determinação da área superficial específica usou-se o método BET.²⁷ 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.²⁸ Estudaram-se 3 diferentes concentrações: 0,25; 0,50 e 1,00 mg.L⁻¹.

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⁻¹, 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.²⁸

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⁻¹. Após o período de agitação, a solução foi filtrada. Procedeu-se a leitura das soluções conforme o método proposto por Radojevic e Bashkin.²⁸

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⁻¹, 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.²⁸

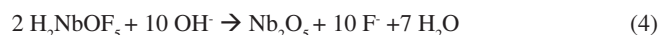
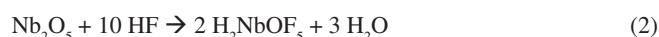
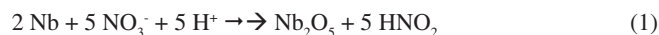
Dessorção

Para os experimentos de dessorção, o material utilizado na adsorção de 1,00 mg L⁻¹ 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.²⁸

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em trabalhos realizados anteriormente,^{26,29} 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-fluor, o que permitiu a geração do precipitado. As reações químicas de 1 a 5 descrevem a preparação do material:²⁶



As hidroxilas necessárias para a formação do óxido de nióbio hidratado foram geradas pela decomposição, lenta e gradual, do agente precipitante.^{26,30}

O difratograma de raios X do material preparado (Figura 1) apresentou picos definidos, revelando seu caráter cristalino, como observado na literatura.^{26,29} 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.³¹ Verificou-se que o Nb₂O₅·nH₂O 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 (Nb₂O₅) (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.^{26,29}

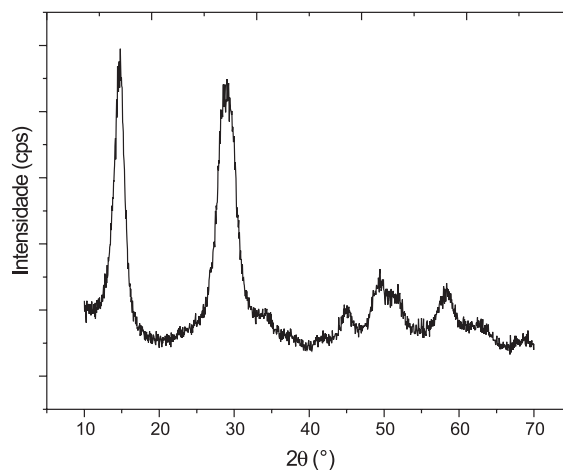


Figura 1. Difratograma de raios X do Nb₂O₅·nH₂O

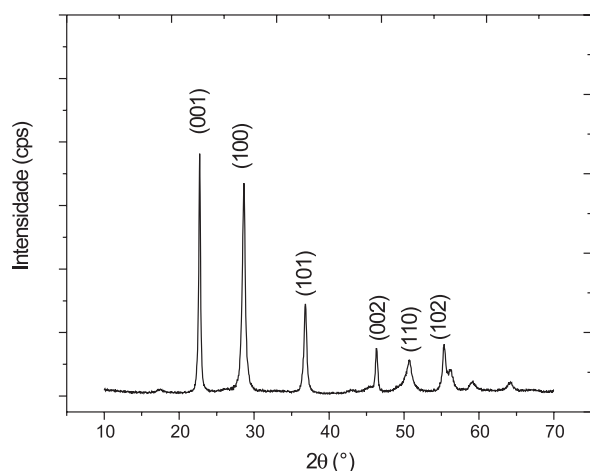


Figura 2. Difratoograma de raios X do Nb_2O_5 .

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.^{26,29} 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 ($Nb_2O_5 \cdot 3,7H_2O$).

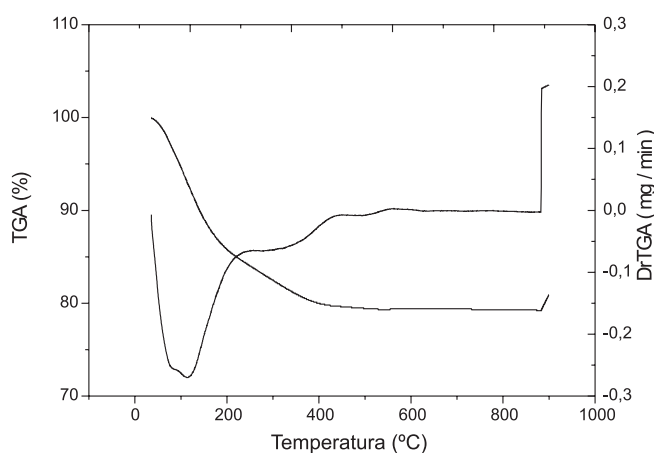


Figura 3. Curva termogravimétrica do $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$.

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 ($206\text{-}404 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).^{7,10,32,33}

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

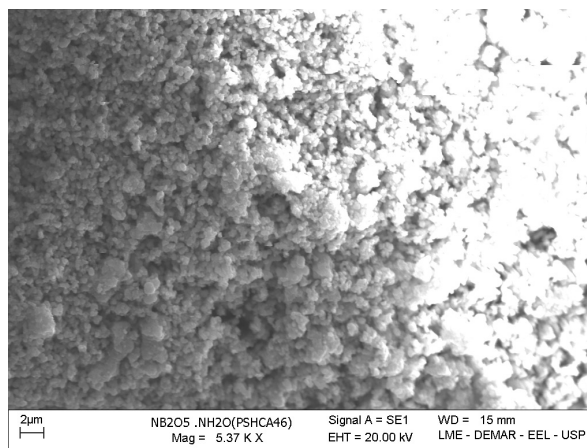


Figura 4. Micrografia do $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ obtidas por MEV.

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).

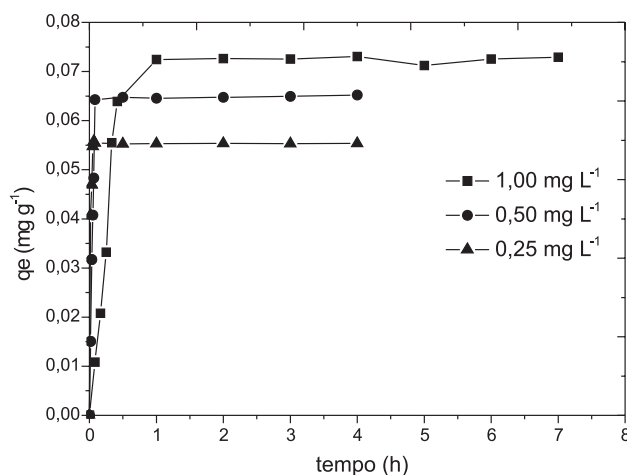


Figura 5. Cinética da adsorção de íons fosfato para o $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ($pH=2$ e $T=298 \text{ K}$)

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.⁸ 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).

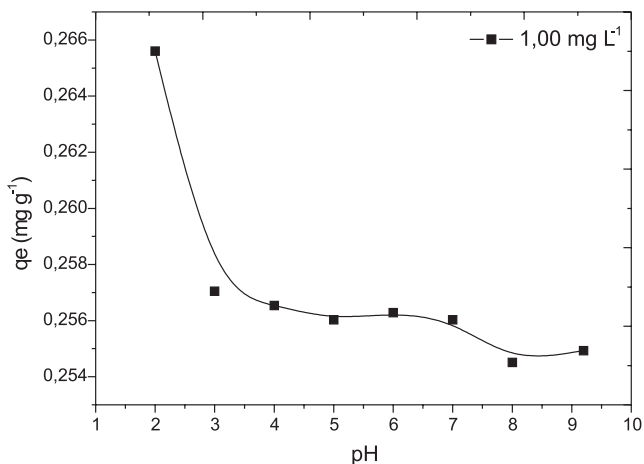
Tabela 1. Parâmetros cinéticos da reação de adsorção de íons fosfato no $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$

C ₀ (mg/L)	1ª ordem			2ª ordem			Difusão	
	k ₁	q _{e1}	r	k ₂	q _{e2}	r	k _{in}	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 ($mg L^{-1}$); k₁- Constante da velocidade pseudo 1ª ordem ($L h^{-1}$); q_{e1}- quantidade de íons fosfato adsorvida no equilíbrio ($mg g^{-1}$); r- Coeficiente de correlação; k₂- Constante da velocidade pseudo 2ª ordem ($g mg^{-1} h^{-1}$); q_{e2}- quantidade de íons fosfato adsorvida no equilíbrio para a equação pseudo 2ª ordem ($mg g^{-1}$); k_{in}- 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_{in}) foi determinada utilizando-se a primeira porção linear do gráfico.³⁴

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 $pK_3=12,33$).¹⁵ 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.³⁵ 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 $ZrO(OH)_2 \cdot (Na_2O)_{0,05} \cdot 1,5H_2O$.¹⁵

**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.^{5,7,36} 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.³⁷⁻⁴⁰ O modelo de isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas.³³

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:

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

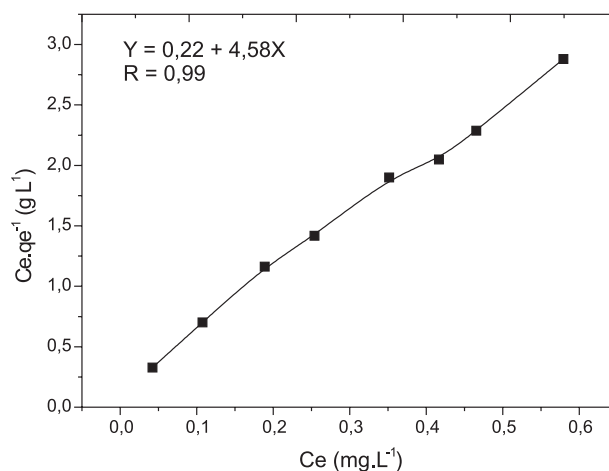
sendo C_0 a concentração inicial mais alta ($mg L^{-1}$) e b a constante de Langmuir. Se $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável.

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 (mg g^{-1})	b (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.⁴¹

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.⁴² A variação de entalpia (ΔH°) dada em J mol^{-1} , a variação de entropia (ΔS°) dada em $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ e a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) dada em 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 (mL/g).

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

Os valores positivo de ΔH° e ΔS° (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 ΔG° (Tabela 3) indicam a espontaneidade da reação de adsorção. Com o aumento da temperatura o valor de ΔG° torna-se mais negativo, indicando aumento da eficiência da adsorção com o aumento da temperatura.^{4,44}

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)	ΔG° (kJ mol^{-1})	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	298	-18,55		
	308	-19,55		
	318	-20,56	11,43	100,60
	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 ΔH° encontrado (menor que 40 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.^{44,45}

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 ΔS° 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 ΔH° encontrado (menor que 40 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.