

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

ALLEF LEITE DOS SANTOS

**OBTENÇÃO DE Nb₂O₅ NANOESTRUTURADO PARA ADSORÇÃO DE
POLUENTES EM MEIO AQUOSO**

POÇOS DE CALDAS/MG

2022

ALLEF LEITE DOS SANTOS

**OBTENÇÃO DE Nb₂O₅ NANOESTRUTURADO PARA ADSORÇÃO DE
POLUENTES EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tânia Regina Giraldi.
Coorientador: Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça.

Poços de Caldas/MG

2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Santos, Allef Leite dos.

Obtenção de Nb₂O₅ nanoestruturado para adsorção de poluentes em meio aquoso / Allef Leite dos Santos. - Poços de Caldas, MG, 2022.

90 f. : il. -

Orientador(a): Tânia Regina Giraldi.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2022.

Bibliografia.

1. Óxido de nióbio. 2. Adsorção. 3. Síntese. 4. Manganês. 5. Azul de metileno. I. Giraldi, Tânia Regina, orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

ALLEF LEITE DOS SANTOS**OBTENÇÃO DE Nb2O5 NANOESTRUTURADO PARA ADSORÇÃO DE POLUENTES EM MEIO AQUOSO**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 17 de fevereiro de 2022.

Profa. Dra. Tania Regina Giraldi
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Gelson Tiago dos Santos Tavares da Silva
Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares

Prof. Dr. Jeferson Almeida Dias
Instituição: Universidade Federal de Lavras



Documento assinado eletronicamente por **Jeferson Almeida Dias, Usuário Externo**, em 17/02/2022, às 18:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tânia Regina Giraldi, Professor do Magistério Superior**, em 17/02/2022, às 18:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gelson Tiago dos Santos Tavares da Silva, Usuário Externo**, em 17/02/2022, às 18:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0674501** e o código CRC **1ABED988**.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho de mestrado não poderia chegar a bom porto sem o precioso apoio de várias pessoas.

Em primeiro lugar, agradeço a minha mãe Soraia Leite e a minha avó materna Maria do Rosário Leite, por todo apoio e compreensão, estimulando-me nos momentos mais difíceis. Obrigado por desejarem sempre o melhor para mim, pelo esforço que fizeram para que eu pudesse superar cada obstáculo em meu caminho e ir em busca dos meus sonhos.

Em segundo lugar, não posso deixar de agradecer a minha orientadora, Doutora Tânia Regina Giraldi, por toda a paciência, empenho e sentido prático com que sempre me orientou neste trabalho e em todos aqueles que estamos realizando durante o presente mestrado. Muito obrigado por ter me corrigido quando necessário sem nunca me desmotivar, agradeço também por toda sua dedicação, que o fez, por muitas vezes, deixar de lado seus momentos de descanso para me ajudar e me orientar. E, principalmente, obrigado por sempre ter acreditado e depositado sua confiança em mim ao longo desses anos. Sem sua orientação, apoio, confiança e amizade, não somente neste trabalho, mas em todo caminho percorrido até aqui, nada disso seria possível. Você é a minha maior referência profissional!

Ao meu coorientador, Vagner Romito de Mendonça, por todos os ensinamentos e disponibilidade.

Ao meu professor de graduação do curso de Engenharia Química da UNIFAE, Vinícius Santos Andrade que em algum momento plantou a semente da docência no meu coração e mudou todo o caminho que tinha imaginado profissionalmente até então, desejo um dia me tornar um profissional como você e inspirar outras pessoas a seguir este caminho.

Aos técnicos da UNIFAL-MG *campus* de Poços de Caldas, em especial ao Cristiano Ramos da Cunha por prontamente, quando solicitado, realizar alguns dos experimentos necessários para a realização desse trabalho.

À UNIFAL-MG e ao CNPq que tornaram este trabalho possível.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001,

RESUMO

O foco deste trabalho foi sintetizar Nb_2O_5 pelo método de oxidação por peróxido, e aplicar na adsorção dos poluentes acima citados, em meio aquoso. As variáveis de síntese foram temperatura (100 °C e 150 °C) e tempo (4, 12 e 24 horas). Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), Raman, análise térmica, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), potencial zeta e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras apresentaram elevada área superficial, que variou entre 126 e 206 m^2/g , e estrutura cristalina ortorrômbica. Por FTIR, verificou-se nas amostras a 100 °C o aumento do tempo de síntese causou redução na quantidade de água adsorvida, e que nas amostras sintetizadas a 150°C, o aumento do tempo de síntese promoveu a hidroxilação superficial. Os valores de potencial zeta foram abaixo de -27 mV, o que indica que as nanopartículas apresentam elevada estabilidade em suspensão aquosa. Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que não houve variação significativa da morfologia das partículas. Nos estudos de adsorção, todas as amostras apresentaram elevada porcentagem de adsorção para o íon Mn^{2+} , sendo que variou entre 41,3% a 78,9%. Para o AM, selecionou-se a amostra sintetizada a 150 °C por 24 horas, os ensaios de adsorção foram promissores, mostrando que o tempo de equilíbrio foi de 90 min e a velocidade de adsorção seguiu a cinética de segunda-ordem, sugerindo a difusão química como o processo dominante. O modelo de isoterma que melhor se ajustou foi o de Freundlich. Assim, o material apresenta elevada capacidade de adsorção por ser nanométrico, com elevada área superficial, estabilidade em solução e, principalmente, devido aos grupos hidroxilados na sua superfície.

Palavras-chave: Nb_2O_5 ; síntese; manganês; azul de metileno; adsorção.

ABSTRACT

The focus of this work is to synthesise Nb₂O₅ nanoparticles by peroxide oxidation method, and to apply these particles in the adsorption of the pollutants above mentioned, in aqueous media. The synthesis variables were temperature (100 °C and 150 °C) and time (4, 12 and 24 hours). These nanoparticles were characterized by XRD, Raman, thermal analysis, FTIR, zeta potential and scanning electron microscopy (SEM). The samples presented high surface area, which varied between 126 and 206 m²/g, and orthorhombic crystal structure. By FTIR, it was verified that increase in the synthesis time of the samples obtained at 100 °C caused a reduction in the amount of adsorbed water, and that in the samples synthesized at 150 °C, the increase in the synthesis time promoted surface hydroxylation. The zeta potential values were below -27 mV, indicating that the nanoparticles are stable in aqueous suspension. Scanning electron microscopy (SEM) analysis revealed that there was no significant variation in nanoparticles morphology. In the adsorption studies, all samples showed a high percentage of adsorption for the Mn²⁺ ion, ranging from 41.3% to 78.9%. For MB, a sample obtained at 150 °C for 24 was selected, the adsorption assays were promising, showing that the equilibrium time was 90 min and the adsorption rate followed second-order kinetics, suggesting chemical diffusion as the dominant process. The best-fitting isotherm model was Freundlich's. Thus, the material has a high adsorption capacity because it is nanometric, with high surface area, stability in solution and, mainly, due to the hydroxylated groups on its surface.

Keywords: Nb₂O₅; synthesis; manganese; methylene blue; adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do processo de adsorção	25
Figura 2 – Formatos principais das isotermas de adsorção	26
Figura 3 – Estrutura do corante azul de metileno	34
Figura 4 – Fluxograma de síntese do Nb ₂ O ₅	37
Figura 5 – Reator de vidro.....	38
Figura 6 – Reator hidrotérmico.....	38
Figura 7 – Curva padrão para o Azul de Metileno	46
Figura 8 – Difractogramas de raios X para as sínteses a 100 °C.....	49
Figura 9 – Difractogramas de raios X para as sínteses a 150 °C.....	49
Figura 10 – Análise térmica (TGA/DSC) para a amostra 4Nb100.....	51
Figura 11 – Análise térmica (TGA/DSC) para a amostra 24Nb100.....	51
Figura 12 – Análise térmica (TGA/DSC) para a amostra 4Nb150.....	52
Figura 13 – Análise térmica (TGA/DSC) para a amostra 24Nb150.....	52
Figura 14 – Espectro de FTIR das amostras obtidas a 100 °C	54
Figura 15 – Espectro de FTIR das amostras obtidas a 150 °C	55
Figura 16 – Espectro de FTIR para o complexo-amoniaco de nióbio.....	56
Figura 17 – Isoterma de adsorção de N ₂ para a amostra 4Nb100	58
Figura 18 – Isoterma de adsorção de N ₂ para a amostra 4Nb150	59
Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61
Figura 20 – Difractogramas de raios X para as amostras 24Nb150, e tratadas a 500°C e 700°C.	63
Figura 21 – Espectro RAMAN para a amostra 24Nb150.....	64
Figura 22 – FTIR das amostras 24Nb150, 24Nb150-500 e 24Nb150-700.....	65
Figura 23 – Capacidade de adsorção das amostras de Nb ₂ O ₅ para Mn ²⁺	67
Figura 24 – Valores de PZ de acordo com o pH para a amostra 24Nb100.....	68
Figura 25 – Porcentagem de adsorção para as amostras de Nb ₂ O ₅ para o AM	69
Figura 26 – Efeito do tempo (estudo cinético) na adsorção do AM para o Nb ₂ O ₅	71
Figura 27 – Ajuste de pseudo-primeira ordem para o Nb ₂ O ₅	73
Figura 28 – Ajuste de pseudo-segunda ordem para o Nb ₂ O ₅	73
Figura 29 – Efeito da concentração inicial de AM na adsorção.....	75
Figura 30 – Isoterma de adsorção experimental para o AM.....	76
Figura 31 – Ajuste para a isoterma de Langmuir.....	77
Figura 32 – Ajuste para a isoterma de Freundlich.....	77

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Fases do Nb ₂ O ₅ com suas estruturas e parâmetros de rede	18
Tabela 2 – Concentrações de Mn das águas do BF-4 e na legislação	32
Tabela 3 – Siglas e condições de síntese de cada amostra	39
Tabela 4 – Tamanho de cristalito para todas as amostras	50
Tabela 5 – Dados de perda de massa (%) em faixas de temperaturas específicas para as amostras de Nb ₂ O ₅	53
Tabela 6 – Dados de área superficial (BET), volume e tamanho médio de poros (BJH) para as amostras de Nb ₂ O ₅	57
Tabela 7 – Potencial Zeta das amostras de Nb ₂ O ₅	60
Tabela 8 – Resultados obtidos para o ensaio de variação de tempo (estudo cinético)	71
Tabela 9 – Capacidade de adsorção em função do tempo	72
Tabela 10 – Resultados obtidos para o ensaio cinético em função da capacidade de adsorção	72
Tabela 11 – Resultados obtidos para o ensaio variando a concentração inicial de AM (estudo de isoterma)	74
Tabela 12 – Parâmetros obtidos para os ajustes de Langmuir e Freundlich	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[Mn ²⁺]	Concentração de íons de manganês
AM	Azul de metileno
BET	Área Superficial pelo Método de Brunauer, Emmett e Teller
BF-4	Depósito de Estéril da Mina Osamu Utsumi
BJH	Tamanho de Poros pelo Método de Barret, Joyner e Halenda
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAM	Drenagem Ácida de Mina
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
INB	Indústrias Nucleares do Brasil
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NPC	Nióbio Peroxo-Complexo
OPM	Oxidação por Peróxido
PIB	Produto Interno Bruto
PZ	Potencial Zeta
TGA	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3	JUSTIFICATIVA	16
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1	NIÓBIO.....	17
4.2	MÉTODO DE SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS.....	18
4.2.1	Método sol gel	19
4.2.2	Método dos precursores poliméricos	20
4.2.3	Método de co-precipitação	21
4.2.4	Método hidrotérmico	22
4.3	ADSORÇÃO.....	24
4.3.1	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	27
4.3.2	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	28
4.3.3	Isoterma de Langmuir	29
4.3.4	Isoterma de Freundlich	30
4.4	MANGANÊS.....	31
4.5	AZUL DE METILENO.....	32
5	MATERIAIS E MÉTODOS	36
5.1	SÍNTESE DO Nb ₂ O ₅ NANOESTRUTURADO.....	36
5.2	CARACTERIZAÇÕES.....	40
5.2.1	Difratometria de raios X (DRX)	41
5.2.2	Análise térmica (TGA/DSC)	41
5.2.3	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	42
5.2.4	Medidas de área superficial por adsorção de N₂	42
5.2.5	Potencial Zetal (PZ)	43
5.2.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	43
5.2.7	Espectroscopia RAMAN	44
5.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	45
5.3.1	Ensaio de adsorção para o Mn²⁺	45
5.3.2	Ensaio de adsorção para o azul de metileno (AM)	46
5.3.2.1	Ensaio variando o tempo de contato (estudo cinético).....	47
5.3.2.2	Ensaio variando a concentração de partículas (isoterma de adsorção).....	47
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
6.1	CARACTERIZAÇÕES.....	48
6.1.1	Difratometria de raios X (DRX)	48
6.1.2	Análise térmica (TGA/DSC)	50
6.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	54
6.1.4	Medidas de área superficial por adsorção de N₂	57

6.1.5	Potencial Zeta (ZP)	59
6.1.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61
6.2	ESTUDO INVESTIGATIVO DA TRANSFORMAÇÃO DE FASE.....	62
6.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	66
6.3.1	Ensaio de adsorção para o Mn²⁺	66
6.3.2	Ensaio de adsorção para o azul de metileno (AM)	68
6.3.2.1	Ensaio variando o tempo de contato (estudo cinético).....	70
6.3.2.2	Ensaio variando a concentração de partículas (isoterma de adsorção).....	74
7	CONCLUSÃO	80
	REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

A conferência de Águas das Nações Unidas, em 1977, pode ser considerada como o início das discussões em âmbito mundial sobre problemas relacionados à água potável e condições sanitárias adequadas (BOLGOV; DEMIN, 2018). Em janeiro de 1992, na Conferência Internacional de Água e Meio Ambiente, realizada em Dublin, Irlanda, já se alertava sobre a escassez e o mau uso da água como fatores de grande e crescente risco ao desenvolvimento sustentável e à proteção ao meio ambiente. Desse debate, resultou um documento, a Declaração de Dublin, onde claramente se destaca que os problemas relacionados à gestão de recursos hídricos não são de natureza especulativa e necessitam de uma ação imediata e definitiva em diversos níveis (BRASIL, 2020). Neste contexto, um dos grandes problemas que afetam o meio ambiente é a poluição química, de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente de despejos residenciais e industriais (SARAVANAN *et al.*, 2021).

A atividade mineradora no Brasil também tem presença fundamental no Produto Interno Bruto (PIB) e representa 1,4% de todo o PIB nacional, sendo fornecedora de matéria-prima para todos os tipos de indústrias do país (IBRAM, 2019). No entanto, as atividades relacionadas às indústrias de mineração, principalmente no tocante às questões ambientais são problemas sérios e que merecem atenção, pois essas espécies oriundas de atividades de mineração (em especial os metais pesados) se tornam poluentes, pois são inseridos no sistema aquático através das indústrias e atividades mineradoras causando a contaminação do sistema aquático por metais pesados (YE *et al.*, 2021). Segundo também Salomons e Foster (2014) em alguns casos, os metais pesados podem atingir resíduos líquidos após o beneficiamento de minério.

Acerca da poluição hídrica, um dos processos industriais de grande impacto é a drenagem ácida de mina (DAM), que é um grave problema oriundo das atividades de mineração por prejudicar a qualidade de águas superficiais e subterrâneas, solos e sedimentos. A DAM é gerada especialmente pela oxidação de minerais contendo sulfetos e tem alta capacidade de lixiviação de elementos presentes no minério e nas rochas circundantes à área minerada. Essas drenagens são caracterizadas por pH baixo, alta condutividade e altas concentrações de Al, Fe, Mn, entre outros metais e metaloides, que são responsáveis pela acidez dessas drenagens, uma vez que podem sofrer reações de hidrólise (BERNARDEZ; OLIVEIRA; LIMA, 2021).

Podemos também citar as indústrias têxteis, que pela necessidade diária de vestuários e as utilizações variadas dos tecidos tornaram este tipo de indústria um setor emergente desde sua concepção. O setor têxtil vem se destacando quanto a perspectiva política, econômica, cultural e social, induzindo diferentes costumes e tendências ao longo das épocas. Desta maneira, as indústrias deste ramo foram progredindo em infraestrutura, assim como as seções de: fiação das fibras, beneficiamento, tecelagem, malharia e confecções (UDDIN, 2021).

Os efluentes provenientes destas indústrias apresentam resíduos de corantes, com características de alta resistência biológica e estabilidade química, como também outros compostos que dificultam o tratamento e acarretam impactos para o meio ambiente (KAUR; KUSHWAHA; SANGAL, 2018).

A escassez de recursos hídricos e a poluição ambiental tornaram-se problemas cada vez mais graves como resultado do abuso de água e da falta de tratamento, enquanto as necessidades industriais globais de água continuam crescendo a um ritmo alarmante. A contradição entre essas duas tendências obriga os fabricantes industriais a adotar uma produção mais limpa com tecnologias capazes de economizar o consumo de água e reduzir a poluição da água. A indústria têxtil é caracterizada pela alta utilização de água e também uma das que apresenta maior índice de poluição hídrica no mundo (SLAMA *et al.*, 2021).

O descarte da água residual proveniente do processo têxtil que não é tratada corretamente possui elevado potencial de risco para a saúde humana devido a seus efeitos ecotoxicológicos negativos e bioacumulação na vida silvestre. A natureza recalcitrante dos corantes, ou seja, característica de ser um composto orgânico de biodegradação muito lenta, torna suas descargas em corpos receptores uma fonte significativa de poluição. Como consequência desta característica observa-se coloração indesejada ao corpo de água, o que reduz a penetração da luz solar e torna-o resistente a ataques fotoquímicos e biológicos à vida aquática (AFRIN *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2015).

O processo de adsorção oferece flexibilidade de operação e pode produzir um efluente tratado de alta qualidade se o sistema de adsorção é planejado corretamente. Adsorventes com propriedades diferentes como área superficial e tamanhos de poros podem ser usados para remover diferentes tipos de poluentes como metais pesados ou poluentes orgânicos. Por exemplo, contaminantes eletricamente carregados, tendem a adsorver espécies com superfície eletricamente carregada de carga oposta

(GUPTA *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2020).

Estudos já realizados pelo nosso grupo de pesquisa apresentaram bons resultados ao utilizar o Nb₂O₅ como material adsorvente. Estudou-se o Nb₂O₅ comercial como adsorvente do corante azul de metileno, o qual promoveu adsorção de 67% de uma solução 10 mg/L do corante. Este resultado promissor pode ser justificado pelo fato de o azul de metileno ser uma molécula catiônica, e o Nb₂O₅ apresentar superfície negativamente carregada. De fato, a literatura reporta que este material apresente potencial zeta abaixo de -30 mV (LOPES, 2013). Assim, acredita-se que a alta capacidade adsorvente tenha se dado pela forte atração eletrostática entre o corante e o óxido.

Neste cenário, o presente trabalho consiste em obter Nb₂O₅ por síntese química hidrotermal pelo do método de oxidação por peróxido. Foram variados os parâmetros de síntese para a obtenção deste material, o qual foi utilizado para estudos de adsorção do cátion Mn²⁺ e do corante azul de metileno, ambos em meio aquoso. Espera-se que esse trabalho possa contribuir em futuras aplicações que tangem descontaminação de áreas degradadas, a fim de minimizar os impactos ambientais aqui discutidos.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral e os objetivos específicos são:

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar nanopartículas de Nb_2O_5 e posterior avaliação do seu potencial de adsorção para poluentes em meio aquoso.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar nanopartículas de Nb_2O_5 pelo método oxidação por peróxido;
- b) Estudar a influência dos parâmetros de síntese - temperatura e tempo de reação – nas fases cristalinas formadas, área superficial e capacidade adsortiva;
- c) Caracterizar as nanopartículas sintetizadas pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise térmica, Potencial Zeta, Análises de Área de Superfície por fisissorção de N_2 (BET) e Microscopia Eletrônica;
- d) Avaliar o potencial de adsorção do Nb_2O_5 sintetizado para o metal Mn^{2+} e o corante azul de metileno, ambos em meio aquoso;
- e) Estabelecer uma relação entre os parâmetros de síntese e o potencial adsortivo das nanopartículas;
- f) Aplicar modelos de cinética e isoterma de adsorção.

3 JUSTIFICATIVA

Em todo o mundo, a qualidade de vida e segurança econômica e ambiental está atrelada a aplicação de novos materiais. Assim, há a necessidade de sintetizar e processar materiais, de se descobrir novos e de integrá-los em tecnologias economicamente eficientes e ecologicamente seguras. O meio ambiente emergiu como um assunto crítico não apenas devido ao impacto direto sobre a qualidade de vida, mas também por seu impacto nos processos e produtos industriais. Assim, há sempre uma busca por métodos que evitem impactos ambientais e, quando isso não ocorre, existe um papel fundamental da comunidade científica em mitigar esses impactos gerados pelas indústrias decorrentes do desenvolvimento tecnológico e produção em massa.

No Brasil está concentrado 90% das reservas mundiais de nióbio, além de ser o maior produtor e exportador de Nb_2O_5 do mundo. O Ministério de Minas e Energia do Brasil recomenda ampliar e disseminar a utilização do nióbio no país pelas indústrias siderúrgica e metalúrgica, além de fomentar, por meio da pesquisa, o desenvolvimento de novos produtos e compostos para em diversos tipos de setores da sociedade (BRASIL, 2020).

Neste contexto, surge a proposta de aplicação do Nb_2O_5 como material adsorvente eficiente na remoção de poluentes em meio aquoso. No presente trabalho o metal a ser analisado será o Mn^{2+} e o corante Azul de Metileno (AM), muitas vezes presente em meio aquoso resultante da atividade mineradora ou em águas residuárias de indústrias têxteis onde o seu uso faça-se presente e assim contribuir com a mitigação dos impactos ambientais criados pelo homem na busca de melhores condições tecnológicas e econômicas.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será discutida a revisão bibliográfica que suporta o presente trabalho.

4.1 NIÓBIO

Niobium (Nb) é o nome dado ao elemento de número atômico 41 em homenagem a filha do rei mitológico grego Tantalus, chamada Niobe. Ele foi descoberto em 1801 por Hatchett e este nome foi oficialmente adotado pelo IUPAC em 1950. O principal produtor de nióbio do mundo é o Brasil que contabiliza 60% da produção total, seguido por Canadá, Nigéria e República Democrática do Congo (LASKOSKI *et al.*, 2021). Pelo fato do Brasil ser o maior produtor mundial de nióbio, é importante que estudos sejam direcionados no sentido da geração de aplicações tecnológicas que agreguem valor a esse elemento e seus compostos.

No Brasil, está instalada a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Esta empresa comercializa produtos industrializados de maior valor agregado. São mais de quinze etapas de beneficiamento e industrialização para produzir o produto final de nióbio, sendo responsável por cerca de 80% dos produtos industrializados de nióbio (CBMM, 2020). A empresa fornece, entre outros produtos, o complexo amoniacal de nióbio. No presente projeto, este composto foi utilizado como reagente precursor na síntese do Nb_2O_5 via tratamento hidrotermal.

O Nb_2O_5 ocorre em variadas estruturas polimorfas. Brauer (1941) demonstrou a ocorrência do Nb_2O_5 em três formas alotrópicas as quais são obtidas a partir de sínteses variando-se temperatura e pressão. Brauer encontrou a fase denominada de T, Frevel e Rinn encontraram uma fase denominada TT. As duas estruturas cristalinas do Nb_2O_5 (que se formam em temperaturas baixas, TT e T), são semelhantes, porém, a fase T apresenta maior estabilidade em solução comparada a fase TT. As fases apresentam padrões de difrações de raios X similares, em que a maioria dos ângulos de difração presentes na fase T (ortorrômbica), ocorrem como um pico na fase TT (pseudo-hexagonal). Todavia, a estrutura TT nem sempre se forma a partir de componentes puros como materiais precursores. Estas observações sugerem que a fase TT deve ser simplesmente uma forma menos cristalina da forma T, estabilizada por impurezas (PEI *et al.*, 2021).

Segundo Waring *et al.* (1973) a fase T, existe tanto em baixas temperaturas e altas pressões, como em altas temperaturas e altas pressões. Na Tabela 1 são apresentadas as fases do óxido de nióbio e suas respectivas estruturas e parâmetros de rede. Como na literatura existem várias nomenclaturas para as mesmas fases de Nb₂O₅, neste trabalho foi adotada a nomenclatura proposta por Brauer (1941), e mais tarde estendida por Ko e Weissman (1990).

Tabela 1 - Fases do Nb₂O₅ com suas respectivas estruturas e parâmetros de rede

Composto	Estrutura	Parâmetro de rede
TT-Nb ₂ O ₅	Pseudo-hexagonal	a=3,607 Å, c=3,925 Å
T-Nb ₂ O ₅	Ortorrômbica	a=6,175 Å, b=29,175 Å, c=3,930 Å
B-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=12,73 Å, b=4,88 Å, c=5,56 Å
M-Nb ₂ O ₅	Tetragonal	a=20,44 Å, c=3,822 Å
N-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=28,51 Å, b=3,830 Å, c=17,48 Å
H-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=21,153 Å, b=3,8233 Å, c=19,356 Å
P-Nb ₂ O ₅	Tetragonal	a=3,876 Å, c=25,43 Å
R-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=12,79 Å, b=3,826 Å, c=3,983 Å

Fonte: KO; WEISSMAN (1990, p. 33).

4.2 MÉTODO DE SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS

Atualmente, muito esforço científico tem sido conduzido para o desenvolvimento de materiais nanoestruturados. Isto porque a utilização de materiais em escala nanométrica promove melhoria e até mesmo o surgimento de interessantes propriedades tais como: elevada área superficial, controle de morfologia e tamanho das nanopartículas, grau de cristalinidade e natureza da fase cristalina ajustável e quantidade de grupos superficiais. Estas propriedades podem ser adquiridas aplicando as adequadas metodologias de síntese (SIMONENKO *et al.*, 2021;).

Neste contexto, será feita uma curta revisão bibliográfica que abordará alguns métodos químicos de obtenção de nanomateriais, dentre eles: sol-gel, precursores poliméricos, co-precipitação, peroxo-complexos e síntese hidrotérmica.

4.2.1 Método sol-gel

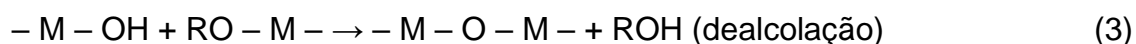
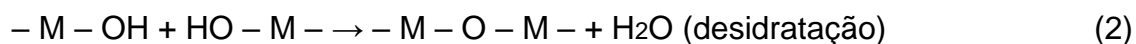
O método sol-gel utiliza-se de uma longa classe de processos de síntese de materiais no qual uma fase sólida, denominada gel, é formada por meio da gelificação de uma solução coloidal, denominada sol. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão (LING; ABDULBARI; CHIN, 2021; LOPES, 2015). A partir do gel seco é realizado tratamento térmico é utilizado para remover resíduos de síntese, estabilizar o gel, densificar ou estabilizá-lo (HENCH; WEST, 1990; LOPES, 2015).

Quando se utiliza a rota sol-gel baseada na hidrólise de alcóxidos (composto organometálico), redes poliméricas inorgânicas são formadas sucessivamente. Vários parâmetros influenciam as reações de hidrólise e policondensação, tais como concentração molar de água, solventes utilizados, temperatura e pH. Com o correto controle desses fatores, um gel polimérico pode ser formado (GIRALDI, 2007).

Alcóxidos metálicos geralmente têm fórmula $M(OR)_n$, sendo M um íon metálico e R um grupo alquil. Com a adição de água, o alcóxido metálico sofre hidrólise, representada de acordo com a Equação 1 (GIRALDI, 2007):



A reação de hidrólise é acompanhada por policondensação e formação de ligações $-M-O-M$ por desidratação ou dealcolação como descrito nas Equações 2 e 3:



O gel pode ser formado de duas maneiras: no primeiro caso, a concentração de espécies poliméricas dispersantes aumenta com a eliminação do solvente e conseqüentemente a probabilidade da formação de uma rede aumenta. Quando ocorre a interação entre as espécies poliméricas, há um grande aumento da viscosidade do meio. O envelhecimento da solução, o qual permite o processo de hidrólise e policondensação, é outro modo de promover a reação de polimerização, catalisada por ácido ou base. Uma rede é formada pela contínua reação de

polimerização. Assim, géis poliméricos são formados (PARTLOW; YOLDAS, 1981).

O primeiro relato encontrado na literatura, que reporta a obtenção de géis de Nb_2O_5 foi em 1986, segundo Alquier, Vandeborre e Henry (1986), em que o Nb_2O_5 foi obtido através de duas rotas de sínteses, conhecidas como desestabilização do sol e hidrólise do alcóxido. Ao passar dos anos, diversas variantes do método sol-gel foram surgindo. Ristic, Popovic e Music (2004), obtiveram pós de Nb_2O_5 preparados pelo método sol-gel. Em meio alcoólico, ocorreu hidrólise rápida com adição de uma solução concentrada de NH_4OH para promover a precipitação das nanopartículas, ou, hidrolisado lentamente pela adição de uma pequena quantidade de H_2O . Diversas faixas de temperatura foram estudadas a fim de verificar a transição de fases do Nb_2O_5 (amorfo) para Nb_2O_5 (TT). Foi observado a 300 °C uma fração cristalina da fase TT- Nb_2O_5 na amostra obtida a partir da água como reagente, enquanto que na amostra precipitada com NH_4OH esta transição ocorreu a 500 °C. O aumento na temperatura de tratamento ocasionou um aumento no tamanho médio das partículas, influenciando assim a sua morfologia.

Buha *et al.* (2010) obtiveram Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e HfO_2 via rota sol-gel modificada, em meio não aquoso. Esta rota foi baseada na reação solvotérmica dos correspondentes cloretos metálicos com álcool benzílico. Obteve-se a fase cristalina TT- Nb_2O_5 com tamanhos entre 18 e 35 nm, quando o precipitado foi tratado termicamente a 250 °C. Sreethawong, Ngamsinlapasathian e Yoshikawa (2012) obtiveram partículas de Nb_2O_5 mesoporosas pelo método sol-gel modificada com a adição do surfactante hidrocloreto de laurilamina, com calcinação a temperatura de 500 °C, obtendo a fase cristalina T- Nb_2O_5 , nanopartículas com tamanho médio de 12 nm e área superficial de 97 m^2/g .

4.2.2 Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos ou método Pechini modificado consiste na formação de uma cadeia polimérica, com os metais complexados por um ácido hidroxicarboxílico, como por exemplo, o ácido cítrico. Sendo os íons metálicos complexados nos sítios ativos do ácido cítrico, forma-se um citrato metálico. As moléculas do citrato metálico são polimerizadas com a adição de um agente polimerizante, sendo usualmente utilizado o etilenoglicol. O aquecimento desta mistura a uma temperatura entre 70 °C e 100 °C promove a eliminação da água e a

formação da chamada solução polimérica. Com isto, se obtém um poliéster com íons metálicos homoganeamente distribuídos. Posteriores tratamentos térmicos possibilitam a eliminação de matéria orgânica e cristalização do material de interesse. O processo é viável para sínteses com um rigoroso controle de estequiometria, morfologia do pó e pureza da fase (BERTOLINI *et al.*, 2005; MACIEL; LONGO; LEITE, 2003; TRACTZ *et al.*, 2021). O método dos precursores poliméricos permite também um excelente controle da viscosidade da solução polimérica (também denominada resina), controlada pela razão molar entre o composto complexante e o metal (LOPES, 2015).

4.2.3 Método de co-precipitação

O método de co-precipitação pode ser induzido de várias maneiras para a obtenção de materiais nanoestruturados, a formação de produtos insolúveis por meio de reações químicas é o método mais comum (LOPES, 2015). As reações de precipitação para a síntese de óxidos inorgânicos podem ser divididas em duas categorias: co-precipitação direta do óxido e a co-precipitação do precursor (geralmente o hidróxido do metal) que necessita de uma etapa posterior de tratamento térmico para cristalização (AJEESHA *et al.*, 2021; MAI; TIEN, 2021; TIEN; HIEN; VU^BNG, 2021).

Esta metodologia permite a obtenção de óxido de nióbio com fase e morfologia controlada pelas características do sistema, como o agente precipitante e a temperatura de tratamento térmico utilizada. Com esta metodologia é possível também obter Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com elevada área superficial específica (até $230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005; TAGLIAFERRO *et al.*, 2011).

Uma importante e útil variante desta síntese é promover a precipitação do material de interesse na presença de outro cátion que possa ser incorporado na estrutura cristalina do óxido, num sistema de dopagem (LOPES, 2015). Rezende *et al.* (2012) sintetizaram nanopartículas de um compósito de Nb_2O_5 na presença de ferro em solução. A formação de Nb_2O_5 dopado com Fe^{3+} pela substituição isomórfica de Nb^{5+} das estruturas cristalinas, ou a segregação de fase com formação da hematita (Fe_2O_3), foram dependentes da concentração de Fe utilizada durante a precipitação. Esta metodologia também se mostrou versátil na obtenção de compósitos de Nb_2O_5 associados a materiais como o $\alpha\text{-FeOOH}$ (OLIVEIRA, 2007), celulose (MASCHIO;

PEREIRA; SILVA, 2012) e CeO₂ (STOSIC, 2012).

4.2.4 Método hidrotérmico

A síntese hidrotérmica pode ser definida como um método de formação e crescimento de cristais por meio de reações químicas que ocorrem em um reator fechado contendo uma solução aquosa, que é aquecida acima da sua temperatura de ebulição, atingindo assim pressões superiores a 1 atm (SHI; SONG; ZHANG, 2013). A água a temperaturas elevadas tem um papel essencial nas transformações de um reagente precursor, uma vez que propriedades como a densidade e viscosidade, são alteradas em tais condições. A água atua como um agente da reação, acelerando o processo cinético das reações de hidrólise. Com o aumento da temperatura, a solubilidade das espécies iônicas é aumentada e, com a baixa viscosidade da água, passam a ter maior mobilidade, permitindo a rápida formação dos núcleos, com alta uniformidade (MOURÃO, 2009). O controle preciso das condições de síntese hidrotérmica é condição essencial na preparação de materiais nanoestruturados com as características desejáveis (FELÍCIO-FERNANDES; LARANJEIRA, 2000; MAI; TIEN, 2021).

O método hidrotérmico vem sendo muito utilizado para a síntese de óxidos, especialmente para a obtenção de materiais nanoestruturados. Um sistema hidrotérmico trabalha em pressões elevadas, o que permite que o solvente se mantenha em estado líquido em temperaturas maiores do que a do seu ponto de ebulição. Desta forma, há um aumento considerável da solubilidade do precursor, principalmente quando ainda amorfo. Outra característica das sínteses hidrotérmicas é que a cristalização ocorre normalmente em temperaturas mais baixas do que as típicas de cristalização por calcinação, o que permite o melhor controle do processo de formação de partículas (CUSHING, 2004; FENG; XU, 2000).

Além disso, o aumento da solubilidade das partículas pode favorecer processos de crescimento por *Ostwald ripening* de pendentos da difusão de íons em solução (LIFSHITZ; SLYOZOV, 1961; OSKAM *et al.*, 2002). Por outro lado, trabalhos mais recentes têm demonstrado também a ocorrência dos fenômenos de coalescência orientada (*oriented attachment*) no crescimento de partículas em síntese hidrotérmica devido ao aumento dos eventos de colisão interarticular, mostrando que este fenômeno também deve ser considerado neste processo (PENN; BANFIELD, 1999,

RIBEIRO *et al.*, 2006; RIBEIRO *et al.*, 2005).

Diversas metodologias de preparação de compostos de nióbio por meio de tratamento hidrotérmico têm sido relatadas na literatura. Porém, é consenso que esta metodologia apresenta dificuldades concernentes à cristalização do material, resultando em materiais com baixa cristalinidade. Uekawa e colaboradores (2003), por exemplo, propuseram um método de síntese que consiste na dissolução de cloreto de nióbio (NbCl_5) em etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), com a adição posterior de uma solução aquosa de amônia em diferentes concentrações, que variam de 0,3 a 1 mol L^{-1} , levando à precipitação do ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Neste estudo, a suspensão coloidal obtida foi tratada hidrotermicamente em diferentes tempos (1 – 7 dias) e temperatura (75 – 95 °C), porém não foi possível a obtenção da fase cristalina. Alternativamente, após lavagem do precipitado e adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a suspensão foi levada para tratamento hidrotérmico e os resultados mostraram a obtenção de nanopartículas cristalinas de Nb_2O_5 . Entretanto, esta cristalização ocorreu apenas em condições especiais, quando foram utilizadas soluções de amônia em baixa concentração (0,3 mol L^{-1}). A concentração da solução de NH_3 utilizada como agente precipitante afetou a estrutura do complexo oxo-hidroxo de Nb^{5+} , o que acarretou em variações na composição do produto final de síntese (UEKAWA *et al.*, 2003).

Dadas as condições específicas necessárias em sínteses hidrotérmicas, diversos precursores são passíveis de serem utilizados nesta via de síntese para fornecer o metal formador do óxido. Luo, Wei e Wei (2009) obtiveram nanobastões de Nb_2O_5 a partir do tratamento hidrotérmico do nióbio metálico em água a 200 °C por 30 dias, obtendo nanobastões com alta cristalinidade, diâmetro de aproximadamente 50 nm e comprimento de até vários micrômetros. Estes autores também sintetizaram nanopartículas de Nb_2O_5 via tratamento hidrotérmico utilizando NbO_2 como precursor (LUO; WEI, 2009). Demonstrando a versatilidade desta rota, os diferentes tempos de tratamento conduziram a materiais com diferentes morfologias, como nanofolhas e nanobastonetes.

O método de oxidação por peróxido, considerado um método de síntese limpo, consiste na formação de um complexo metálico solúvel e estável pela adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a um precursor do metal de interesse, podendo ser precipitado/cristalizado sob condições hidrotérmicas. Por este método, Leite e colaboradores (2006) sintetizaram nanopartículas de Nb_2O_5 com o tratamento hidrotérmico de uma solução do complexo precursor. Variações na temperatura de

tratamento ocasionaram variações morfológicas devido às diferentes condições impostas, que levaram a diferentes mecanismos de crescimento do óxido.

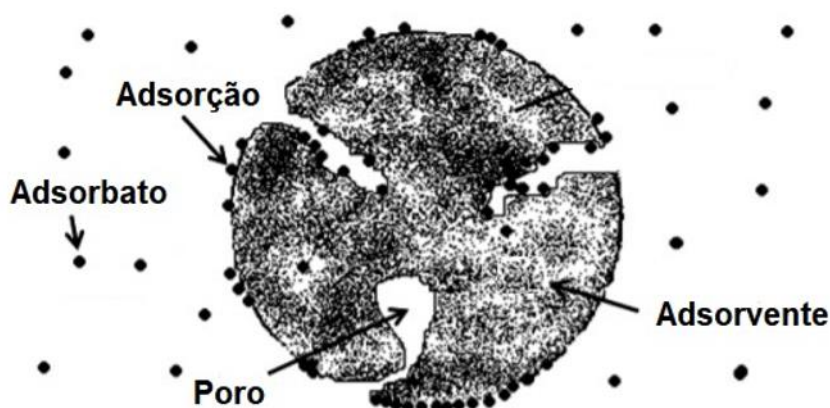
Lopes, Paris e Ribeiro (2014) utilizando esta mesma metodologia de síntese, estudaram a influência das variáveis tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico nas propriedades finais dos materiais. Foram obtidas nanopartículas de Nb_2O_5 na fase cristalina T com diferentes morfologias (esféricas ou nanobastonetes) e tamanho médio variando entre 30 e 40 nm. Estes materiais apresentaram área superficial específica na faixa de 130 a 200 m^2/g , dependendo das condições hidrotérmicas aplicadas. A variação morfológica encontrada também foi atribuída aos diferentes mecanismos de crescimento dependentes das condições de tratamento.

Este método de foi o escolhido no presente trabalho para a síntese do Nb_2O_5 por ser considerado um método “suave”, ou seja, permite que a síntese seja realizada em baixas temperaturas (100 °C – 200 °C). Assim, consegue-se a obtenção de nanopartículas com superfícies controladas, uma vez que este tipo de síntese ocorre em condições brandas de temperatura, não eliminando os grupos hidroxila da superfície do material e conseqüentemente, o material teria maior número de sítios ácidos, favoráveis ao processo adsorptivo.

4.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno essencialmente de superfície no qual uma espécie classificada como adsorvato, que pode estar no estado gasoso ou dissolvida em solução, entra em contato com um sólido, conhecido como adsorvente, interagindo com este e depositando-se em sua superfície por meio de ligações interatômicas (ATKINS; PAULA, 2008).

Figura 1 - Esquema do processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de Montanher *et al.* (2007, p. 53).

Uma vez que o processo de adsorção se inicia, ele ocorre até que um equilíbrio de adsorção/dessorção do adsorbato seja estabelecido. As espécies (moléculas, átomos, íons, etc.) podem se ligar de duas maneiras diferentes a uma superfície sólida. A adsorção pode ser classificada em adsorção física ou adsorção química, sendo a principal forma de diferenciação a energia de ligação estabelecida entre o adsorvente e o adsorbato (ATKINS; PAULA, 2008).

Na adsorção física (também chamada fisissorção) há ligações secundárias entre o adsorbato e o adsorvente, tendo suas identidades preservadas, e as energias de ligações são da ordem de 20 kJ/mol. Já na adsorção química (também chamada quimissorção), as espécies unem-se a superfície do adsorvente por ligações químicas (na maioria das vezes por meio de ligações covalentes) e tendem a acomodar-se em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o adsorvente, a energia envolvida na ligação é na faixa de 200 kJ/mol (ATKINS; PAULA, 2008).

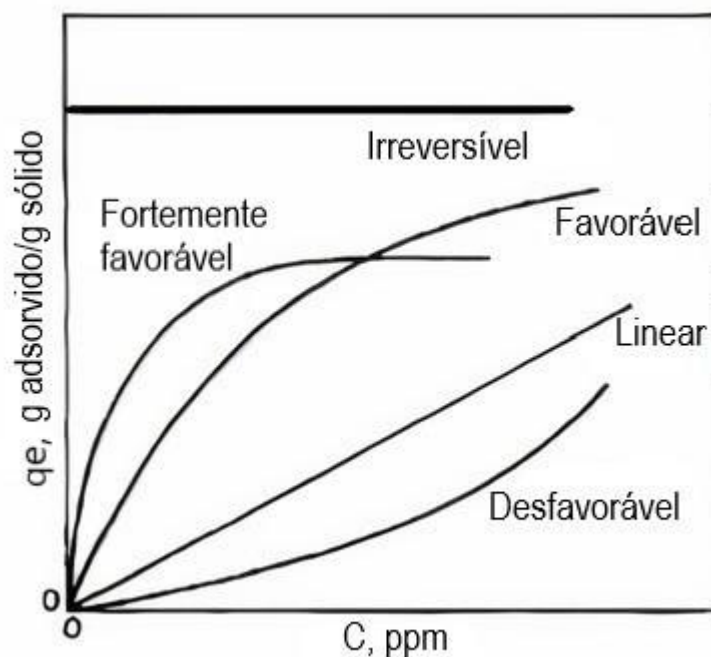
Em relação ao adsorvente, vários fatores estão envolvidos no processo de adsorção, os quais incluem: área superficial e a distribuição do tamanho dos poros, a densidade e também o tipo de grupos funcionais presentes na superfície. Na maioria das vezes, quanto maior a área superficial do adsorvente empregado, maior é a sua capacidade de adsorção. Porém, a natureza do adsorbato também tem influência no processo de adsorção, como temperatura do meio, o tipo de solvente, a taxa de agitação, concentrações das espécies, pH etc. (FERNANDES, 2005).

Uma vez que o processo de adsorção se inicia, ele decorre até o que um equilíbrio de adsorção/dessorção do adsorbato seja estabelecido (SANTOS *et al.*,

2016), quando um determinado volume de um fluido contendo o adsorbato entra em contato com uma dada quantidade do adsorvente, a adsorção ocorre até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante (C_e). Nesse estágio, o sistema atinge o equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada.

Representações gráficas envolvendo q_e e C_e podem ser feitas a partir de dados experimentais. Uma vez que a massa do adsorvente permaneça constante e variando as concentrações iniciais do adsorbato, obtém-se o que é chamado de uma isoterma de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Diferentes formatos para a isoterma podem ser obtidos, e sua forma está relacionada à dependência do tipo de adsorção (química ou física), das características físico-químicas do adsorbato e das propriedades do sistema (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SILVA, 2010). A Figura 2 representa exemplos de isotermas de adsorção.

Figura 2 – Formatos principais das isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de McCabe *et al.* (1998, p. 801).

A partir da Figura 2, podem ser identificadas quatro formas para a isoterma: linear, favorável, desfavorável e irreversível. No caso da isoterma linear, a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio para o adsorbato na fase líquida. Para o caso favorável, onde a isoterma

assume um formato côncavo para baixo, há uma capacidade de remoção com relação ao processo de adsorção, mesmo para quantidades menores de adsorvato. Para o caso desfavorável, com formato de concavidade para cima, a capacidade de remoção só é satisfatória em altas concentrações de adsorvato. Para o caso irreversível, a isoterma apresenta um comportamento constante que independe da concentração e é um caso limite das isotermas favoráveis, ou seja, para concentrações muito baixas de adsorvato, são obtidas excelentes capacidades de remoção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os parâmetros de análise e entendimento dos mecanismos de adsorção englobam principalmente o estudo do equilíbrio (isotermas) e a cinética, com os modelos para ambos estes parâmetros descritos a seguir.

4.3.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A cinética de adsorção de um sistema pode ser analisada de maneira simples, através da equação de Lagergren de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), baseada na capacidade de adsorção dos sólidos, dada pela Equação 4:

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

onde:

- a) k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e;
- b) q_e e q_t são as quantidades de adsorbato retido no adsorvente no equilíbrio e no tempo t respectivamente (mg/g).

Integrando-se a Equação 4 e aplicando-se as condições de contorno: $q_t=0, t=0$; quando $q_t=q_t, t = t$, obtém-se a Equação 5:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

O valor de k_1 pode ser determinado pelo gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t . Este modelo parte do princípio de que a velocidade de remoção do adsorbato ao longo do tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de

saturação e ao número de sítios ativos no adsorvente (LAGERGREN, 1898).

4.3.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi desenvolvido por Ho e McKay (1999) e pode ser expresso de acordo com a Equação 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

onde:

- a) k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g/mg.min) e;
- b) q_e e q_t são as quantidades de adsorbato retido no adsorvente no equilíbrio e no tempo t respectivamente (mg/g).

Integrando a Equação 6, similarmente à Equação 4, obtém-se a Equação 7:

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 \quad (7)$$

Linearizando a Equação 7, têm-se a Equação 8:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico t/q_t versus t . Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, a plotagem de t/q_t versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

Este modelo considera que a velocidade de adsorção depende da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio, além disso, esse modelo essencialmente envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre adsorvente e adsorbato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

4.3.3 Isoterma de Langmuir

Em 1916 Langmuir propôs um modelo bastante simples para prever o grau de adsorção de um gás na superfície do carvão ativado. Segundo Pino (2005), esse modelo pode ser aplicado a processos de adsorção envolvendo outras espécies e considera implicitamente que:

- a) A superfície contém um número fixo de sítios de adsorção;
- b) As espécies adsorvidas não interagem entre si;
- c) A adsorção é limitada à monocamada;
- d) A energia de adsorção de cada sítio independe da ocorrência de adsorção nos sítios vizinhos, sendo idêntica para todos os sítios;
- e) A adsorção é reversível.

Ou seja, a isoterma de Langmuir descreve a adsorção em sítios homogêneos de um adsorvente, em monocamadas. Feitas essas considerações, o modelo pode ser descrito da seguinte maneira (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

onde:

- a) q é a quantidade de adsorbato retido no adsorvente no equilíbrio (mg/g);
- b) $q_{m\acute{a}x}$ é o parâmetro de Langmuir relativo à capacidade máxima de adsorção (mg/g);
- c) K_L é a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção (L/mg ou L/mmol);
- d) C_e é a concentração de adsorbato na solução quando em equilíbrio (mg/L).

A Equação 9 é conhecida como Equação de Langmuir e considera que a atividade dos sítios é proporcional à sua concentração e que o número total de sítios é constante. Os valores de $q_{m\acute{a}x}$ e K_L podem ser determinados graficamente linearizando-se a Equação 9 da seguinte forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}K_L} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (10)$$

A representação gráfica de C/q versus C é uma função de primeira ordem

(linear), cujo coeficiente angular é dado por $1/q_{\text{máx}}$ e o coeficiente linear (interseção com o eixo C/q) é igual a $1/(q_{\text{máx}} \cdot K_L)$. Por fim, através dos parâmetros da reta ajustada pode-se obter o valor de $q_{\text{máx}}$, que é a capacidade de adsorção máxima considerando-se monocamada e, a partir desse valor, calcular o valor da constante de adsorção K_L para o sistema. A partir do modelo de Langmuir também pode-se calcular o fator de separação (R_L), que é obtido a partir dos resultados de $q_{\text{máx}}$ e K_L , como mostra a Equação (11) (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (11)$$

onde:

a) C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mg/L).

A partir de R_L é possível descrever o processo de adsorção: Se $R_L > 1$ o adsorbato apresenta maior afinidade em relação à fase líquida que à sólida; se $0 < R_L < 1$ o adsorbato prefere a fase sólida à fase líquida, portanto a adsorção é favorável; Quando $R_L = 1$ a isoterma é linear, ou seja, a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida e quando $R_L = 0$ o processo é irreversível (ELEMEN *et al.*, 2012).

4.3.4 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich, a qual é uma formulação empírica, descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e, assim sendo, assume adsorção em multicamadas. Essa isoterma sugere que a concentração de soluto na superfície do adsorvente aumenta com o aumento da concentração de soluto na solução (SUKSABYE *et al.*, 2008).

A Isoterma de Freundlich é dada por:

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (12)$$

onde:

- a) q é a quantidade de adsorbato retido no adsorvente no equilíbrio (mg/g);
- b) C_e é a concentração de adsorbato na solução quando em equilíbrio (mg/L) e;
- c) K_F e n são constantes experimentais;

K_F indica a capacidade de adsorção do adsorvente e n o efeito da concentração na capacidade de adsorção, ou seja, a intensidade da adsorção (SALVADOR, 2009).

A Equação 12 pode ser linearizada, tomando o logaritmo dos dois lados:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (13)$$

Assim, os valores de K_F e n podem ser obtidos a partir de regressão linear, através de um gráfico de q versus $\log C_e$ que terá um coeficiente angular igual a $1/n$ e um intercepto em $\log K_F$ (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

Um fato que deve ser considerado quando este modelo for ajustado aos dados experimentais é que a equação é incapaz de prever dados de equilíbrio de adsorção em faixas de concentração elevadas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

4.4 MANGANÊS

Metais como o manganês são imprescindíveis aos seres humanos uma vez que participam de processos vitais, mas em altas quantidades tornam-se tóxicos e contaminam o meio ambiente (DUARTE, 2009). A deficiência do elemento em humanos é rara (GERBER *et al.*, 2002) e, em níveis elevados, pode provocar distúrbios de funcionamento cerebral, desenvolvendo uma síndrome neurológica irreversível similar à síndrome de Parkinson (TAKEDA, 2003). No meio aquoso, é encontrado normalmente na sua forma mais estável e de grande solubilidade, de íons bivalentes Mn^{2+} , sendo considerado poluente por suas propriedades organolépticas (TAFFAREL *et al.*, 2009). A presença de manganês em altas concentrações em ambientes aquáticos, normalmente de processos industriais, causa uma poluição inorgânica, uma vez que metais não são biodegradáveis, apresentam toxicidade e podem acumular no organismo de seres humanos e animais (GILLISPIE *et al.*, 2016).

Em vista disso, o Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, estabelece que o limite para o descarte de manganês em efluentes seja de 1 mg/L, e que o pH deva situar-se entre 5 e 9 para o descarte. Para corpos receptores de classe 1, cuja

água destina-se ao consumo humano, após desinfecção, esse limite é mais rigoroso, sendo de 0,1 mg/L de Mn total (CONAMA, 2006; CONAMA, 2011; SILVA *et al.*, 2012). Já o Ministério da Saúde estabelece que a concentração máxima deste íon seja de 0,4 mg/L para águas de consumo humano (BRASIL, 2021). A Tabela 2 apresenta os parâmetros de qualidade das águas do BF-4, segundo Fernandes (2000) e Souza *et al.* (1995), bem como os valores permitidos por lei, referentes à portaria nº 518/04 do Ministério da Saúde (padrão de potabilidade) e a Resolução nº 357/05 do CONAMA (critérios de classificação de uso). Segundo Keen *et al.* (2013) a toxicidade do manganês foi relatada em indivíduos que consumiram água contendo altos níveis (≥ 10 mg Mn) de manganês por longos períodos de tempo.

Tabela 2 - Concentrações de Mn das águas do BF-4 e na legislação

Espécie Química	BF-4 (mg/L)	Portaria nº 518/04 (mg/L)	Resolução nº 357/05 (mg/L)
Mn	100	0,1	0,4

Fonte: Autor (2022).

Para essas concentrações de manganês o tratamento de águas residuais exige o uso de fortes oxidantes em pH extremamente básico, o que está longe de ser uma solução viável, uma vez que geraria um efluente com outros problemas também venturosos (FARIAS, 2014). Sendo assim, a remoção de manganês é um dos desafios mais difíceis na gestão da água na indústria de mineração (SILVA *et al.*, 2012).

Portanto, em vista dos conhecimentos expostos nesta seção de revisão, visa-se utilizar o Nb₂O₅ sintetizado pelo método de oxidação por peróxido para adsorver íons Mn²⁺ em solução aquosa. Os materiais e métodos utilizados para esta execução serão discutidos na Seção 5.

4.5 AZUL DE METILENO

A resolução nº430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) não menciona condições e padrões específicos para efluentes têxteis, mas indica algumas condições para o lançamento dos efluentes em geral como: pH entre 5 e 9, temperatura do efluente a ser lançado abaixo de 40°C, quantidade de materiais

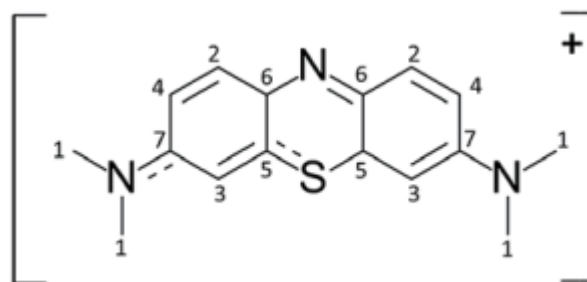
sedimentáveis no limite de 1 mL/L feito em teste com cone Imhoff, valor de demanda biológica de oxigênio no período de 5 dias de até 120 mg/L , não apresentar materiais flutuantes e valor de óleos e graxas de até 100 mg/L . No que diz respeito às orientações para gestão de efluentes esta mesma resolução, artigo 27, recomenda que as 21 matrizes poluidoras efetivas ou com capacidade poluidora devem investigar práticas de gestão dos seus efluentes objetivando o uso consciente da água, empregando técnicas para diminuição de geração e aprimoramento da qualidade dos efluentes (BRASIL, 2021).

O tingimento têxtil utilizando tintura natural tem sido realizado desde os últimos cinco mil anos. Somente no século XIX a descoberta de corantes sintéticos foi mencionada, o que subtraiu bastante o emprego de corantes naturais. Os corantes sintéticos podem ser produzidos em grande escala e podem ser usados em várias indústrias, como por exemplo: tecidos, papel, alimentos, couro, cosméticos, produtos farmacêuticos, pesquisa agrícola. Os corantes são organizados em diferentes classes que avaliam seu comportamento macroscópico, bem como as suas funcionalidades predominantes (NATARAJAN *et al.*, 2013).

A classificação dos corantes comerciais é dada de várias maneiras, podendo ser em termos de estrutura, cor e métodos de aplicação. Porém, devido às complexidades da nomenclatura de cores do sistema de estrutura química, a classificação fundamentada na aplicação é frequentemente favorável. Além dessas classificações, os corantes também são geralmente divididos levando em consideração a sua carga de partículas após a dissolução em meio aquoso, como por exemplo: corantes aniônicos (diretos, ácidos e reativos), catiônicos (todos básicos) e não-iônico (corantes dispersos) (GUARATINI; ZANONI, 2000).

O corante azul de metileno (AM) é classificado como um corante catiônico, apresenta boa solubilidade em água e tem sido aplicado no tingimento de tinturas para cabelo, papel, alguns tecidos, entre outros. O AM apresenta fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$, nomenclatura pela IUPAC como 3,7-bis(dimetilamino) cloreto de fenazatiônio, massa molecular de 319,85 g/mol e o pico de absorção ótica mais intenso do seu espectro encontra-se em torno de 665 nm, a estrutura molecular deste corante é vista na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura do corante azul de metileno



Fonte: Adaptado de Kozlova *et al.* (2016, p. 2).

O AM não é tão tóxico quanto os metais pesados, porém a exposição aguda ocasiona efeitos adversos à saúde, como os seguintes sintomas: cefalalgia intensa, vômitos, palpitações, gastrite, desarranjo intestinal e até necrose de tecido humano (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013; RAUF *et al.*, 2010; KOZLOVA *et al.*, 2016).

Muitos grupos de pesquisa debruçaram-se na investigação de métodos de remoção de tal corante, como por exemplo: Shimizu e colaboradores utilizaram TiO₂ para degradação sonocatalítica do azul de metileno, já Rauf e coautores estudaram o emprego do óxido binário de Cr – Ti com 10% de conteúdo molar de Cr³⁺ fazendo uso de lâmpada UV em um comprimento de onda de 254 nm, enquanto Dariani e colaboradores empregaram partículas nano-dimensionadas de TiO₂ empregando luz UV-A nesta degradação deste corante (DARIANI *et al.*, 2016; RAUF *et al.*, 2010 SHIMIZU *et al.*, 2007).

Zhang *et al.* (2018) sintetizaram o pó de Nb₂O₅ e as propriedades de adsorção de Nb₂O₅ para o AM sob diferentes concentrações foram investigadas em pH 7,0. Quando a concentração de AM atingiu até 80 mg/L, a adsorção de Nb₂O₅ chegou perto da saturação, que foi de cerca de 0,208 mg/mg.

Zhao *et al.* (2012) sintetizaram nanoesferas e hastes de Nb₂O₅ para verificação de sua capacidade adsortiva em solução aquosa de AM. O material apresentou elevada cristalinidade, com presença de sítios ácidos na superfície do mesmo. Estes sítios ácidos promoveram não só a adsorção do AM mas também a sua fotodegradação. A adsorção de moléculas de corante acarreta a imobilização do mesmo pelos sítios ácidos, sendo que os elétrons fotoinduzidos e os buracos na superfície podem atacá-los sem recorrer ao mecanismo da formação de radical clássico. Em suma, os sítios ácidos da superfície do Nb₂O₅ permitem a ligação de moléculas orgânicas em concentrações elevadas para proporcionar uma maior

fotomineralização durante a irradiação. A adsorção de AM pelas nanoesferas e hastes de Nb_2O_5 foi de aproximadamente 90%, o que evidencia a alta capacidade adsortiva do material.

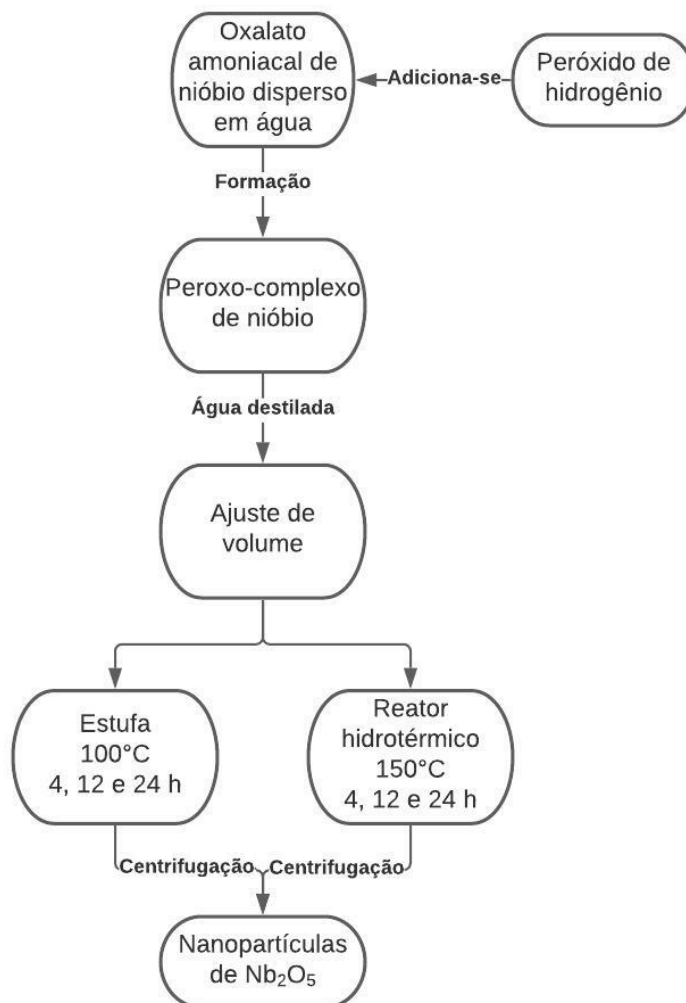
Portanto, em vista dos conhecimentos expostos nesta seção de revisão, visa-se utilizar o Nb_2O_5 sintetizado pelo método de oxidação por peróxido para se adsorver o corante azul de metileno. Os materiais e métodos utilizados para esta execução serão discutidos a seguir.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção foi subdividida em três partes. Primeiramente foi detalhada a síntese utilizada para a obtenção do Nb₂O₅. Posteriormente, as descrições das técnicas de caracterizações utilizadas para estudo do material e, por fim, os estudos de adsorção.

5.1 SÍNTESE DO Nb₂O₅ NANOESTRUTURADO

A síntese das nanopartículas foi realizada pelo método de oxidação por peróxido (do inglês *oxidant peroxo method* – OPM) com posterior tratamento hidrotérmico. Variou-se a temperatura em 100 °C e 150 °C, a fim de avaliar a influência deste parâmetro na cristalização do Nb₂O₅. Nesta síntese, os reagentes precursores foram o oxalato amoniacal de nióbio e o peróxido de hidrogênio. Estes reagentes foram misturados para a formação do peroxo-complexo de nióbio. A Figura 4 apresenta uma representação esquemática da síntese e obtenção das nanopartículas de Nb₂O₅, a qual será mais detalhada adiante.

Figura 4 – Fluxograma de síntese do Nb₂O₅

Fonte: Autor (2022).

Foram feitas sínteses de duas maneiras diferentes: na primeira, o peroxo-complexo de nióbio diluído em água destilada para 50 mL foi adicionado a um reator de vidro em estufa (Solab, SL-100) a 100 °C (Figura 5). Na segunda síntese, o peroxo-complexo de nióbio foi diluído para 110 mL e adicionado a um reator hidrotérmico a 150 °C (Figura 6).

Vale ressaltar que a síntese no reator de vidro em estufa foi similar à síntese hidrotérmica, sendo ambas as sínteses totalmente vedadas, sem trocas gasosas com o meio. Por limitação da estufa não se atingiria a temperatura desejada de 150 °C, então, optou-se por realizar a síntese a 150 °C no reator hidrotérmico.

Figura 5 – Reator de vidro



Fonte: Autor (2022).

Figura 6 - Reator hidrotérmico



Fonte: Autor (2022).

As variáveis estudadas na síntese foram a temperatura e o tempo, sendo que as temperaturas estudadas foram de 100 °C (em estufa) e 150 °C (em reator hidrotérmico); e os tempos estudados foram de 4 h, 12 h e 24 h tanto para as amostras levadas à estufa quanto para as amostras levadas ao reator hidrotérmico. A proporção mássica entre complexo amoniacal de nióbio e peróxido de hidrogênio foi 1:2.

Para a obtenção do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) levado em estufa a 100 °C

utilizou-se 2 g do precursor oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$) (CBMM), disperso em água destilada. A esta mistura foram adicionados 4 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Dinâmica, 30% v/v), resultando em uma solução amarela transparente, indicando uma suspensão coloidal de nióbio peroxo-complexo (NPC). Esta suspensão foi colocada em uma proveta e o volume foi completado com água destilada para 50 mL. Posteriormente, a suspensão formada foi levada ao reator de vidro na estufa a 100 °C, variando o tempo em 4 h, 12 h e 24 h.

Para a obtenção do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) tratado hidrotermicamente a 150 °C utilizou-se 4 g do precursor oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$), disperso em água destilada. A esta solução foram adicionados 8 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), resultando em uma solução amarela transparente, indicando uma solução coloidal de nióbio peroxo-complexo (NPC), que foi colocada em uma proveta e o volume completado com água destilada para 50 mL. Posteriormente, a mistura foi levada ao reator hidrotérmico de aço com a síntese no copo de teflon a 150 °C, variando o tempo em 4 h, 12 h e 24 h.

Após esse tempo, foi realizada a lavagem das amostras e removida a água em excesso por centrifugação (4000 rpm), tanto para a amostra sintetizada a 100 °C quanto a 150 °C. Esta lavagem ocorreu até ajuste do pH em 4,5. O material sólido foi então levado à mufla a 80 °C por aproximadamente 1 dia e, por fim, o pó foi macerado.

A fim de se facilitar a abordagem no texto e visto que tanto a temperatura quanto o tempo de obtenção das nanopartículas são fatores importantes, foram criadas siglas para as amostras como explicitado na Tabela 3:

Tabela 3 - Siglas e condições de síntese de cada amostra

Temperatura	Tempo		
	4 horas	12 horas	24 horas
100 °C	4Nb100	12Nb100	24Nb100
150 °C	4Nb150	12Nb150	24Nb150

Fonte: Do autor (2022).

A amostra 24Nb150 foi tratada termicamente em duas temperaturas diferentes, para o estudo de uma possível transformação de fases em aproximadamente 600 °C, verificado por *DSC* (Figuras 10 a 13). A amostra 24Nb150-500°C foi levada à mufla por 2 horas em uma temperatura de 500 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, já a amostra 24Nb150-700°C foi levada à mufla por 2 horas em uma

temperatura de 700 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min.

5.2 CARACTERIZAÇÕES

A fim de se investigar a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades das nanopartículas obtidas, as mesmas foram caracterizadas por DRX, Espectroscopia Raman, Análise Térmica, *FTIR*, BET, PZ e MEV.

5.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de sólidos cristalinos. Basicamente a técnica consiste em incidir um feixe de raios X sobre um material e avaliar os picos de difração desse raio, os quais estão relacionados, de acordo com a *Lei de Bragg* ($n\lambda = 2d_{(hkl)} \cdot \sin\theta$) e com a posição dos átomos em planos cristalográficos do material.

Cada tipo material possui um padrão de difração único e, assim sendo, é possível identificar as fases presentes no material estudado, através da comparação com fichas cristalográficas de um banco de dados como o *JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards)*, por exemplo.

Todas as amostras foram analisadas por DRX para a verificação das fases presentes nos materiais sintetizados. Foi utilizado um equipamento *Shimadzu XRD-6000*, de 40 kV, a 30 mA, com monocromador de grafite. Realizou-se varredura padrão, com intervalo de 2θ de 15 a 60° e passo de 0,02. Pequenas quantidades de amostra na forma de pó foram dispostas em um porta amostras de inox com cavidade de 2,4 mm de profundidade para realização das análises. As análises foram realizadas em um equipamento instalado na Embrapa Instrumentação Agropecuária, em São Carlos - SP.

O cálculo dos tamanhos de cristalitos para as nanopartículas foi estimado pelo método de Scherrer, de acordo com a Equação 14 (CULLITY, 1967):

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta} \quad (14)$$

sendo B a estimativa do tamanho de cristalito (nm); λ comprimento da onda de raios

λ (radiação de cobre em 0,154 nm); θ , ângulo de Bragg; e, B largura corrigida à meia altura do pico de difração de maior intensidade, que pode ser obtida pela Equação 15 (VIEIRA; CARDOSO; DURAN, 2009).

$$B = \sqrt{B_m^2 - B_s^2} \quad (15)$$

sendo B_m a largura à meia altura do pico de difração da amostra, em radianos; e B_s , largura à meia altura do pico de difração de um material padrão, em radianos (representa o alargamento instrumental) (VIEIRA; CARDOSO; DURAN, 2009)

Para tanto, utilizou-se como referência o pico ($2\theta = 36,3^\circ$). Foi empregada uma amostra padronizada de quartzo policristalino para realizar a correção instrumental da largura a meia altura do pico de maior intensidade. Os valores de larguras a meia altura foram determinados no programa computacional OriginPro 8.0 pela integração do pico de difração a partir de uma reta paralela à linha base.

5.2.2 Análise térmica (TGA/DSC)

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada neste trabalho para identificar variações de massa e estabilidade térmica, bem como fenômenos de cristalização e/ou mudanças de fase.

Seu princípio de funcionamento é baseado na diferença medida entre dois fluxos de calor: o fluxo fornecido à amostra avaliada e o da referência do equipamento. Assim, a referência corresponde a um cadinho vazio, onde não existem eventos significativos e, portanto, comporta-se sempre igual. Assim, quando a amostra avaliada apresenta eventos termodinâmicos, o fluxo de calor varia e isto gera mudanças na linha de base, que por sua vez são equivalentes a eventos tanto exotérmicos como endotérmicos, segundo sua inflexão. As curvas obtidas e seus picos representam as transições quando a amostra é aquecida ou resfriada, conforme ao passo de temperatura programado.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi utilizada para monitorar os eventos de troca de calor, tanto endotérmicos quanto exotérmicos. As medidas foram realizadas em equipamento da Jupiter® modelo STA 449 F3, na UNIFAL-MG *campus* Poços de Caldas, utilizando-se uma faixa de temperatura de 20° a 800 °C e uma taxa

de aquecimento padrão de 10 °C/min. A amostra foi colocada em cadinho de alumina e o gás de purga utilizado foi o ar sintético, com fluxo padrão de 100 mL/min. A referência foi o cadinho vazio.

5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR (do inglês – “*Fourier transform infrared spectroscopy*”) foi utilizado para investigar a evolução da síntese variando-se a temperatura e o tempo. Esta investigação foi embasada no estudo de espécies presentes nas nanopartículas, como por exemplo, presença de espécies intermediárias, resíduos de síntese ou fases metaestáveis.

Quando a radiação infravermelha atinge uma amostra, parte da radiação é absorvida pela amostra e outra parte passa por ela (transmitida). O sinal resultante no detector é um espectro que representa a "impressão" molecular da amostra. A utilidade da espectroscopia no infravermelho se deve ao fato de que diferentes estruturas químicas (moléculas) produzem bandas espectrais diferentes.

As análises de FTIR foram realizadas em equipamento da Agilent® modelo Cary 630 FTIR Spectrometer, na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas, em modo de reflectância total atenuada (ATR) com varreduras entre 4000 a 650 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

5.2.4 Medidas da área superficial por adsorção de N₂

Realizaram-se neste trabalho, análises de adsorção de N₂ com o objetivo de determinar a área superficial específica das amostras sintetizadas, bem como o volume, tamanho e tipo dos poros.

O método utilizado para as análises foi o desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, que originam o nome BET. O fundamento da técnica tira proveito da capacidade de adsorção e dessorção que algumas substâncias gasosas sofrem sobre a superfície de outras, após uma medição da área coberta. No processo é utilizado N₂ como gás adsorvato, na sua temperatura de evaporação (77 K) sobre a superfície do material. Dado que o processo é realizado numa única temperatura, é possível obter gráficos das isotermas de adsorção e dessorção do processo, ou seja, a medida da quantidade

adsorvida nas diferentes pressões de equilíbrio do gás e, cuja forma depende das propriedades de superfície e porosidade. Para estas análises, foi utilizado o equipamento da Micromeritics® modelo Gemini VII *Surface Area and Porosity* foi utilizado, situado na UNIFAL-MG *campus* Poços de Caldas. As amostras foram submetidas a uma pré-secagem em estufa por 24 horas em uma temperatura de 105 °C e logo após submetidas por 3 horas a uma temperatura de 105 °C à vácuo em equipamento da Micromeritics® modelo Vap Prep 061 (*Sample Degas Dystem*), também na UNIFAL-MG *campus* Poços de Caldas. Etapa esta, importantíssima para assegurar que o material esteja seco e livre de impurezas antes das análises.

5.2.5 Potencial Zeta (PZ)

Potencial Zeta é um valor do chamado potencial eletrocinético obtido a partir da medida direta dos potenciais envolvidos na região de dupla camada do colóide. Esta medida permite o estudo da estabilidade dos colóides em suspensão.

As medidas de potencial zeta foram realizadas neste trabalho com o intuito de se avaliar a estabilidade das suspensões (nível de estabilização das cargas do sistema), dentro da faixa de pH desejada. As análises foram realizadas em instrumento da Malvern® modelo Zetasizer Nano, com autotitulado acoplado da Malvern® modelo MPT-2 localizado no *campus* sede da UNIFAL-MG em Alfenas. Foram preparadas suspensões aquosas com 1 mg/mL de amostras em água deionizada. As análises foram feitas em pH 4,5 para todas as amostras. Posteriormente, a amostra 24Nb100 foi selecionada para a realização de um estudo variando o pH. A curva foi obtida com pH inicial da solução, por volta de 4,0 até valores de pH em torno de 10.

5.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é um tipo de microscopia em que um feixe de elétrons focalizado varre a superfície da amostra, interagindo com a matéria, gerando diferentes tipos de sinais que podem oferecer informações sobre a morfologia e composição química do material. O princípio de funcionamento do ensaio está relacionado com a interação entre os elétrons e a matéria. O microscópio

Eletrônico de Varredura contém uma fonte geradora de um feixe de elétrons que é disparado continuamente na amostra durante o ensaio, realizando uma varredura em sua superfície. Assim, através de um detector presente no equipamento, é possível analisar as energias dos elétrons durante a interação dos mesmos com a superfície, que são interpretadas pelo equipamento e geram imagens com alta definição

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada neste trabalho para realizar análises da morfologia das nanopartículas de Nb_2O_5 . Para o preparo da amostra, a mesma foi dispersa e sonificada em álcool isopropílico e gotejada em um porta amostra pré-aquecido a 150°C . As análises foram realizadas em equipamento da MEV FEG XL30 no laboratório de caracterização estrutural (LCE) do Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMA/UFSCar).

5.2.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia molecular vibracional, também conhecida como espectroscopia de espalhamento Raman refere-se a uma técnica espectroscópica capaz de identificar, através da diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada, como os átomos estão ligados e portanto dar informação sobre a geometria molecular e sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente. A técnica baseia-se no espalhamento da luz, quando um feixe, de energia conhecido, interage com o material e este é capaz de dispersar uma pequena parte do feixe com o que foi irradiado. Essa porção de luz espalhada experimenta mudanças na frequência em relação à frequência da radiação incidente e são estas mudanças que revelam características fundamentais do material, independentemente da frequência da luz com que a amostra foi incidida.

A espectroscopia Raman foi utilizada neste trabalho para obter-se informações químicas e estruturais do Nb_2O_5 . As análises foram realizadas em equipamento HORIBA Jobin Yvon-HR800 com laser He-Ne (632,8 nm) e uma lente objetiva com aumento de 50 vezes foi empregada para focar o laser nas amostras, nenhum filtro foi usado. O tempo de exposição foi de 50 segundos. As análises foram feitas na UNESP - Instituto de Química de Araraquara.

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Este tópico corresponde a metodologia para o estudo da capacidade adsortiva das nanopartículas. Inicialmente, foi realizado um estudo da capacidade adsortiva das amostras de Nb₂O₅ para o íon manganês (II). O intuito foi fazer um estudo inicial com todas as amostras e, com a amostra que apresentasse melhor capacidade de adsorção, realizar-se um estudo mais aprofundado, como estudo cinético e isoterma de adsorção. Porém, em decorrência de problemas técnicos no espectrômetro de absorção atômica alocado na UNIFAL-MG e também a impossibilidade de recorrer à parcerias externas devido à pandemia ocasionada pelo SARS-CoV-2, foi realizado somente o estudo inicial de adsorção do manganês (II).

Diante do exposto, a continuidade do estudo da capacidade adsortiva das nanopartículas foi realizada com o corante azul de metileno. Assim, a amostra 24Nb150 foi selecionada para um estudo aprofundado de adsorção do AM, a saber, estudo cinético e de isoterma de adsorção.

5.3.1 Ensaios de adsorção para o Mn²⁺

Foram realizados ensaios iniciais de adsorção para avaliar a capacidade de cada amostra obtida em adsorver íons Mn²⁺. Primeiramente, foi preparada uma solução 10 mg/L de Mn²⁺ a partir da dissolução de acetato de manganês (Vetec) em água deionizada. A 10 mL desta solução, foi adicionado Nb₂O₅ correspondente a concentração 1 g/L. A mistura foi mantida em erlenmeyer em agitação de 150 rpm a 30° C em uma incubadora shaker refrigerada da marca Nova Técnica. Os ensaios foram realizados em triplicata e a temperatura foi a ambiente, de aproximadamente 20 °C. Depois disso, a suspensão foi filtrada em um filtro seringa com poros de 0,22 µm e levadas ao instrumento de absorção atômica para se medir a absorbância de cada solução filtrada. Essa etapa foi realizada na Comissão Nacional de Energia Nuclear – Laboratório de Poços de Caldas.

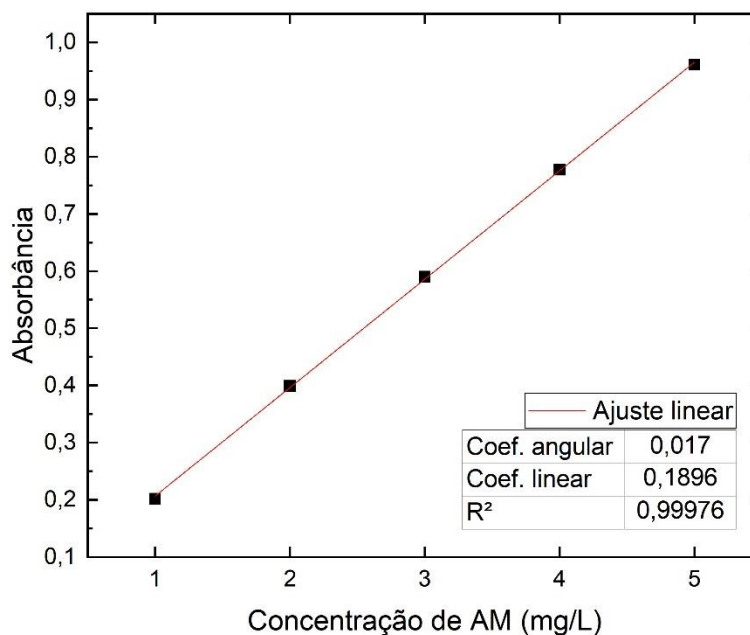
Tendo em vista a dificuldade de acesso ao equipamento Absorção Atômica, não foi possível dar continuidade aos estudos de adsorção dos íons Mn²⁺. No entanto, nestes ensaios iniciais, verificou-se que as amostras que apresentaram maior capacidade de adsorção foram as amostras 24Nb100 e 24Nb150. Sendo assim, foram realizados estudos de adsorção do corante AM, utilizando-se a amostra 24Nb150.

5.3.2 Ensaio de adsorção para o azul de metileno (AM)

Foram realizados ensaios iniciais de adsorção para avaliar a capacidade de adsorção das amostras 24Nb150 sem tratamento térmico, e também dela tratada termicamente a 500 °C e 700 °C para o azul de metileno, selecionou então a amostra com a maior porcentagem de adsorção (500 °C) para realizar-se um estudo aprofundado de cinética e isoterma.

Para a realização da curva de calibração, foram preparadas soluções de 1, 2, 3, 4 e 5 mg/L de Azul de Metileno, pesou-se então 0,06 g de AM (VETEC) e diluiu-se com água deionizada para 1 L em um balão volumétrico, a partir desta solução foram preparadas as outras através do processo de diluição com alíquotas de 0,83 mL, 1,67 mL, 2,5 mL, 3,3 mL e 4,17 mL, respectivamente, e o volume dos balões volumétricos completados com água deionizada para 50 mL. Através do equipamento espectrofotômetro Cary 60, da Agilent Technologies foi medida a absorbância de cada solução e construído a curva padrão, mostrada na Figura 7.

Figura 7 – Curva padrão para o Azul de Metileno



Fonte: Autor (2022).

5.3.2.1 Ensaio variando o tempo de contato (estudo cinético)

Para o ensaio variando o tempo de contato, estabeleceu-se que a concentração de partículas de Nb_2O_5 seria de 1 g/L e do corante de AM seria de 10 mg/L, sendo assim, fixadas estas variáveis, variou-se o tempo de contato entre as partículas e o corante em 1, 3, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 min. As suspensões foram adicionadas em tubos de centrifugação de 15 mL, e colocadas em agitador Global Trade modelo KJ- 202 Powder Shaker. A análise foi realizada em duplicata. As suspensões foram centrifugadas a 10000 rpm por 60 minutos, em microcentrífuga *LGI-MCU 1008B* e os sobrenadantes foram analisados por espectroscopia UV-VIS, utilizando espectrofotômetro Cary-60 UV-Vis da Agilent, Por fim, utilizando a curva de calibração apresentada no item 5.2.3, foi possível determinar a concentração final do AM após os ensaios de adsorção. Verificou-se que o tempo de equilíbrio foi de 105 min. Assim, este tempo foi estipulado nos ensaios de isoterma de adsorção.

5.3.2.2 Ensaio variando concentração de AM (isoterma de adsorção)

Com o objetivo de se obter a capacidade máxima de adsorção do corante sobre o sólido, foram obtidas isotermas de adsorção, utilizando-se uma concentração de Nb_2O_5 de 1 g/L e concentrações de AM de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L. As amostras foram adicionadas em tubos de centrifugação de 15 mL e agitadas por 105 min em agitador Global Trade modelo KJ- 202 Powder Shaker. Após este tempo, as suspensões foram centrifugadas a 10000 rpm por 60 minutos, em microcentrífuga *LGI-MCU 1008B*, e os sobrenadantes foram analisados por espectrofotometria UV-Vis, utilizando espectrofotômetro UV-Vis Cary 60 da marca Agilent. Por fim, utilizando a curva de calibração apresentada no item 5.2.3, foi possível determinar a concentração final do AM após os ensaios de adsorção.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes à caracterização e estudo de adsorção do Nb₂O₅ serão apresentados e discutidos neste tópico.

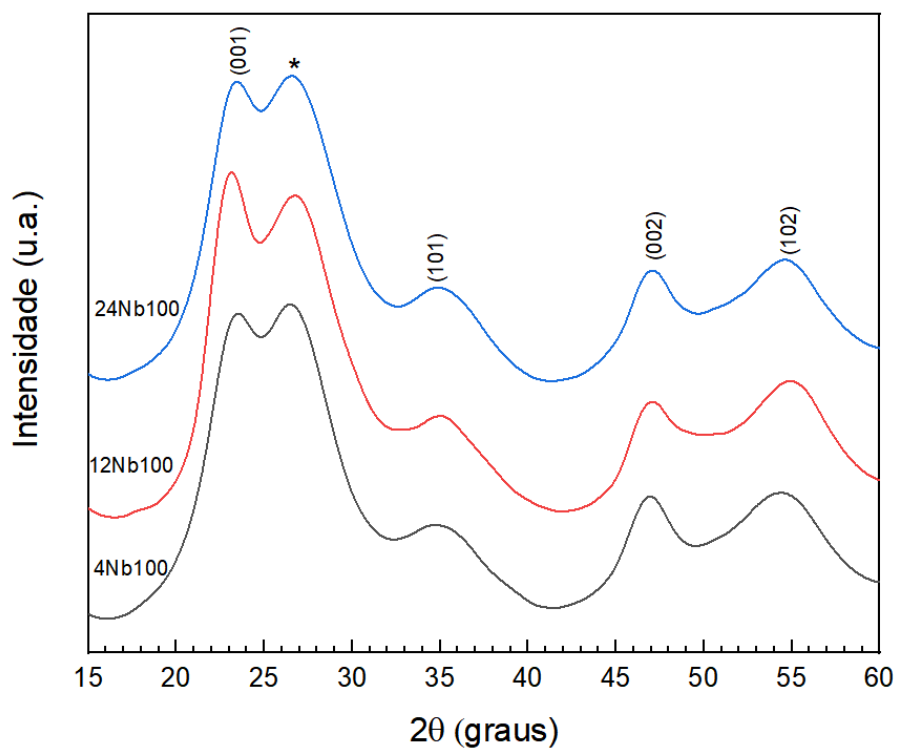
6.1 CARACTERIZAÇÕES

As caracterizações para as amostras de Nb₂O₅ serão discutidas nesta seção.

6.1.1 Difratomia de raios X (DRX)

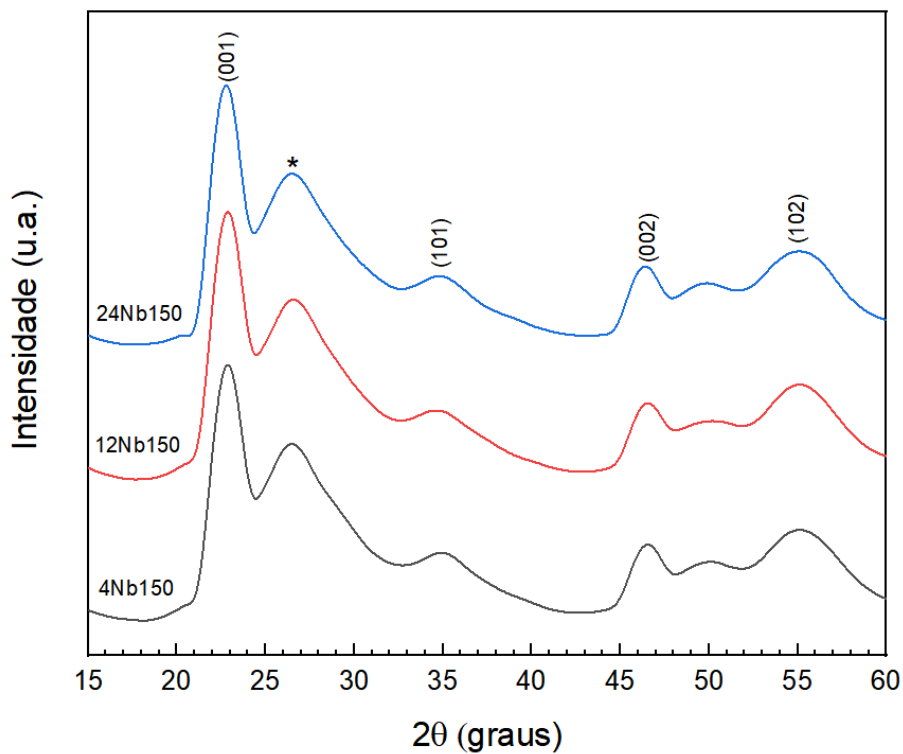
As Figuras 8 e 9 apresentam os difratogramas de raios X das amostras obtidas a 100 °C e 150 °C, respectivamente, onde variou-se o tempo de tratamento hidrotérmico. Observa-se que todas as amostras apresentam perfis de difração semelhante, uma vez fixada a temperatura. O padrão de difração obtido assemelha-se a fase ortorrômbica do Nb₂O₅, de acordo com o *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (ICDD-JCPDS, nº 27-1003) (WEISSMAN; KO, 1990). A formação da fase ortorrômbica do Nb₂O₅ está de acordo com o trabalho de Waring *et al.* (1973) que confirmaram que a altas temperaturas e baixas pressões são formadas essas fases preferencialmente. Porém, no presente trabalho, a referida fase foi obtida a baixas temperaturas. O favorecimento da formação da fase ortorrômbica pode ter sido decorrente das condições de síntese. O pico alargado em aproximadamente $2\theta \cong 27^\circ$, referenciado na imagem como (*) corresponde aos picos $28,3^\circ$ e $28,87^\circ$ do padrão (ICDD-JCPDS, nº 27-1003), que correspondem aos picos (1 8 0) e (2 0 0). Porém, no difratograma, apresenta deslocamento em relação aos picos do padrão. Isto indica que ocorreu distorção de rede, que possivelmente foi decorrente do perfil nanométrico e do processo de síntese.

Figura 8 – Difratogramas de raios X para as sínteses a 100°C



Fonte: Autor (2022).

Figura 9 – Difratogramas de raios X para as sínteses a 150°C



Fonte: Autor (2022).

Pela análise dos difratogramas de raios X, observa-se que tanto para a síntese a 100 °C quanto para a síntese a 150 °C os difratogramas apresentam perfis semelhantes, com picos característicos da fase ortorrômbica. No entanto, as amostras obtidas a 100 °C apresentam picos menos definidos, com perfil alargado. Isto indica que a cristalização do Nb₂O₅ pode não estar completa, o que é justificado pela menor temperatura de síntese. Nas amostras sintetizadas a 150 °C pode ser observado um aumento na intensidade dos picos de difração da fase ortorrômbica e surgimento de um pico em 50,1°, (que não existia nas amostras sintetizadas a 100 °C), correspondente também a fase ortorrômbica.

O tamanho de cristalito das amostras foi calculado pela equação de Scherrer e os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Tamanho de cristalito para todas as amostras

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)
4Nb100	3,5
12Nb100	4,0
24Nb100	5,3
4Nb150	5,8
12Nb150	5,2
24Nb150	5,8

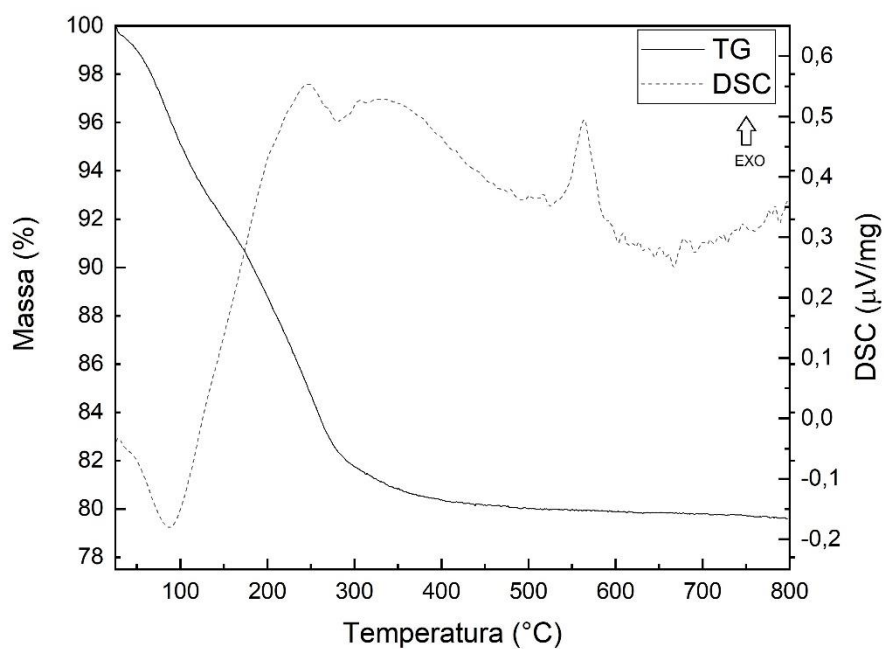
Fonte: Autor (2022).

A análise do tamanho do cristalito foi feita apenas com caráter qualitativo para obter-se informações que confirmem que o material é nanométrico, pela imprecisão do método empregado. De acordo com a Tabela 4, podemos confirmar o caráter nanométrico dos cristalitos.

6.1.2 Análise térmica (TGA/DSC)

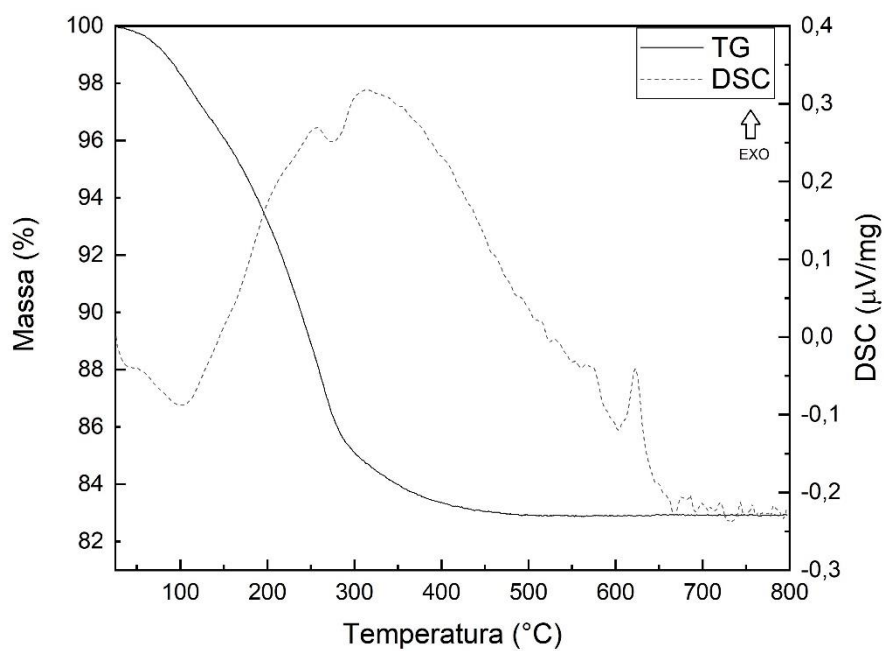
As Figuras 10 a 13 representam os resultados de análise térmica das amostras de Nb₂O₅ obtidas neste trabalho. Foi realizado um estudo exploratório com algumas amostras selecionadas, sendo elas: 4Nb100, 24Nb100, 4Nb150 e 24Nb150. Selecionou-se o menor e maior tempo para cada temperatura de síntese.

Figura 10 – Análise térmica (TGA/DSC) para a amostra 4Nb100



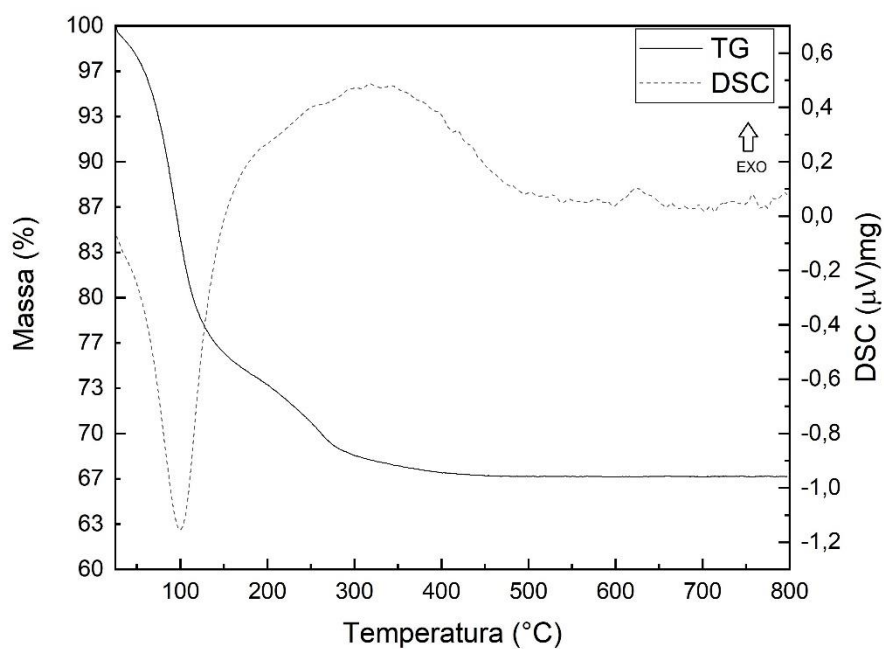
Fonte: Autor (2022).

Figura 11 – Análise térmica (TGA/DSC) para a amostra 24Nb100



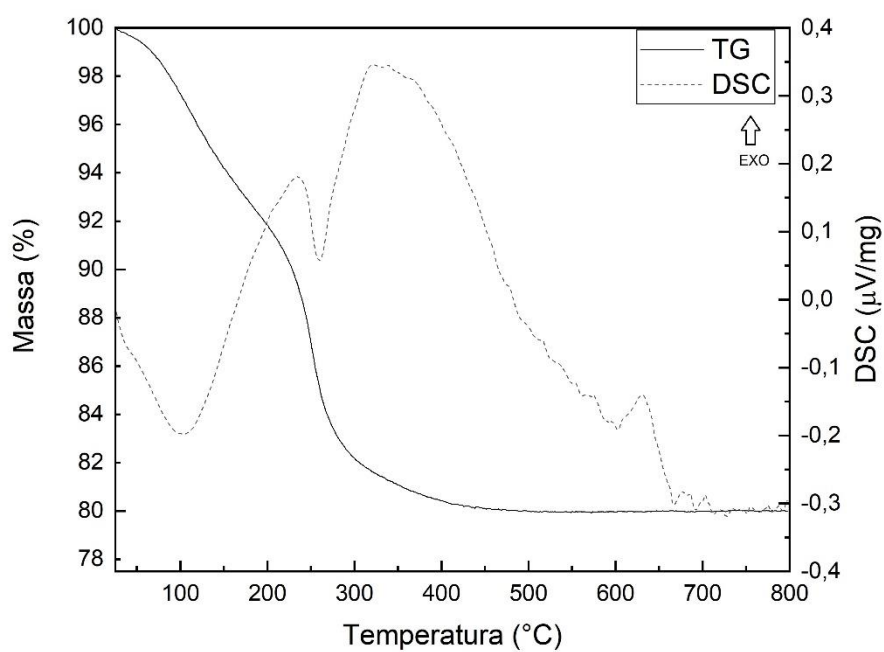
Fonte: Autor (2022).

Figura 12 – Análise térmica (TGA/DSC) para a amostra 4Nb150



Fonte: Autor (2022).

Figura 13 – Análise térmica (TGA/DSC) para a amostra 24Nb150



Fonte: Autor (2022).

Primeiramente, é possível observar que o perfil de perda de massa total mostra-se acentuado para todas as amostras, em temperaturas até aproximadamente 500 °C. Essa perda de massa está relacionada até aproximadamente 300 °C à eliminação de água adsorvida na superfície do material e, após esta temperatura, a saída de água de coordenação presente no interior do sólido e possivelmente também a saída de material volátil originário do precursor complexo amoniacal de nióbio para todas as amostras (LOPES, 2015). Em temperaturas maiores, não foi observada perda de massa significativa. Vale ressaltar, que os eventos em todas as amostras tiveram uma alta perda de massa. Sendo assim, a análise térmica (*TGA/DSC*) indica que o Nb₂O₅ sintetizado é majoritariamente não estequiométrico e com impurezas provenientes do precursor complexo-amoniacal de nióbio. Pode-se observar também que o tempo de síntese tornou a transição de fases mais difícil como visto, por exemplo, nas Figuras 10 e 11, onde o aumento do tempo de obtenção das nanopartículas deslocou à direita o pico exotérmico verificado por DSC em aproximadamente 600 °C. Além disso, quando maior a intensidade do pico, maior a liberação de energia, assim, a amostra 4Nb100 foi a que mais liberou energia no evento de transformação de fases.

Tabela 5 – Dados de perda de massa (%) em faixas de temperaturas específicas para as amostras de Nb₂O₅

Faixa de temperatura (°C)	Atribuição	Perda de massa (%)			
		4Nb100	24Nb100	4Nb150	24Nb150
20 - 500	Perda de massa total	21	18	34	20
20 - 150	Perda de água adsorvida	8	4	24	6
150 - 300	Perda de água de coordenação	11	11	8	12
300 - 500	Perda de voláteis persistentes	2	3	2	2

Fonte: Autor (2022).

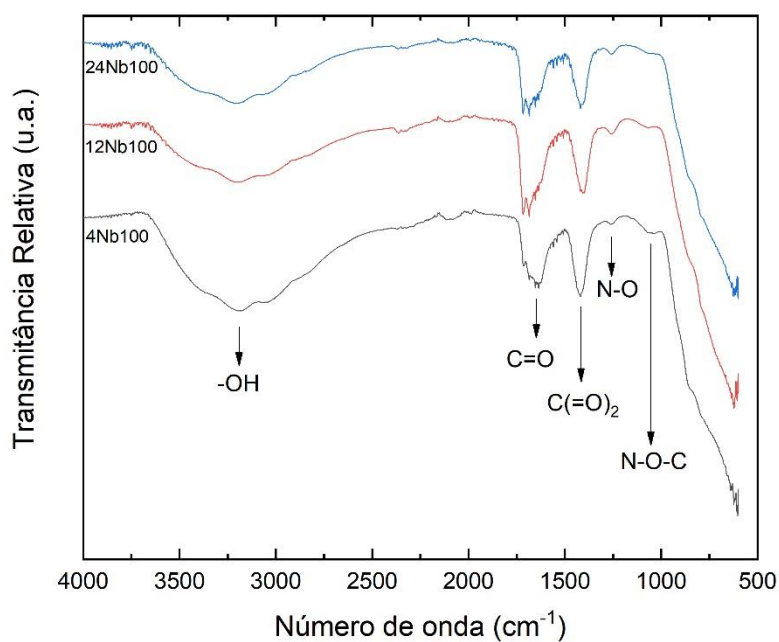
Observa-se um primeiro pico endotérmico em todas as amostras em aproximadamente 100 °C relacionado à eliminação de água no sistema, um segundo pico em aproximadamente 340 °C em quase todas as amostras (exceto na 4Nb150) onde provavelmente sinaliza a eliminação de água estrutural e um terceiro pico por volta de 600 °C onde indica uma possível mudança de fase estrutural no material. Pode-se também observar através da *TG* (Figuras 10 a 13), que nesta região de 600

°C não houve variação de massa, o que, necessariamente, se relaciona com o rearranjo interno de estrutura. Este fenômeno será discutido mais detalhadamente adiante.

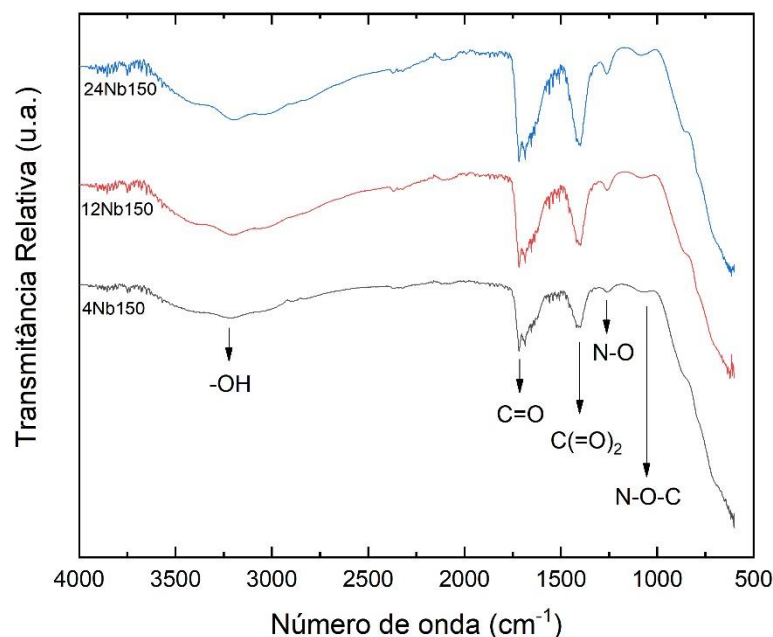
6.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (*FTIR*)

As amostras de Nb₂O₅ foram analisadas mediante a técnica de *FTIR*. Os espectros obtidos para essas amostras são apresentados nas Figuras 14 e 15.

Figura 14 - Espectro de *FTIR* das amostras obtidas a 100 °C



Fonte: Autor (2022).

Figura 15 - Espectro de *FTIR* das amostras obtida a 150°C

Fonte: Autor (2022).

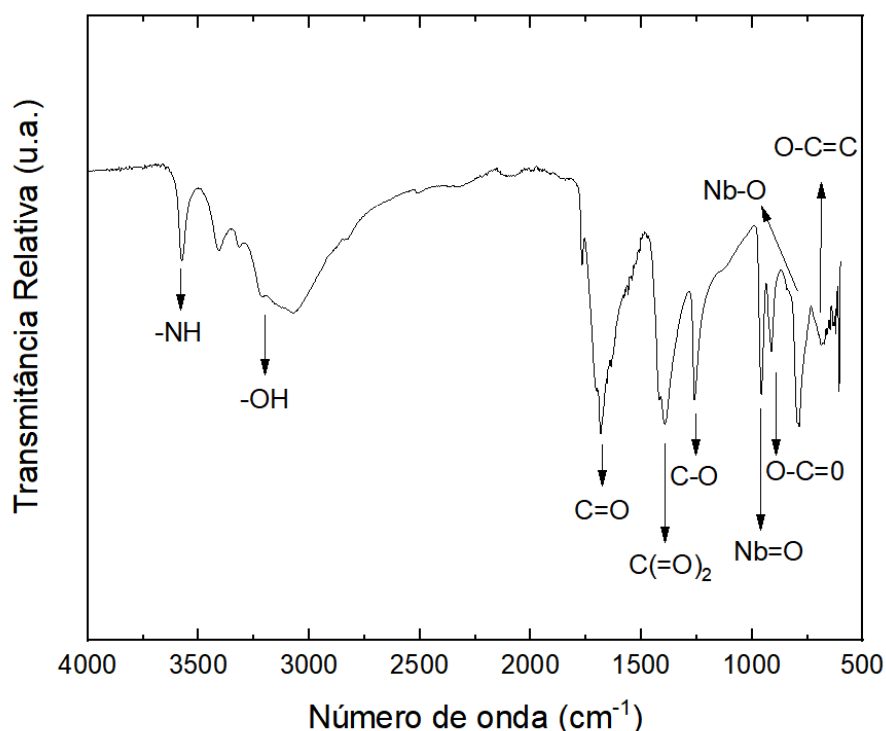
De acordo com os espectros das Figuras 14 e 15, verifica-se a presença de uma banda alargada entre 3415 e 3183 cm^{-1} . Essa banda pode ser atribuída às vibrações OH. Acredita-se que os grupos OH aqui identificados sejam oriundos da hidroxilação superficial Nb-OH (LOPES, 2014). No entanto, não foi possível detectar a banda referente à ligação Nb-O por limitação do equipamento, visto que estas bandas são características em regiões abaixo de 500 cm^{-1} . Porém, a queda de transmitância em 550 cm^{-1} é um indicativo da presença desta banda. Pela Figura 15, é possível identificar também, por meio da análise da banda entre 3415 e 3183 cm^{-1} , que com o aumento do tempo de síntese, ela torna-se mais acentuada, o que corrobora com a formação de ligações Nb-OH em 150 °C. Este fenômeno é visível para amostras sintetizadas a 150 °C. No caso das amostras sintetizadas a 100 °C (Figura 14), ocorre o inverso, isto é, com o aumento do tempo de reação observa-se diminuição na intensidade da banda entre 3415 e 3183 cm^{-1} , devido a eliminação de H_2O . Assim, as bandas tornam-se menos acentuadas com o aumento do tempo de síntese. Portanto, é possível concluir que o aumento do tempo de síntese a 100 °C causou redução na quantidade de água adsorvida, e que o aumento do tempo de síntese a 150 °C promoveu a hidroxilação superficial do material obtido. De fato, de

acordo com Lopes (2015), o Nb_2O_5 apresenta sítios ácidos de Brønsted e Lewis, o que faz com que ocorra esta hidroxilação superficial do material.

Ainda analisando os resultados de *FTIR*, observa-se a presença de bandas oriundas do precursor em 1625 cm^{-1} , correspondente a carbonila ($\text{C}=\text{O}$), em 1424 cm^{-1} ao íon oxalato ($\text{C}(=\text{O})_2$). A banda presente em 1252 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação ($\text{N}-\text{O}$), que pode ser referente a oxidação da amônia aos grupos (NO_x), todos presentes no precursor complexo amoniacal de nióbio, como observado também por Lopes (2013). Foi identificado na região de 1068 cm^{-1} uma banda referente a ligação $\text{Nb}-\text{O}-\text{C}$ (LOPES, 2014).

Para melhor compreensão dos resultados acima, foi realizada a análise de *FTIR* do complexo-amoniacal de nióbio a fim de se obter informações sobre a origem dos grupamentos superficiais nas amostras de Nb_2O_5 , podendo o espectro ser visualizado pela Figura 16.

Figura 16 - Espectro de *FTIR* do precursor complexo-amoniacal de nióbio



Fonte: Autor (2022).

As bandas de ligação próximas a 3539 cm^{-1} correspondem à presença de amônia no precursor. As bandas nas regiões de 3442 cm^{-1} e 3212 cm^{-1} estão

relacionadas à água de cristalização. Aquelas em 1635 cm^{-1} e 1424 cm^{-1} referem-se à carbonila e ao íon oxalato, respectivamente, em coordenação com Nb (SKOOG *et al.*, 2006).

Observa-se também uma banda em 1252 cm^{-1} referente à ligação N-O e em 920 cm^{-1} que se refere à ligação Nb=O, de acordo com as bandas também encontradas por Marta *et al.*, 1983.

Confirma-se então que os grupos superficiais presentes nas amostras de Nb₂O₅ originam-se do precursor complexo-amoniaco de nióbio. De fato, houve uma perda de massa por TG em uma faixa de temperatura de 20 – 500 °C devido à eliminação desses grupos superficiais correspondente à matéria orgânica originária do precursor.

6.1.4 Medidas da área superficial por adsorção de N₂

Por meio da adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso sobre a superfície foi possível obter informações texturais para o Nb₂O₅ sintetizado a diferentes temperaturas e tempos, tais como a extensão da área superficial específica, aplicando-se a metodologia BET sobre os dados de adsorção e também o tamanho médio de poros e o volume acumulativo de poros para cada amostra. Essas informações são encontradas na Tabela 6:

Tabela 6 - Dados de área superficial (BET), volume e tamanho médio de poros (BJH) para as amostras de Nb₂O₅

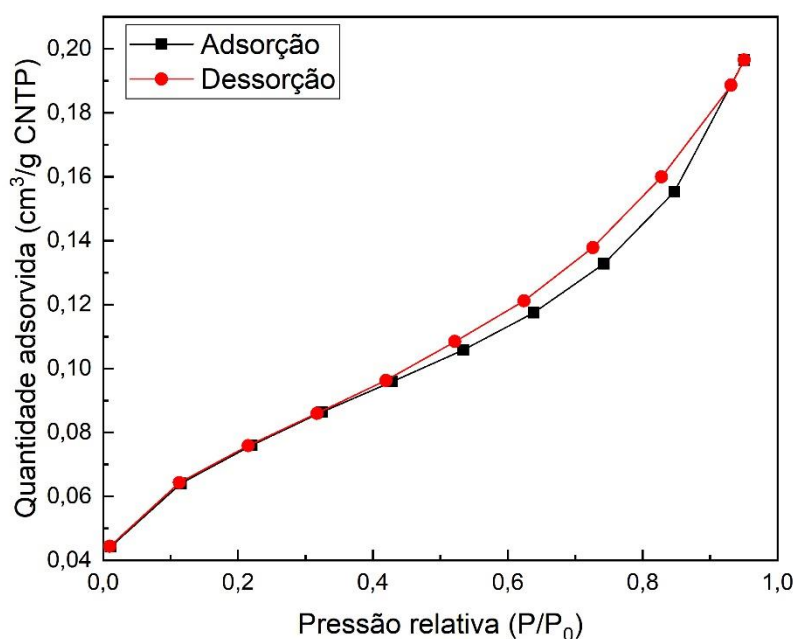
Amostra Nb ₂ O ₅	Área Superficial Específica (m ² /g)	Volume de Poros (cm ³ /g)	Tamanho médio de poros (Å)
4Nb100	206	0,17	36
12Nb100	153	0,15	39
24Nb100	126	0,15	44
4Nb150	174	0,20	44
12Nb150	163	0,19	43
24Nb150	174	0,18	42

Fonte: Autor (2022).

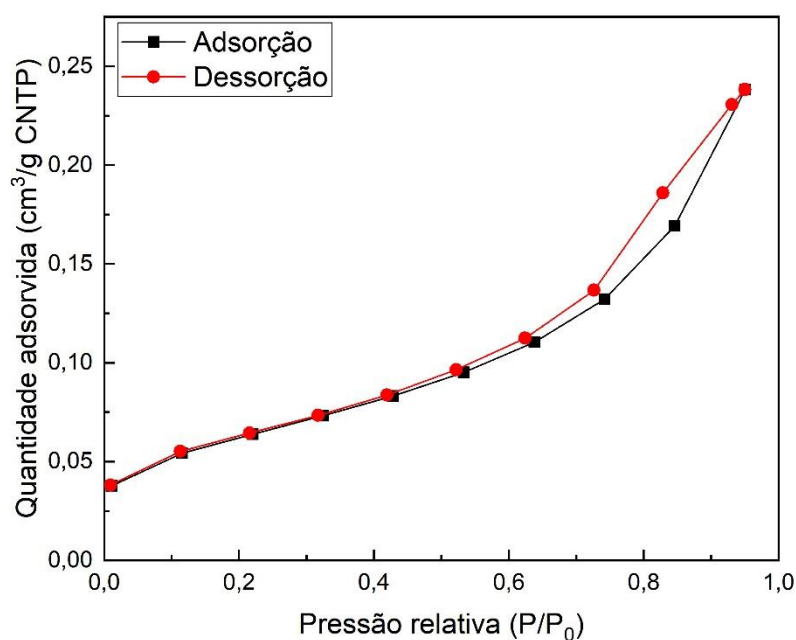
Ao analisar os resultados obtidos para as amostras obtidas 100 °C, observa-se

diminuição da área superficial específica do material com o aumento do tempo de síntese. Já nas amostras obtidas a 150 °C, observa-se a área superficial e o tamanho médio de poros praticamente constantes. De acordo com a *IUPAC*, os materiais obtidos neste trabalho são classificados como mesoporosos, uma vez que o tamanho médio dos poros varia entre 20 e 500 Å (*IUPAC*, 1997). Tendo em vista que a fisissorção é realizada a uma temperatura constante, obtêm-se gráficos de isoterma de adsorção e dessorção do processo, ou seja, a medida da quantidade de N₂ adsorvido nas diferentes pressões de equilíbrio do gás (*SING*, 2004). Essas isotermas podem ser visualizadas nas Figuras 17 e 18 apresentando a mesma tendência das demais amostras deste trabalho.

Figura 17 – Isotherma de adsorção de N₂ para a amostra 4Nb100



Fonte: Autor (2022).

Figura 18 – Isotherma de adsorção de N₂ para a amostra 4Nb150

Fonte: Autor (2022).

O formato das isotermas apresentadas corrobora com a formação de materiais tipicamente mesoporosos (isoterma tipo IV) de acordo com a classificação da *IUPAC* (BRUNAUER *et al.*, 1940). De acordo com as curvas de adsorção/dessorção, observa-se que para baixas pressões relativas, a quantidade adsorvida também é baixa. Para pressões relativas maiores há um ligeiro aumento na quantidade adsorvida. Também é possível observar o aumento do grau de histerese nas amostras obtidas a 150 °C, o que está diretamente ligado ao aumento do tamanho dos poros como observado na Tabela 6.

6.1.5 Potencial Zeta (PZ)

O potencial zeta foi estudado com o objetivo de se obter informações acerca das características superficiais das suspensões em meio aquoso. A Tabela 7 apresenta os dados obtidos a partir de suspensões com pH 4,5.

Tabela 7 – Potencial Zeta das amostras de Nb₂O₅

Amostra	Potencial Zeta (mV)	Erro
4Nb100	-27,5	±1,25
12Nb100	-34,9	±1,58
24Nb100	-24,9	±0,64
4Nb150	-31,3	±0,61
12Nb150	-35,9	±0,35
24Nb150	-36,1	±0,72

Fonte: Autor (2022).

De acordo com a Tabela 7, pode-se observar que os valores de PZ para as amostras são muito negativos, assim, não foi possível observar o ponto isoelétrico. Como a magnitude do potencial zeta indica o grau de repulsão eletrostática entre partículas adjacentes com carga semelhante em solução, um alto potencial zeta (em módulo) confere estabilidade, ou seja, a suspensão irá resistir à agregação.

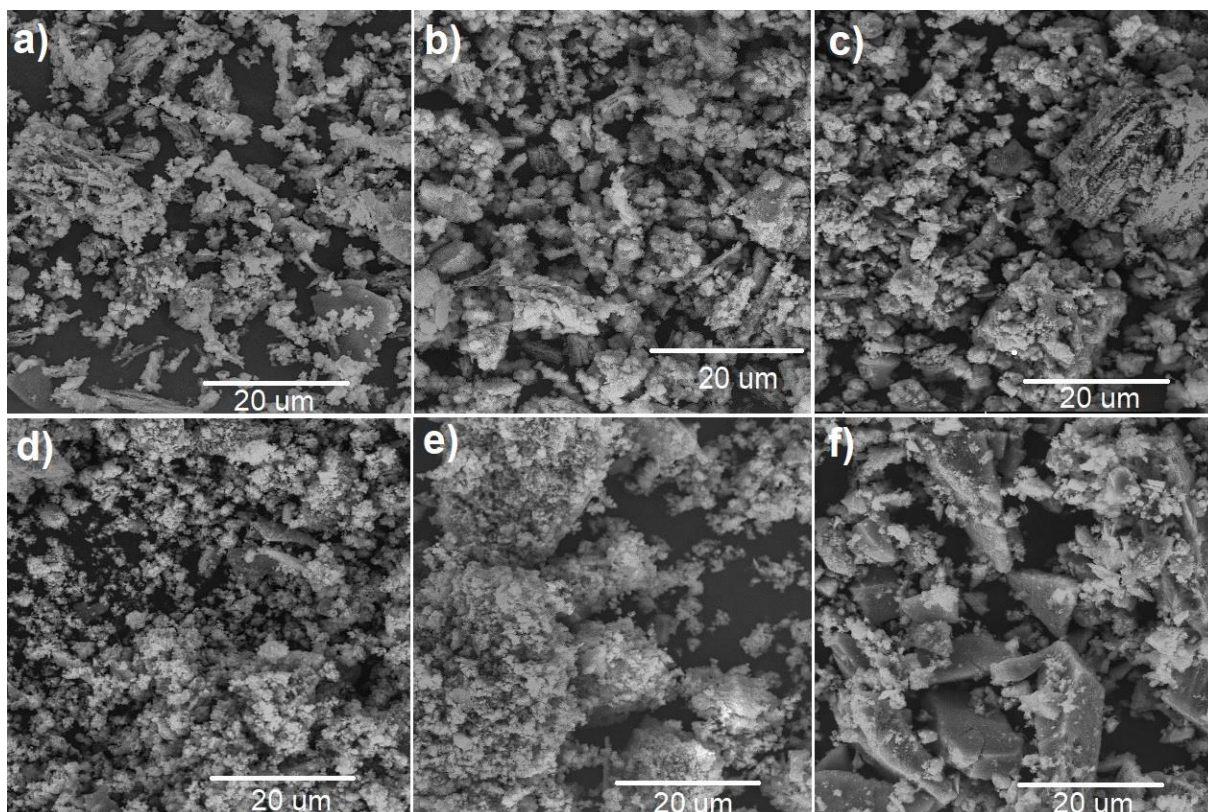
Vale ressaltar que o processo de adsorção de espécies sobre adsorventes porosos pode ser resumido em quatro etapas de transporte principais. Na primeira etapa, há transporte de solutos pelo fluxo por convecção e de dispersão através de interstícios do leito de adsorção. Na segunda etapa, há transporte externo de solutos na interface a partir do fluxo de massa para o perímetro exterior da partícula do adsorvente através de uma fina película, conhecida por camada limite. Na terceira etapa, há transporte interno de soluto na interface por difusão em poros inativos completos de fluido das partículas do adsorvente. Por fim, na quarta etapa, há difusão superficial ao longo da superfície interna da partícula porosa adsorvente (SEADER *et al.*, 2011).

Desta forma, o processo de adsorção é favorecido se as amostras permanecerem estáveis em suspensões. Vale ressaltar que valores de potencial zeta \geq a +30 mV ou \leq a -30 mV conferem a estabilidade das nanopartículas em suspensão. No caso do presente trabalho, as amostras de Nb₂O₅ (Tabela 7) apresentam, em sua maioria, potenciais zetas abaixo de -30 mV. Assim, as nanopartículas apresentam força repulsiva suficiente para atingir uma melhor estabilidade coloidal física, se sobrepondo às forças de atração de van der Waals que atuam sobre elas. Estes valores são mais um indicativo de que possa ter ocorrido a hidroxilação superficial nas nanopartículas. Além disso, vale ressaltar que valores de potencial zeta negativos são favoráveis para adsorção de espécies catiônicas, o que é o caso dos poluentes em estudo no presente trabalho.

6.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para todas as amostras com o intuito de verificar a morfologia das partículas. As imagens são apresentadas na Figura 19.

Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)



Fonte: Autor (2022).

Legenda: (a) Amostra 4Nb100;
(b) Amostra 12Nb100;
(c) Amostra 24Nb100;
(d) Amostra 4Nb150;
(e) Amostra 12Nb150;
(f) Amostra 24Nb150.

Observa-se que para as amostras obtidas a 100 °C não houve variação no aspecto das partículas para cada tempo de síntese. Para todas as amostras obtidas a 150 °C podemos observar que também não houve uma diferença significativa para diferentes tempos de síntese exceto para a amostra 24Nb150 na qual começam

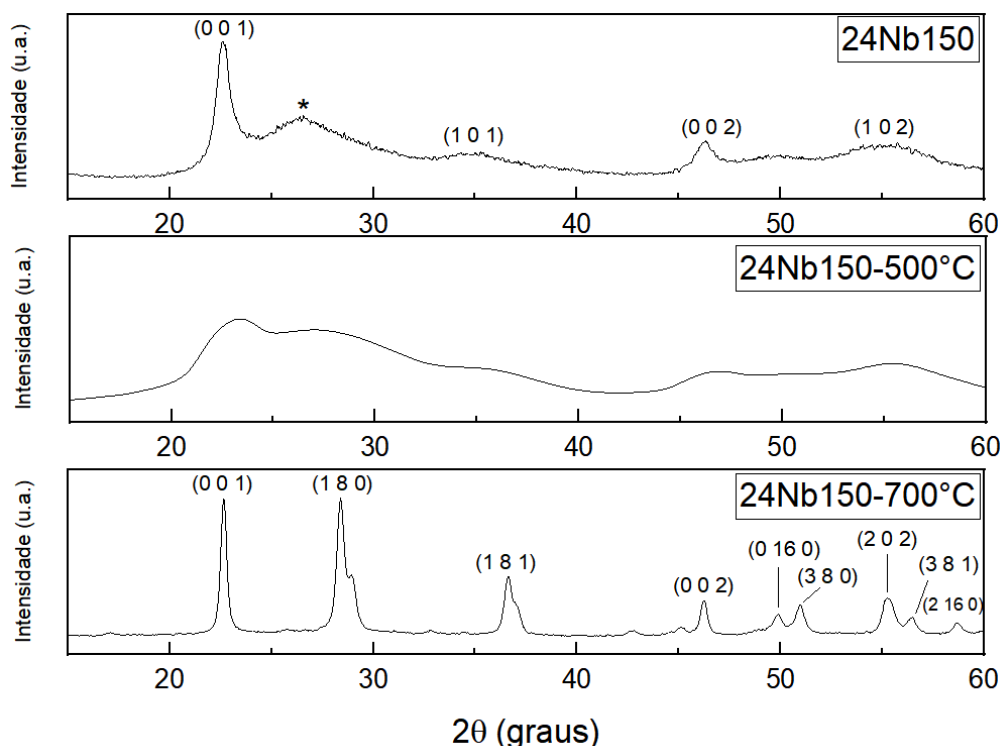
a se formar planícies, onde formaram-se grãos pequenos sobre os grãos maiores. Assim, podemos observar que houve um aumento do tamanho de grãos para a amostra 24Nb150 da ordem de micrometros em comparação com as outras amostras.

6.2 ESTUDO INVESTIGATIVO DA TRANSFORMAÇÃO DE FASE

Após um estudo abrangente, este tópico destina-se a investigar a possível transição de fase que foi detectada por *DSC*, por meio do pico exotérmico em 600 °C, como observado nas Figuras 10 a 13. Assim, a amostra 24Nb150 foi selecionada para um estudo investigativo acerca desta possível transição de fase. Para isso, uma porção desta amostra foi submetida a tratamento térmico de 500 °C, e outra porção foi submetida a tratamento térmico de 700 °C. O tratamento térmico foi realizado em mufla EDG 3000, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. Estas temperaturas foram estipuladas por corresponderem a temperatura antes e depois do pico identificado no *DSC* (Figuras 10 a 13).

As novas amostras foram caracterizadas por DRX, espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A Figura 20 apresenta o difratograma de raios X destas amostras.

Figura 20 – Difratomogramas de raios X para as amostras 24Nb150, e tratadas a 500°C e 700°C

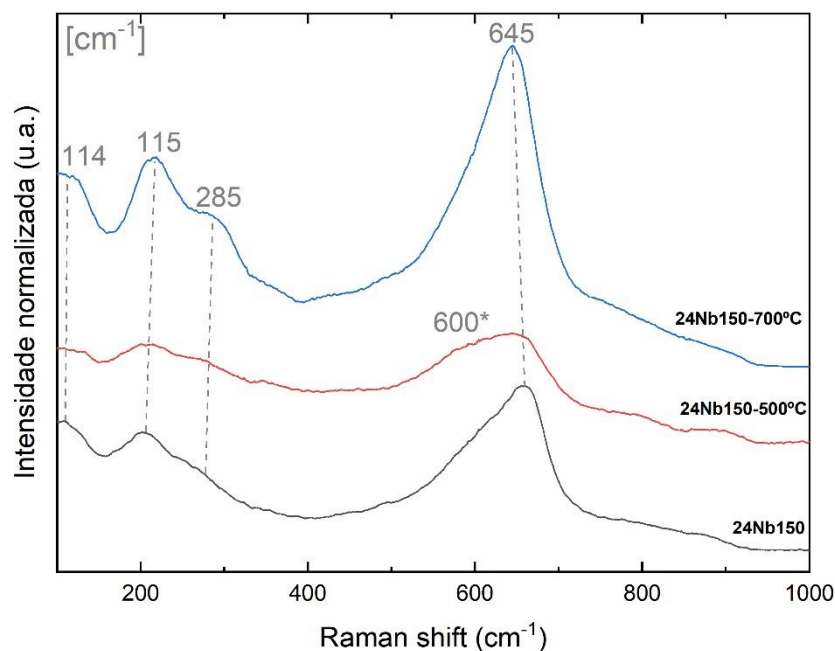


Fonte: Autor (2021).

Observa-se que, ao realizar o tratamento térmico da amostra 24Nb150 a 500 °C, os picos característicos da fase ortorrômbica desaparecerem, restando apenas os picos (001) e (002). Isto indica que ocorreu amorfização parcial do material. Estes resultados, juntamente com os resultados obtidos por análise térmica, indicam que houve perda de água estrutural, acompanhada de amorfização do material. Por outro lado, ao realizar o tratamento térmico a 700 °C, verifica-se a presença de picos que indicam uma estrutura altamente cristalina, correspondente a fase ortorrômbica, ou seja, para o tratamento térmico a 700 °C houve um aumento na cristalinidade do material, permanecendo este na fase ortorrômbica, porém, com alta cristalinidade (Ficha ICDD-JCPDS, nº 27-1313). Estes resultados comprovam que o pico exotérmico presente em 600 °C, verificado através da *DSC* correspondem, de fato, a mudança de fase do material.

Por meio da Figura 21 é possível verificar os espectros vibracionais de espalhamento Raman das amostras, tanto da amostra sem tratamento térmico quanto das tratadas termicamente a 500 °C e 700 °C.

Figura 21 – Espectro RAMAN para a amostra 24Nb150



Fonte: Autor (2022).

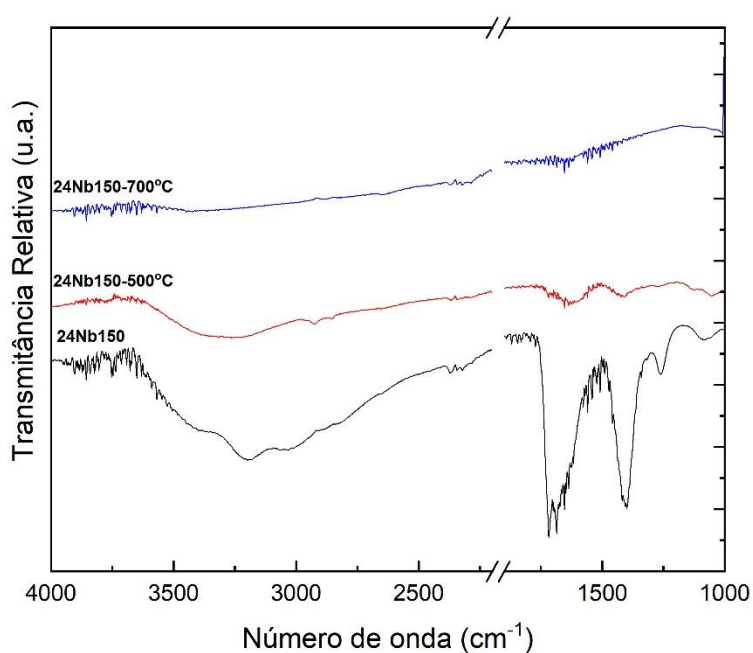
Os espectros de espalhamento Raman, sugerem que há diferenças estruturais entre as amostras, corroborando com os resultados de DRX. As bandas se encontram em posições próximas e em iguais quantidades, embora algumas sejam mais intensas do que as outras. A banda fraca em 114 cm^{-1} é devido à vibração metal-metal (Nb-Nb) e a banda em aproximadamente 645 cm^{-1} é referente à ligação metal-oxigênio (Nb-O).

Adicionalmente, percebe-se que para a amostra tratada a 700 °C, as bandas são mais bem definidas, o que sugere uma fase mais cristalina do que a amostra sem tratamento térmico, que embora apresente as bandas correspondentes, elas apresentam um perfil mais alargado, isso se deve ao ganho de ordem de médio a longo alcance no material. Na amostra tratada a 500 °C, a intensidade destas bandas se mostra em uma proporção menor do que para as outras amostras, indicando também por espectroscopia Raman, que para o tratamento térmico a 500 °C ocorre a amorfização do material e conseqüente recristalização para o tratamento a 700 °C. A banda em 600 cm^{-1} é relacionada ao óxido de nióbio amorfo. Portanto, os resultados corroboram àqueles previamente identificados via DRX. O aumento da banda a 600 cm^{-1} pelo tratamento a 500 °C sugere a amorfização da estrutura pela liberação de

água estrutural. Após, o desaparecimento desta banda comprova que todo Nb_2O_5 amorfizado foi convertido para T- Nb_2O_5 .

A Figura 22 apresenta o espectro de FTIR para as amostras, 24Nb150, 24Nb150-500 e 24Nb150-700.

Figura 22 – FTIR das amostras 24Nb150, 24Nb150-500 e 24Nb150-700



Fonte: Autor (2022).

Pelo espectro da amostra 24Nb150, verifica-se a presença de uma banda alargada entre 3415 e 3183 cm^{-1} . Essa banda pode ser atribuída às vibrações OH. Observa-se, ainda, a presença de bandas oriundas do precursor em 1625 cm^{-1} , correspondente a carbonila (C=O), em 1424 cm^{-1} ao íon oxalato (C(=O)₂). A banda presente em 1252 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação (N-O), que pode ser referente a oxidação da amônia aos grupos (NO_x), todos presentes no precursor complexo amoniacal de nióbio. Com o tratamento térmico a 500 °C, há uma grande diminuição destas bandas, porém, elas ainda estão presentes. E por fim, a 700 °C, estas bandas não são mais verificadas. Corroborando estes resultados com os resultados de DRX e Raman, é possível concluir que, de fato, a fase hidratada deixa de existir.

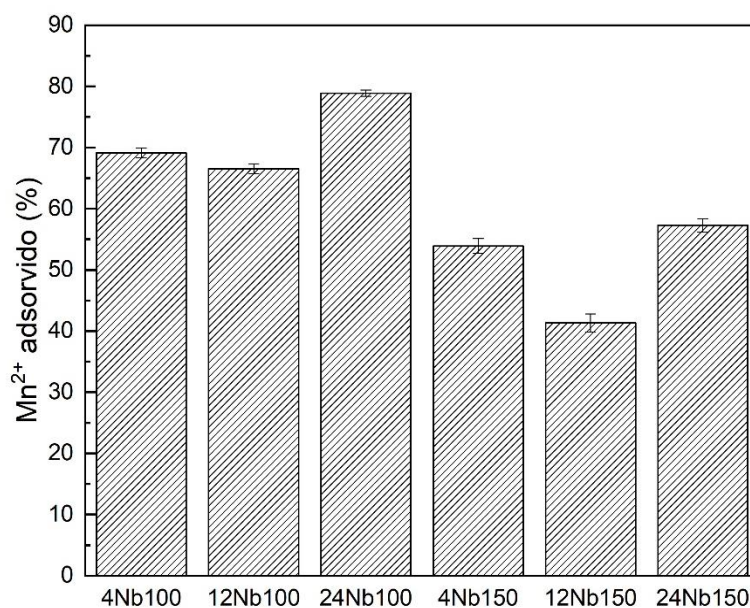
6.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Este tópico corresponde a terceira parte do trabalho: o estudo da capacidade adsortiva das nanopartículas. Inicialmente, foi realizado um estudo da capacidade adsortiva das amostras de Nb_2O_5 para o íon manganês (II). O intuito foi fazer um estudo inicial com todas as amostras e, com a amostra que apresentasse melhor capacidade de adsorção, realizar-se um estudo mais aprofundado, como estudo cinético e isoterma de adsorção. Porém, em decorrência de problemas técnicos no espectrômetro de absorção atômica alocado na UNIFAL-MG e também a impossibilidade de recorrer à parcerias externas devido à pandemia ocasionada pelo SARS-CoV-2, foi realizado somente o estudo inicial de adsorção do manganês (II).

Diante do exposto, a continuidade do estudo da capacidade adsortiva das nanopartículas foi realizada com o corante azul de metileno. Assim, a amostra 24Nb150 foi selecionada para um estudo aprofundado de adsorção do AM, a saber, estudo cinético e de isoterma de adsorção

6.3.1 Ensaios de adsorção para o Mn^{2+}

Com o interesse de se obter informações sobre a capacidade de adsorção de cada amostra, realizou-se com caráter investigativo ensaios de adsorção com todas as variáveis fixas como explicitado na metodologia. Os resultados são apresentados na Figura 23.

Figura 23 - Capacidade de adsorção das amostras de Nb₂O₅ para Mn²⁺

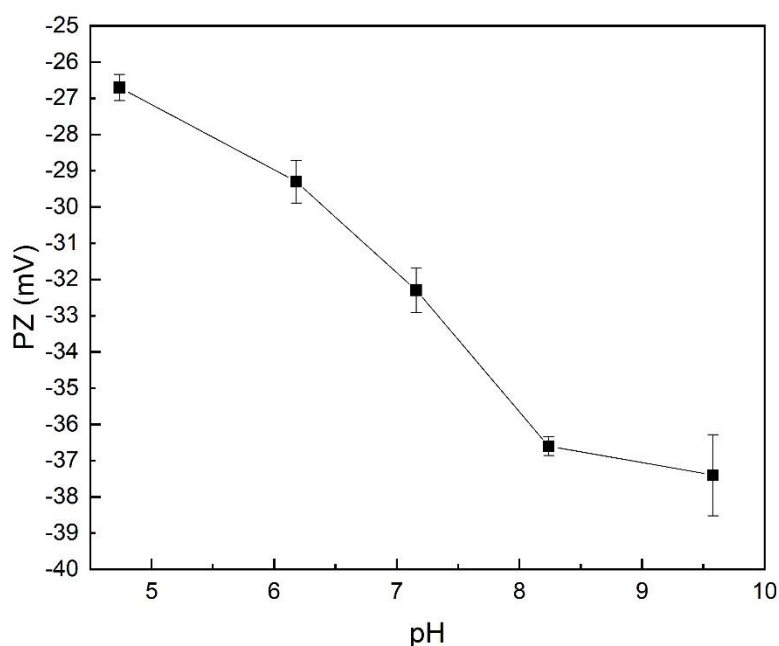
Fonte: Autor (2022).

Observa-se que, em geral, as amostras obtidas a 100 °C obtiveram uma melhor porcentagem de adsorção para o Mn²⁺. Ao analisar as características das amostras, constata-se que o diferencial das amostras tratadas a 100°C é a baixa cristalização e a presença grupos hidroxilados. Então, acredita-se que este fator seja favorável para o processo de adsorção. Apesar da amostra 4Nb100 ter apresentado maior área superficial, sua porcentagem de adsorção não foi a maior dentre as amostras. Isto porque há uma série de fatores que influenciam na capacidade de adsorção. Embora a amostra 24Nb100 não seja a que tem a maior área superficial, ela apresentou a maior porcentagem de adsorção quando fixada a temperatura em 100 °C, isso deve-se a eliminação da água de superfície das amostras com o passar do tempo para esta temperatura como observada no *FTIR*.

As amostras obtidas a 150 °C, em geral, apresentam menores porcentagens de adsorção em comparação com as de 100 °C. A amostra 24Nb150 foi a que apresentou a maior capacidade de adsorção, possivelmente devido a consolidação da hidroxilação superficial, observado também através do *FTIR*.

A amostra 24Nb100 foi selecionada para a realização do estudo de potencial zeta.

Figura 24 – Valores do PZ de acordo com o pH para a amostra 24Nb100



Fonte: Autor (2022).

A partir do gráfico (Figura 43), é possível observar que a amostra 24Nb100 apresenta valores de potencial zeta abaixo de -26 mV. Não foi possível observar o ponto isoelétrico. Acredita-se que o ponto isoelétrico possa ser observado para pH menores do que os pHs analisados no presente trabalho, de fato, Lopes (2013) obteve Nb_2O_5 pelo método de oxidação por peróxido e realizou uma varredura de pH 8,0 a 0,5 e observou que o ponto isoelétrico da amostra ficou abaixo de pH 2,0.

Sendo assim, se forma uma suspensão com alta estabilidade em qualquer pH aqui estudado. Visto que a suspensão é estável em toda a faixa de pH estudada, não foi realizado o estudo de adsorção variando o pH e o estudo foi feito em pH próximo a 4,5 por se tratar do pH da solução de Nb_2O_5 .

6.3.2 Ensaio de adsorção para o azul de metileno

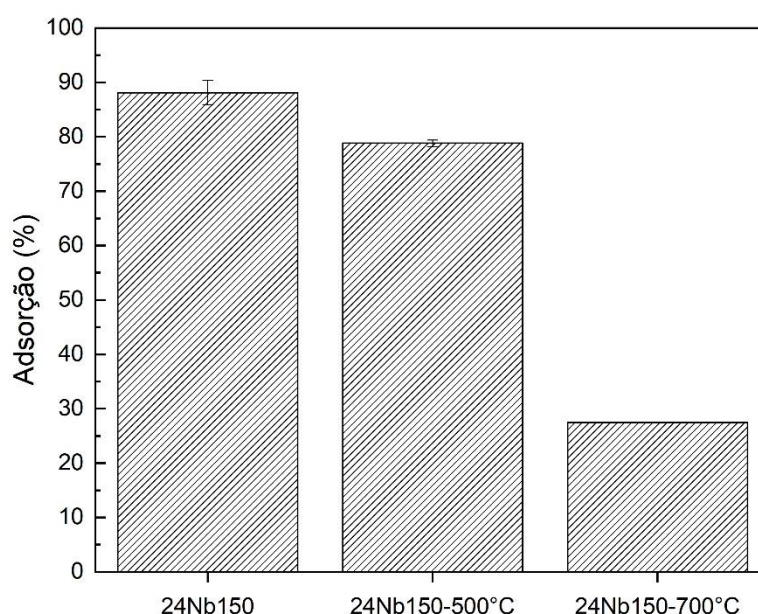
A amostra selecionada para o estudo de adsorção foi a 24Nb150 para avaliar sua capacidade adsortiva para o corante azul de metileno (AM).

Na Figura 07 é apresentada a curva de calibração para o AM que é uma relação funcional do sinal observado (y) dada certa quantidade de analito. Assim, a partir dos

dados de absorvância como resultado da análise é possível obter a concentração de do AM na solução analisada.

Utilizando-se, então, a curva de calibração apresentada no tópico 5.3.2, obteve-se a concentração de AM adsorvida, a partir da absorvância medida por espectroscopia UV-Visível. A Figura 25 apresenta a porcentagem de adsorção das amostras 24Nb150 sem tratamento térmico e também das que passaram por tratamento térmico em temperaturas de 500 °C e 700 °C.

Figura 25 – Porcentagem de adsorção para as amostras 24Nb150, para o AM



Fonte: Autor (2022).

Pela análise do gráfico, observa-se que a amostra que apresentou a maior porcentagem de AM retido na superfície do sólido foi a amostra sem tratamento térmico. Por DRX (Figura 20), constatou-se que a amostra 24Nb150 apresenta uma pequena cristalização, a amostra tratada termicamente a 500 °C possui estrutura amorfa, e a amostra tratada a 700 °C apresenta alta cristalinidade. Assim, é possível concluir que a cristalização não é fator determinante para a adsorção no caso das amostras de Nb₂O₅.

Associando os resultados de adsorção do AM com o espectro de FTIR

apresentado na Figura 22, fica evidente a importância de grupamentos superficiais no processo de adsorção. Pelo espectro da amostra 24Nb150, verifica-se a hidroxila (entre 3000 e 3500 cm^{-1}) com o perfil mais alargado e intenso do que para a amostra 24Nb150-500°C. De acordo com os resultados de adsorção do AM, a amostra 24Nb150 foi a que apresentou a maior porcentagem adsorção para o corante, devido à forte interação entre o AM e o óxido de nióbio. A amostra 24Nb150-700°C apresentou apenas 28% de adsorção para o corante. Acredita-se que a eliminação dos grupos hidroxila da superfície do material (oriundo do tratamento térmico a 700°C) tenha prejudicado a eficiência na adsorção do corante.

A atração entre o AM e o óxido se dá pela carga positiva na molécula de AM que é delocalizada ao longo da molécula, isto é, ocorre ressonância. No entanto, é melhor estabilizada nos grupos S-Me₂ e N-Me₂ (Figura 3) (HAHNER, 1996). Avansi *et al.* (2015) fizeram um estudo da adsorção de AM em nanopartículas de V₂O₅. Após adsorção, por análise de RMN, verificaram que os picos referentes aos carbonos 1 e 7 da molécula de AM apresentaram deslocamento no espectro após adsorção. Estes carbonos são ligados ao átomo de N do grupo N-Me₂. Isto comprova que o mecanismo de adsorção ocorre via interação do grupo N-Me₂ com a superfície carregada negativamente das amostras de V₂O₅.

6.3.2.1 Ensaio variando o tempo de contato (estudo cinético)

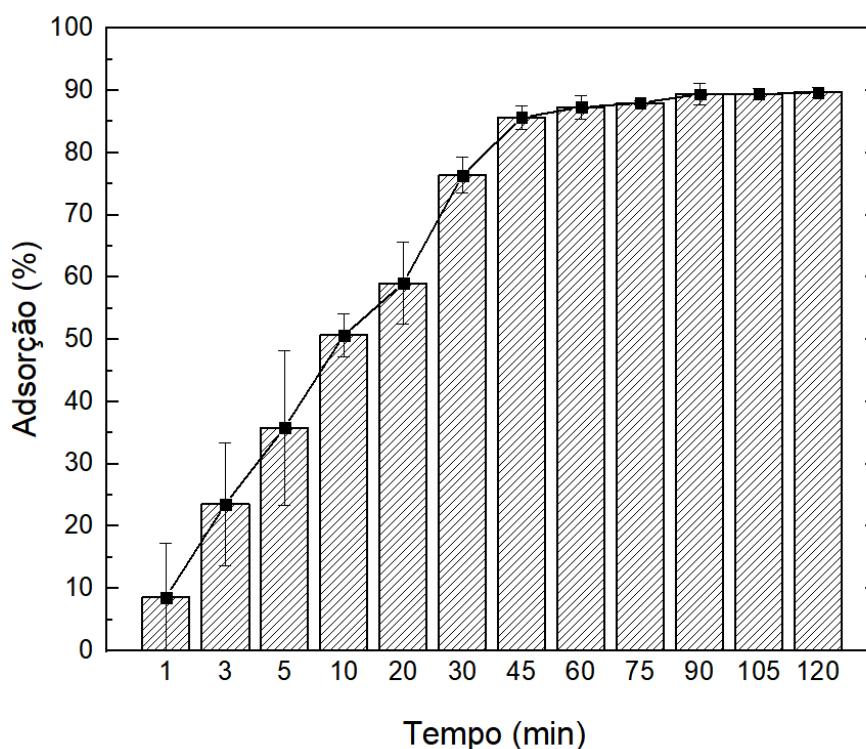
Tendo em vista que a amostra 24Nb150 foi que apresentou maior porcentagem de adsorção do AM, esta amostra foi selecionada para o estudo da cinética e isoterma de adsorção. Os parâmetros para a realização dos ensaios variando o tempo de contato das partículas foi: concentração de Nb₂O₅ igual a 1 g/L e concentração inicial de AM de 10 mg/L, sendo assim, esses parâmetros foram mantidos constantes. Os resultados para o estudo cinético podem ser vistos na Tabela 8 e Figura 26.

Tabela 8 – Resultados obtidos para o ensaio de variação de tempo (estudo cinético)

Tempo (min)	Adsorção (%)	Desvio
1	8,5	±1,7
3	23,5	±5,9
5	35,8	±7,4
10	50,6	±3,4
20	58,9	±6,6
30	76,3	±2,9
45	85,6	±1,8
60	87,3	±1,8
75	88	±0,3
90	89,4	±1,7
105	89,4	±0,9
120	89,7	±0,7

Fonte: Autor (2022).

Figura 26 – Efeito do tempo (estudo cinético) na adsorção do AM para o Nb_2O_5



Fonte: Autor (2022).

Observa-se que o equilíbrio adsorção/dessorção foi atingido em 90 min de contato, visto que a partir deste ponto, a porcentagem de adsorção permanece praticamente constante, considerando a barra de erros. Pode-se considerar, que a

partir de 45 minutos, a variação da porcentagem de adsorção diminui, tendendo a atingir o equilíbrio. Isso pode estar associado à disponibilidade de sítios no início da adsorção, que, com o passar do tempo, são ocupados pelas moléculas de AM, diminuindo a velocidade com que a adsorção ocorre.

É possível, através dos dados cinéticos, obter a capacidade de adsorção (q_e), em mg/g, (Equação 06) para o equilíbrio e para cada um dos tempos estudados. Os dados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Capacidade de adsorção em função do tempo

Tempo (min)	q_e (mg/g)	Erro (mg/g)
1	0,85	$\pm 0,08$
3	2,35	$\pm 0,09$
5	3,58	$\pm 0,12$
10	5,07	$\pm 3,43$
20	5,9	$\pm 0,07$
30	7,64	$\pm 0,03$
45	8,56	$\pm 0,02$
60	8,73	$\pm 0,02$
75	8,85	± 0
90	8,94	$\pm 0,02$
105	8,99	± 0
120	8,98	± 0

Fonte: Autor (2022).

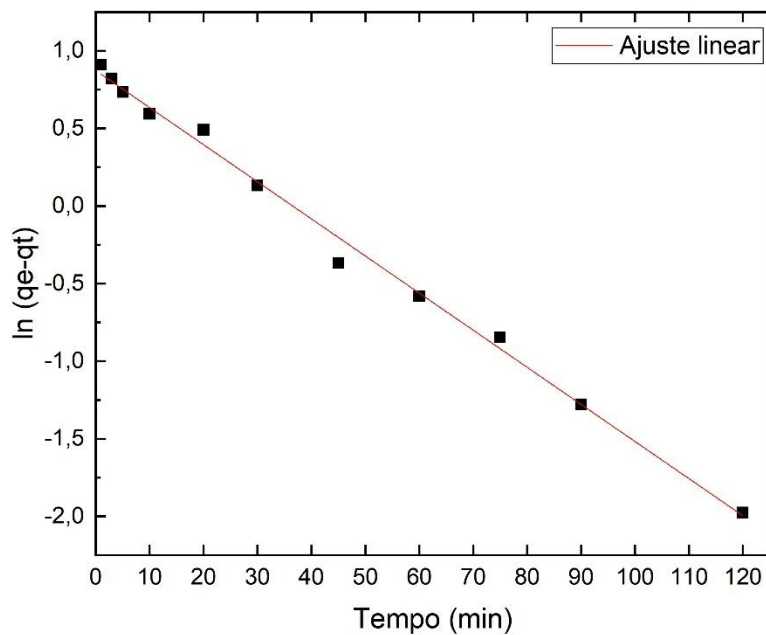
Ajustando os dados para os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 2) e de pseudo-segunda ordem (Equação 5) foram obtidos os dados de k (constante de velocidade de reação), o ajuste R^2 para cada um deles, além de q_e (capacidade de adsorção na condição de equilíbrio), como podem ser observados nas Figuras 27 e 28 e na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados obtidos para o ensaio cinético em função da capacidade de adsorção

	q_e (mg/g)	k (g.min/mg)	R^2
Pseudo-primeira ordem	2,39554	0,02391	0,9941
Pseudo-segunda ordem	9,84543	0,01073	0,9981

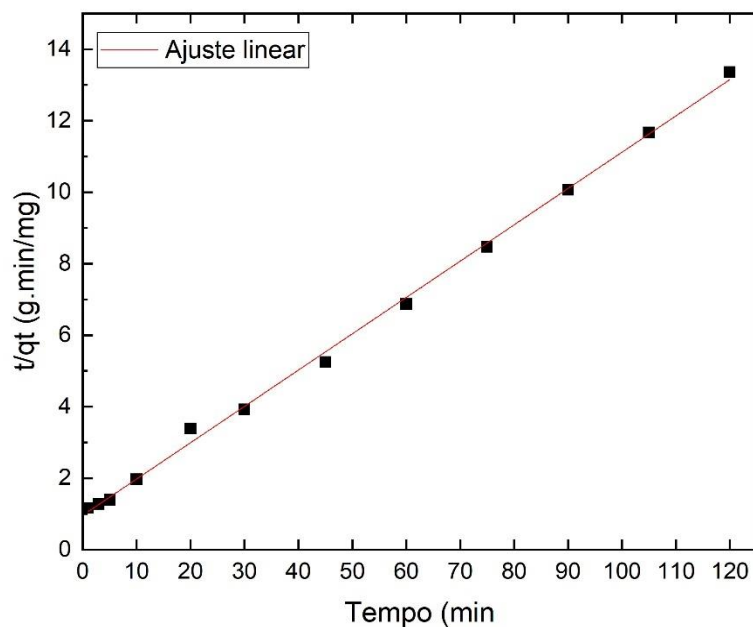
Fonte: Autor (2022).

Figura 27 – Ajuste de pseudo-primeira ordem para o Nb₂O₅.



Fonte: Autor (2022).

Figura 28 – Ajuste de pseudo-segunda ordem para o Nb₂O₅



Fonte: Autor (2022).

Por meio da Tabela e das Figuras de ajustes para as cinéticas de pseudo-primeira e segunda ordem, verifica-se que ambos ajustes foram satisfatórios quando

analisados do ponto de vista do R^2 , com valor de $R^2 = 0,9941$ para a cinética de pseudo-primeira ordem e $R^2 = 0,9981$ para o ajuste de pseudo-segunda ordem. Porém, a partir do valor de q_e para o ajuste de pseudo-primeira ordem, $q_e = 2,39$ mg/g, que ele ficou muito diferente do valor obtido experimentalmente, 8,94 mg/g. Porém, quando comparamos o valor de $q_e = 9,84$ mg/g para o ajuste da cinética de pseudo-segunda ordem, observamos que ele se encontra próximo do valor obtido experimentalmente. Sendo assim, este modelo foi o mais se adaptou aos dados experimentais com base no valor de R^2 e q_e com uma velocidade de reação calculada de 0,01073 g.min/mg.

Ou seja, o modelo de pseudo-segunda ordem, indica que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química (quimissorção).

6.3.2.2. Ensaios variando a concentração do AM (isoterma de adsorção)

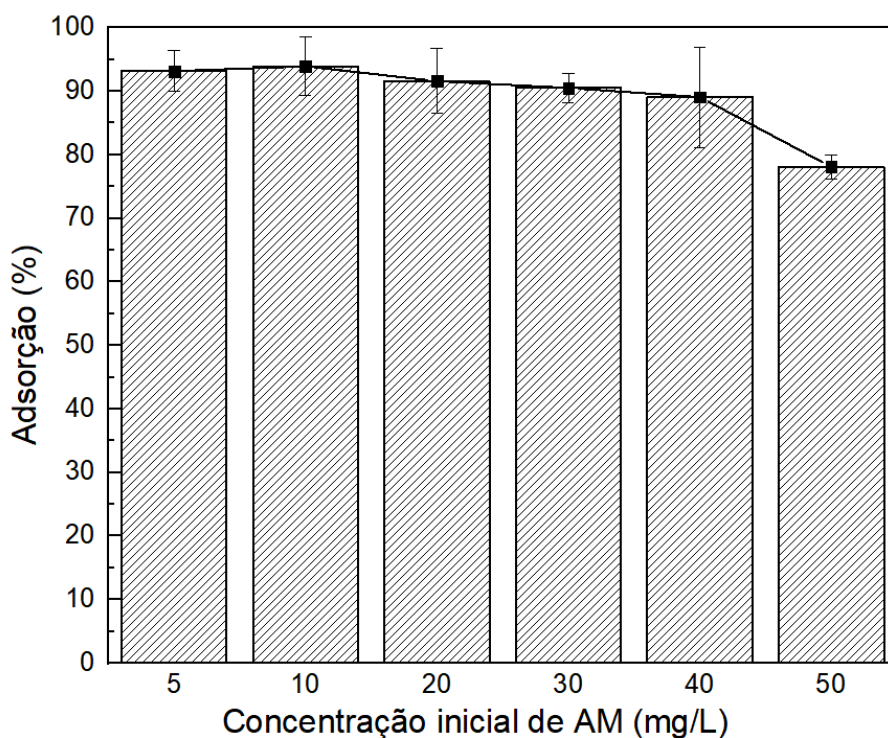
A partir do estudo cinético, verificou-se que o tempo de equilíbrio foi de 90 min. No entanto, para garantir que de fato o sistema esteja no equilíbrio, para o estudo de isoterma de adsorção, adotou-se o tempo de contato de 105 min. O parâmetro de concentração de partículas de Nb_2O_5 foi mantido constante em 1 g/L para a obtenção da isoterma de adsorção para o corante AM. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11 e Figuras 29.

Tabela 11 – Resultados obtidos para o ensaio de variação de concentração inicial de AM

C_{inicial} AM (mg/L)	Adsorção (%)	Erro
5	93,18	3,25
10	93,93	4,56
20	91,58	5,12
30	90,52	2,32
40	89,07	7,89
50	78,11	1,87

Fonte: Autor (2022).

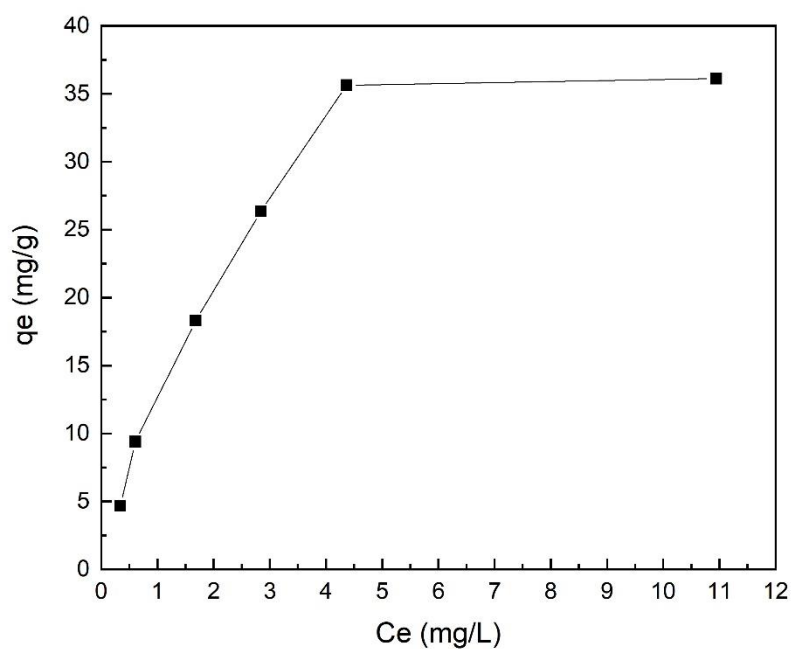
Figura 29 – Efeito da concentração inicial de AM na adsorção



Fonte: Autor (2022).

A partir dos resultados dispostos na Tabela 11 na Figura 29, é possível observar que a adsorção permanece praticamente constante, em torno de 91% com poucas variações e diminui ligeiramente com o aumento da concentração de AM. Isto pode estar relacionado à quantidade de sítios disponíveis. Conforme aumenta a concentração de AM, chega um momento em que todos os sítios estão ocupados, impossibilitando a adsorção. No entanto, ao converter esses valores para q_e , é possível verificar que há um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da concentração inicial de AM. A partir dos dados obtidos para este estudo, é possível obter dados para as diferentes concentrações iniciais de AM em função da capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , em mg/g, e da concentração final na solução após o equilíbrio, C_e , em mg/L, para se aplicar os modelos de isothermas de adsorção. O gráfico de isoterma é apresentado na Figura 30.

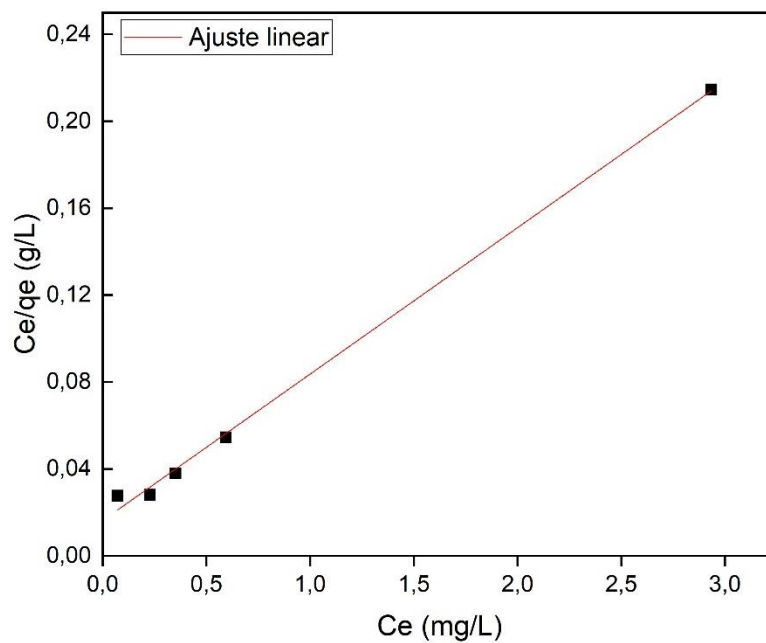
Figura 30 – Isoterma de adsorção experimental para o AM



Fonte: Autor (2022).

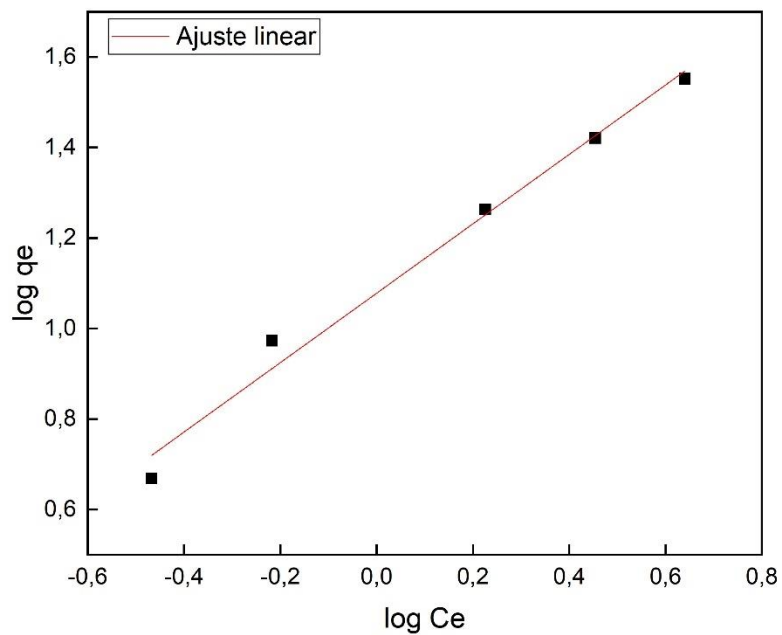
A partir da Figura 30, é possível observar que o formato da isoterma segue o perfil fortemente favorável, segundo McCabe *et al.*, 1998, com capacidade máxima de adsorção, $q_{\text{máx}} = 36,23 \text{ mg/g}$. Para comprovar o mecanismo de adsorção envolvido, os dados foram ajustados de acordo com as isotermas de Langmuir e Freundlich. Os gráficos obtidos para os dois ajustes podem ser vistos nas Figuras 31 e 32.

Figura 31 – Ajuste para a isoterma de Langmuir



Fonte: Autor (2022).

Figura 32 – Ajuste para a isoterma de Freundlich



Fonte: Autor (2022).

Tabela 12 – Parâmetros obtidos para os ajustes das isotermas de Langmuir e Freundlich

Modelo	Equação	Parâmetros	Valores
Langmuir	$y = 0,0674x + 0,0162$	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	14,84
		K_L (L/mg)	4,16
		R_L	0,19
		R^2	0,9975
Freundlich	$y = 0,767x + 1,0778$	n	1,3
		K_F	11,96
		R^2	0,9866

Fonte: Autor (2022).

A partir dos dados das Figuras 31 e 32, é possível observar que o melhor ajuste para a amostra foi obtido para o modelo de Langmuir, quando avaliado do ponto de vista do R^2 , com um ajuste de 0,9975, porém a capacidade de adsorção máxima de 14,84 mg/g obtida pelo modelo não corresponde ao valor encontrado experimentalmente de 36,23 mg/g. Porém, ainda analisando o modelo, podemos observar que o valor de R_L é considerado como favorável para a isoterma, uma vez que o valor encontrado de 0,19 está entre o valor de 0 e 1, considerado como uma isoterma favorável.

O mesmo acontece para o ajuste de Freundlich, em que valores de n entre 1 e 10 também são obtidos para isotermas consideradas favoráveis. Sendo assim, para ambos os modelos a isoterma é considerada favorável.

O ajuste para isoterma de Freundlich também apresentou resultado satisfatório, com $R^2 = 0,9866$. Embora tenha sido um valor inferior ao de Langmuir, considera-se que o ajuste de Freundlich seja o que mais se ajusta ao modelo, uma vez que a capacidade de adsorção máxima de Langmuir não corresponde ao experimental.

Sendo assim, analisando os pressupostos sugeridos pelo presente modelo, é interessante comentar que o modelo não impõe qualquer exigência de que a cobertura deve se aproximar de um valor constante, correspondente à formação de uma monocamada completa, à medida que C_e aumenta. Além disso, a forma da equação do modelo (Equação 13), mostra que o valor de q pode continuar a aumentar, à medida que C_e aumenta (COONEY, 1999).

A equação de Freundlich implica que a distribuição de energia para os sítos de adsorção é essencialmente do tipo exponencial, ao invés do tipo uniforme como

considerada na equação de Langmuir. De acordo com Cooney (1999), há evidências experimentais de que as distribuições de energia talvez não sejam estritamente do tipo exponencial. Assim, consideram-se que alguns sítios são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são muito menos energéticos e, conseqüentemente, a ligação se dá mais fracamente (NASCIMENTO, 2014). Contudo, o Nb_2O_5 apresentou em sua caracterização alguns grupos funcionais, tal como $-\text{OH}$, que podem ser capazes de interagir através de forças do tipo dipolo-dipolo com as estruturas presentes na molécula de AM.

Com relação a outros trabalhos na literatura, é adequado comparar os resultados de capacidade máxima obtidos adsorventes consolidados na remoção de azul de metileno, como o carvão ativado e as zeólitas. Ahmad, Loh e Aziz (2006) removeram azul de metileno com carvão ativado obtido a partir de madeira de palma, obtendo capacidade uma capacidade máxima de adsorção 90,9 mg/g. Fungaro e Bruno (2009) também removeu azul de metileno utilizando zeólitas sintetizadas com amostras de cinza de carvão, obtendo remoções entre 1,42 mg/g e 1,92 mg/g. Considerando estes dados, é possível afirmar que os resultados foram promissores, uma vez que foram superiores as zeólitas, porém inferiores ao carvão ativado, cuja capacidade de adsorção é alta.

7 CONCLUSÃO

Entende-se, primeiramente, acerca das caracterizações, que o Nb_2O_5 foi satisfatoriamente sintetizado, uma vez que os difratogramas de raios X indicaram que houve a formação da fase cristalina ortorrômbica, porém com distorção de rede. As nanopartículas apresentaram alta perda de massa como indicado pela análise térmica, sendo assim, o Nb_2O_5 é majoritariamente não estequiométrico e contém impurezas provenientes do precursor. As nanopartículas são mesoporosas, apresentando elevada área superficial, e valores de potencial zeta abaixo de -27mV .

Com relação ao pico exotérmico em $600\text{ }^\circ\text{C}$, o estudo investigativo realizado pelo tratamento térmico das amostras a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$ corroborou com o fato de haver uma transição de fase. Destas três amostras, a amostra 24Nb150 sem tratamento térmico foi a que apresentou maior porcentagem de adsorção do corante AM. Essa grande porcentagem de adsorção deve-se à alta hidroxilação superficial do material. A partir do estudo cinético realizado foi possível concluir que o processo de adsorção se ajustou ao modelo de pseudo-segunda ordem. Pode-se considerar que o processo de adsorção é favorável para o Nb_2O_5 e apresentou elevada capacidade máxima de adsorção. O melhor modelo ajustado foi o de Freundlich.

REFERÊNCIAS

- AFRIN, Sadia *et al.* The degradation of textile industry dyes using the effective bacterial consortium. **Heliyon**, [S.L.], v. 7, n. 10, p. 8102-8110, out. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08102>.
- AHMAD, A. L.; LOH, M. M.; AZIZ, J. A.. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption. **Dyes And Pigments**, [s. l.], v. 75, p. 263-272, jun. 2006.
- AJEESHA, T. *et al.* Nickel substituted MgFe₂O₄ nanoparticles via co-precipitation method for photocatalytic applications. **Physica B: Condensed Matter**, [S.L.], v. 606, p. 412660, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2020.412660>.
- ALQUIER, C.. Synthesis of Niobium Pentoxide Gels. **Journal Of Non-Crystalline Solids**. Amsterdam, p. 383-396. fev. 1986.
- ATKINS, P. W.; PAULA, Júlio de. **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 2008
- ATES, A. Role of modification of natural zeolite in removal of manganese from aqueous solutions. **Powder Technology**, v. 264, p. 86-95, 2014.
- AVANSI, Waldir; MENDONÇA, Vagner R. de; LOPES, Osmando F.; RIBEIRO, Caue. Vanadium pentoxide 1-D nanostructures applied to dye removal from aqueous systems by coupling adsorption and visible-light photodegradation. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 5, n. 16, p. 12000-12006, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra12788a>.
- BASTIAN, E. Y. O., ROCCO, J. L. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. 2ª Edição. Local: São Paulo. CETESB/SINDTÊXTIL, 2009. 99-99 ISBN 9788561405083.
- BERNARDEZ, Leticia A.; OLIVEIRA, Luis Eduardo L. de; LIMA, Luiz Rogério P. de Andrade. Acid mine drainage at the Bahia Gold Belt (Brazil): microbial isolation and characterization. **Environmental Monitoring And Assessment**, [S.L.], v. 193, n. 2, p. 32-42, 13 jan. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-021-08844-2>.
- BERTOLINI, Marcio José; ZAGHETE, Maria Aparecida; GIMENES, Rossano; PAIVA-SANTOS, Carlos de Oliveira; PALMA-DIBB, Regina Guenka. Caracterização de cimento odontológico obtido a partir de um vidro preparado pelo método dos precursores poliméricos. **Química Nova**, [S.L.], v. 28, n. 5, p. 813-816, out. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000500016>.
- BOLGOV, M. V.; DEMIN, A. P.. Water-Management and Environmental Problems of the Lower Volga and Ways to Their Solution. **Water Resources**, [S.L.], v. 45, n. 2, p. 297-305, mar. 2018. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s0097807818020033>.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 888, de 04 de Maio de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 24/03/2022.

BRASIL. *Ministério do Meio Ambiente*. **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011. Disponível em: https://www.adasa.df.gov.br/images/stories/anexos/8Legislacao/Res_CONAMA/Resolucao_CONAMA_430_2011.pdf. Acesso em: 24/03/2022.

BRAUER, Georg. Die Oxyde des Niobs. **Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie**, [S.L.], v. 248, n. 1, p. 1-31, 12 set. 1941. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19412480101>.

BRUNAUER, E.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, fev. 1938.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **RESOLUÇÃO N°357**: RESOLUÇÃO CONAMA 357. [s.l]: Ministério do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcda_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf. Acesso em: 24/03/2022.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2006. Disponível em: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=5956#:~:text=Art.,Par%C3%A1grafo%20%C3%BAnico>. Acesso em: 24/03/2022.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes complementam e alteram a Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2011. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770#:~:text=Resolve%3A-Art.,Par%C3%A1grafo%20%C3%BAnico>. Acesso em: 24/03/2022.

CUSHING, Brian L.; KOLESNICHENKO, Vladimir L.; O'CONNOR, Charles J.. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 104, n. 9, p. 3893-3946, set. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr030027b>.

Cullity, B.D. **Elements of X-ray Diffraction**, third ed., Addison-Wesley, NewYork,

1967 .

DARIANI, R. S.; ESMAEILI, A.; MORTEZAALI, A.; DEHGHANPOUR, S. Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. **Optik**, v. 127, n. 18, p. 7143-7154, 2016.

DUARTE, R. A. **Estudo da remoção de manganês de efluentes de mineração utilizando cal, calcário e dióxido de manganês**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência em Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Belo Horizonte, MG, 2009.

ELEMEN, S. *et al.* Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 1, p. 102–111, 2012.

FARIAS, E. M. **Adsorção de manganês com a utilização de zeólita Y para tratamento de efluentes provenientes de mineração**. 2014. 59f. Trabalho de Conclusão de Curso – Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2014.

FEBRIANTO, J. *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009

FELÍCIO-FERNANDES, G.; LARANJEIRA, Mauro C. M.. Calcium phosphate biomaterials from marine algae: hydrothermal synthesis and characterisation. **Química Nova**, S.L., v. 4, n. 23, p. 441-446, jan. 2020.

FENG, Shouhua; XU, Ruren. New Materials in Hydrothermal Synthesis. **Accounts Of Chemical Research**, [S.L.], v. 34, n. 3, p. 239-247, 20 dez. 2000. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ar0000105>.

FUNGARO, Denise Alves; BRUNO, Mariza. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Química Nova**, [s. l], v. 32, n. 4, p. 955-958, fev. 2009.

GERBER, G.b.; LÉONARD, A.; HANTSON, Ph.. Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds. **Elsevier**, Belgium, v. 42, n. 1, p. 25-34, jun./2002.

GILLISPIE, E. C. *et al.* Soil Weathering as an Engine for Manganese Contamination of Well Water. **Environmental Science & Technology**, United States, v. 50, n. 18, p. 9963-9971, ago./2016.

GIRALDI, Tania Regina. **Contribuição da química coloidal para novas estratégias de deposição de filmes finos de óxidos: um estudo no sistema SnO₂:Sb**. 2007. 120 f. Tese (Doutorando em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2007.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUPTA, V. K.; ALI, I.; SALEH, T. A.; NAYAK, A.; AGARWAL, S. Chemical treatment technologies for waste-water recycling— an overview. **RSC Advances**, v. 2, n. 16, p. 6380, 2012b.

GUPTA, V. K.; NAYAK, A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 81-90, 2012a.

HÄHNER, G.; MARTI, A.; SPENCER, N. D.; CASERI, W. R.. Orientation and electronic structure of methylene blue on mica: a near edge x :ray absorption fine structure spectroscopy study. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.], v. 104, n. 19, p. 7749-7757, 15 maio 1996. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.471451>.

HENCH, Larry L.; WEST, Jon K.. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 90, n. 1, p. 33-72, jan. 1990. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr00099a003>.

IBRAM. Relatório Anual de Atividades. Brasília: Ibram, 2017. Disponível em: <https://www.ibram.df.gov.br/wp-content/uploads/2018/03/Relat%C3%B3rio-de-Atividades-2017.pdf>. Acesso em: 24/03/2022.

IBRAM. Relatório Anual de Atividades. Brasília: Ibram, 2019. Disponível em: <https://www.ibram.df.gov.br/wp-content/uploads/2018/03/Relat%C3%B3rio-de-Atividades-2019.pdf>. Acesso em 24/03/2022.

IBRAM; SÁNCHEZ, Luis Henrique (Org.). **Guia para o planejamento de fechamento de mina**. Brasília: Ibram, 2013. Disponível em: <https://ibram.org.br/wp-content/uploads/2021/02/00004091.pdf>. Acesso em: 24/03/2022.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

KAUR, P.; KUSHWAHA, J. P.; SANGAL, V. K. Transformation products and degradation pathway of textile industry wastewater pollutants in Electro-Fenton process. **Chemosphere**, v. 207, p. 690-698, 2018.

KEEN, C.L.; ENSUNSA, J.L.; LÖNNERDAL, B.; ZIDENBERG-CHERR, S.. Manganese. **Encyclopedia Of Human Nutrition**, [S.L.], p. 148-154, 2013. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-375083-9.00182-3>.

KO, E.I.; WEISSMAN, J.G.. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 27-36, out. 1990. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87005-n](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(90)87005-n).

KOZLOVA, E. A.; PANCHENKO, V. N.; HASAN, Z.; KHAN, N. A.; TIMOFEEVA, M. N.; JHUNG, S. H. Photoreactivity of metal-organic frameworks in the decolorization of methylene blue in aqueous solution. **Catalysis Today**, v. 266, p.

136-143, 2016.

LASKOSKI, Matthew *et al.* Synthesis and material properties of polymer-derived niobium carbide and niobium nitride nanocrystalline ceramics. **Ceramics International**, [S.L.], v. 47, n. 1, p. 1163-1168, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.232>.

LEITE, E. R. *et al.* Synthesis of Niobia Nanocrystals with Controlled Morphology. **The Journal of physical chemistry**, São Carlos, v. 110, n. 37, p. 18088-18090, ago./2006.

LEITE, Edson R.; VILA, Cristiane; BETTINI, Jefferson; LONGO, Elson. Synthesis of Niobia Nanocrystals with Controlled Morphology. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [S.L.], v. 110, n. 37, p. 18088-18090, set. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp0642544>.

LI, H. X., XU, B., TANG, L., ZHANG, J. H., MAO, Z. G. Reductive decolorization of indigo carmine dye with *Bacillus* sp MZS10. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 103, p. 30-37, 2015.

LIFSHITZ, I.M.; SLYOZOV, V.V.. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, [S.L.], v. 19, n. 1-2, p. 35-50, abr. 1961. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3).

LING, Fiona W.M.; ABDULBARI, Hayder A.; CHIN, Sim-Yee. Synthesis and characteristics of silica nano-particles using modified sol-gel method in microreactor. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 42, p. 1-7, 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.563>.

LOPES, Osmando F., et al. "Synthesis of Nb₂O₅ Nanoparticles through the Oxidant Peroxide Method Applied to Organic Pollutant Photodegradation: A Mechanistic Study". **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 144, janeiro de 2014, p. 800–08. DOI.org (Crossref), doi:10.1016/j.apcatb.2013.08.031.

LOPES, Osmando F.; PARIS, Elaine C.; RIBEIRO, Caue. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: a mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 144, p. 800-808, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.031>.

LOPES, Osmando Ferreira. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb₂O₅ e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**. 2013. 74 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2013.

LUO, Haiyan; WEI, Mingdeng; WEI, Kemei. Synthesis of Nb₂O₅ Nanorods by a Soft Chemical Process. **Journal Of Nanomaterials**. S.L., p. 1-4. jan. 2009.

MACIEL, Adeilton P.; LONGO, Elson; LEITE, Edson R.. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**,

[S.L.], v. 26, n. 6, p. 855-862, dez. 2003. FapUNIFESP (SciELO).
<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422003000600014>.

MAI, Vo Quang; TIEN, Nguyen Anh. Low-Temperature Co-Precipitation Synthesis of HoFeO₃ Nanoparticles. **Crystals**, [S.L.], v. 11, n. 3, p. 238, 26 fev. 2021. MDPI AG.
<http://dx.doi.org/10.3390/cryst11030238>.

MALIK, A.; GROHMANN, E.; AKHTAR, R. **Environmental deterioration and human health**. In: KHAN, S.; MALIK, A. *Environmental and health effects of textile industry wastewater*. India: Springer Netherlands, 2014, cap. 4, p. 55–71.

Marta L, Zaharescu M, Macarovici C. Thermal and structural investigation of some oxalato-niobium complexes I potassium tris(oxalato)oxiniobate. **Revue Roumaine de Chimie**, p. 1115-1122, 1979.

MASCHIO, Leandro José; PEREIRA, Paulo Henrique Fernandes; SILVA, Maria Lucia Caetano Pinto da. Preparation and characterization of cellulose/hydrous niobium oxide hybrid. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 89, n. 3, p. 992-996, jul. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.04.043>.

MCCABE, W.L. SMITH, J.C. HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química**. 7 ed. Madri: McGraw Hill, 1998.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Água**. Disponível em:
<https://www.gov.br/mma/pt-br/assuntos/agendaambientalurbana/recuperacao-de-areas-contaminadas>. Acesso em: 24/03/2022.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Utilization of agroresidues in the metal ions removal from aqueous solution. Harzadous Materials and 45 Wastewater: Treatment, Removal and Analysis, **Nova Science Publishers**, p. 51-78, 2007.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASCIMENTO, S. F. **Novo processo de Síntese de Nanopartículas de Óxidos Mistos Nb₂O₅-Al₂O₃**. Rio de Janeiro, Instituto Militar de Engenharia, 2005. Tese de doutorado, 152 p.

NATARAJAN, T. S.; NATARAJAN, K.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Study on identification of leather industry waste water constituents and its photocatalytic treatment. **Journal of Environmental Science and Technology**, v. 10, p. 855–864, 2013.

OLIVEIRA, Luiz C. A.; GONÇALVES, Maraísa; OLIVEIRA, Diana Q. L.; GUARIEIRO, Aline L. N.; PEREIRA, Márcio C.. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. **Química Nova**, [S.L.], v. 30, n. 4, p. 925-929, ago. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000400031>.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, p. 338-344, 2013.

OSKAM, Gerko; HU, Zeshan; PENN, R. Lee; PESIKA, Noshir; SEARSON, Peter C.. Coarsening of metal oxide nanoparticles. **Physical Review e**, [S.L.], v. 66, n. 1, p. 1-4, 24 jul. 2002. American Physical Society (APS).
<http://dx.doi.org/10.1103/physreve.66.011403>.

PARTLOW, D. P.; YOLDAS, B. E. Colloidal versus polymer gels and monolithic transformation in glass-forming systems, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.46, p.153,1981.

PEI, Cunyuan *et al.* Structural properties and electrochemical performance of different polymorphs of Nb₂O₅ in magnesium-based batteries. **Journal Of Energy Chemistry**, [S.L.], v. 58, p. 586-592, jul. 2021. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.033>.

PENN, R.Lee; BANFIELD, Jillian F. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [S.L.], v. 63, n. 10, p. 1549-1557, maio 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0016-7037\(99\)00037-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0016-7037(99)00037-x).

PINO, G. A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de coco verde**. 2005. 113f. Dissertação de Mestrado - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; KHALEEL, A.; AHMED, A. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. **Chemical Engineering Journal**, v.157, p. 373-378, 2010.

PEREIRA, Márcio C.; OLIVEIRA, Luiz C.A.. Synthesis and characterization of iron/niobium composites: catalyst for dye wastewater treatments. **Catalysis Communications**, [S.L.], v. 26, p. 209-213, set. 2012. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2012.06.006>.

RIBEIRO, Caue; LEE, Eduardo J. H.; LONGO, Elson; LEITE, Edson R.. Oriented Attachment Mechanism in Anisotropic Nanocrystals: a polymerization approach. **Chemphyschem**, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 664-670, 13 fev. 2006. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200500508>.

RIBEIRO, Caue; LEE, Eduardo J. H.; LONGO, Elson; LEITE, Edson R.. A Kinetic Model to Describe Nanocrystal Growth by the Oriented Attachment Mechanism. **Chemphyschem**, [S.L.], v. 6, n. 4, p. 690-696, 15 abr. 2005. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200400505>.

RISTIĆ, M; POPOVIĆ, S; MUSIĆ, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letters**, [S.L.], v. 58, n. 21, p. 2658-2663, ago. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2004.03.041>.

SALOMONS, Win; FOSTNER, Ulrick. **Metals in the Hydrocycle**. New York: Springer-verlag Berlin Heidelberg, 1984.

SALVADOR, G. **Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio**. 2009. 40f. Relatório de Estágio – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

SARAVANAN, A.; KUMAR, P. Senthil; JEEVANANTHAM, S.; KARISHMA, S.; TAJSabREEN, B.; YAASHIKAA, P.R.; RESHMA, B.. Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: processes and applications towards sustainable development. **Chemosphere**, [S.L.], v. 280, p. 130595, out. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130595>.

SEADER, J. D; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations**. 3 ed. New York: J. Wiley. 2011.

SHI, Weidong; SONG, Shuyan; ZHANG, Hongjie. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 42, n. 13, p. 5714-5744, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60012b>.

SHIMIZU, N.; OGINO, C.; DADJOUR, M. F.; MURATA, T. Sonocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ pellets in water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 2, p. 184-190, 2007.

SILVA, A. M. *et al.* Fixed-Bed and Stirred-Tank Studies of Manganese Sorption by Calcite Limestone. **I&EC research**, [s.l.], v. 51, n. 1, p. 12421-12429, dez./2012.

SILVA, Alfredo José Ferreira da. **Adsorção dos íons de cobre usando pó da palha da carnaúba e bentonita: estudo cinético, termodinâmico e de equilíbrio**. 2019. 162 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. 2010. 100 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2010.

SIMONENKO, T. L. *et al.* Hydrothermal Synthesis of Hierarchical CoMoO₄ Nanostructures. **Russian Journal Of Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 66, n. 11, p. 1633-1638, nov. 2021. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023621110176>.

SING, Kenneth S.W.. Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. **Adsorption Science & Technology**, Milton Keynes, v. 22, p. 773-782, out. 2004.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, Fundamentos de **Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SLAMA, Houda Ben *et al.* Diversity of Synthetic Dyes from Textile Industries, Discharge Impacts and Treatment Methods. **Applied Sciences**, [S.L.], v. 11, n. 14, p. 6255, 6 jul. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/app11146255>.

SREETHAWONG, Thammanoon; NGAMSINLAPASATHIAN, Supachai; YOSHIKAWA, Susumu. Crystalline mesoporous Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol–gel process. **Materials Letters**, [S.L.], v. 78, p. 135-138, jul. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.03.045>.

STOŁÍC, Dušan; BENNICI, Simona; RAKIĆ, Vesna; AUROUX, Aline. CeO₂–Nb₂O₅ mixed oxide catalysts: preparation, characterization and catalytic activity in fructose dehydration reaction. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 192, n. 1, p. 160-168, set. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.040>.

SUKSABYE, *et al.* Column Study of Chromium(VI) Adsorption From Electroplating Industry by Coconut Coir Pith. **Journal of hazardous materials**, v. 160, n.1 p. 56-62, 2008.

TAFFAREL, Silvio Roberto; RUBIO, Jorge. On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. **Minerals Engineering**, Porto Alegre, v. 22, n. 1, p. 336-343, dez./2009.

TAGLIAFERRO, Gerônimo V.; PEREIRA, Paulo Henrique F.; RODRIGUES, Liana Álvares; SILVA, Maria Lucia Caetano Pinto da. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, S.L, v. 34, n. 1, p. 101-105, jan. 2011.

TAGLIAFERRO, Geronimo Virginio; SILVA, Maria Lúcia C. P. da; SILVA, Gilberto L. J. P. da. Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, [S.L.], v. 28, n. 2, p. 250-254, mar. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000200016>.

TAKEDA, Atsushi. Manganese action in brain function. **Elsevier**, Japan, v. 41, n. 1, p. 79-87, jan./2003.

TIEN, Nguyen Anh; HIEN, Truong Chi; VŨ BNG, Bùi Xuân. Synthesis of holmium orthoferrite nanoparticles by the co-precipitation method at high temperature. **Metallurgical And Materials Engineering**, [S.L.], v. 27, n. 3, p. 321-329, 11 jun. 2021. Association of Metallurgical Engineers of Serbia. <http://dx.doi.org/10.30544/612>.

TRACTZ, Gideã Taques *et al.* TiO₂ synthesis by Pechini method and application in Dye Sensitized Solar Cells. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, [S.L.], v. 13, n. 2, p. 14-34, 30 jun. 2021. Instituto de Química - Univ. Federal do Mato Grosso do Sul. <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v13i2.1446>.

UDDIN, Faheem. Environmental hazard in textile dyeing wastewater from local textile industry. **Cellulose**, [S.L.], v. 28, n. 17, p. 10715-10739, 2 out. 2021. Springer

Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-021-04228-4>

UEKAWA, Naofumi; KUDO, Takuji; MORI, Fumihiko; WU, Yong Jun; KAKEGAWA, Kazuyuki. Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 264, n. 2, p. 378-384, ago. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9797\(03\)00460-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00460-0).

VIEIRA, D. C.; CARDOSO, C. X.; DURAN, R. M. Análises térmicas e processo de sinterização da cerâmica $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1704-1709, 2009.

WANG, Xu; CHEN, Gang; ZHOU, Chao; YU, Yaoguang; WANG, Gang. N-Doped Nb_2O_5 Sensitized by Carbon Nitride Polymer - Synthesis and High Photocatalytic Activity under Visible Light. **European Journal Of Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 2012, n. 11, p. 1742-1749, 29 fev. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201101285>.

WARING, J.L.; ROTH, R.s.; PARKER, H.s.. Temperature-pressure phase relationships in niobium pentoxide. **Journal Of Research Of The National Bureau Of Standards Section A: Physics and Chemistry**, [S.L.], v. 77, n. 6, p. 705-711, nov. 1973. National Institute of Standards and Technology (NIST). <http://dx.doi.org/10.6028/jres.077a.042>.

YE, Shangshi; CHEN, Yingxu; YAO, Xiaoling; ZHANG, Jingdong. Simultaneous removal of organic pollutants and heavy metals in wastewater by photoelectrocatalysis: a review. **Chemosphere**, [S.L.], v. 273, p. 128503, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128503>.

ZHANG, Zhenwei *et al.* Controllable synthesis of high surface area Nb_2O_5 nanowires by polyamide. **Micro & Nano Letters**, [S.L.], v. 13, n. 2, p. 175-179, fev. 2018. Institution of Engineering and Technology (IET). <http://dx.doi.org/10.1049/mnl.2017.0104>.