

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

BEATRIZ CAROLINE DA COSTA

**OBTENÇÃO DE PEÇAS DE Nb₂O₅ COM BIOMASSA INATIVA PARA APLICAÇÃO
EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO**

Poços de Caldas/MG

2023

BEATRIZ CAROLINE DA COSTA

**Obtenção de peças de Nb₂O₅ com biomassa inativa para aplicação em
processos de adsorção**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tânia Regina Giraldi

Poços de Caldas/MG

2023

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

Costa, Beatriz Caroline da.

Obtenção de peças de Nb₂O₅ com biomassa inativa para aplicação em processos de adsorção / Beatriz Caroline da Costa. - Poços de Caldas, MG, 2023.

79 f. : il. -

Orientador(a): Tânia Regina Giraldi.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2023.

Bibliografia.

1. Nb₂O₅. 2. Lodo. 3. Adsorção. 4. Íons metálicos. 5. Contaminação aquática. I. Giraldi, Tânia Regina, orient. II. Título.

BEATRIZ CAROLINE DA COSTA**OBTENÇÃO DE PEÇAS DE Nb2O5 COM BIOMASSA INATIVA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO**

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

Aprovada em:10 de janeiro de 2023

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

Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo
Instituição: : Universidade Federal de Catalão

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris
Instituição: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa)



Documento assinado eletronicamente por **Tânia Regina Giraldi, Professor do Magistério Superior**, em 10/01/2023, às 16:54, 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 **Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo, Usuário Externo**, em 10/01/2023, às 16:56, 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 **Elaine Cristina Paris, Usuário Externo**, em 10/01/2023, às 16:56, 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 **0879898** e o código CRC **0AF09516**.

AGRADECIMENTOS

Algumas pessoas foram fundamentais para a conclusão de meu trabalho e estudos e não poderia deixar de agradecê-las por me acompanharem e serem fundamentais para a realização de mais este sonho.

Agradeço primeiramente ao meu marido, Leonardo Ramos, pelo amor, partilha, companheirismo e apoio incondicional, agradeço a enorme compreensão pelos finais de semana em que passamos estudando e fazendo experimentos, agradeço por sempre ter me apoiado e ter estado ao meu lado mesmo quando pensei em desistir, você sempre me mostrou novos caminhos e possibilidades, sem você nada disso seria possível, além de ser meu companheiro é minha referência profissional.

Agradeço também a minha mãe, Marli Lucia Parras, por sempre ter me mostrado a importância dos estudos, por todo incentivo e apoio. Obrigada por sempre ter dado o seu melhor por mim e por todo esforço que fez para que eu chegasse até aqui, nós vencemos.

Não poderia deixar de agradecer a minha orientadora, Doutora Tania Regina Giraldi, pela compreensão, paciência e suporte durante todo o trabalho, agradeço a orientação exemplar pautada por um elevado e rigoroso nível científico e o empenho em me ajudar durante todas as etapas do trabalho, estando sempre disponível todas as vezes nas quais eu precisei. Espero que possa levar a luz do conhecimento aos meus alunos assim como você fez comigo durante toda essa caminhada.

Ao meu amigo de estudos desde a graduação Allef Leite, por todo suporte e pela disposição em ajudar sempre que precisei. Obrigada, por todo conhecimento transmito, você vai longe.

Agradeço ainda aos técnicos da UNIFAL-MG campus Poços de Caldas, por todo suporte e orientação.

Por fim, o meu profundo e sentido agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a concretização desta dissertação, estimulando-me intelectual e emocionalmente.

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

RESUMO

O presente trabalho teve como principal objetivo a obtenção de pastilhas de Nb_2O_5 com biomassa inativa (aqui denominada lodo) e a avaliação da sua capacidade de adsorção, para íons manganês dispersos em meio aquoso. Primeiramente, o lodo foi caracterizado por análise térmica (TG/DTG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difratometria de raios X (DRX). Então, foram obtidas pastilhas em proporção mássica 95% Nb_2O_5 : 5% lodo, por prensagem uniaxial e submetidas a tratamento térmico em temperaturas de 300, 400, 500, 600 e 900°C. As pastilhas foram caracterizadas por porosidade aparente, densidade aparente, difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ao analisar os resultados observou-se que no tratamento térmico em temperaturas de 300°C a 600°C não se teve variações significativas nas características das peças, exceto na porosidade aparente, que aumentou gradativamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico, variando de 35% para a amostra obtida a 300°C a 45% para amostra obtida a 900°C. Por outro lado, a amostra de 900°C sem lodo apresentou maior densidade e menor porosidade, fato evidenciado também por MEV. Nos estudos de adsorção para os íons Mn^{2+} , não houve variação significativa da porcentagem de adsorção pelas pastilhas obtidas em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Analisando as temperaturas extremas, obteve-se uma adsorção de 65% na pastilha tratada a 300°C e 67% de adsorção nas amostras tratadas a 900°C. As amostras obtidas a 300°C com lodo e sem lodo foram selecionadas para estudo de cinética de adsorção, isoterma de adsorção e reuso. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudo segunda ordem tanto para as amostras com lodo como para as sem lodo. O modelo de isoterma que melhor se ajustou foi o de Freundlich para a amostra sem lodo e de Langmuir para as amostras com lodo. Por fim, o material apresentou potencial aplicação para reuso. Utilizadas em cinco ciclos de adsorção, a porcentagem de Mn^{2+} foi em média 67% sem a ocorrência de dessorção. Assim, a pastilha apresenta estabilidade na retenção de íons Mn^{2+} , e potencial para a aplicação e desenvolvimento de adsorventes para a remoção de íons metálicos.

Palavras-chave: Nb_2O_5 ; lodo; Adsorção; íons metálicos.

ABSTRACT

The main objective of this work was to obtain Nb₂O₅ pellets with inactive biomass (here called sludge) and to evaluate its adsorption capacity for manganese ions dispersed in an aqueous medium. First, the sludge was characterized by thermal analysis (TG/DTG), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). Then, pellets were obtained in a mass ratio of 95% Nb₂O₅: 5% sludge, by uniaxial pressing and subjected to heat treatment at temperatures of 300, 400, 500, 600 and 900°C. The pellets were characterized by apparent porosity, apparent density, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). When analyzing the results, it was observed that in the heat treatment at temperatures from 300°C to 600°C there were no significant variations in the characteristics of the parts, except for the apparent porosity, which gradually increased with the increase in the heat treatment temperature, ranging from 35% for the sample obtained at 300°C to 45% for the sample obtained at 900°C. On the other hand, the 900°C sample without sludge showed higher density and lower porosity, a fact also evidenced by SEM. In the adsorption studies for Mn²⁺ ions, there was no significant variation in the percentage of adsorption by the pellets obtained at different heat treatment temperatures. Analyzing the extreme temperatures, an adsorption of 65% was obtained in the pellet treated at 300°C and 67% of adsorption in the samples treated at 900°C. The samples obtained at 300°C with and without sludge were selected for the study of adsorption kinetics, adsorption isotherm and reuse. The adsorption kinetics followed the pseudo second order model both for samples with and without sludge. The isotherm model that best fitted was the Freundlich model for the sample without sludge and the Langmuir model for the samples with sludge. Finally, the material presented potential application for reuse. Used in five cycles of adsorption, the percentage of Mn²⁺ averaged 67% without the occurrence of desorption. Thus, the pellet presents stability in the retention of Mn²⁺ ions, and potential for the application and development of adsorbents for the removal of metallic ions.

Keywords: Nb₂O₅; sludge; adsorption; metallic ions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquemática do processo de adsorção	19
Figura 2 - Células unitárias de Nb ₂ O ₅ e seu grupos de simetria	22
Figura 3 - Isotermas de adsorção mais comuns encontradas a partir de soluções aquosas em materiais carbonosos.	28
Figura 4 - As quatro etapas da adsorção.....	32
Figura 5 - Aparato utilizado para medir a massa submersa das amostras.....	38
Figura 6 - Análise térmica (TG) do lodo e sua derivada (DTG).....	43
Figura 7 - Difratoograma de Raios X do lodo tratado termicamente a 150 e a 900°C.	45
Figura 8 - Espectro de FTIR do lodo com tratamento térmico a 150 e 900°C.....	46
Figura 9 - Difratoograma de Raios X do Nb ₂ O ₅	48
Figura 10 - Imagens das amostras a verde Nb ₂ O ₅ cL e sL respectivamente.	49
Figura 11 - Difração de raios X das pastilhas	50
Figura 12 - Espectros de FTIR das pastilhas em diferentes temperaturas..	51
Figura 13 – Imagens MEV das pastilhas de Nb ₂ O ₅ com aumento de 1000 vezes... ..	51
Figura 14 - Imagens MEV das pastilhas de Nb ₂ O ₅ com aumento de 10000 vezes... ..	52
Figura 15 - Densidade aparente das pastilhas de Nb ₂ O ₅	53
Figura 16 - Porosidade aparente das pastilhas de Nb ₂ O ₅	55
Figura 17 - Porcentagem de adsorção de Mn ²⁺ utilizando-se pastilhas obtidas em diferentes temperaturas.....	56
Figura 18 - Estudo cinético na adsorção de íons Mn ²⁺ para as pastilhas de Nb ₂ O ₅ -sL e Nb ₂ O ₅ -cL.	57
Figura 19 - Ajuste de cinética de primeira e segunda ordem da amostra Nb ₂ O ₅ -cL.. ..	59
Figura 20 - Ajuste de cinética de primeira e segunda ordem da amostra Nb ₂ O ₅ -sL.. ..	59
Figura 21 - Mn ²⁺ adsorvido (%) em função da concentração.....	61
Figura 22 - Dados experimentais e ajustes dos modelos de Isotherma de Langmuir, Freundlich para adsorção de íons Mn ²⁺ em amostra Nb ₂ O ₅ -sL..	62
Figura 23 - Dados experimentais e ajustes dos modelos de Isotherma de Langmuir, Freundlich para adsorção de íons Mn ²⁺ em amostra Nb ₂ O ₅ -cL..	63
Figura 24 - Ciclos de adsorção de Mn ²⁺ utilizando-se a amostra Nb ₂ O ₅ -cL.....	65
Figura 25 - Ciclos de adsorção de Mn ²⁺ utilizando-se a amostra Nb ₂ O ₅ -sL.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões de lançamento de efluentes.....	17
Tabela 2 - Modelos de Langmuir e de Freundlich.....	29
Tabela 3 - Comparativo dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordens	33
Tabela 4 - Eventos relacionados a perda de massa.....	44
Tabela 5 - Bandas e grupos funcionais identificados.....	47
Tabela 6 - Resultados obtidos nos modelos de pseudo-primeira e segunda ordens.....	60
Tabela 7 - Porcentagem de Mn^{2+} adsorvido, variando-se a concentração inicial de íons Mn^{2+}	61
Tabela 8 - Dados obtidos para os ajustes das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	63
Tabela 9 - Propriedades físicas das pastilhas de Nb_2O_5	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difratometria de Raios X
<i>FTIR</i>	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
TGA	Análise Termogravimétrica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OMS	Organização Mundial da Saúde
UASB	Reator anaeróbico de fluxo ascendente
cL	Com lodo
sL	Sem lodo
Nb ₂ O ₅	Óxido de Nióbio
DTG	Termogravimetria derivada
TG	Termogravimetria

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3	JUSTIFICATIVA.....	15
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
4.1	METAIS PESADOS.....	16
4.2	MANGANÊS.....	17
4.3	ADSORÇÃO E BIOSSORÇÃO: ASPECTOS GERAIS.....	19
4.4	Nb ₂ O ₅	20
4.5	BIOSSORVENTES.....	24
4.6	MODELOS MATEMÁTICOS DE MECANISMOS DE ADSORÇÃO....	26
4.6.1	Isotermas de adsorção.....	26
4.6.1.1	Isoterma de Langmuir.....	29
4.6.1.2	Isoterma de Freundlich.....	30
4.6.2	Cinéticas de Adsorção.....	31
4.6.2.1	Modelo de Pseudo-Primeira Ordem.....	33
4.6.2.2	Modelo de Pseudo-Segunda Ordem.....	34
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
5.1	Caracterização dos materiais precursores.....	36
5.2	Obtenção das pastilhas.....	37
5.3	Caracterização das pastilhas.....	37
5.4	Ensaio de Adsorção.....	39
5.4.1	Estudo inicial: adsorção de Mn²⁺ com todas as composições de pastilhas.....	40
5.4.2	Estudo cinético.....	40
5.4.3	Isoterma de adsorção.....	41
5.4.4	Dessorção.....	41
5.4.5	Reuso.....	41
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
6.1	Caracterização dos precursores.....	43
6.1.1	Caracterização do lodo.....	43

6.1.2	Caracterização do Nb₂O₅.....	47
6.2	Caracterização das pastilhas.....	48
6.2.1	Caracterizações estruturais.....	49
6.2.2	Caracterizações físicas.....	53
6.3	Ensaio de adsorção de Mn ²⁺	56
6.3.1	Cinética de adsorção de Mn²⁺.....	57
6.3.2	Isoterma de adsorção de Mn²⁺.....	60
6.3.3	Dessorção.....	64
6.3.4	Reuso.....	64
7	CONCLUSÕES.....	67
	REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial à vida, ao desenvolvimento econômico e ao bem-estar social, possuindo diversas utilidades, desde as mais simples as mais complexas. A água é o mais eficiente solvente do planeta, chamado de solvente universal. Esta sua característica permite que ela se associe a substâncias diversas, inclusive com aquelas que podem contaminá-la e apesar de ser um bem público, vem se tornando um recurso escasso que precisa ser preservado (SOARES; SOUZA, 2020).

Além da expansão populacional, a concentração nas cidades e o crescimento da renda deve ampliar a demanda de alimentos, e conseqüentemente o uso de recursos hídricos para a produção de alimentos, nas indústrias e no consumo humano (SAATH; FACHINELLO, 2018).

Cerca de 70,8% da superfície da Terra é coberta por água, ou seja, um volume de aproximadamente 1,4 bilhão de km³. Porém, cerca de 97,5% da água de nosso planeta está presente nos oceanos e mares, na forma de água salgada, ou seja, imprópria para o consumo humano. Dos 2,5% restantes, de água doce existente, somente cerca de 0,77% está disponível para o nosso consumo, sendo encontrada na forma de rios, lagos, água subterrânea, incluindo ainda a água presente no solo, atmosfera (umidade) e na biota (SHIKLOMANOV; DÉRY; TRETIAKOV; YANG; MAGRITSKY; GEORGIADI; TANG, 2020)

A vida aquática está exposta constantemente a diversas substâncias tóxicas lançadas no ambiente, originada de diversas fontes de emissão. O acelerado crescimento industrial e agrícola, a utilização, muitas vezes sem critério, de agrotóxicos, os derrames acidentais de lixos químicos e o lançamento de esgotos domésticos e industrial, eventualmente sem tratamento adequado, em corpos d'água e no solo, tem provocado um incremento no conteúdo de metais pesados no ambiente, colocando em risco a saúde humana. (MARQUES; AMÉRICO-PINHEIRO, 2018).

Os metais pesados podem ser citados dentre os poluentes aquáticos inorgânicos, como cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), níquel (Ni), estanho (Sn), chumbo (Pb) entre outros. Em determinadas concentrações no organismo, estas espécies podem formar complexos com grupos funcionais de enzimas e prejudicar o funcionamento adequado do organismo. Além disso, elas também podem combinar-se com as membranas plasmáticas interferindo

ou mesmo impedindo transportes celulares importantes (como o de íons Na^+ e K^+ e de substâncias orgânicas) (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). A exposição humana a alguns metais pesados, quando em doses elevadas, pode ainda estar associada a graves efeitos sobre a saúde, como dermatites, náuseas, diarreia, convulsões e câncer (BARQUIST; LARSEN, 2010).

Dentre as principais fontes deste tipo de poluente encontram-se os efluentes industriais e de mineração. Focando especificamente em resíduos industriais, e nos tratamentos que precisam ser feitos para a remoção destes metais pesados dos efluentes que esta classe gera, observa-se a necessidade de estudos e aperfeiçoamentos de materiais cuja estrutura comporte a capacidade de remoção dos íons metálicos contaminantes dos meios efluentes, uma vez que as fiscalizações têm se tornado cada vez mais exigentes, para impedirem que esses poluentes sejam descartados no ambiente sem o devido tratamento (FOONG; WIRZAL; BUSTAM, 2020) A muito tempo, a extração mineral é uma atividade importante para o desenvolvimento social e econômico, sendo esta a base da formação da cadeia produtiva, do processo de transformação de minérios até os produtos industrializados e, na medida em que a densidade demográfica aumenta, tem-se uma maior demanda por infraestrutura e serviços, o que induz a instalação de indústrias de transformação (SILVA, 2019).

Existem métodos de remoção usuais de tratamento de efluentes contendo metais pesados, como precipitação, oxidação ou redução, filtração, troca iônica, tratamento eletroquímico, dentre outros. Mas além de problemas de eficiência podem gerar contaminantes secundários, bem como possuem elevados custos de operação (AMBRÓSIO, 2021).

Dentre os diversos meios utilizados para remoção de íons metálicos do meio aquoso, o processo de adsorção mostra-se um método eficiente, sua grande aplicação industrial está associada ao baixo custo, flexibilidade e simplicidade do processo se comparada a outras técnicas, além disso a adsorção não resulta na formação de substâncias prejudiciais ao meio ambiente. (AMBRÓSIO, 2021).

A adsorção é um processo da interação de uma espécie denominada adsorvato com outra contendo sítios adsorventes. Neste processo, o adsorvato é a substância que é adsorvida e o adsorvente ou substrato é o material sólido que retém o adsorvato. No sistema líquido-sólido, a adsorção é um processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida. Nesse processo as espécies

presentes na fase líquida são atraídas para a área interfacial devido à existência de interações com a superfície do adsorvente (STUMM, 1996).

No presente trabalho, foram obtidas pastilhas compostas de mistura de Nb_2O_5 e biomassa inativa, aqui denominado lodo, para aplicação como adsorventes de metais pesados em meio aquoso. Este lodo é composto por diversos grupos de microrganismos, que trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica complexo em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas. Por serem considerados rejeitos do processo, busca-se, no presente trabalho, destinar este lodo para uma aplicação de caráter sustentável. Já o óxido de nióbio apresenta excelente estabilidade química, acidez característica e versatilidade. O estudo dos compostos de nióbio é de grande importância estratégica para o Brasil, visto que o mesmo possui a grande maioria das reservas mundiais desse minério, cerca de 90% (CBMM, 2021).

A mistura destes compostos foi conformada na forma de pastilhas devido a facilidade de remoção da mesma do meio, e submetida a diferentes temperaturas de tratamento térmico. Com as pastilhas obtidas, foi avaliada sua capacidade de adsorção do íon Mn^{2+} em meio aquoso. Trata-se, portanto, de uma pesquisa com caráter sustentável que poderá, no futuro, contribuir com a redução da contaminação de água bem como para o desenvolvimento industrial de forma sustentável e segura.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver pastilhas de Nb_2O_5 com lodo composto por bactérias inativas, que sejam eficientes para remoção do íon Mn^{2+} para descontaminação do meio aquoso.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- a) Caracterizar o lodo por análise térmica, FTIR e DRX;
- b) Obter pastilhas com diferentes temperaturas de tratamento térmico;
- c) Estudar as propriedades físicas e estruturais das peças obtidas;
- d) Avaliação da capacidade adsortiva das pastilhas para o íon Mn^{2+} em meio aquoso;
- e) Aplicar modelos matemáticos para um estudo aprofundado dos modelos cinético e isoterma envolvidos no mecanismo de adsorção;
- f) Estudar a dessorção dos íons no material em estudo;
- g) Avaliar o reuso das pastilhas.

3 JUSTIFICATIVA

O acesso adequado de água, em quantidade e qualidade, é essencial para o desenvolvimento socioeconômico, com reflexos diretos sobre as condições de saúde e de bem-estar da população, sendo este cada vez mais crítico em várias regiões do planeta. Levando-se em consideração a necessidade da conservação deste recurso e o desenvolvimento sustentável de nossa sociedade tem-se a necessidade de buscar e desenvolver medidas que proporcionem minimizar a geração de resíduos, bem como evitar despejos de resíduos inadequados nestes ambientes ou ainda promover a descontaminação de ambientes aquáticos poluídos.

Dentre alguns poluentes, em meio aquoso, pode-se citar os metais pesados, alguns deles como o Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} , apesar de serem encontrados na natureza (solo, ar e água) e nos alimentos, são considerados como sendo microelementos essenciais ao metabolismo dos organismos vivos. Entretanto, o excesso ou carência desses elementos pode levar a distúrbios no organismo, e em casos extremos, até a morte, devido a formação de complexos com grupos funcionais de enzimas nos seres vivos (MINDELL; MUNDIS, 1996).

Para remoção de íons de metais pesados do meio aquoso têm-se diversos métodos, dentre eles a adsorção, que é caracterizado como um processo promissor e de grande eficiência neste sentido.

Os óxidos metálicos podem ser bons adsorventes, são ainda de fácil preparação e, em geral, possuem baixo custo. Estes materiais são praticamente insolúveis em água e apresentam ainda estruturas rígidas, sofrendo pouca dilatação ou compressão quando imersos em solução aquosa, características essenciais para um bom desempenho como adsorvente (TAGLIAFERRO, 2005).

Levando-se em consideração o contexto explanado acima e a necessidade de se desenvolver novos métodos para a descontaminação de rios e efluentes, o presente trabalho visa a obtenção de pastilhas de óxido de nióbio com matéria orgânica composta por bactérias inativas na forma de pastilhas, para aplicação como adsorvente de metais pesados como Mn^{2+} , muitas vezes presente em meio aquoso resultante da atividade mineradora e industrial.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 METAIS PESADOS

Utiliza-se o termo "metais pesados" para designar elementos metálicos com uma densidade maior do que 5 g/cm^3 (ADRIANO, 1986). Na literatura ambiental, metais e metalóides são elementos associados à poluição ambiental, toxicidade e efeitos adversos na biota, este possui uma densidade relativamente alta e é tóxico mesmo em baixas concentrações (DUFFUS, 2002).

Dentre as principais propriedades destes elementos, está o elevado nível de reatividade e bioacumulação, ou seja, estes elementos desencadeiam diversas reações químicas não metabolizáveis (organismos vivos não podem degradá-los), e faz com que permaneçam de forma cumulativa ao longo da cadeia alimentar (DUFFUS, 2002).

Tem-se grande preocupação por parte não só das indústrias como da população a contaminação crescente de corpos d'água por metais pesados, além de serem prejudiciais à saúde causam danos irreparáveis ao meio ambiente. De acordo com a Organização Mundial de Saúde os metais que mais preocupam são: alumínio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e chumbo (OMS, 2019).

Sabe-se que o aumento da contaminação da água, sobretudo em efluentes com presença de metais pesados, deve-se em grande parte à expansão do setor industrial com o aumento do crescimento populacional

A Resolução CONAMA nº 430/11 dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para lançamento de efluentes em corpos de água. O CONAMA prevê que os efluentes de qualquer fonte poluidora devam somente ser lançados direta ou indiretamente em corpos d'água após devido tratamento que siga os padrões e exigências enumerados na resolução e em outras normas que possam ser aplicadas no contexto (CONAMA, 2011). A Tabela 1 apresenta os padrões permitidos para lançamento de efluentes em ambientes aquáticos:

Tabela 1 – Padrões de lançamento de efluentes

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos (mg/L)
Cádmio Total	0,2
Chumbo Total	0,5
Cobre dissolvido	1,0
Cromo trivalente (Cr ³⁺)	1,0
Ferro dissolvido	15,0
Manganês dissolvido	1,0
Mercúrio total	0,0
Níquel total	2,0
Zinco total	5,0

Fonte: Do autor (2023)

Dentre os metais pesados citados o manganês é um dos mais comuns nos solos. Os seres humanos estão expostos ao manganês nos alimentos e na água que ingerem e no ar que respiram. A quantidade de manganês nestas fontes geralmente não apresenta problema, e fornecem a quantidade de manganês necessária para o funcionamento normal do organismo. Porém, nas proximidades de locais de descarte de agentes contaminantes, há a possibilidade de exposição a níveis mais altos de manganês uma vez que estes resíduos ficam disponibilizados no solo, na água ou em material particulado. (FADIGAS *et al.*, 2002).

Utiliza-se vários métodos para remoção de metais pesados de água e efluentes, tais como: precipitação química, oxidação/redução, filtração, troca iônica, separação por membrana e adsorção (COSTA *et al.*, 2017). O uso da técnica de adsorção tem sido aplicado mais constantemente devido ao fato de haver uma variedade de materiais adsorventes de alta eficiência e com um custo relativamente baixo (ROY *et al.*, 2004; HEMALATHA *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2012).

4.2 MANGANÊS

O manganês é o décimo segundo elemento mais abundante na crosta terrestre e encontra-se largamente distribuído em solos, sedimentos, rochas, água e materiais biológicos. É o quarto metal mais utilizado, estando atrás somente do alumínio, do ferro e do cobre. (GREENWOOD, 2012)

A demanda mundial de manganês depende diretamente das necessidades da indústria siderúrgica, seguindo o crescimento da produção de aço. Isto porque

aproximadamente de 85-90% da demanda total por manganês são atribuídos a este uso (GREENWOOD, 2012).

De acordo com o *International Manganese Institute*, a produção mundial de minério de manganês em 2017 atingiu 19 milhões de toneladas (17,7 milhões de toneladas em 2014), o que representa um aumento de 25% em relação à produção no ano de 2016. Segundo o Anuário Mineral Brasileiro do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a produção brasileira de minério de manganês em 2020 atingiu cerca de 4,4 milhões de toneladas, com teor médio de 35,73% m/m do elemento.

A aplicação não metalúrgica mais importante do manganês ocorre na forma de dióxido de manganês. Nesta forma ele é utilizado na produção de baterias, palitos de fósforo, porcelanas e materiais à base de vidro, e como substâncias precursoras para a fabricação de outros compostos de manganês. Muitos produtos químicos contendo manganês como, por exemplo, o permanganato de potássio, sulfato de manganês e cloreto de manganês, são usados em fertilizantes, rações animais, produtos farmacêuticos, corantes secadores de tintas, catalisadores, conservantes de madeira e, em pequenas quantidades, na fabricação de vidros e cerâmicas (QUARESMA, 2019).

A contaminação por manganês pode ocorrer através de uma exposição ocupacional ou ambiental. As concentrações de manganês que ocorrem naturalmente no ar são baixas, contudo, as atividades humanas são fontes significativas de emissão de vários metais para o ambiente. Aerossóis, praguicidas e fertilizantes são identificados como possíveis fontes de contaminação do solo que se somam à carga de Mn naturalmente presente na água doce e salgada (ERIKSON, 2019).

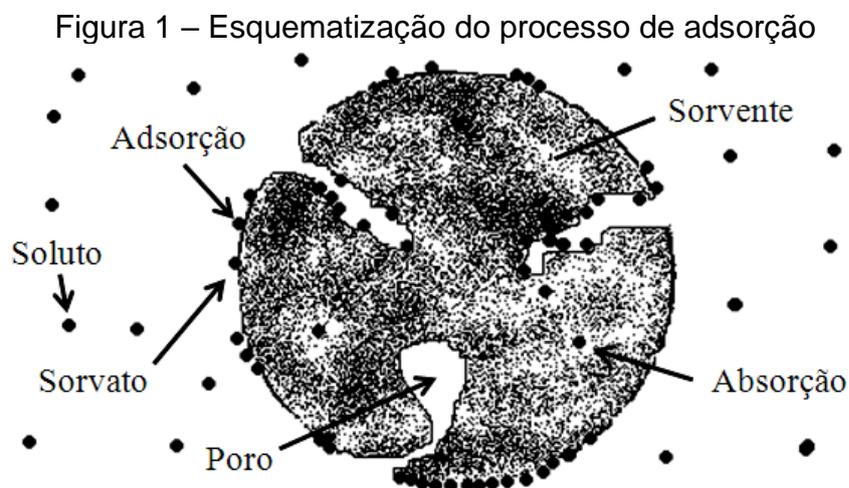
Soma-se à carga de Mn naturalmente disposta no ambiente, aquele Mn proveniente da eliminação de resíduos líquidos e sólidos contendo o metal, como a descarga de instalações industriais, chorume de aterros sanitários, lodo de esgoto ou eliminação de terra contendo resíduos de manganês, contaminando águas e solos.

Atividades de mineração e beneficiamento de minérios também é um fator que gera a presença de manganês em altas concentrações em corpos d'água. O controle da concentração de manganês presente em água de drenagem de minas, também é importante em processos de descomissionamento. É o caso da unidade das Indústrias Nucleares do Brasil (INB), localizada em Caldas-MG, na qual no passado foi minerado urânio e hoje, encerrada suas atividades, encontra-se em processo de

descontaminação. Nessa unidade, a presença do elemento manganês se encontra maior que 30 mg/L (GONÇALVES, 2017) podendo chegar a maiores concentrações. Assim, estudos sobre técnicas para a diminuição da concentração do metal em questão é importante para descontaminação ambiental e para o atender às normas estabelecidas pelo CONAMA.

4.3 ADSORÇÃO E BIORSORÇÃO: ASPECTOS GERAIS

A adsorção trata-se de um fenômeno essencialmente superficial no qual uma espécie classificada como adsorvato, que pode estar no estado gasoso ou dissolvida em solução, entra em contato com um sólido, o adsorvente, interagindo com este e depositando-se em sua superfície por meio de interações intermoleculares (ATKINS; PAULA, 2008). A Figura 1 ilustra este processo.



Fonte: Lazarotto (2019, p.38)

Após iniciado o processo de adsorção, ele transcorre até que um equilíbrio de adsorção/dessorção seja estabelecido. A adsorção pode ser classificada como adsorção física ou adsorção química, podendo ser diferenciada principalmente pela energia de ligação estabelecida entre adsorvente e adsorvato.

Na adsorção física, também conhecida como fisissorção, as espécies participantes se ligam por meio de interações intermoleculares, tendo suas identidades preservadas, e as energias de ligação são da ordem de 20 kJ mol⁻¹. Já na adsorção química, também conhecida como quimissorção, estabelecem-se ligações

químicas entre adsorvato e adsorvente, sendo na maioria das vezes ligações do tipo covalente, com energias em torno de 200 kJ mol^{-1} (ATKINS; PAULA, 2008).

Vários fatores podem influenciar o processo de adsorção dentre os principais tem-se: A área superficial e distribuição do tamanho de poros do adsorvente, a natureza do adsorvente e do adsorvato, o tamanho do adsorvato, a temperatura do meio, o tipo de solvente, a taxa de agitação, concentração das espécies, pH, etc. (NASCIMENTO, 2014).

A biossorção é uma técnica originada a partir dos princípios da adsorção e se baseia na utilização de adsorventes de origem biológica, caracterizando-se como um processo de baixo custo operacional e alta eficiência, o que possibilita o tratamento de efluentes diluídos (NASCIMENTO, 2014). O processo de biossorção de metais ocorre através da ligação dos íons metálicos aos grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente. Os principais parâmetros que influenciam o sistema são pH, temperatura, tamanho das partículas do biossorvente e o estado de equilíbrio do meio (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013).

O presente trabalho visa a obtenção de mistura de Nb_2O_5 e biomassas compostas de bactérias inativas, oriundas de lodo, proveniente de um reator UASB, utilizado para o tratamento de efluentes de abatedouros de aves, a serem utilizados como adsorventes de íons metálicos. A ideia desta proposta é embasada em estudos prévios que constatarem que ambos os compostos apresentam alta capacidade adsortiva (SOUZA; ANDRADE, 2019). Este lodo é rico em matéria orgânica, proteínas, gorduras e carboidratos. Parsekian (2003) caracterizou amostras de lodo proveniente de reator anaeróbico da Avícola Dakar (Tietê/SP) por microscopia óptica, e verificou a predominância de arqueas semelhantes a methanosaetas e methanosarcinas sendo constatada também a presença morfológica de bacilos fluorescentes.

Não há dados na literatura que reporte a obtenção destes materiais combinados com outros materiais para serem aplicados em processos de adsorção. A seguir será feita uma breve revisão bibliográfica que aborda a utilização tanto o Nb_2O_5 quanto biomassas como adsorventes de íons metálicos em meio aquoso.

4.4 NB_2O_5

O Brasil é detentor de grandes reservas de nióbio, o país é responsável por

cerca de 90% de toda a comercialização de nióbio no planeta, seguido com larga distância por Canadá e Austrália. Por este motivo, o, Ministério de Minas e Energia incentiva a ampliação de pesquisas de aplicações deste material. Além do destaque devido a sua abundância, esse metal possui características que o tornam bastante atrativo, pois possui boa estabilidade, resistência a corrosão em meio ácido e básico (LOONG; NOUM; MUN, 2020)

Atualmente, a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) é o principal fornecedor mundial de nióbio, garantindo aproximadamente 82% de sua produção, cerca de 85 mil toneladas ao ano. (CBMM, 2021). A CBMM opera de forma integrada, desde a mineração até o processamento do minério de nióbio, bem como de sua fabricação, personalização e comercialização. Um dos produtos gerados é o óxido de nióbio, objeto de estudo no presente trabalho.

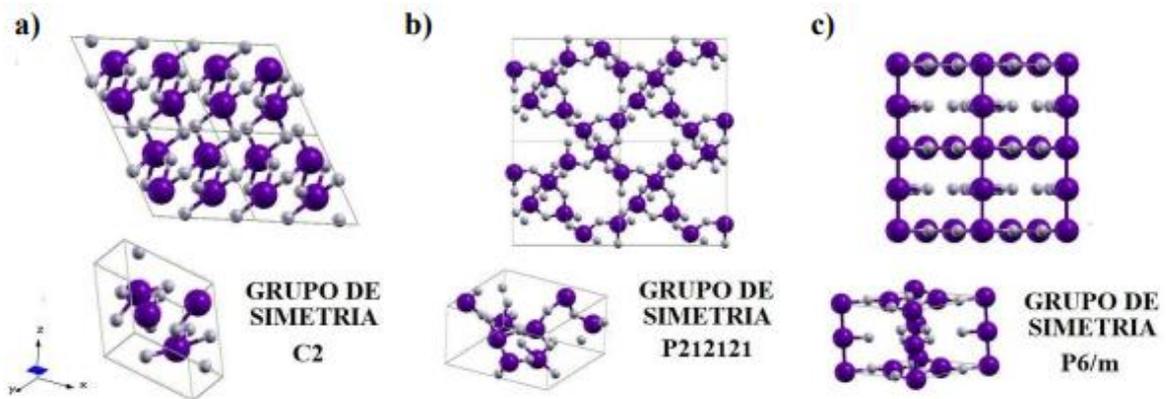
O óxido de nióbio (Nb_2O_5) é um sólido branco, estável e insolúvel em água. Souza (2015) ao estudar as suas propriedades físico-químicas, obteve os valores de $4,95 \text{ g/cm}^3$ de massa específica e $1495 \text{ }^\circ\text{C}$ de ponto de fusão. Quando hidratado é praticamente insolúvel em água. Apresenta estrutura rígida, sofrendo pouca dilatação ou compressão quando imerso em solução aquosa. (TAGLIAFERRO, 2005) Ademais, é um composto anfótero, assim se comporta como básico em meio ácido e vice-versa. Este inclusive atua em diversos processos químicos por apresentar atividades catalíticas (BRAGA; GARCIA; DIAS; DIAS, 2007)

O Nb_2O_5 pode apresentar diferentes estruturas cristalinas em função da temperatura de tratamento térmico no qual é obtido (ZHAO *et al.*, 2012). Na maioria das vezes sua estrutura cristalina é formada por octaedros de NbO_6 , estrutura esta que pode ser distorcida em diferentes temperaturas. Diferentes estruturas podem ser encontradas em algumas fases para os poliedros de coordenação, como a hepta-coordenada (NbO_7) e octa-coordenada (NbO_8). O Nb_2O_5 possui uma alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo característico, cujo grau está relacionado ao método e variáveis da síntese, como a natureza dos precursores, tempo e temperatura de processamento, entre outros. (DASH *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2012).

Dentre as várias diversas formas polimórficas conhecidas destacam-se as do Nb_2O_5 : TT, T, e H- Nb_2O_5 sendo pseudo-hexagonal, ortorrômbica e monoclinica respectivamente, com temperaturas de transições levemente diferentes (SAHU; DE, 2014). A estrutura pseudo-hexagonal é considerada termodinamicamente menos

estável e a monoclinica a mais estável, sendo possível converter as demais fases do Nb_2O_5 fases em monoclinica por meio de tratamento térmico adequado (ZHAO, 2012; WANG, 2001). As células unitárias e grupos de simetria das diferentes fases do Nb_2O_5 estão apresentadas na Figura 2.

Figura 2 – Células unitárias do Nb_2O_5 e seus grupos de simetria: (a) monoclinica, (b) ortorrômbica e (c) pseudo-hexagonal



Fonte: ODY (2018, p.13)

Diversos estudos têm sido realizados, dentre os quais, Romero (2016) sintetizou Nb_2O_5 pelo método hidrotermal. Ao estudar a morfologia do material obtido, observou por microscopia eletrônica de varredura, a presença de fases intergranulares as quais apresentaram alto grau de aglomeração, em específico nas amostras sintetizadas entre 150 e 200 °C não calcinadas. Já ao calcinar as mesmas amostras observou-se que quanto maior a temperatura de calcinação menores foram os grãos obtidos, de maneira que a aglomeração de partículas diminuiu causando um processo de homogeneização na morfologia do Nb_2O_5 .

Na literatura tem-se poucas citações da utilização de Nb_2O_5 como material adsorvente de cátions metálicos. A maioria dos trabalhos utilizam este material combinado com outros óxidos, ou na forma de compósitos. A eficácia dos métodos de adsorção é geralmente limitada pela eficiência de remoção dos adsorventes. Materiais com morfologias porosas, altas áreas superficiais e um grande número de grupos funcionais tendem apresentar melhores resultados para adsorção de íons (LOONG; NOUM; MUN, 2020). Costa *et al.* (2010) analisou a viabilidade do Nb_2O_5 combinado com Al_2O_3 em um substrato sólido em matriz de sílica preparado pelo processo sol-gel como um promissor adsorvente para os íons de Cd^{2+} . O adsorvente apresentou

elevada porosidade e elevada área específica em torno de 323 m²/g. A alta área específica da superfície refletiu a boa acessibilidade dos sítios fornecidos pelo adsorvente para os íons Cd²⁺, recurso este altamente desejável para aplicação proposta pelo adsorvente. Adicionalmente, o material apresentou alta estabilidade e os resultados obtidos envolvendo sílica porosa modificada com óxidos metálicos mostrou-se promissor para o desenvolvimento de novos materiais que adsorvem íons metálicos.

Diniz (2013) sintetizaram o Nb₂O₅ em combinação com o ZnO e dispersos em uma matriz de sílica pelo método sol-gel e usaram o material como um adsorvente para os íons de cobalto (Co²⁺) em amostras de água e alimentos. O material apresentou uma alta área superficial e uma capacidade de adsorção máxima de 0,518 mg/g, apresentando resultados favoráveis ao uso do material como um agente adsorvente.

Yang *et al.* (2018), analisaram a relação entre o composto binário Nb₂O₅/TiO₂ sintetizado pelo método sol-gel e investigado a adsorção/combustão catalítica do 1,2-dicloroetano (DCE). Observou-se que o material apresenta alta porosidade, com diâmetro entre 2-10 nm e também uma alta área superficial. Esses resultados apresentaram alta efetividade no uso do material para adsorção a temperaturas relativamente baixas (abaixo de 93°C).

Ramutshatsha *et al.* (2020) utilizou nanomateriais a base do compósito SiO₂/Nb₂O₅/Fe₂O₃ para remoção de cátions Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ da água do mar. A eficiência máxima de remoção percentual de íons metálicos de soluções de amostras sintéticas e amostras de água do mar variou de 76 a 93% para Na⁺, 94 a 97% para K⁺, 75 a 93% para Ca²⁺ e 85 a 94% para Mg²⁺. Sendo os dados de isotermas de adsorção ajustados pelo modelo de Langmuir.

O Nb₂O₅ também pode ser usado como modificador de superfície, como no caso em que Du *et al.* (2018) modificam a superfície do diatomito, material este que apresenta baixa área superficial (25-10 m²/g) e baixa capacidade de adsorção. O compósito resultante apresentou área superficial de 115 m²/g, aumento este considerável. Obteve-se também como resultado uma adsorção máxima de Cr⁶⁺ de 115 mg/g.

4.5 BIOSORVENTES

Compostos de origem biológica que promovem a bioadsorção são denominados bioadsorventes. Estes podem ser bactérias, fungos, algas, resíduos industriais, resíduos agrícolas e outros materiais à base de polissacarídeos. Em geral, todos os tipos de biomateriais têm demonstrado boa capacidade de bioadsorção para todos os tipos de íons metálicos (HIMA; SRINIVASA; VIJAYA; JAYAKUMAR; SURYANARAYANA; VENKATESHWAR, 2007).

Dentre as espécies de origem biológica que possuem a capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos podemos citar: partes ou tecidos específicos de vegetais tais como cascas, bagaço ou sementes; microrganismos dentre os quais tem-se as bactérias, microalgas e fungos e vegetais macroscópicos como as algas, gramíneas, plantas aquáticas. (HIMA; SRINIVASA; VIJAYA; JAYAKUMAR; SURYANARAYANA; VENKATESHWAR, 2007).

Os bioadsorventes compreendem vários tipos de células com uma estrutura altamente complexa cujos diferentes componentes consistem de uma grande variedade de moléculas diferentes que por sua vez podem exibir vários sítios de ligação. Além disso, em um mesmo sítio pode haver diferentes mecanismos de ligação: os grupos carboxila, por exemplo, pode estar presente na complexação e na atração eletrostática metálica de cátions. Em consequência, vários mecanismos muitas vezes atuam em combinação (VOLESKY, 2003). Esta técnica se mostra bastante eficiente e possui viabilidade econômica. Além disso, a mesma possibilita a utilização de resíduos agroindustriais, promovendo o reaproveitamento dos mesmos. (KYZAS; FU; MATIS, 2013)

Os materiais bioadsorventes podem ser classificados em adsorventes de baixo e de alto custo. O primeiro grupo inclui espécies que podem ser coletados diretamente do meio ambiente (por exemplo, algas, cascas de vegetais, bagaço de frutas etc.), de resíduos ou por produtos de indústria, processos de fermentação de leveduras (vinícola ou cervejaria). O segundo grupo inclui as espécies que são preparados especificamente para fins da bioadsorção. (WANG; CHEN, 2009).

Pesquisas nas quais fez-se uso de diferentes bioadsorventes com células microbianas mostraram que tanto as células vivas quanto mortas são capazes de adsorver íons metálicos e oferecem alternativa potencial de baixo custo aos adsorventes convencionais (KHOO; TING, 2001). Dentre as desvantagens das células

vivas tem-se sua vulnerabilidade ao efeito tóxico dos metais pesados, que resulta em morte celular. Tem-se ainda a necessidade da adição de nutrientes que conseqüentemente aumentam a DQO (Demanda Química de Oxigênio) e a DBO (Demanda Biológica de Oxigênio) no efluente (DILEK; GOKCAY; YETIS, 1998).

Por essas razões, o uso de biomateriais não vivos, células mortas ou inativas como ligantes de íons metálicos tem ganhado destaque, uma vez que íons tóxicos não os afetam. Outra vantagem é que biomassas inativas requerem menor cuidado, manutenção e possuem menores custos. Além disso, pode ser facilmente regenerada e reutilizada (SPINTI; ZHUANG; TRUJILLO, 1995). Como consequência, o lodo inativado produzido nas instalações de tratamento biológico é considerado um bom bioissorvente para a remoção de íons de metais pesados da indústria de águas residuais (KIRAN, 2005).

Devido a razões econômicas e ambientais, tem-se dedicado esforços em pesquisas das quais se faz o uso de subprodutos e rejeitos da indústria em geral, já que sua produção ocorre em larga escala. A aplicação de microrganismos presentes nestes rejeitos como bioissorventes para bioissorção de metais pesados apresenta vantagem dupla, uma vez que utiliza resíduos para tratar resíduos (WANG, 2006).

O estudo das interações entre micro-organismos e os metais pesados têm despertado grande interesse da comunidade científica. Novas técnicas que envolvem a remoção de radionuclídeos de rejeitos, que é um processo no qual a biomassa é utilizada na remoção de metais pesados de uma solução apontam a bioissorção como uma alternativa viável e de baixo custo (GADD, 1993).

Fungaro e Silva (2002), após realizarem experimentos com lodo de esgoto, observaram que o pH influencia diretamente na capacidade de bioissorção de Zn^{2+} . No estudo em questão o pH considerado ideal é 4,0. Isso se compara favoravelmente com outros bioissorventes alternativos, incluindo a biomassa de resíduos miceliais e a zeólita natural, chabazita, ambas com bons resultados de bioissorção em pH 5,0.

Em função da área superficial específica apresentada pelo lodo, o seu emprego como potencial adsorvente na remoção de vários poluentes e metais em águas contaminadas tem sido relatado por diversos pesquisadores citados por Babatunde e Zhao (2007), na remoção de chumbo e cobre, Sujana *et al.* (1998) na remoção de flúor e Huang (2000), Georgantas (2005), Kim *et al.* (2003), e Yang *et al.* (2006) na remoção de fósforo.

Como podemos observar, resíduos de operação industrial ou agrícola são

fontes de adsorventes de baixo custo, geralmente, estes compostos são de fácil acesso e estão disponíveis em grandes quantidades, como no caso o lodo, o que o torna um atrativo para ser utilizado como biossorvente.

No presente trabalho, obteve-se pastilhas com mistura de Nb_2O_5 e biomassa inativa, aqui denominado lodo. Este lodo é composto por diversos grupos de microrganismos, que trabalham interativamente na conversão da matéria orgânica complexo em metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia, além de novas células bacterianas. Por serem considerados rejeitos do processo, buscou-se neste trabalho, destinar este lodo para uma aplicação de caráter sustentável.

Para isso, as pastilhas foram obtidas utilizando-se a técnica prensagem uniaxial. A conformação de peças por prensagem uniaxial permite ter um controle do processo, uma vez que todas as pastilhas possuem o mesmo padrão através das condições de prensagem pré-estabelecidas. Este método consiste no preenchimento da cavidade de um molde rígido, e aplicado uma pressão uniaxial até que o corpo atinja a densidade e resistência mecânica adequados para sua retirada do molde, manuseio e posterior etapa de tratamento térmico. A ideia de pastilhas é facilitar sua retirada do meio, além da possibilidade de reutilização dos mesmos.

4.6 MODELOS MATEMÁTICOS DE MECANISMOS DE ADSORÇÃO

4.6.1. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção, descrevem como o adsorvato interage com o adsorvente, ou seja, as relações de equilíbrio entre a quantidade de uma espécie adsorvida e a quantidade restante desta espécie na solução final (CRINI; BADOT, 2008).

A isoterma de equilíbrio é descrita por uma isoterma de adsorção, caracterizada por determinadas constantes cujos valores expressam as propriedades de superfície e afinidade do adsorvente. O equilíbrio de adsorção é estabelecido quando a concentração de adsorvato na solução em massa está em equilíbrio dinâmico com a da interface do adsorvente. Além disso, a forma de uma isoterma não apenas fornece informações sobre a afinidade de adsorção dos adsorventes, mas também reflete dados termodinâmicos, fornecendo informações relevantes sobre a espontaneidade de adsorção e a estabilidade das interações adsorvente-adsorvato (ANNADURAI *et*

al., 2008; CRINI; BADOT, 2008).

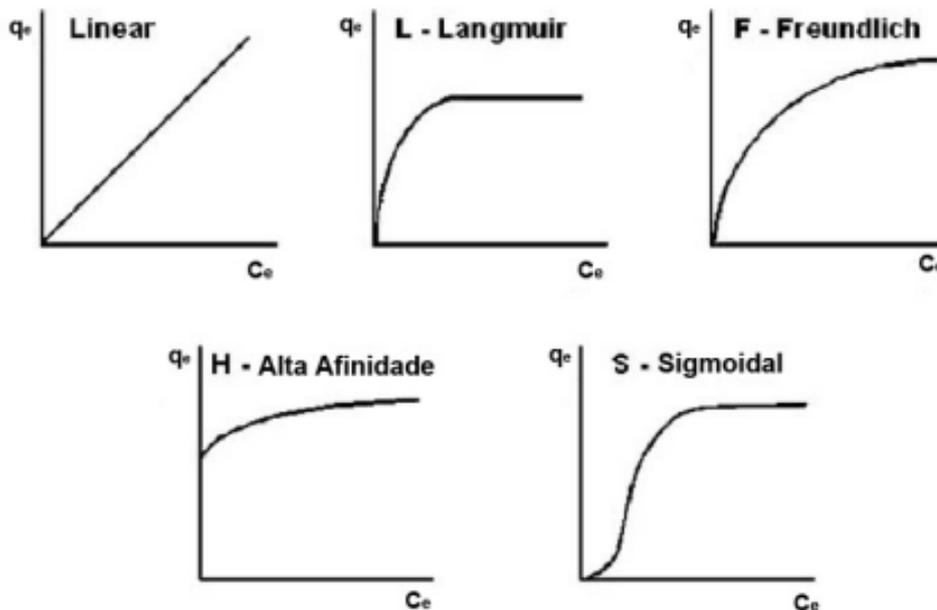
Existem diversos modelos que descrevem as isotermas de adsorção, dentre as quais se destacam os modelos de Langmuir, Freundlich, BET e Redlich-Peterson (CRINI; BADOT, 2008). No entanto, os dois modelos mais frequentemente utilizados na representação de equilíbrio nos processos de adsorção são os modelos de Langmuir e Freundlich (CRINI; BADOT, 2008).

Para se avaliar a adsorção através das isotermas, o adsorvente é colocado em contato com a solução que contém o adsorvato até que o equilíbrio seja atingido. Assim, obtém-se a concentração de equilíbrio em solução (C_e), dada em mg/L, e a quantidade de material adsorvido (q_e), dada em mg/g.

Os resultados estruturados a partir desses dados são as isotermas, que podem ser expressos sob a forma de um gráfico, tabela, expressões algébricas empíricas ajustadas aos dados, dentre tantas outras formas, e permitem fornecer informações importantes acerca do processo de adsorção.

Existem diferentes formatos para as curvas de isotermas de adsorção, os quais estão relacionadas à dependência do tipo de adsorção (química ou física), das características físico-químicas do adsorvato e das propriedades do sistema. As curvas que são convexas para cima demonstram um sistema favorável à adsorção, já as que são côncavas para cima são as desfavoráveis à fixação do soluto, já as que obedecem a uma diagonal ascendente são “lineares”. As qualificações de favorável e desfavorável referem-se as etapas de fixação do componente pertinente à isoterma (PERRY, 1999). Na Figura 3 tem-se os principais formatos para as isotermas de adsorção.

Figura 3 – Isotermas de adsorção mais comuns encontradas a partir de soluções aquosas em materiais carbonosos



Fonte: Adaptado de MORENO; CASTILLA (2004, p. 44).

A isoterma linear é característica de adsorventes com superfícies homogêneas. O tipo F, tipicamente para superfícies heterogêneas, é talvez o mais comum. As isotermas de alta afinidade são caracterizadas por um aumento inicial muito agudo, seguido de uma pseudo-plataforma. As isotermas Sigmoidais são obtidas em superfícies homogêneas (MORENO; CASTILLA, 2004).

A massa do adsorvato removida pelo adsorvente (q) pode ser calculada através da equação 1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (1)$$

Onde: q_e , quantidade de adsorvato adsorvida; V , volume de solução, em L; W , massa do adsorvente, em g; C_i , concentração inicial do adsorvato, em mg/L e C_e é a concentração final de adsorvato ou concentração no equilíbrio, em mg/L;

As isotermas podem ser representadas por modelos que relacionam de forma direta a massa de adsorvato no adsorvente em função da concentração da fase fluida.

Conforme explanado anteriormente existem diversos modelos matemáticos que são utilizados no estudo da adsorção, sendo os mais utilizados os modelos de

Langmuir e de Freundlich (KLEINÜBING, 2006). Os dois modelos estão descritos de forma simplificada na Tabela 2 e serão discutidos a seguir.

Tabela 2 - Modelos de Langmuir e de Freundlich

Modelos	Langmuir	Freundlich
Equação	$m_{ads} = \frac{m_{ads}^{máx} \times K_L \times C_{eq}}{1 + K_L \times C_{eq}}$	$m_{ads} = K_F \times C_{eq}^{1/n}$
Características	Adsorção em sítios específicos e homogêneos do adsorvente.	Heterogeneidade da superfície do adsorvente. Adsorção em multicamadas.

Fonte: KLEINÜBING (2006)

4.6.1.1 Isoterma de Langmuir

Aplica-se à adsorção em uma superfície completamente homogênea, com interação desprezível entre as moléculas adsorvidas (PERRY, 1999).

O modelo de Langmuir tem como base algumas determinações: a adsorção ocorre em locais de ligação específicos localizados na superfície do adsorvente, todos os locais de adsorção na superfície do adsorvente são idênticos, a superfície do adsorvente é coberta por uma monocamada de espécies adsorvidas, não há interação entre as espécies adsorvidas na superfície adsorvente (KECILI; HUSSAIN, 2018).

O modelo de adsorção de Langmuir pode ser demonstrado pela equação 2:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Sendo q_e a quantidade de espécie adsorvido no sólido na condição de equilíbrio, em mg/g; q_{max} a capacidade máxima ou efetiva de adsorção, em mg/g; K_L é a constante de Langmuir com relação à energia de adsorção, em L/mg e C_e é a concentração da espécie em solução no equilíbrio, em mg/L.

A equação de Langmuir pode ser escrita na forma linear, rearranjando a equação 2, a fim de se determinar os valores de K_L e q_{max} (NASCIMENTO, 2014), assim tem-se a equação 3:

$$\frac{C_e}{q_m} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

K_L é a constante de Langmuir relacionada à capacidade de adsorção (mg/g), que pode ser correlacionada com a variação da área adequada e da porosidade do adsorvente, o que implica que grande área de superfície e volume de poro resultam em maior capacidade de adsorção.

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas por uma constante adimensional denominada fator de separação R_L (AYAWEI; ANGAYE; WANKASI; DIKIO, 2015), na qual pode ser calculada a partir da equação 4:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L q_{max}} \quad (4)$$

A partir do parâmetro calculado, R_L , aponta-se que a isoterma é do tipo desfavorável quando o parâmetro de equilíbrio é maior que 1 ($R_L > 1$), do tipo linear para quando o parâmetro é igual a 1 ($R_L = 1$), irreversível para quando o parâmetro for igual a zero ($R_L = 0$) e favorável para quando o parâmetro fica entre 0 e 1 ($0 < R_L < 1$).

Devido ao modelo de isoterma de Langmuir ser apenas teórico, este apresenta diversas restrições, sendo assim os dados experimentais para adsorção em multicamadas ou de adsorção envolvendo mais de um tipo de ligação não se ajustam corretamente a este modelo.

4.6.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é aplicável a processos de adsorção que ocorrem em superfícies heterogêneas (AYAWEI; ANGAYE; WANKASI; DIKIO, 2015). Essa isoterma fornece uma expressão que define a heterogeneidade da superfície e a distribuição exponencial dos sítios ativos e suas energias (AYAWEI; EKUBO; WANKASI; DIKIO, 2015). O modelo de Freundlich também pode ser aplicado para a adsorção em mais de uma camada. O modelo de adsorção de Freundlich pode ser demonstrado pela equação 5:

(5)

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Em que q_e é a quantidade de espécies adsorvidas no sólido na condição de equilíbrio, em mg/g; C_e é a concentração de espécies em solução no equilíbrio, em mg/L; K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, em mg/g e $1/n$ é a constante que está relacionada à heterogeneidade da superfície.

A forma linear da isoterma de Freundlich, é expressa na equação 6:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

Em que K_F é a capacidade de adsorção em L/mg e $1/n$ é a intensidade de adsorção (BOPARAI; JOSEPH; O'CARROLL, 2011).

Nesse modelo, n é um indicador do grau de heterogeneidade da superfície e descreve a distribuição das espécies adsorvidas na superfície do adsorvente, a adsorção pode ser considerada favorável quando n (constante de Freundlich) apresenta valores entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente, ou seja, maior intensidade de adsorção. Entretanto, o valor de $1/n$ for igual a 1 corresponde a uma adsorção linear, em que as energias são iguais para todos os sítios. Sendo assim, para valores de n entre 1 e 10 a isoterma é favorável; para valores de n menores que 1, é desfavorável e, para valores de n iguais a zero, é irreversível (HUTSON; YANG, 1997)

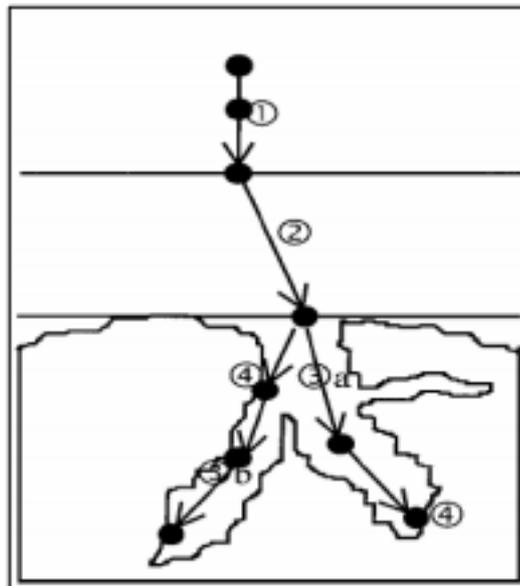
4.6.2. Cinéticas de Adsorção

Os modelos cinéticos são representados por equações matemáticas utilizadas para descrever o perfil de adsorção acerca da velocidade da remoção do adsorvato. O estudo cinético dos processos de adsorção fornece dados úteis sobre a eficiência de adsorção e viabilidade de operações em grande escala. O parâmetro máximo a considerar ao projetar o sistema de adsorção é a cinética de adsorção, esta determina a taxa em que ocorre a adsorção, sendo esta importante para a avaliação do adsorvente na remoção do adsorvato (CHENG; WANG; LU; GONG; LIU; GAO; ZHANG, 2008).

Quatro etapas sucessivas são responsáveis pela cinética do processo de

adsorção. A primeira corresponde ao transporte no leito da solução e envolve o movimento da espécie a ser adsorvido (adsorvato) através do leito da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente. Na segunda etapa, tem-se o transporte por difusão através da camada limite, sendo esta correspondente ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente, ou seja, difusão externa. Já na terceira etapa ocorre o transporte através dos poros da partícula por uma combinação de difusão através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente, sendo esta a difusão interna. Na quarta e última etapa ocorre a adsorção, onde se tem a ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação. (BAUP; JAFFRE; WOLBERT; LAPLANCHE, 2000). Na Figura 4 tem-se o esquema do processo explanado acima.

Figura 4 – As quatro etapas da adsorção



Fonte: Adaptado de BAUP *et al.* (2000, p. 23)

O controle da velocidade de adsorção pode ser realizado por uma ou mais das etapas explanadas acima. O comportamento difusivo do adsorvato é em geral dividido em duas etapas sendo uma a difusão rápida que ocorre na camada limite e a outra a difusão dos solutos dentro dos poros da estrutura do adsorvente, sendo essa última em menor devido à resistência interna difusiva. No processo de transferência de

massa em soluções aquosas tem-se a predominância desta última etapa, o que gera adsorventes com baixa área superficial e com cinéticas de adsorção mais rápidas que adsorventes com áreas superficiais maiores. (WEBER; SMITH, 1987)

Em um processo de adsorção sólido-líquido, tem-se normalmente a transferência de soluto caracterizada por uma transferência de massa externa, ou a difusão intrapartícula ou ambos. Três etapas sucessivas são utilizadas para descrever a dinâmica de adsorção, sendo elas: transporte de soluto da solução através do filme líquido para a superfície externa do adsorvente, difusão do soluto no poro do adsorvente e adsorção de soluto sobre a superfície no interior dos poros do adsorvente. (CHOONG; WONG; CHUAH; IDRIS, 2006)

Os estudos de processos de adsorção de sólidos foram possíveis devido as adaptações nos modelos existentes. Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Elovich e modelo intra-partícula são algumas das cinéticas que predizem a interação adsorvente-adsorvato, sendo estes bons para o ajuste de dados cinéticos, onde tem-se um mecanismo de adsorção bem definido. (GERÇEL, 2007). No entanto, os modelos mais aplicáveis são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Na Tabela 3 estão apresentados os modelos cinéticos e uma breve descrição do perfil adsorativo característico. Estes dois modelos serão discutidos a seguir.

Tabela 3 - Comparativo dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordens

Modelos	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
Equação	$\log(q_{max} - q_t) = \log q_{max,calc} - \frac{K_1}{2,303} \times t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_{máx,calc}^2} + \frac{1}{q_{máx,calc}} \times t$
Características	Adsorção pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente.	Adsorvato ocupa adsorvente por dois sítios ativos

Fonte: YENER *et al.* (2006, p. 56)

4.6.2.1. Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem, tem sido amplamente utilizado para adsorvatos na forma líquida, pois este possibilita a representação dos dados experimentais para um vasto número de sistemas adsorvente/adsorvato (VADIVELAN; KUMAR, 2005). A equação de velocidade de pseudo-primeira ordem é

representada na equação 7, abaixo:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad (7)$$

Fazendo-se uso das condições de contorno e integrando de $t=0$ a $t=t$ e de $q_t=0$ a $q_t=q_t$, obtemos a equação 8, de forma linearizada:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (8)$$

Onde q_t expressa a quantidade de espécies adsorvidas (mg/g) em função do tempo; q_e é a quantidade de espécies adsorvidas em equilíbrio por unidade de massa adsorvente (mg/g) e k_1 é a constante de velocidade para a reação.

O modelo da equação de pseudo-primeira ordem não se ajusta a toda a faixa de tempo do processo de adsorção, sendo está adequada para os primeiros 20 a 30 minutos de contato entre o adsorvato e o adsorvente. O valor da constante de velocidade, k_1 , depende da concentração inicial do adsorvato, e varia de sistema para sistema e frequentemente este valor diminui com o aumento da concentração inicial de adsorvato. (ZAWANI, LUQMAN; THOMAS, 2009).

4.6.2.2. Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, ao contrário do de pseudo-primeira ordem, é ajustável para toda a faixa de tempo e está relacionado com a capacidade de adsorção do adsorvente. Embora esse modelo não tenha significado físico, este se ajusta a vários sistemas, onde considera-se que a quantidade de sítios ativos na superfície do adsorvente seja diretamente proporcional à taxa de adsorção do adsorvato. A velocidade da reação pode ser modificada por fatores como a quantidade de adsorvato presente na superfície do adsorvente e quantidade de adsorvato no equilíbrio (VADIVELAN; KUMAR, 2005).

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser descrito conforme equação 9:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Integrando a equação 9 e rearranjando os termos aplicando-se as condições iniciais, obtém-se a equação 10 de forma linearizada:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

Sendo q_e expressa a quantidade de adsorvato retido no sólido na condição de equilíbrio, em mg/g; é q_t a quantidade de adsorvato retido no tempo t , em mg/g; K_2 é a constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem.

Por meio da equação 10, traçando-se o gráfico de t/q_t versus t , os valores de q_e e k_2 podem ser identificados através do coeficiente angular, que corresponde a $1/q_e$ e o coeficiente linear, que equivale a $1/K_2 q_e^2$.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho será estruturado em três etapas: 1) obtenção de compósitos de óxido de nióbio com biomassas inativas (lodo); 2) caracterização dos materiais obtidos e, por fim; 3) avaliação da capacidade adsortiva dos mesmos para íons Mn^{2+} em meio aquoso.

Os materiais e métodos que serão utilizados em cada etapa encontram-se descritos nos subitens subsequentes.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES

Os materiais que foram utilizados para produção das pastilhas foram caracterizados previamente. O Nb_2O_5 comercial, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e identificado como HY-340R, foi caracterizado por DRX, para verificação da estrutura cristalina. A análise de DRX foi realizada em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6100, alocado na Universidade Federal de Catalão. As análises foram realizadas sob radiação $K\alpha$ -Cu, 30 kV, 30 mA e monocromador de grafite, em um intervalo de 5 a 85°.

O outro composto utilizado na confecção das pastilhas corresponde a uma biomassa granular (aqui denominado lodo), proveniente de um reator UASB, que é um reator anaeróbio de fluxo ascendente utilizado para o tratamento de efluentes de abatedouros de aves da avicultura Dacar, em Tietê - SP, que visa a remoção de matéria orgânica do efluente, para posterior disposição em corpos d'água. Este lodo foi inicialmente seco a 150 °C, para eliminação da umidade, em forno tipo mufla, FORNITEC, por 24 horas. Em seguida, foi submetido a análise térmica, para verificar a estabilidade térmica, bem como alterações em suas estruturas variando-se a temperatura. Esta análise foi realizada utilizando-se aproximadamente 10 mg de lodo, o qual foi colocado em um cadinho de alumina. 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.

Diante dos resultados obtidos análise térmica, realizou-se um tratamento

térmico da amostra seca em mufla, FORNITEC, a 800 °C (10°C/min) por 2 horas. Com os compostos obtidos antes e após tratamento térmico, foram realizadas análises de FTIR, para verificação dos grupos funcionais presentes na biomassa e DRX, para verificação das fases cristalinas em sua estrutura.

As análises de FTIR foram realizadas em equipamento Cary 630 FTIR Spectrometer (Agilent), no modo reflectância total atenuada (ATR), na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas, com varredura entre 4000 a 500 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6100, alocado na Universidade Federal de Catalão. As análises foram realizadas sob radiação $\text{K}\alpha\text{-Cu}$, 30 kV, 30 mA e monocromador de grafite, em um intervalo de 5 a 85°.

5.2 OBTENÇÃO DAS PASTILHAS

A obtenção das peças foi feita por prensagem uniaxial. Foram misturados 95% em massa de Nb_2O_5 e 5% em massa de lodo previamente seco. O lodo foi desaglomerado manualmente a seco. Inicialmente foram testadas outras condições de obtenção de pastilhas nas quais utilizou-se uma quantidade de lodo superior a 5%. Porém, ao realizar o tratamento térmico, as pastilhas desmancharam, pois quantidades superiores a 5% de lodo geraram a eliminação de uma quantidade de matéria orgânica suficiente para que ocorresse o desmanche das pastilhas.

Uma massa de 2,5g desta mistura foi adicionada em um molde de aço inox com diâmetro de abertura de 2 cm. O molde foi submetido a prensagem uniaxial, sendo que a carga aplicada foi de 12,88 MPa (N/mm^2), que equivale a 2 toneladas.

Após obtenção das pastilhas, foram realizados tratamentos térmicos em diferentes temperaturas: 300°C, 400°C, 500°C, 600°C e 900°C. Os tratamentos térmicos foram feitos em forno tipo mufla, EDG 3000, por 2 horas, com taxa de aquecimento e resfriamento de 1°C/min. No caso das pastilhas tratadas a 300°C e a 900°C, foram obtidas também pastilhas de Nb_2O_5 puro (sem lodo), a fim de realizar estudos comparativos.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS

As pastilhas foram caracterizadas por análise de densidade e porosidade pelo

Método de Archimedes, difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Após serem submetidas a tratamento térmico e terem sido resfriadas, as pastilhas foram pesadas em uma balança analítica, determinando-se a massa seca (M_s) e massa imersa (M_i) em água à temperatura ambiente por 24 horas, e massa úmida (M_u).

A medição da massa imersa foi realizada utilizando-se um aparato onde apenas a haste que contém o suporte para a amostra está em contato com a balança. A Figura 5 representa a imagem deste aparato.

Figura 5 - Aparato utilizado para medir a massa submersa das amostras. Neste aparato, apenas a haste que contém o suporte para a amostra está em contato com a balança



Fonte: Do autor (2022)

As peças foram então retiradas da imersão e o excesso de água da superfície foi removido com um pano úmido e posteriormente foram pesadas.

As densidade e porosidade aparentes foram calculadas em triplicata a partir das Equações 10 e 11, respectivamente.

$$DA \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \times d_{\text{água}} \quad (10)$$

$$PA \% = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \times 100 \quad (11)$$

Onde,

DA: densidade aparente do corpo;

PA: porosidade aparente do corpo;

m_s : massa do corpo seco;

m_u : massa do corpo úmido após a retirada de excesso de água;

m_i : massa do corpo imerso em água;

$d_{\text{água}}$: densidade da água, sendo utilizado o valor de $1g/cm^3$;

A difração de raios X foi empregada para analisar e identificar a estruturas de materiais cristalinos. Para as análises, as superfícies das peças foram raspadas e então foram coletadas amostras na forma de pós, os quais foram desaglomerados em almofariz de ágata. As análises foram realizadas em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6100, alocado na Universidade Federal de Catalão. As análises foram realizadas sob radiação $K\alpha$ -Cu, 30 kV, 30 mA e monocromador de grafite, em um intervalo de 5 a 85°.

As análises de FTIR foram realizadas para verificação de agrupamentos característicos do lodo, bem como a presença de ligações Nb-O. Esta análise foi realizada na Embrapa-Instrumentação, em São Carlos em equipamento Bruker® Vertex com medições de 4000 a 500 cm^{-1} , e resolução de 4 cm^{-1} .

As imagens produzidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas a partir da superfície das amostras. As imagens foram obtidas em um equipamento JSM-6010 (Jeol) a partir dos elétrons secundários, com aumento de 10000 vezes, alocado na Embrapa Instrumentação, em São Carlos.

5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Primeiramente realizou-se um estudo da capacidade adsortiva das pastilhas de Nb_2O_5 variando-se a temperatura do tratamento térmico afim de se estudar a sua

influência sob a capacidade de adsorção. Após determinado qual temperatura de tratamento térmico seria ideal realizou-se um estudo cinético, de isoterma de adsorção e por fim de reuso. As amostras foram aplicadas para adsorção de íons manganês (Mn^{2+}).

5.4.1 Estudo inicial: adsorção de Mn^{2+} com todas as composições de pastilhas

Este estudo inicial consistiu em realizar ensaios de adsorção de Mn^{2+} utilizando-se pastilhas tratadas a 300,400,500,600 e 900°C. Preparou-se uma solução 50 mg/L de Mn^{2+} a partir da dissolução de acetato de manganês II P.A. (Vetec) em água deionizada. As pastilhas foram mantidas submersas em 50 mL da solução de Mn^{2+} por 1 hora em agitação de 150 rpm a 30°C em uma incubadora shaker refrigerada da marca Nova Técnica. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. O pH das soluções foram medidos antes e depois dos ensaios de adsorção, e se manteve na faixa de 6,0. Finalizado esse processo, as soluções foram filtradas a vácuo em filtro de membrana mista de ésteres de 0,2 μm e transferidas para tubos Falcons com 0,5 mL de uma solução de HNO_3 (10%). A determinação da concentração de Mn^{2+} em solução foi realizada por espectrometria de absorção atômica por chama no equipamento Espectrômetro de Absorção Atômica contrAA 800 - Analytik Jena na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas.

Escolheu-se então as pastilhas obtidas a 300°C com lodo e sem lodo para fazer-se um estudo de cinética e isoterma de adsorção.

5.4.2 Estudo cinético

Para o estudo de cinética de adsorção, utilizou-se solução de 50 mg/L de Mn^{2+} e os tempos analisados foram de 1,3,5,10,20,30,45 e 60 minutos em agitação de 150 rpm em uma incubadora shaker refrigerada da marca Nova Técnica. Posteriormente, as amostras foram filtradas a vácuo em filtro de membrana mista de ésteres de 0,2 μm e transferidas para tubos Falcons com 0,5 mL de uma solução de HNO_3 (10%). O tempo de equilíbrio estabelecido foi de 60 minutos, assim, este tempo foi estipulado nos ensaios de isoterma de adsorção.

5.4.3 Isoterma de adsorção

Os estudos de isotermas de adsorção foram realizados com o objetivo de se obter a capacidade máxima de adsorção do íon Mn^{2+} . Foram utilizadas soluções com concentrações de 10, 30, 50, 70, 90 e 110 mg/L de Mn^{2+} . Assim como nas análises anteriores, as pastilhas foram mantidas submersas em 50mL das referidas soluções e mantidas em agitação de 150 rpm a 30° C por 60 min em uma incubadora shaker refrigerada da marca Nova Técnica. Finalizado esse processo, a suspensão foi filtrada a vácuo em filtro de membrana mista de ésteres de 0,2 μm e transferidas para tubos Falcons com 0,5 mL de uma solução de HNO_3 (10%). A determinação da concentração de Mn^{2+} em solução foi realizada por espectrometria de absorção atômica por chama no equipamento Espectrômetro de Absorção Atômica contrAA 800 - Analytik Jena na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas.

5.4.4 Dessorção

Após os ensaios de adsorção, as pastilhas foram submetidas a ensaios de dessorção. Para tal, foram utilizados dois ambientes dessortivos diferentes: água deionizada e solução de HNO_3 0,1 mol/L. As pastilhas foram submersas em 50mL do líquido (água ou HNO_3 0,1 mol/L) e mantida sob agitação de 150 rpm por 60 minutos em uma incubadora shaker refrigerada da marca Nova Técnica. Decorrido o tempo, coletou-se os sobrenadantes, os quais foram filtrados a vácuo em filtro de membrana mista de ésteres de 0,2 μm e transferidas para tubos Falcons com 0,5 mL de uma solução de HNO_3 (10%). A determinação da concentração de Mn^{2+} em solução foi realizada por espectrometria de absorção atômica por chama no equipamento Espectrômetro de Absorção Atômica contrAA 800 - Analytik Jena na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas.

5.4.5 Reuso

Para os ensaios de reuso, foram realizados cinco ciclos onde em cada ciclo a pastilha foi adicionada em um erlenmeyer contendo 50 mL de solução de 50 mg/L de Mn^{2+} e agitada por 60 minutos em agitação de 150 rpm em uma incubadora shaker refrigerada da marca Nova Técnica. Este processo foi repetido por 5 vezes utilizando-

se a mesma pastilha, sendo trocado em cada ciclo apenas as soluções de Mn^{2+} . Todas as análises foram realizadas em triplicata com as pastilhas obtidas a $300^{\circ}C$, com e sem lodo.

Todas as suspensões coletadas foram filtradas a vácuo em filtro de membrana mista de ésteres de $0,2 \mu m$ e transferidas para tubos Falcons com 0,5 mL de uma solução de HNO_3 (10%). A determinação da concentração de Mn^{2+} em solução foi realizada por espectrometria de absorção atômica por chama no equipamento Espectrômetro de Absorção Atômica contraAA 800 - Analytik Jena na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES

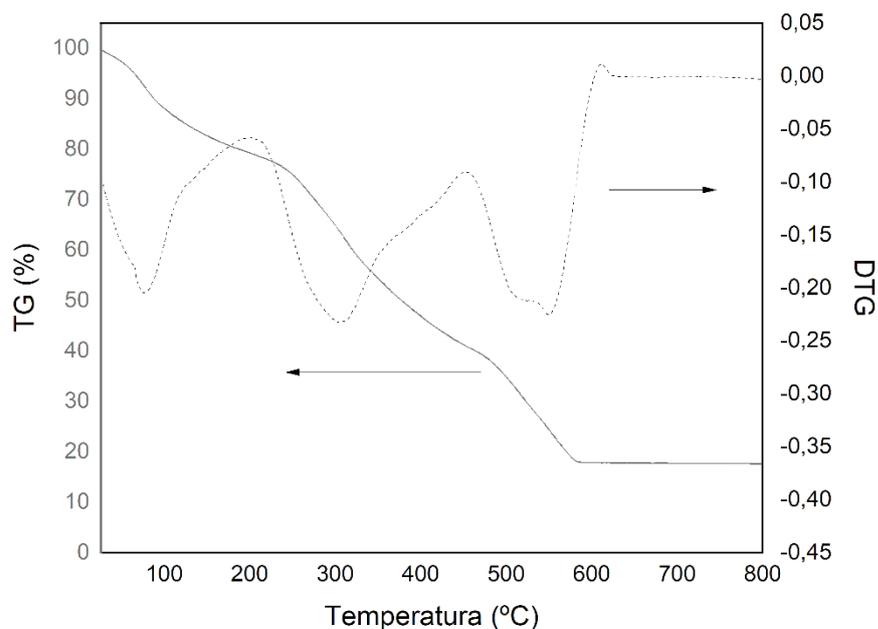
Os materiais precursores utilizados para a confecção das peças foram previamente caracterizados. O lodo foi caracterizado pela técnica de difração de raios X, análise térmica, gravimetria e FTIR. O Nb_2O_5 foi caracterizado por DRX.

6.1.1 Caracterização do lodo

Inicialmente, o lodo in natura foi tratado termicamente a 150°C para remover a umidade e tornar possível a sua utilização na confecção das pastilhas. Posteriormente, este material foi submetido a análise termogravimétrica até temperatura de 800°C .

A Figura 6 apresenta os resultados de análise térmica (TG) do lodo in natura e sua derivada (DTG).

Figura 6 - Análise térmica (TG) do lodo e sua derivada (DTG)



Fonte: Do autor (2022)

A curva TG/DTG do lodo mostra uma perda de massa muito elevada, de cerca de 82%. Esta perda foi acompanhada por três principais eventos, correspondentes a

perda de água até em torno de 200°C e posteriormente da decomposição da matéria orgânica (compostos orgânicos, microrganismos, etc), até 610°C, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Eventos relacionados a perda de massa

Temperatura (°C)	Evento	% de perda de massa
0 a 200	Perda de água adsorvida	12
200 a 455	Decomposição da matéria orgânica	48
455 a 610	Decomposição da matéria orgânica com maior dificuldade de decomposição.	24

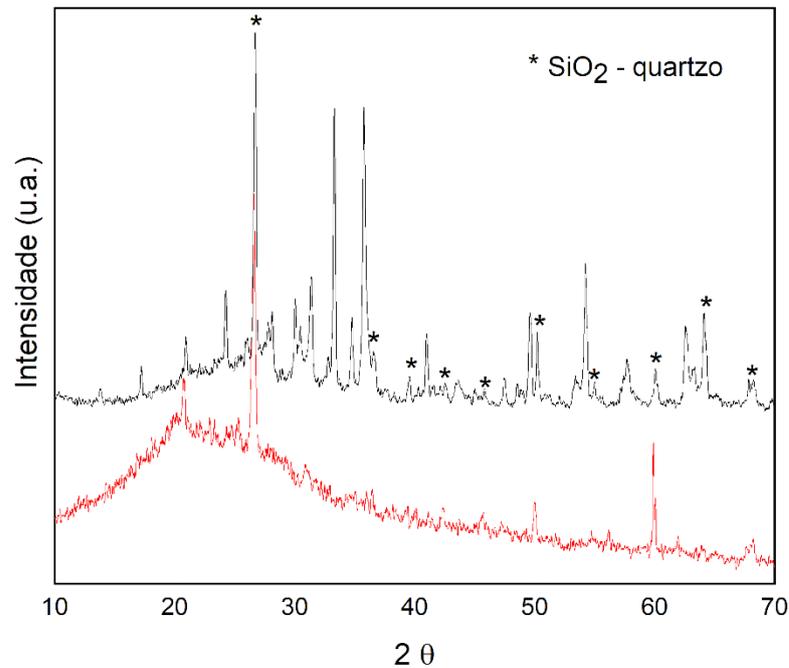
Fonte: Do autor (2022)

Observando-se as curvas TG/DTG e os dados obtidos pela análise destas curvas, é possível identificar diferentes fenômenos que ocorrem na amostra de lodo devido ao aquecimento. O primeiro pico está associado à perda de água livre e/ou adsorvida (KIZINIEVIČ *et al.*, 2013). O segundo e terceiro picos estão relacionados a decomposição da matéria orgânica (KIZINIEVIČ *et al.*, 2013). Pelo largo pico exotérmico da curva DTG, pode-se confirmar a grande quantidade de matéria orgânica na amostra.

Diante dos resultados obtidos por análise térmica, realizou-se um tratamento térmico similar, isto é, a 900°C para demais caracterizações deste produto. Assim, o lodo antes da calcinação (tratado a 150°C) e após a calcinação (tratado a 900°C) foi caracterizado por FTIR e DRX.

A Figura 7 apresenta o difratograma de raios X do lodo antes da calcinação (150°C) e após a calcinação (900°C).

Figura 7 - Difratoograma de Raios X do lodo tratado termicamente a 150 e a 900°C



Fonte: Do autor (2022)

Observa-se, entre 10 e 40 graus, um halo no difratograma. Este halo é característico de materiais amorfos. No entanto, verifica-se também a presença de picos correspondentes ao SiO_2 quartzo, conforme ficha JCPDS no 2-471. O pico localizado em 20,8 graus não foi identificado. Após tratamento térmico, verifica-se, além do quartzo, a presença de diversos outros picos, os quais não foi possível identificar.

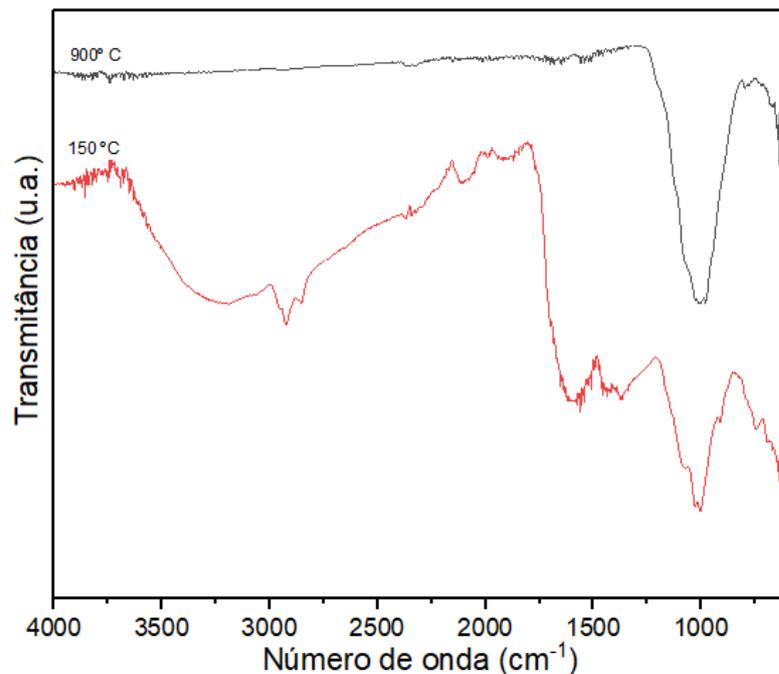
De acordo com O'Kelly (2021), os lodos de estações de tratamento de água têm grande quantidade de matéria amorfa, e esta fase amorfa pode ser atribuída ao elevado teor de matéria orgânica presente na composição do lodo. Roque (2021), ao caracterizar um lodo proveniente de uma estação de tratamento de água obteve uma matriz amorfa nos resultados de DRX. Porém, alguns trabalhos relatam a presença de compostos cristalinos no lodo. A origem do lodo é um fator que revela características de sua composição. Como exemplo, Suman *et al.* (2018) caracterizaram lodo de uma estação de tratamento de água Delhi Jal Board (Chandrawal Water Works, Nova Delhi) que utiliza cloreto de polialumínio (PAC) como coagulante no tratamento. Em análise de DRX, verificou a presença de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Ramirez *et al.* (2018) caracterizou lodo de uma estação de tratamento de água da ETA Tamanduá, cidade de Foz do Iguaçu, Brasil, e também verificou a presença

dos compostos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

Já no caso do presente estudo, o lodo utilizado é proveniente de um reator UASB, utilizado para o tratamento de efluentes de abatedouros de aves. Não há informações suficiente da composição deste lodo, o que torna dificultosa a atribuição dos picos que surgiram após o tratamento térmico.

Na Figura 8 tem-se o resultado obtido na análise de FTIR nas diversas regiões do espectro.

Figura 8 - Espectro de FTIR do lodo com tratamento térmico a 150 e 900°C



Fonte: Do autor (2022)

Analisando o gráfico, verifica-se na amostra tratada a 150°C, que na região de 3250 cm^{-1} há uma banda característica de água, em 2960 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} tem-se duas bandas características dos grupos metil e metilenos. Ainda se observa na região de 2.900 cm^{-1} , o estiramento alifático de grupo C-H. A banda associada à região de 1634 cm^{-1} é característica de amidas primárias, e em 1541 cm^{-1} tem-se uma banda que corresponde a grupos de amidas secundárias. Já na região de 1027 cm^{-1} tem-se bandas associadas aos grupos hidroxilas. A banda próxima de 1000 e 1100 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-O. A banda localizada entre 1000 e 1030 cm^{-1} corresponde a ligações metal-oxigênio. No presente estudo, estas bandas podem

ser atribuídas a ligações Si-O, visto que, no DRX apresentado na Figura 7, verificou-se a presença de SiO₂.

Ao se comparar o FTIR do lodo tratado termicamente a 900°C com o lodo tratado a 150°C pode-se confirmar a influência da temperatura nos grupos funcionais presentes no lodo uma vez que após aumento da temperatura só se tem uma banda característica na região de 1100cm⁻¹. Esta banda, que se manteve em relação a composição inicial do lodo, corresponde a ligações metal-oxigênio, que indica a presença de SiO₂, visto que esta estrutura cristalina foi evidenciada por DRX (Figura 7). De fato, pela análise gravimétrica, verificou-se que 2,9% da massa inicial permaneceu após tratamento térmico de 900°C.

Na Tabela 5 tem-se um resumo das bandas e grupos funcionados que foram identificados.

Tabela 5 - Bandas e grupos funcionais identificados

Número de onda (cm ⁻¹)	Composto	Referência
3250	Grupos O-H	Botero, 2009
2960 e 2925	Grupos Metil e Metilenos	Botero, 2009
2900	Estiramento alifático do C-H	Cao <i>et al.</i> , 2013
1634	Amidas primárias	Silverstein, 2019
1541	Amidas secundárias	Singh <i>et al.</i> , 2012
1027	Grupos hidroxilas	Silva, 2012
1000 e 1100	Grupos C-O	Cao <i>et al.</i> , 2013

Fonte: Do autor (2022)

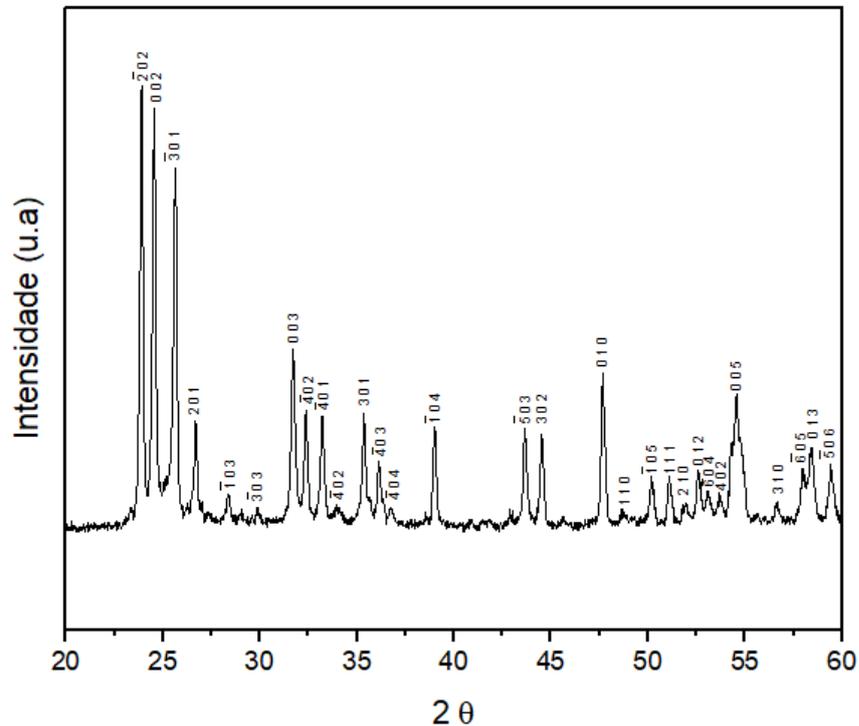
Botero (2009) realizou a caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água e o teor de matéria orgânica foi determinado por gravimetria, calcinando-se 10,0 g de amostra seca em mufla a 750 °C por 4 h, e a matéria inorgânica encontrada após o tratamento térmico foi considerada como sendo o resíduo final de calcinação, o que também pode ser observado no presente trabalho.

6.1.2 Caracterização do Nb₂O₅

A Figura 9 ilustra o difratograma de raios X da amostra de Nb₂O₅ cedida pela CBMM, onde observa-se picos característicos da fase monoclinica de acordo com o

Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS, nº 72-1121) (WEISSMAN; KO, 1990), não sendo observado nenhuma outra fase.

Figura 9 - Difratoograma de Raios X do Nb₂O₅



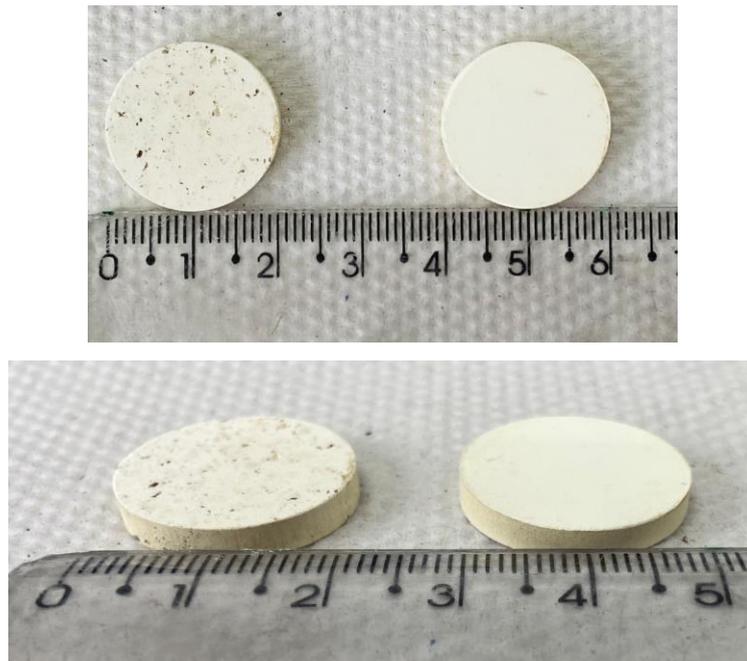
Fonte: Do autor (2022)

6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTILHAS

Foram medidas as dimensões das pastilhas. Todas as amostras produzidas por prensagem uniaxial apresentaram os mesmos valores de diâmetro (2 cm) devido ao diâmetro fixo do molde de prensagem. A altura das pastilhas de Nb₂O₅ com lodo e somente Nb₂O₅, são 0,33 mm e 0,30 mm respectivamente.

Na Figura 10 estão apresentadas as imagens das peças a verde produzidas por prensagem uniaxial.

Figura 10 – Imagens das amostras a verde de Nb₂O₅ com e sem lodo respectivamente



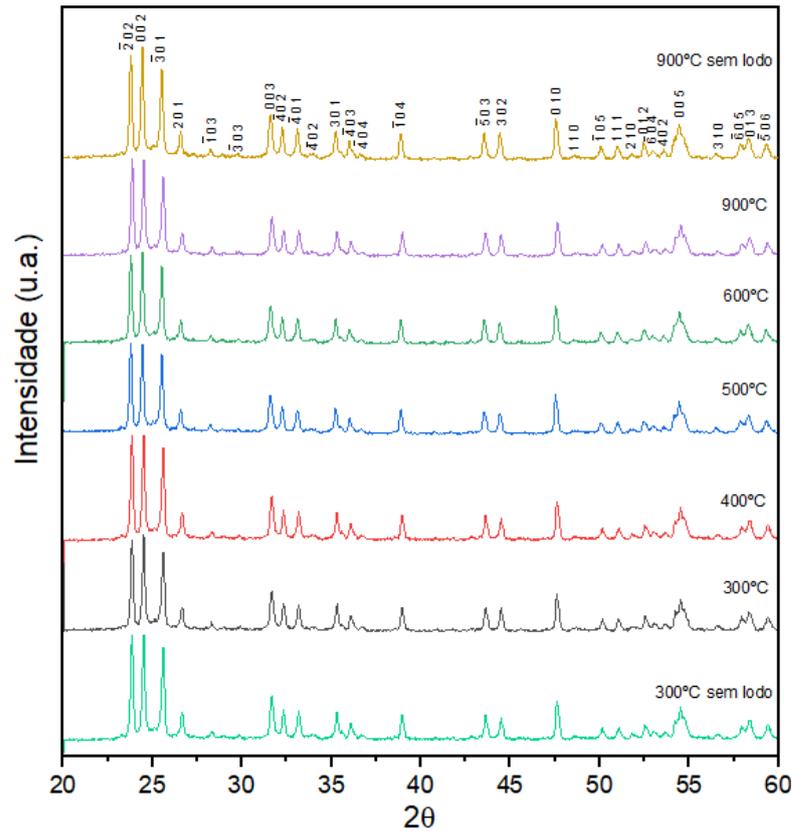
Fonte: Do autor (2022)

6.2.1. Caracterizações estruturais

Com o intuito de estudar as propriedades estruturais das peças, as mesmas foram caracterizadas por DRX, FTIR e MEV.

Os difratogramas de raios X, Figura 11, foram obtidos para as pastilhas. O padrão de difração obtido assemelha-se a fase monoclinica do Nb₂O₅, de acordo com o *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS, nº 72-1121) (WEISSMAN; KO, 1990).

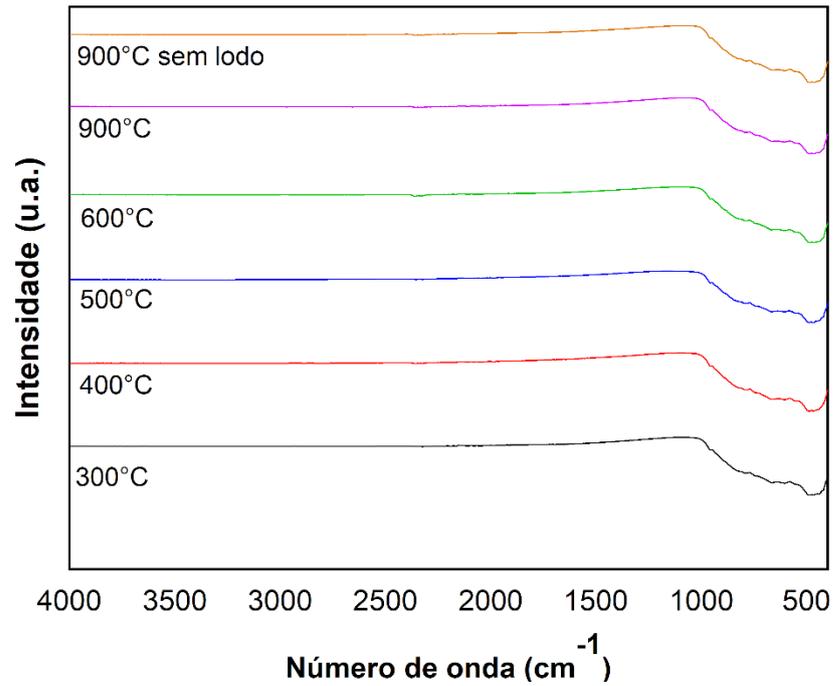
Figura 11 - Difração de raios X das pastilhas



Fonte: Do autor (2022)

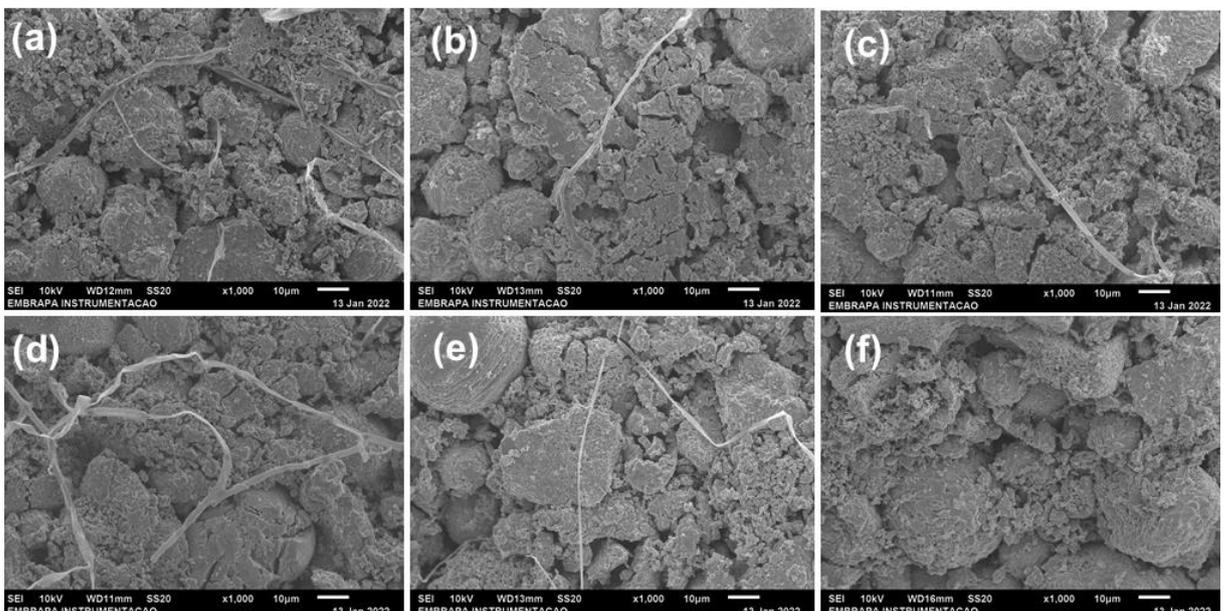
As amostras das pastilhas tratadas termicamente nas temperaturas de 300, 400, 500, 600 e 900°C, inclusive a 300°C e 900°C sem o lodo apresentam picos característicos apenas da fase monoclinica. Esses resultados indicam que a o tratamento térmico não foi um fator que alterou a estrutura cristalina do Nb_2O_5 . Vale ressaltar que inicialmente foi adicionado 5% (m/m), que corresponde a 0,125g da biomassa. De acordo com os resultados de análise térmica, restaram 18% deste montante, isto é, 0,0225g. Esta massa que restou possivelmente corresponde a SiO_2 . No entanto, por corresponder a menos do que 1% da massa total da pastilha, não foi possível sua detecção por DRX. A mesma conclusão é feita ao analisar os espectros de FTIR, apresentados na Figura 12. Observa-se, que mesmo com a variação da temperatura, não houve alterações significativas na superfície das pastilhas. Na região de 500 a 1000 cm^{-1} estão localizadas as bandas características de ligações nióbio-oxigênio (Nb–O) e pode-se observar que a largura do conjunto de bandas se mantém constante mesmo com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Figura 12 - Espectros de FTIR das pastilhas obtidas em diferentes temperaturas



Por outro lado, ao analisar as imagens obtidas por MEV (Figura 13), observa-se parte das amostras compostas por fibras, tornando assim evidente a presença de resíduos oriundos da decomposição do lodo.

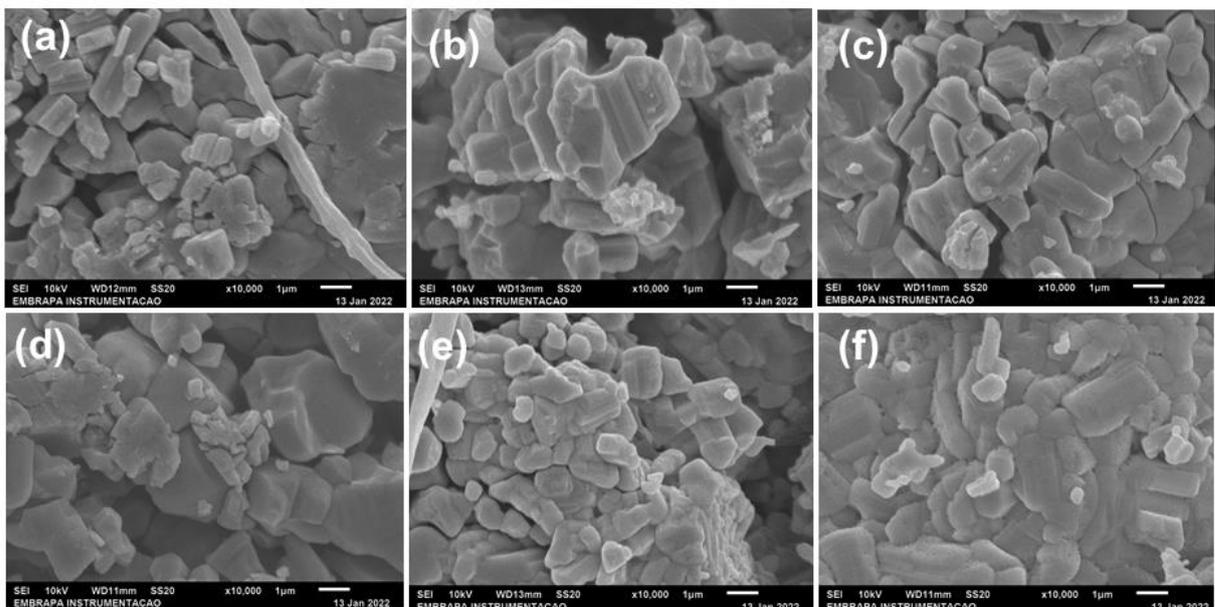
Figura 13 - Imagens de MEV das pastilhas de Nb_2O_5 com aumento de 1000 vezes
(a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 900°C e (f) 900°C sem lodo



Fonte: Do autor (2022)

Para fazer uma análise da morfologia dos grãos, a Figura 14 apresenta a microscopia da superfície das pastilhas com maior ampliação. Observa-se que as amostras apresentam morfologia não definida com uma grande variação quanto ao tamanho. Na amostra prensada com lodo, é possível observar alguns espaços entre os grãos que pode ser justificado pela decomposição do lodo presente na amostra. Observa-se, ainda, que não há regularidade na morfologia das amostras tratadas de 300 até 600°C.

Figura 14 - Imagens de MEV das pastilhas de Nb₂O₅ com aumento de 10000 vezes
(a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 900°C e (f) 900°C sem lodo



Fonte: Do autor (2022)

O crescimento de grãos está relacionado com o seu empacotamento, uma vez que a taxa de movimento de contorno de grão é proporcional à taxa de movimentação dos átomos através dos contornos (ZUO *et al.* 2015). As amostras foram obtidas por prensagem uniaxial o que justifica a densificação e aglomeração dos grãos, o que pode ser observado na Figura 14(f) correspondente à amostra tratada a 900°C que contém somente Nb₂O₅. Nas demais amostras, este perfil não foi observado devido a presença do lodo. Mesmo que na composição final tenha sido detectado somente resíduos de calcinação nas amostras, a presença do lodo durante as etapas iniciais de tratamento térmico impediu o contato entre os grãos de Nb₂O₅, o que gerou poros nas amostras.

6.2.2. Caracterizações físicas

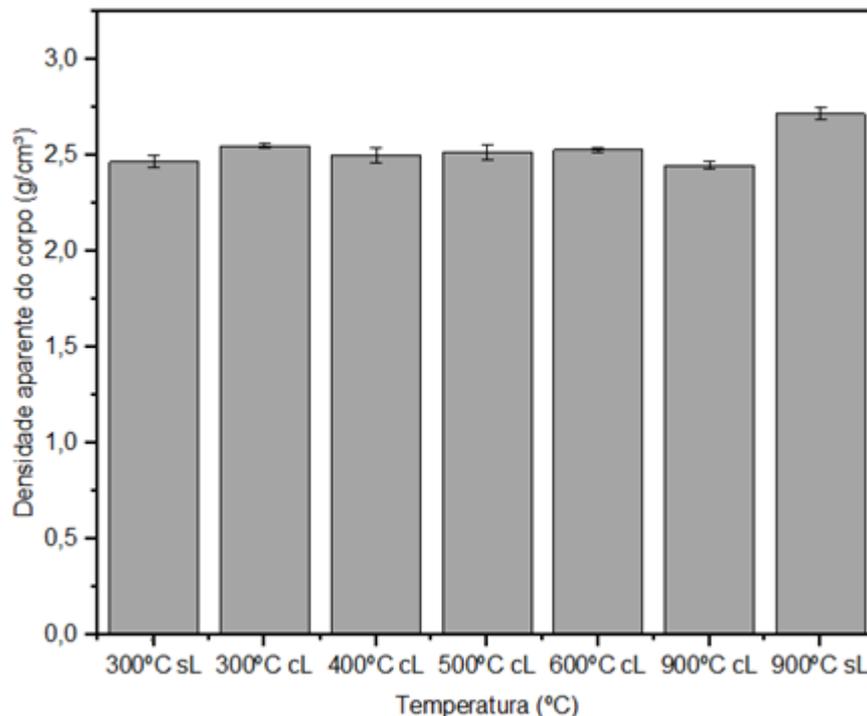
Foram realizadas medidas de massa a verde e dimensões a verde das pastilhas. As dimensões e valores de densidade a verde estão apresentados no Apêndice A.

Todas as amostras foram produzidas por prensagem uniaxial, sendo assim possuem os mesmos valores de diâmetro a verde em decorrência ao diâmetro fixo do molde de prensagem.

Para as amostras prensadas com lodo tem-se resultados similares da densidade a verde, pois estas não passaram por nenhum tipo de tratamento térmico e possuem a mesma proporção mássica 95% Nb₂O₅: 5% lodo. Já nas pastilhas que contêm somente Nb₂O₅ a densidade é maior devido à ausência de lodo. Isto proporcionou maior densificação das amostras, conforme já discutido baseado nas imagens obtidas por MEV.

Os resultados de densidade aparente e porosidade das amostras após tratamento térmico, estão apresentados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 15 - Densidade aparente das pastilhas de Nb₂O₅

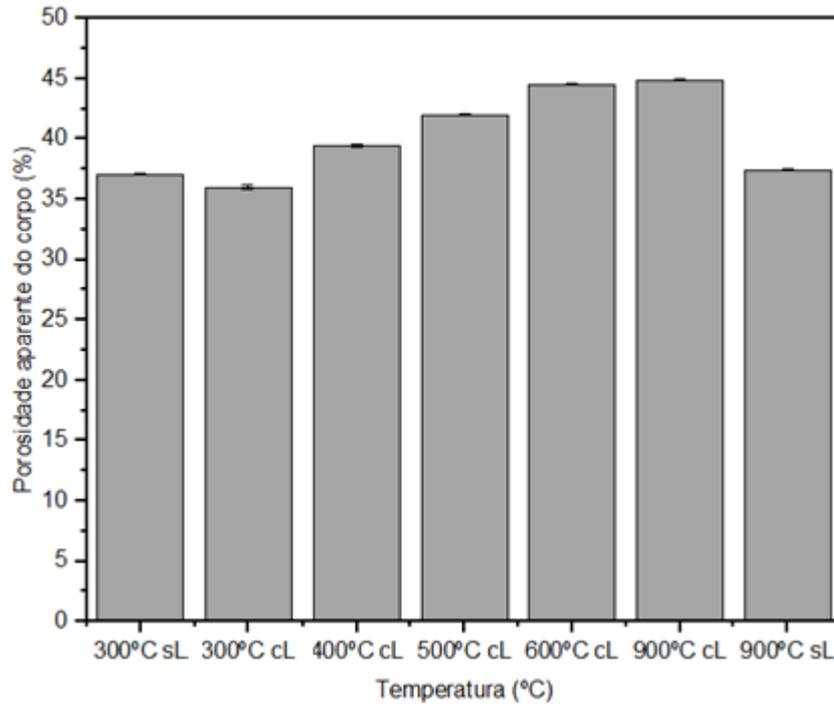


Fonte: Do autor (2022)

Ao analisar os resultados de densidade aparente (Figura 15) das pastilhas com lodo, observa-se que os valores de densidade aparente são semelhantes até a temperatura de 600°C, com uma média de 2,51 g.cm⁻³. A amostra tratada a 900°C apresenta densidade aparente levemente inferior, o que pode ser justificado com maior taxa de decomposição do lodo em relação às amostras obtidas a menores temperaturas. Isto promove a formação de poros, gerando diminuição da densidade aparente.

Ao analisar os resultados das pastilhas sem lodo, observa-se na amostra tratada a 300°C, densidade aparente levemente superior em relação às amostras obtidas com lodo. Já na amostra tratada a 900°C, observa-se o maior valor de densidade, de 2,72 g.cm⁻³. A densidade aparente leva em conta não apenas os poros oclusos (fechados), mas também aqueles abertos e susceptíveis à penetração de água. Assim, um aumento na densidade aparente está relacionado à diminuição da fração de poros abertos na estrutura pelo melhor empacotamento. (MEERT; HASTENPFLUG; ANDRADE, 2021). Assim, as amostras tratadas a 900°C sem o lodo apresentam uma maior densidade devido à ausência da matéria orgânica que possibilitou um maior contato entre os grãos.

Ao analisar os resultados de porosidade das pastilhas com lodo (Figura 16), verifica-se aumento da porosidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que pode ser justificado com maior taxa de decomposição do lodo. Isto gera espaçamento deixado entre os grãos pelo lodo ao se decompor, dificultando assim a densificação da pastilha e, conseqüentemente, aumentando a porosidade.

Figura 16 - Porosidade aparente das pastilhas de Nb₂O₅

Fonte: Do autor (2022)

Por outro lado, a amostra obtida sem lodo, em especial a tratada a 900°C, apresentou menor porosidade em relação as amostras obtidas como lodo. O fato de não apresentar lodo permitiu que, desde as temperaturas iniciais de tratamento térmico, os grãos apresentassem maior contato entre si, o que promoveu a densificação das peças e, conseqüentemente, a redução da porosidade das mesmas (TARTARI,2011).

Analisando os resultados obtidos por DRX e FTIR, não se verificou diferenças em termos de estrutura das amostras obtidas com lodo e sem lodo. Por outro lado, ao analisar as imagens de MEV, verificou-se a presença de resíduos oriundos da decomposição do lodo. Apesar da presença destes resíduos, verificou-se por análise térmica que 82% do lodo se decompõe. Isto justifica, em especial, o aumento da porosidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico, pois uma vez que o material orgânico se decompõe, tem-se a formação de poros.

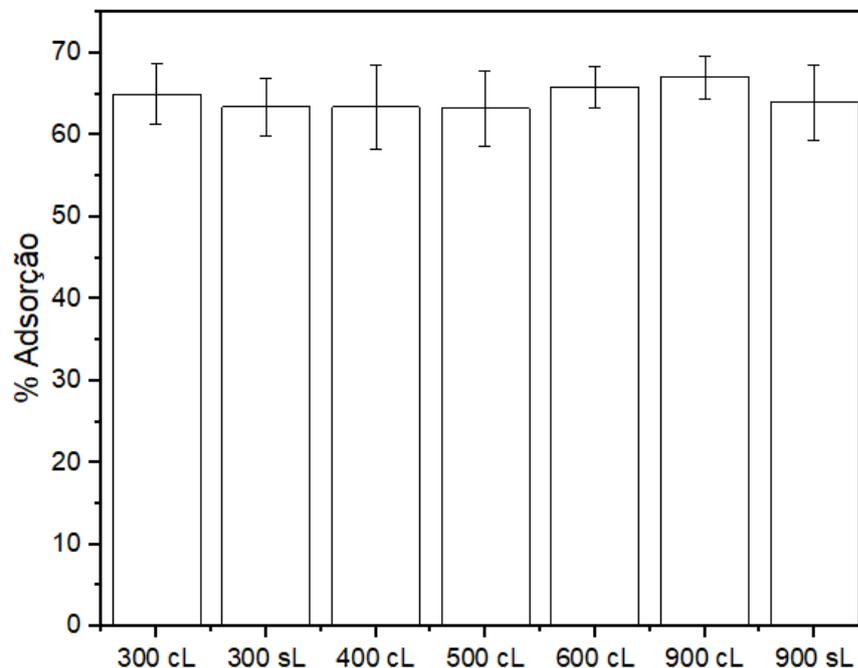
Ainda ao se analisar as imagens de MEV nota-se um maior contato entre os grãos nas pastilhas sem lodo o que possibilitou maior densificação da amostra.

6.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE Mn^{2+}

Inicialmente, foram realizados ensaios de adsorção com as amostras obtidas em diferentes temperaturas. Os resultados são apresentados na Figura 17.

Observa-se que a porcentagem de adsorção variou entre 63,3 e 67% entre as amostras. A amostra obtida em menor temperatura (300°C) apresentou 65% de adsorção, e a amostra obtida em maior temperatura (900°C) apresentou 67% de adsorção.

Figura 17 - Porcentagem de adsorção de Mn^{2+} utilizando-se pastilhas obtidas em diferentes temperaturas



Fonte: Do autor (2022)

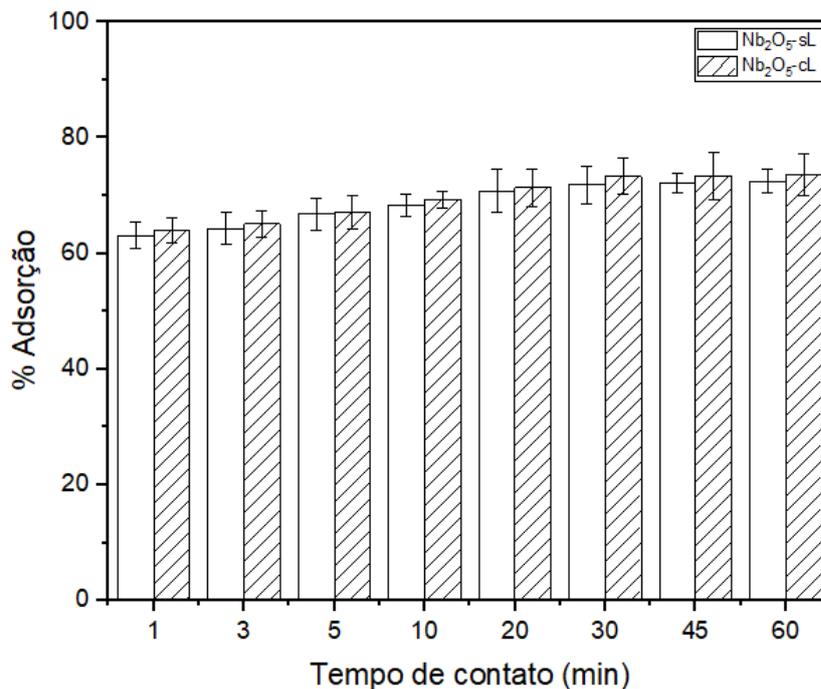
Ao comparar as amostras com lodo e sem lodo, obtidas na mesma temperatura (300°C e 900°C), observa-se que a amostra com lodo apresentou sutilmente maior porcentagem de adsorção em relação a amostra sem lodo. Esta diferença pode ser justificada pelo fato da amostra obtida com lodo apresentar maior quantidade de poros em relação a amostra sem lodo. Isto porque a presença do lodo durante as etapas iniciais de tratamento térmico impediu o contato entre os grãos de Nb_2O_5 , o que gerou poros nas amostras. Isto resulta em amostras com maior porosidade, conforme evidenciado em análise de porosidade aparente (Figura 16) e MEV (Figura 14).

Diante dos resultados preliminares, foram selecionadas a amostras obtidas a 300°C com lodo e sem lodo para estudos de cinética e isoterma de adsorção. Optou-se por estas amostras pelo fato de não ter havido diferença significativa em relação a porcentagem de adsorção das demais amostras. Por outro lado, a menor temperatura de tratamento térmico proporciona maior viabilidade de aplicação deste material em grande escala. Assim utilizando-se a pastilha de Nb₂O₅ obtida a 300°C, estudou-se a influência do tempo de contato entre as pastilhas em uma solução de Mn²⁺ de 50 mg/L no processo adsorativo.

6.3.1 Cinética de adsorção de Mn²⁺

Utilizando-se as pastilhas de Nb₂O₅ tratadas a 300°C, estudou-se a influência do tempo de contato entre as pastilhas em uma solução de Mn²⁺ de 50 mg/L no processo adsorativo. A partir deste ponto, denominaremos as pastilhas sem lodo como Nb₂O₅-sL e com lodo Nb₂O₅-cL. Os resultados do ensaio de adsorção em função do tempo de contato podem ser observados na Figura 18.

Figura 18 – Estudo cinético na adsorção de íons Mn²⁺ para as pastilhas de Nb₂O₅-sL e Nb₂O₅-cL



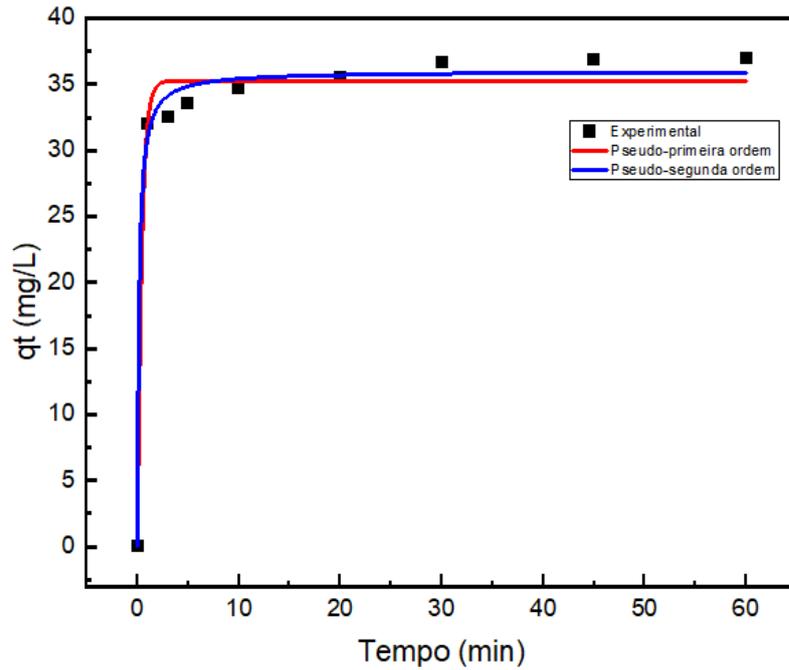
Fonte: Do Autor (2022)

Observa-se, primeiramente, que a adsorção ocorre rapidamente nos primeiros minutos de contato, em apenas 1 minuto 63% dos íons Mn^{2+} já estão adsorvidos na pastilha de Nb_2O_5 -sL e 64% na pastilha de Nb_2O_5 -cL. Comparando-se também a porcentagem de adsorção em entre a amostra sem lodo e com lodo, pode-se observar que não houve uma diferença significativa para nenhum tempo de contato estudado, sendo que a maior diferença foi de 1,36% a mais que a pastilha com lodo adsorveu no tempo de 30 minutos. Assim que os primeiros minutos passam, a velocidade de adsorção diminui gradativamente, pode-se atribuir este fato a disponibilidade dos sítios ativos, que estão disponíveis no início do processo e no decorrer do tempo são ocupados à medida que o equilíbrio da troca iônica é atingido, refletindo em uma menor velocidade de adsorção com o passar do tempo. Este comportamento reflete na forma da curva de adsorção experimental (q_t x tempo) que pode ser visualizada nas Figuras 19 e 20, que apresenta um rápido aumento nos instantes iniciais, indicada pela alta inclinação da curva e, em seguida, uma baixa inclinação até atingir-se o equilíbrio.

Observa-se também, que o equilíbrio adsorção/dessorção foi atingido em 45 minutos, porém, para garantir que o sistema realmente esteja em equilíbrio, fixou-se o tempo de equilíbrio em 60 minutos considerando a barra de erros. Assim, após este tempo, a concentração de Mn^{2+} em solução permanece constante.

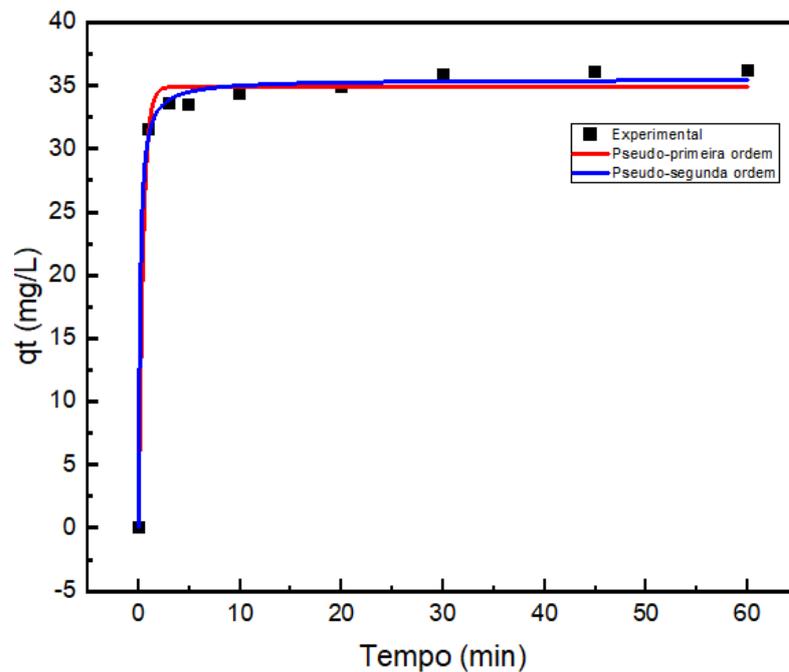
Para o estudo da cinética de adsorção, os dados contidos na Figura 18 podem ser transcritos em termos da capacidade de adsorção (q_t) *versus* o tempo. Assim, com o objetivo de verificar o modelo cinético de adsorção, esses dados experimentais foram ajustados não-linearmente aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. As Figuras 19 e 20 apresentam as curvas dos modelos ajustados aos dados experimentais das amostras Nb_2O_5 -cL e Nb_2O_5 -sL, respectivamente.

Figura 19 - Ajuste de cinética de primeira e segunda ordem da amostra Nb₂O₅-cL



Fonte: Do autor (2022)

Figura 20 - Ajuste de cinética de primeira e segunda ordem da amostra Nb₂O₅-sL



Fonte: Do autor (2022)

Com base nos ajustes e na regressão não-linear, foi possível obter-se os parâmetros das equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, sendo eles

a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e as constantes das taxas de adsorção (k). Além disso, foi calculado o coeficiente de correlação R^2 para cada um dos modelos. Esses dados podem ser encontrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados obtidos nos modelos de pseudo-primeira e segunda ordens

	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	q_e (mg/g)	k (g.min/mg)	R^2	q_e (mg/g)	k (g.min/mg)	R^2
Nb ₂ O ₅ -cL	35,2	2,3542	0,9831	35,9	0,1699	0,9917
Nb ₂ O ₅ -sL	34,9	2,3192	0,9923	35,5	0,1975	0,9968

Fonte: Do autor (2022)

Analisando-se os ajustes não-lineares aos dados experimentais e o coeficiente de correlação de cada modelo, percebe-se que o ajuste de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados obtidos experimentalmente quando analisado do ponto de vista de R^2 , uma vez se aproximam mais do valor unitário 1, sendo este valor o de um modelo com ajuste perfeito. Vale salientar, que o ajuste de pseudo-segunda ordem foi o melhor ajustado tanto para a amostra com lodo quando para a sem lodo. Além disso, o valor de q_e calculado pelos métodos, mostram-se bastante condizentes com os dados obtidos experimentalmente. A capacidade de adsorção pelo método para a amostra sem lodo foi de 35,5 mg/g contra 36,2 mg/g obtido experimentalmente, já para a amostra com lodo foi obtido através do modelo um valor de 35,9 mg/g contra o valor de 37,0 mg/g obtido experimentalmente. Sendo assim, a cinética de pseudo-segunda ordem mostra ser um bom ajuste tanto do ponto de vista de R^2 quanto da capacidade de adsorção no equilíbrio, mostrando-se condizente com os resultados obtidos experimentalmente.

6.3.2 Isoterma de adsorção de Mn²⁺

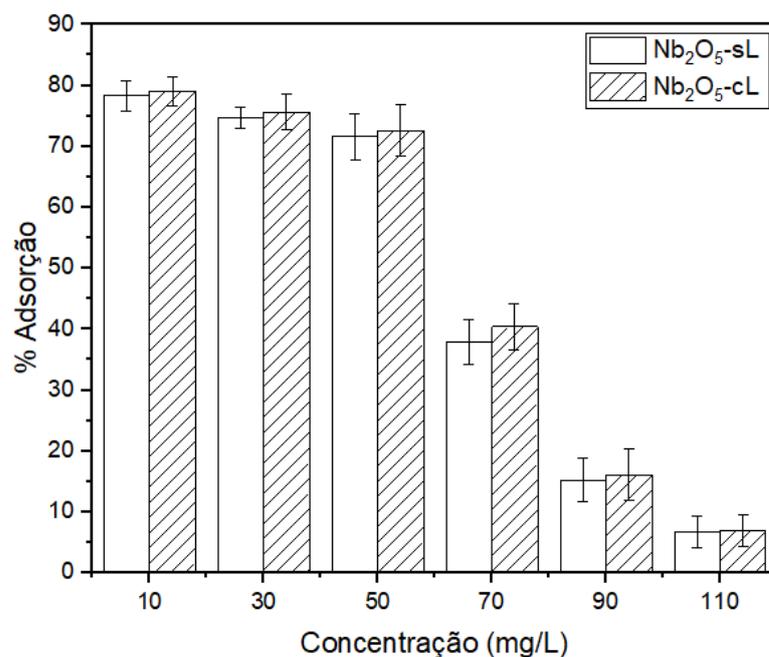
O tempo de equilíbrio foi definido em 60 minutos, a partir do estudo cinético. As concentrações de manganês foram variadas, em 10, 30, 50, 70, 90 e 110 mg/L. Os resultados constam na Tabela 7 e na Figura 21.

Tabela 7 – Porcentagem de Mn^{2+} adsorvido, variando-se a concentração inicial de íons Mn^{2+}

		Concentração (mg/L)					
		10	30	50	70	90	110
Mn^{2+} adsorvido (%)	Nb_2O_5 -cL	79,08	75,58	72,57	40,39	16,09	7,03
	Erro (mg/L)	$\pm 0,29$	$\pm 0,97$	$\pm 0,41$	$\pm 0,17$	$\pm 0,17$	$\pm 0,26$
	Nb_2O_5 -sL	78,33	74,65	71,61	37,89	15,25	7,03
	Erro (mg/L)	$\pm 0,16$	$\pm 0,41$	$\pm 0,41$	$\pm 0,24$	$\pm 0,47$	$\pm 0,46$

Fonte: Do autor (2022).

Figura 21 - Mn^{2+} adsorvido (%) em função da concentração



Fonte: Do autor (2022)

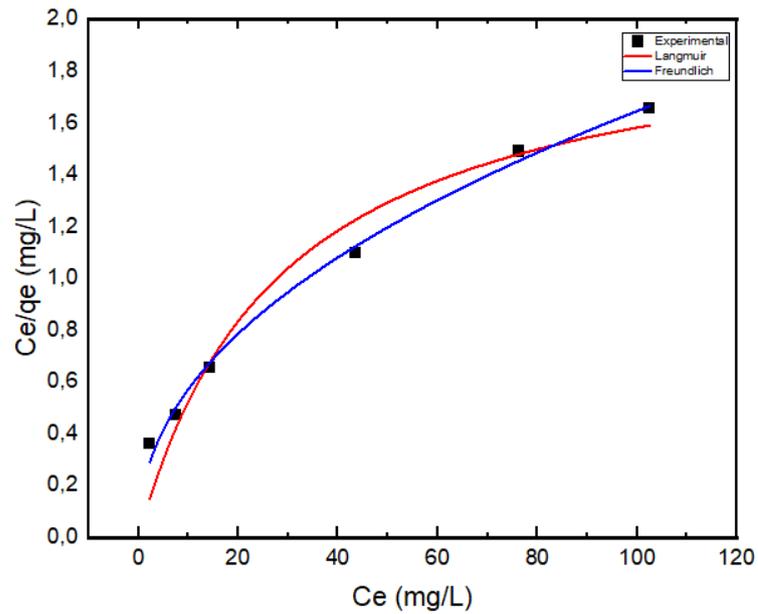
A partir dos dados obtidos pela Tabela 7, observa-se que com o aumento da concentração de Mn^{2+} , ocorreu decréscimo da porcentagem de adsorção. De 10 a 50 mg/L tem-se em média 75% de adsorção utilizando-se a amostra Nb_2O_5 -sL e 76% utilizando-se a amostra Nb_2O_5 -cL. Em 70 mg/L a adsorção caiu para 38% nas amostras Nb_2O_5 -sL e 40% utilizando-se a amostra Nb_2O_5 -cL. Já nas amostras de 90 mg/L tem-se uma média de 15% para ambas amostras com e sem lodo. Em 110 mg/L a adsorção permaneceu a mesma para ambas as amostras 7%.

Os dados de adsorção foram ajustados utilizando-se os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. A partir dos dados apresentados na Tabela 7, pode-se obter as concentrações iniciais de Mn^{2+} 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.

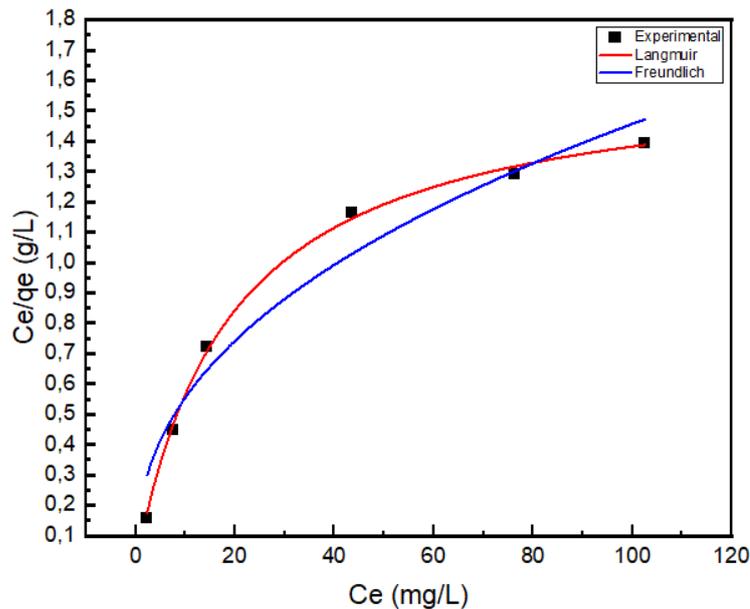
No gráfico apresentado nas Figuras 22 e 23 tem-se os ajustes para os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para as amostras Nb_2O_5 -sL e Nb_2O_5 -cL, respectivamente

Figura 22 - Dados experimentais e ajustes dos modelos de Isoterma de Langmuir, Freundlich para adsorção de íons Mn^{2+} em amostra Nb_2O_5 -sL



Fonte: Do autor (2022)

Figura 23 - Dados experimentais e ajustes dos modelos de Isoterma de Langmuir, Freundlich para adsorção de íons Mn^{2+} em amostra Nb_2O_5 -cL



Fonte: Do autor (2022)

Tabela 8 - Dados obtidos para os ajustes das isotermas de Langmuir e Freundlich

	Langmuir			Freundlich		
	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	K_f	N	R^2
Nb_2O_5 -cL	1,64	0,05	0,99	0,21	2,38	0,96
Nb_2O_5 -sL	2,04	0,03	0,93	0,20	2,17	0,99

Fonte: Do autor (2022)

Os valores dos coeficientes de correlação dos isotermas mostram que o modelo de Freundlich descreve melhor os dados da adsorção para as amostras sem lodo uma vez que o valor de R^2 foi de 0,99, já para as amostras com lodo o modelo que melhor descreve a adsorção é o de Langmuir onde se tem o valor de R^2 igual a 0,99.

Através da constante Q_{max} , observou-se que a capacidade de adsorção máxima do Nb_2O_5 -cL é de 1,64 mg/g e Nb_2O_5 -sL 2,04 mg/g. Estes valores estão próximos aos valores encontrado experimentalmente de 1,39 mg/g para as amostras com lodo e 1,66 mg/g para as amostras com lodo. Isto indica que os resultados encontrados correspondem ao esperado.

Neste estudo, as constantes das isotermas caracterizam os parâmetros de adsorção do material adsorvente. Para ambas as amostras, o valor de R_L indica que a adsorção é um processo favorável ($0 < R_L < 1$) na faixa de concentração estudada

para o material preparado uma vez que valor de RL encontrado foi de 0,92 e 0,93 para as amostras Nb₂O₅-cL e Nb₂O₅-sL respectivamente. Já para o ajuste de Freundlich, tem-se valores de n de 2,38 e 2,17 para as amostras Nb₂O₅-cL e Nb₂O₅-sL respectivamente. Estes valores indicam que a adsorção é favorável, visto que os valores de n que estão entre a faixa de 1 e 10.

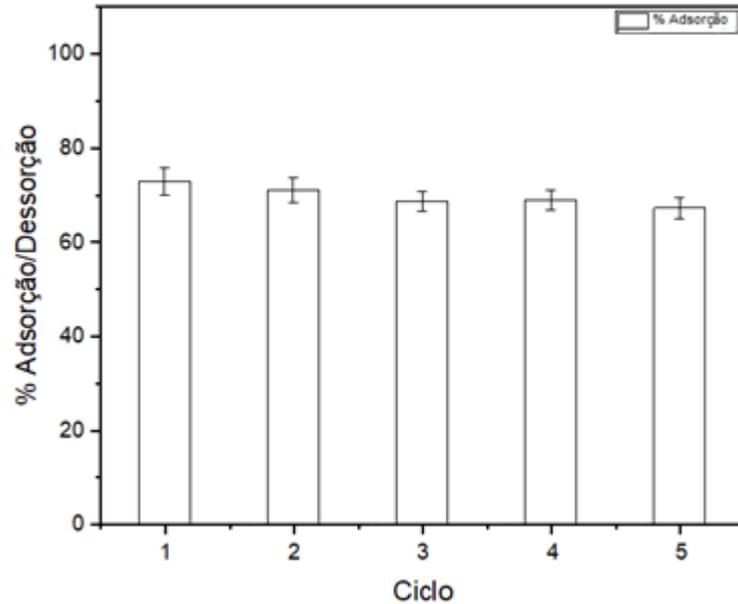
6.3.3 Dessorção

Para os estudos de dessorção, foram utilizadas duas condições diferentes: as pastilhas foram submersas em água pura e em HNO₃ 0,1mol/L, e mantidas sob agitação por 60 min. Já para o estudo de reuso, foram realizados 5 ciclos de adsorção de soluções 50 mg/L de Mn²⁺ para avaliar o reaproveitamento das peças.

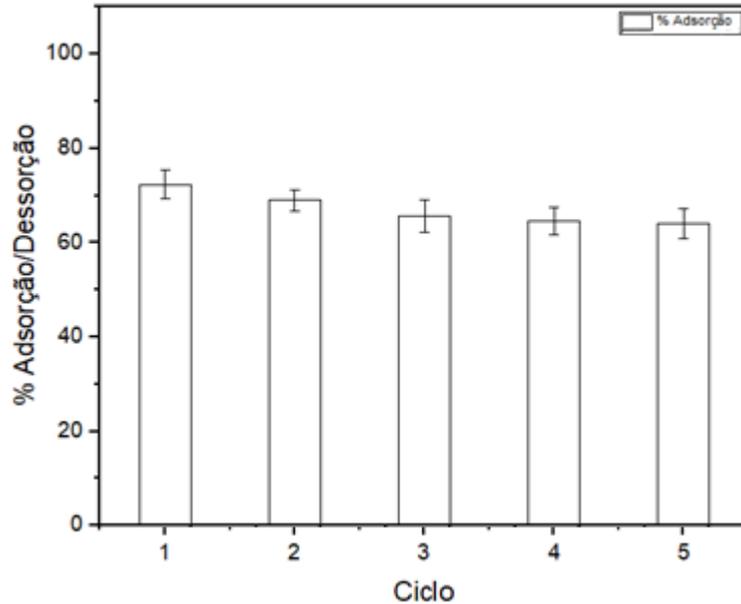
Para ambas as amostras de Nb₂O₅-cL e Nb₂O₅-sL não houve dessorção, tanto em água pura quanto em meio ácido. O que pode ser explicado devido a absorção ocorrida no interior das pastilhas. Analisando os valores obtidos de dessorção, fica evidente que a pastilha apresenta estabilidade na retenção de íons Mn²⁺, e potencial para a aplicação e desenvolvimento de adsorventes para a remoção de íons metálicos.

6.3.4. Reuso

Por fim, as pastilhas foram aplicadas em estudos de reuso. Os resultados estão apresentados na Figura 24 e 25.

Figura 24 – Ciclos de adsorção de Mn^{2+} utilizando-se a amostra Nb_2O_5 -cL

Fonte: Do autor (2022).

Figura 25 - Ciclos de adsorção de Mn^{2+} utilizando-se a amostra Nb_2O_5 -sL

Fonte: Do autor (2022)

Analisando os dados obtidos pelas Figuras 24 e 25, observa-se que para as amostras de Nb_2O_5 -sL tem-se em média 67% de adsorção. No primeiro ciclo teve-se 72% já no último ciclo teve-se 64% de adsorção.

Para ambas as amostras de Nb_2O_5 -sL e Nb_2O_5 -cL não houve dessorção. O que pode ser explicado devido a absorção ocorrida no interior das pastilhas. Mesmo não

havendo dessorção as pastilhas mostram-se ser reutilizáveis uma vez que o valor da adsorção reduz em média 7% do primeiro para o último ciclo para as amostras com e sem lodo, o que pode ser explicado pela capacidade do material em si em reter os íons de Mn^{2+} .

7 CONCLUSÃO

A obtenção de peças de Nb_2O_5 com biomassa inativa por prensagem se mostrou uma alternativa com potencial a ser explorado para a adsorção de íons metálicos. Esse método se mostrou de fácil acesso e manuseio para as confecções das peças. Foram obtidas peças com diferentes temperaturas de tratamento térmico, sendo que a única propriedade das peças que de fato foi influenciada por este fator, foi a porosidade aparente. As pastilhas apresentaram elevada eficiência na adsorção de Mn^{2+} , com facilidade de remoção do meio e viabilidade na reutilização dos mesmos em vários ciclos de adsorção, sem etapas adicionais de separação das peças do meio reacional. Em todos os processos, os adsorventes imobilizados demonstraram serem quimicamente e termicamente estáveis, possuindo a resistência mecânica necessária para as aplicações realizadas. Estudos de adsorção, dessorção, reuso, cinético e isoterma foram realizados com as pastilhas tratadas a 300°C , tanto com lodo quanto sem lodo. O reuso foi estudado em cinco ciclos, com uma média de 67% de adsorção do Mn^{2+} sendo que entre o primeiro e o quinto ciclo, houve redução de somente 7% da eficiência de adsorção. Não ocorreu dessorção do Mn^{2+} , o que as pastilhas apresentam estabilidade na retenção de íons. A partir do estudo cinético, foi possível concluir que o processo de adsorção se ajustou ao modelo de pseudo-segunda ordem. Quanto as isotermas de adsorção, verificou-se que a capacidade máxima de adsorção foi em torno de 35,5 mg/g, e o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou para a amostra sem lodo e de Langmuir para a amostra com lodo.

REFERÊNCIAS

- ADRIANO D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer, 1986. ABOAL, A.J.R., CARBALLEIRA, A., GIORDANO, S., ADAMO, P., FERNÁNDEZ, J.A., 2012. Moss bag biomonitoring: a methodological review. *Sci. Total Environ.* 432, 143– 158.
- AGUIAR, Mônica Regina Marques Palermo de; NOVAES, Amanda Cardoso; GUARINO, Alcides Wagner Serpa. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, n. 6, p. 1145-1154, dez. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422002000700015>.
- ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S.; LIMA, E. N.; SCHALCH, V. Determination of organic matter present in urban waste residue from a sanitary landfill using thermogravimetric curves: the case of São Carlos. **HOLOS Environment**, v. 8, n. 1, p. 88-99, 2008.
- ANNADURAI, Gurusamy; LING, Lai Yi; LEE, Jiunn-Fwu. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 152, n. 1, p. 337-346, 21 mar. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.002>.
- ATKINSON, B.W.; KASAN, H.C. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents, **Water SA** v. 24, n. 2, ISSN 0378-4738, 1998.
- ATKINS, P.; DE PAULA. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2008 . v. 2. ISBN 978-85-216-1601-6.
- AYAWEI, N; EKUBO, A. T; WANKASI, D; DIKIO, E. D. Adsorption of Congo Red by Ni/Al-CO₃: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Oriental Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 31, n. 3, p. 1307-1318, 22 set. 2015. Oriental Scientific Publishing Company. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/310307>.
- AMBRÓSIO, N. Remoção de metais pesados de efluentes utilizando líquidos iônicos: uma revisão. **Brazilian Journal of Development**, [S.L.], v. 145, n. 2, p. 217-229, 19 mai. 2021.
- AYAWEI, Nimibofa; ANGAYE, Seimokumo Samuel; WANKASI, Donbebe; DIKIO, Ezekiel Dixon. Synthesis, Characterization and Application of Mg/Al Layered Double Hydroxide for the Degradation of Congo Red in Aqueous Solution. **Open Journal Of Physical Chemistry**, [S.L.], v. 05, n. 03, p. 56-70, 2015. Scientific Research Publishing, Inc.,. <http://dx.doi.org/10.4236/ojpc.2015.53007>.
- BABATUNDE, A. O.; ZHAO, Y. Q.. Constructive Approaches Toward Water Treatment Works Sludge Management: an international review of beneficial reuses. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, [S.L.], v. 37, n. 2, p. 129-164, jan. 2007. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10643380600776239>.
- BARQUIST, Karna; LARSEN, Sarah C.. Chromate adsorption on bifunctional, magnetic zeolite composites. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v.

130, n. 1-3, p. 197-202, maio 2010. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.11.005>.

BAUP, S.; JAFFRE, C.; WOLBERT, D.; LAPLANCHE, A.. Adsorption of Pesticides onto Granular Activated Carbon. **Adsorption**, [S.L.], v. 6, n. 3, p. 219-228, 2000. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1023/a:1008937210953>.

BOPARAI, Hardiljeet K.; JOSEPH, Meera; O'CARROLL, Denis M.. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 186, n. 1, p. 458-465, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.029>.

BOTERO, W. G. **Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola**. Quim. Nova, Vol. 32, No. 8, 2018-2022, 2009.

BRAGA, V; GARCIA, F; DIAS, J; DIAS, S. Copper oxide and niobium pentoxide supported on silica-alumina: synthesis, characterization, and application on diesel soot oxidation. **Journal Of Catalysis**, [S.L.], v. 247, n. 1, p. 68-77, 1 abr. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2006.12.022>.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA Nº 01, de 08/03/2011**. Disponível em: <http://conama.mma.gov.br/atos-normativos-sistema>. Acesso em outubro de 2022.

CAO, Jing-Pei; LI, Liu-Yun; MORISHITA, Kayoko; XIAO, Xian-Bin; ZHAO, Xiao-Yan; WEI, Xian-Yong; TAKARADA, Takayuki. Nitrogen transformations during fast pyrolysis of sewage sludge. **Fuel**, [S.L.], v. 104, p. 1-6, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.08.015>.

CAPANA, A. S. **Caracterização e estudo do comportamento térmico de resíduo (lodo) proveniente de estações de tratamento de água e de esgotos do município de Araraquara-SP**. 2009. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

CHENG, Wen; WANG, Shu-Guang; LU, Lei; GONG, Wen-Xin; LIU, Xian-Wei; GAO, Bao-Yu; ZHANG, Hua-Yong. Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by native and heat-treated anaerobic granular sludge. **Biochemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 39, n. 3, p. 538-546, maio 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2007.10.016>.

CHOONG, Thomas S.y.; WONG, T.N.; CHUAH, T.G.; IDRIS, Azni. Film-pore-concentration-dependent surface diffusion model for the adsorption of dye onto palm kernel shell activated carbon. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 301, n. 2, p. 436-440, set. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2006.05.033>.

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO. **Linha completa de produtos de nióbio de alta qualidade**. Disponível em

<https://www.cbmm.com/pt/Partner-with-CBMM/Products>. Acesso em outubro 2022.

COSTA, L. **Avaliação de óxidos mistos metálicos (Al₂O₃/Nb₂O₅) dispersos em matriz porosa de sílica como adsorvente de íons Cd²⁺ em sistema Fia**. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2010.

COSTA, M.; ALVES, S. P.; FRANCISCO, A.; ALMEIDA, J.; ALFAIA, C. M.; MARTINS, S. V.; PRATES, J. A. M.; SANTOS-SILVA, J.; DORAN, O.; BESSA, R. J. B.. The reduction of starch in finishing diets supplemented with oil does not prevent the accumulation of trans-10 18: 1 in lamb meat¹. **Journal Of Animal Science**, [S.L.], v. 95, n. 8, p. 3745-3761, 1 ago. 2017. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.2527/jas.2017.1578>.

CRINI, Grégorio; BADOT, Pierre-Marie. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Progress In Polymer Science**, [S.L.], v. 33, n. 4, p. 399-447, abr. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.

DARÉ, D. **Estudo térmico, caracterização e análise de compostos orgânicos em amostras de lodo de esgoto das cidade de São Carlos-SP e Jaú-SP**. 2013. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

DILEK, Filiz B.; GOKCAY, Celal F.; YETIS, Ulku. Combined effects of Ni(II) and Cr(VI) on activated sludge. **Water Research**, [S.L.], v. 32, n. 2, p. 303-312, fev. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(97\)00225-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(97)00225-x).

DINIZ, I. **Óxidos mistos de MgAl modificados com nióbio como catalisadores para a conversão da glicerina residual**. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

DU, Yucheng; WANG, Xuekai; WU, Junshu; QI, Chao; LI, Yang. Adsorption and photoreduction of Cr(VI) via diatomite modified by Nb₂O₅ nanorods. **Particuology**, [S.L.], v. 40, p. 123-130, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.partic.2017.11.005>.

DUFFUS, John H.. Heavy Metal-A Meaningless Term Pure and Applied Chemistry. **Pure And Applied Chemistry**, [S.L.], v. 74, n. 5, p. 793-807, 1 jan. 2002. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200274050793>.

ERIKSON, KEITH M.; ASCHER, M. In Essential Metals in Medicine: Therapeutic Use and Toxicity of Metal Ions in the Clinic. **Metal Ions in Life Sciences**; Sigel, A., Freisinger, E., Sigel, R. K. O., Carver, P. L., eds.; De Gruyter GmbH: Berlin, 2019, pp. 253.

FADIGAS, Francisco de Souza; AMARAL-SOBRINHO, Nelson Moura Brasil do; MAZUR, Nelson; ANJOS, Lúcia Helena Cunha dos; FREIXO, Alessandra Alexandre. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos

brasileiros. **Bragantia**, [S.L.], v. 61, n. 2, p. 151-159, ago. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0006-87052002000200008>.

FOONG, Choi Yee; WIRZAL, Mohd Dzul Hakim; BUSTAM, Mohamad Azmi. A review on nanofibers membrane with amino-based ionic liquid for heavy metal removal. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 297, p. 111793, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111793>.

FUNGARO, Denise Alves; SILVA, Magali Guilherme da. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, [S.L.], v. 25, n. 6, p. 1081-1085, dez. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422002000700007>.

GADD, G. M.. Interactions of fungip with toxic metals. **New Phytologist**, [S.L.], v. 124, n. 1, p. 25-60, maio 1993. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1469-8137.1993.tb03796.x>.

GEORGANTAS, D.A.; GRIGOROPOULOU, H.P.. Phosphorus removal from synthetic and municipal wastewater using spent alum sludge. **Water Science And Technology**, [S.L.], v. 52, n. 10-11, p. 525-532, 1 nov. 2005. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2005.0732>.

GERÇEL, Özgül; GERÇEL, H. Ferdi. Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of Euphorbia rigida. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 132, n. 1-3, p. 289-297, ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2007.01.010>.

GONÇALVES, Patrícia. **Síntese de materiais à base de TiO₂, ZnO e SiO₂: tratamento de áreas degradadas e efluentes**. 2017. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2017.

GREENWOOD, N. N.; Earnshaw, A.; Chemistry of the Elements, 2nd ed., **Elsevier Butterworth-Heinemann**. cap. 24; Rocha, 2012.

HEMALATHA, R.; CHITRA, R.; RATHINAM, X.R.; SUDHA, P.N. (2011) Synthesizing and characterization of chitosan graft co polymer: adsorption studies for Cu (II) and Cr (VI). **International Journal of Environmental Sciences**, v. 2, n. 2, p. 805-828.

HIMA, Karnika Alluri; SRINIVASA, Reddy Ronda; VIJAYA, Saradhi Settalluri; JAYAKUMAR, Singh Bondili; SURYANARAYANA, V; VENKATESHWAR, P. Biosorption: an eco-friendly alternative for heavy metal removal. **African Journal Of Biotechnology**, [S.L.], v. 6, n. 25, p. 2924-2931, 19 dez. 2007. Academic Journals. <http://dx.doi.org/10.5897/ajb2007.000-2461>.

HUANG, S.-H.; CHISWELL, B.. Phosphate removal from wastewater using spent alum sludge. **Water Science And Technology**, [S.L.], v. 42, n. 3-4, p. 295-300, 1 ago. 2000. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2000.0394>.

HUTSON, Nick D.; YANG, Ralph T.. Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch

(D-R) adsorption isotherm equation. **Adsorption**, [S.L.], v. 3, n. 3, p. 189-195, set. 1997. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf01650130>.

KECIL, Rustem; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar. Mechanism of Adsorption on Nanomaterials. **Nanomaterials In Chromatography**, [S.L.], p. 89-115, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-812792-6.00004-2>.

KHOO, K.-M; TING, Y.-P. Biosorption of gold by immobilized fungal biomass. **Biochemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 51-59, jul. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1369-703x\(00\)00134-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1369-703x(00)00134-0).

KIM, Jae Gon; KIM, Jung Hyun; MOON, Hi-Soo; CHON, Chul-Min; AHN, Joo Sung. Removal capacity of water plant alum sludge for phosphorus in aqueous solutions. **Chemical Speciation & Bioavailability**, [S.L.], v. 14, n. 1-4, p. 67-73, jan. 2003. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.3184/095422902782775344>.

KIRAN, I., AKAR, T., TUNALI, S. Biosorption of Pb(II) and Cu (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of *Neurospora crassa*. **Process Biochemistry**, v. 40, p.3550-3558, 2005.

KIZINIEVIČ, Olga; ŠURAUSKIENĖ, Ramunė; KIZINIEVIČ, Viktor; ŠURAUSKAS, Rimvydas. Utilisation of sludge waste from water treatment for ceramic products. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 41, p. 464-473, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.041>.

KLEINÜBING, Sirlei Jaiana. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeolita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. 2006. 93f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.

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).

KYZAS, George; FU, Jie; MATIS, Kostas. The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters. **Materials**, [S.L.], v. 6, n. 11, p. 5131-5158, 8 nov. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma6115131>.

LOONG, Teow Hsien; NOUM, Se Yong Eh; MUN, Wong Wai. Two-Stage Sintering of Nb₂O₅ Doped Zirconia Toughened Alumina (ZTA) Composites. **Key Engineering Materials**, [S.L.], v. 861, p. 327-333, set. 2020. Trans Tech Publications, Ltd.. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.861.327.3>

LOPES, D.O. ; Carneiro, B.T.P.; Gonçalves, A.C.; Santos, L.O.; Almeida, R.S.; Carvalho, F.A.O. **Síntese e caracterização de carvão ativado produzido a partir do resíduo da amêndoa da *Bertholletia excelsa* (castanha do Pará)**. 2019. 59º Congresso brasileiro de Química.

MARQUES, Márcjori Brenda Leite; AMÉRICO-PINHEIRO, Juliana Heloisa Pinê.

Wetlands: uma alternativa ecológica para o tratamento de efluentes. **Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades**, [S.L.], v. 6, n. 41, p. 105-125, 13 dez. 2018. ANAP - Associação Amigos de Natureza de Alta Paulista. <http://dx.doi.org/10.17271/2318847264120181875>.

MEERT, Rúbia; HASTENPFLUG, Daniel; ANDRADE, Jairo José de Oliveira. Contribuição para o uso de lodo de estação de tratamento de água in natura como agregado miúdo em concretos de cimento Portland: avaliação da consistência, massa específica, porosidade, absorção, resistência à compressão e tração na compressão diametral. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 26, n. 3, p. 19-26, 2021. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620210003.13025>.

MICHALAK, Izabela; CHOJNACKA, Katarzyna; WITEK-KROWIAK, Anna. State of the Art for the Biosorption Process—a Review. **Applied Biochemistry And Biotechnology**, [S.L.], v. 170, n. 6, p. 1389-1416, 12 maio 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12010-013-0269-0>.

MINDELL, E.; MUNDIS, H. **Vitaminas**: guia prático das propriedades e aplicações. Trad. R. J. Schneider. São Paulo: Melhoramentos. Viver com saúde. 1996.

MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, [S.L.], v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: Dezembro de 2022.

O'KELLY, B.C. (2016). **Geotechnics of municipal sludges and residues for landfilling**. Geotechnical Research, 3, nº 4, p. 148-179.
OMS. Organização Mundial de Saúde. **Relatório Mundial de Violência e Saúde**. Genebra: OMS, 2019.

PARSEKIAN, M.P.S. **Aplicação de lise celular forçada em sistema de tratamento aeróbio precedido de reator UASB**. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

PERRY, H.R.; GREEN; D.W.; **Perry's Chemical engineers' handbook**, 7th Edition, 1999

QUARESMA, L. F.; Perfil da Mineração do Manganês - Relatório Técnico 19 Contrato nº 48000.003155/2007-17: **Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral**. Ministério das Minas e Energia: Brasília, 2019, 40 p.

RAMUTSHATSHA, Denga; NGILA, J Catherine; NDUNGU, Patrick G; NOMNGONGO, Philiswa N. Application of response surface methodology for simultaneous removal of major cations from seawater using metal oxide

nanostructures. **Water Sa**, [S.L.], v. 46, n. 2, p. 327-345, 29 abr. 2020. Academy of Science of South Africa. <http://dx.doi.org/10.17159/wsa/2020.v46.i2.8247>.

ROMERO, R. **Obtenção de óxido de nióbio nanoestruturado por método hidrotermal assistido por microondas e sua caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e às propriedades ópticas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

ROY, P. K.; RAWAT, A. S.; CHOUDHARY, V.; RAI, P. K.. Synthesis and analytical application of a chelating resin based on a crosslinked styrene/maleic acid copolymer for the extraction of trace-metal ions. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 94, n. 4, p. 1771-1779, 2004. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.21109>.

SAATH, Kleverton Clovis de Oliveira; FACHINELLO, Arlei Luiz. Crescimento da demanda mundial de alimentos e restrições do fator terra no Brasil. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, [S.L.], v. 56, n. 2, p. 195-212, jun. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1234-56781806-94790560201>.

SAHU, Kriti Ranjan; DE, Udayan. Role of Nb 2 O 5 phase in the formation of piezoelectric PbNb 2 O 6. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 589, p. 25-30, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.008>.

SHIKLOMANOV, Alexander; DÉRY, Stephen; TRETIAKOV, Mikhail; YANG, Daqing; MAGRITSKY, Dmitry; GEORGIADI, Alex; TANG, Wenqing. River Freshwater Flux to the Arctic Ocean. **Arctic Hydrology, Permafrost And Ecosystems**, [S.L.], p. 703-738, 29 ago. 2020. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-50930-9_24.

SILVA, A. J. F. DA. **Adsorção dos íons de cobre usando pó da palha da carnaúba e bentonita: estudo cinético, termodinâmico e de equilíbrio**. Tese (Doutorado Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2019.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6ª. ed. LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2019.

SINGH, Surjit; WU, Chunfei; WILLIAMS, Paul T.. Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [S.L.], v. 94, p. 99-107, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.011>.

SOARES, M.R.N.; LEITE, S.; NICO, C.; PERES, M.; FERNANDES, A.J.s.; GRAÇA, M.P.F.; MATOS, M.; MONTEIRO, R.; MONTEIRO, T.; COSTA, F.M.. Effect of processing method on physical properties of Nb2O5. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.L.], v. 31, n. 4, p. 501-506, abr. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.024>.

SOUZA, D. **Uso de pentóxido de nióbio para aplicação como substrato de**

antenas de microfita. Dissertação (Mestrado em Sistemas de Comunicação e Automação) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2015.

SOUZA, J.V.T.M.; MASSOCATTO, C.L.; DINIZ, K.M.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. (2012) **Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados**, Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 33, n. 1, p. 3-16.

SPINTI, Mark; ZHUANG, Hanna; TRUJILLO, Edward M.. Evaluation of immobilized biomass beads for removing heavy metals from wastewaters. **Water Environment Research**, [S.L.], v. 67, n. 6, p. 943-952, set. 1995. Wiley. <http://dx.doi.org/10.2175/106143095x133176>.

STUMM, W. and Morgan, J.J. (1996) **Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. 3rd Edition, John Wiley; Sons, New York.

SUJANA, M.G.; THAKUR, R.s.; RAO, S.B.. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Alum Sludge. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 206, n. 1, p. 94-101, out. 1998. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1998.5611>.

SUMAN, J., Uhlik, O., Viktorova, J., and Macek, T. (2018). **Phytoextraction of heavy metals: a promising tool for clean-up of polluted environment**. Front Plant Sci. 9:1476. doi: 10.3389/fpls.2018.01476

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, 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000100020>.

TARTARI, R.; DÍAZ-MORA, N.; MÓDENES, A. N.; PIANARO, S. A.. Lodo gerado na estação de tratamento de água Tamanduá, Foz do Iguaçu, PR, como aditivo em argilas para cerâmica vermelha: parte i. **Cerâmica**, [S.L.], v. 57, n. 343, p. 288-293, set. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132011000300006>.

TCHOBANOGLIOUS, George. THE ROLE OF DECENTRALIZED WASTEWATER MANAGEMENT IN THE TWENTY-FIRST CENTURY. **Proceedings Of The Water Environment Federation**, [S.L.], v. 2002, n. 17, p. 1-17, 1 jan. 2003. Water Environment Federation. <http://dx.doi.org/10.2175/193864702784248881>.

TORQUATO, L. D. M. **Estudo de degradação térmica e caracterização de lodos provenientes de diferentes sistemas de tratamento de esgotos**. 2012. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. Vasanth. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 286, n. 1, p. 90-100, jun. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.007>.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R.. Biosorption of heavy metals. **Biotechnology Progress**, [S.L.], v. 11, n. 3, p. 235-250, maio 2003. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1021/bp00033a001>.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 195–226, 2009.

WANG J.; CHEN, C.. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. **Biotechnology Advances**, v. 24, p. 427, 2006.

WEBER, Walter J.; SMITH, Edward H. Simulation and design models for adsorption processes. **Environmental Science and Technology**, [S.L.], v. 21, n. 11, p. 1040-1050, nov. 1987. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/es00164a002>.

YANG, S.-L.; WU, J.-M. **Novel Niobium-Doped Titania Varistor with Added Barium and Bismuth**. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, n. 1, p. 145–152, Janeiro 2018. ISSN 1551-2916.

YANG, Y; ZHAO, Y; A BABATUNDE,; WANG, L; REN, Y; HAN, Y. Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 51, n. 2, p. 193-200, set. 2006. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2006.01.013>.

YENER, Julide; KOPAC, Turkan; DOGU, Gulsen; DOGU, Timur. Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 294, n. 2, p. 255-264, fev. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2005.07.040>.

ZAWANI Z.; LUQMAN C. A.; THOMAS S. Y. C. Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies: Adsorption of Remazol Black 5 on the Palm Kernel Shell Activated Carbon (PKS-AC). **European Journal of Scientific Research**, vol.37 n°1. 2009.

ZHAO, Yun; ZHOU, Xiwen; YE, Lin; TSANG, Shik Chi Edman. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. **Nano Reviews**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 17631, jan. 2012. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.3402/nano.v3i0.17631>.

ZUO, Fei; SAUNIER, Sébastien; MARINEL, Sylvain; CHANIN-LAMBERT, Pauline; PEILLON, Nathalie; GOEURIOT, Dominique. Investigation of the mechanism(s) controlling microwave sintering of α -alumina: influence of the powder parameters on the grain growth, thermodynamics and densification kinetics. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.L.], v. 35, n. 3, p. 959-970, mar. 2015. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.025>.

APÊNDICE A – Caracterizações Físicas

Tabela 9 - Propriedades físicas das pastilhas de Nb₂O₅.

Amostra	300°C	300°C sL	400°C	500°C	600°C	900°C	900°C sL
Massa a verde (g)	2,5 ± 0,02	2,5 ± 0,01	2,51 ± 0,02	2,5 ± 0,01	2,53 ± 0,01	2,52 ± 0,01	2,52 ± 0,01
Massa após tratamento térmico (g)	2,41 ± 0,01	2,5 ± 0,01	2,39 ± 0,01	2,38 ± 0,0	2,42 ± 0,02	2,38 ± 0,02	2,52 ± 0,01
Diâmetro a verde (cm)	2	2	2	2	2	2	2
Diâmetro após tratamento térmico (cm)	2	2	2	2	2	2	2
Altura a verde (cm)	0,31 ± 0,0	0,32 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,33 ± 0,01	0,33 ± 0,01	0,30 ± 0,00
Altura após tratamento térmico (cm)	0,3 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,31 ± 0,02	0,32 ± 0,03	0,32 ± 0,01	0,30 ± 0,00
Densidade a verde (g/cm ³)	2,49 ± 0,02	2,55 ± 0,01	2,5 ± 0,02	2,49 ± 0,01	2,48 ± 0,02	2,44 ± 0,03	2,67 ± 0,01

Fonte: Do autor.