U N I V E R S I D A D E D E S Ã O P A U L O

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL

LIANA ALVARES RODRIGUES

Síntese de nanopartículas de óxido de nióbio hidratado via microemulsão inversa

Lorena

2008

LIANA ALVARES RODRIGUES

Síntese de nanopartículas de óxido de nióbio hidratado via microemulsão inversa

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Química Fina e Novos Materiais.

Orientadora: Profª. Drª. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva.

Lorena

2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catalogação na Publicação
Biblioteca Universitária
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Rodrigues, Liana Alvares
Síntese de nanopartículas de óxido de nióbio hidratado via microemulsão inversa / Liana Alvares Rodrigues; orientadora Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva.—Lorena: 2008.

122 f: fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Química Fina e Novos Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Microemulsão 2. Óxido de Nióbio hidratado 3. Adsorção 4. Íons fosfato. I.Título.

66.095.262-911.48 - CDU

Dedicatória

À minha avó: Maria Aparecida (in memoriam),
por cada ensinamento e princípio,
por ser meu maior exemplo de vida, honestidade e respeito,
pelo amor incondicional...

Aos meus pais, Antônio e Maria Cecília,
por me ajudar a transformar o sonho em realidade,
pela paciência, força, ensinamentos e presença marcante em cada etapa de minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar presente em minha vida.

À minha avó, Maria Aparecida. Um anjo que me acompanha do plano espiritual nessa caminhada pela vida. A você dedico todo meu carinho e eterno agradecimento.

À minha família, principalmente aos meus pais, pela presença constante em todos os momentos de minha vida, pelo apoio moral e afetivo e por toda valorização que deram à minha formação e educação.

À minha grande amiga e irmã, Juliana, que sempre soube me dar apoio nos momentos mais difíceis.

Ao meu "irmão", Delton, pelo carinho e amizade. Pelo seu auxílio nas diversas etapas desse trabalho.

Aos meus sobrinhos, Bruna e Gabriel, pelo amor incondicional que torna minhas tristezas menos intensas e minhas alegrias mais duradouras nesta passagem pela vida.

À Profª. Drª. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva pela orientação, amizade, confiança, incentivo e liberdade de trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Suzuki pela liberação do uso do equipamento de difração de raios X e principalmente pela atenção com que sempre me recebeu.

A todos os companheiros de laboratório que tornaram os momentos de trabalho bem mais agradáveis: Rafael, Leandro, Loriane, Thaís, Laís, Paulo, Maira, Miriam e Wolney.

Às verdadeiras amigas e companheiras Ariela, Mariane, Carla, Fátima e Reny, que estiveram durante esta etapa de minha vida mais presente do que nunca, e que delas obtive todo o apoio, paciência e muita amizade.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro concedido.

A todos que contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Rodrigues, L. A. **Síntese de nanopartículas de óxido de nióbio hidratado via microemulsão inversa**. Lorena, 2008. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

Com o objetivo de gerar um material mais homogêneo quanto à forma e tamanho das partículas formadas (nanopartículas), o presente trabalho visa o estudo das variáveis de preparação do $Nb_2O_5.nH_2O$ via microemulsão inversa (ME). Por meio de um planejamento fatorial completo, estudou-se a influência da concentração do agente precursor, da ordem de adição das microemulsões e da razão água/surfatante (W) no tamanho das partículas formadas. Para análise comparativa, $Nb_2O_5.nH_2O$ também foi preparado pelos métodos da precipitação convencional (PC) e da precipitação em solução homogênea (PSH). Os materiais preparados foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), espectrômetria de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise de área superficial específica pelo método B.E.T. A adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$ foi estudada. A melhor forma de preparação do $Nb_2O_5.nH_2O$ via ME foi a utilizada no experimento 2. As micrografias MEV confirmam que os materiais preparados pelo método ME possuem partículas esféricas menores que as dos materiais preparados pelos métodos PC e PSH. Dos modelos cinéticos estudados, o que melhor se ajustou aos dados experimentais de adsorção de íons fosfato nos materiais preparados foi o de pseudo 2ª ordem. A quantidade de íons fosfato adsorvida aumenta com a redução do pH da solução inicial. O modelo de isoterma de Langmuir simulou adequadamente os resultados de equilíbrio obtidos, sendo observada a seguinte ordem de capacidade de adsorção: ME2>PSHu>PC>PSHc. A adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$ é espontânea e endotérmica. Os íons fosfatos podem ser dessorvidos da superfície do $Nb_2O_5.nH_2O$ através do ajuste do pH da solução. A adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado envolve mecanismos de quimissorção, fisissorção e troca iônica.

Palavras-chave: Microemulsão. Óxido de nióbio hidratado. Adsorção. Íons fosfato.

ABSTRACT

Rodrigues, L. A. **Synthesis of hydrous niobium oxide nanoparticles by reverse microemulsion**. Lorena, 2008. 122 f. Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

In the present study the parameters of $Nb_2O_5.nH_2O$ precipitation via reverse microemulsion were investigated with the objective to synthesize homogeneous nanoparticles according to morphology, structure and size. Basic synthesis parameters, such as addition order of microemulsions (O), ratio of water to surfactant (W), ratio of $NbOF_5^{-2}$ to water, were determined by design of experiments. The $Nb_2O_5.nH_2O$ was also prepared by co-precipitation and homogeneous solution method. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG/DTG), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and BET specific surface area measurements. The phosphate adsorption onto $Nb_2O_5.nH_2O$ was performed. The best way to prepared $Nb_2O_5.nH_2O$ via reverse microemulsion was used in experiment 2. MEV micrographs confirmed that materials prepared by microemulsion were smallest than materials prepared by co-precipitation and homogeneous solution. The kinetic data corresponded very well to the pseudo-second-order equation. The phosphate adsorption tended to increase with a decrease of pH. The data fitted well to the Langmuir model and the adsorption capacity for the $Nb_2O_5.nH_2O$ presented the following decreasing order: ME2>PSHu>PC>PSHc. The thermodynamic parameters evaluated reveal the spontaneous and endothermic nature of phosphate adsorption onto $Nb_2O_5.nH_2O$. Phosphate can be desorbed from the surface of hydrous niobium oxide by adjusting the pH values of the solution. The phosphate adsorption occurs by the mechanisms of chemisorptions, physisorptions and ion-exchange.

Keywords: Microemulsion. Hydrous niobium oxide. Adsorption. Phosphate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Formação do agregado micelar (MANIASSO, 2001). 26
Figura 2- Possíveis estruturas formadas por surfatantes, de acordo com seu fator de empacotamento (SJÖBLOM; LINDBERG; FRIBERG, 1996)..... 27
Figura 3 - Representação da classificação de Winsor, da esquerda para a direita: Winsor I; Winsor II; Winsor III; Emulsão homogênea, Winsor IV. 29
Figura 4- Micela do tipo: a) O/A, b) bicontínua, c) A/O (CUNHA-JR *et al.*, 2003). 29
Figura 5- Representação esquemática da síntese de metais e óxidos metálicos por microemulsão. 31
Figura 6- Fluxograma do óxido de nióbio hidratado obtido pelos métodos PC, PSH e ME.... 45
Figura 7- Diagrama de fase pontual do sistema água (fase aquosa), C/S (co-surfatante/surfatante) e heptano (fase oleosa); (o) fase microemulsionada..... 55
Figura 8– Amostras preparadas a partir de misturas iniciais de heptano e C/S nas proporções 95:5 até 55:45, respectivamente, logo após a preparação do sistema água/heptano/butanol/CTAB. 55
Figura 9– Amostras preparadas a partir de misturas iniciais de heptano e C/S nas proporções 50:50 até 5:95, respectivamente, logo após a preparação do sistema água/heptano/butanol/CTAB. 56
Figura 10- Diagrama ilustrando a composição da formulação escolhida (●) para o estudo da razão $NbOF_5^{-2}$ /água a ser utilizada no planejamento fatorial. 56
Figura 11- Diagrama de fase pontual do sistema NH_4OH (fase aquosa), C/S (co-surfatante/surfatante) e heptano (fase oleosa); (o) fase microemulsionada..... 57
Figura 12– amostras preparadas a partir de misturas iniciais de heptano e C/S nas proporções 95:5 até 55:45, respectivamente, logo após a preparação do sistema NH_4OH/heptano/butanol/CTAB..... 58
Figura 13– amostras preparadas a partir de misturas iniciais de heptano e C/S nas proporções 50:50 até 5:95, respectivamente, logo após a preparação do sistema NH_4OH/heptano/butanol/CTAB..... 58
Figura 14- Diagrama de fase pontual do sistema $NbOF_5^{-2}$ 2:8 (fase aquosa), C/S (co-surfatante/surfatante) e heptano (fase oleosa); (o) fase microemulsionada..... 58
Figura 15- Diagrama de fase pontual do sistema $NbOF_5^{-2}$ 4:8 (fase aquosa), C/S (co-surfatante/surfatante) e heptano (fase oleosa); (o) fase microemulsionada..... 59
Figura 16- Difratograma de raios X do $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu e (c) PSHc. 60

Figura 17- Difratograma de raios X do $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) ME1, (b) ME2, (c) ME3, (d) ME4, (e) ME5, (f) ME6, (g) ME7 e (h) ME8. 61
Figura 18- Gráfico Pareto para a resposta dp_m. 64
Figura 19- Difratograma de raios X do $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu, (c) PSHc, (d) ME1, (e) ME2, (f) ME3, (g) ME4, (h) ME5, (i) ME6, (j) ME7 e (k) ME8 tratados a 550ºC por 6h. 65
Figura 20- Curva termogravimétrica do $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu e (c) PSHc. 67
Figura 21- Curva termogravimétrica do $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) ME1, (b) ME2, (c) ME3, (d) ME4, (e) ME5, (f) ME6, (g) ME7 e (h) ME8. 68
Figura 22- Espectro de absorção no infravermelho para o $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) ME3, (b) ME4, (c) ME5 e (d) ME8. 72
Figura 23- Micrografias MEV do $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu, (c) PSHc. 74
Figura 24- Micrografias MEV do $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) ME1, (b) ME2, (c) ME3, (d) ME4, (e) ME5, (f) ME6, (g) ME7 e (h) ME8. 75
Figura 25- Micrografias MEV/FEG do $Nb_2O_5.nH_2O$ com ampliação de 30000X: (a) PC, (b) PSHu, (c) PSHc. 76
Figura 26- Micrografias MEV/FEG do $Nb_2O_5.nH_2O$ com ampliação de 30000X: (a) ME1, (b) ME2, (c) ME3, (d) ME4, (e) ME5, (f) ME6, (g) ME7 e (h) ME8. 77
Figura 27- Micrografias MEV/FEG do $Nb_2O_5.nH_2O$ com ampliação de 60000X: (a) PC, (b) PSHu, (c) PSHc. 78
Figura 28- Micrografias MEV/FEG do $Nb_2O_5.nH_2O$ com ampliação de 60000X: (a) ME1, (b) ME2, (c) ME3, (d) ME4, (e) ME5, (f) ME6, (g) ME7 e (h) ME8. 79
Figura 29- Micrografias MEV/FEG do $Nb_2O_5.nH_2O$ com ampliação de 125000X: (a) PC, (b) PSHu, (c) PSHc. 80
Figura 30- Micrografias MEV/FEG do $Nb_2O_5.nH_2O$ com ampliação de 125000X: (a) ME1, (b) ME2, (c) ME3, (d) ME4, (e) ME5, (f) ME6, (g) ME7 e (h) ME8. 81
Figura 31- Micrografia MEV/FEG do $Nb_2O_5.nH_2O$/ME2 com ampliação de 500000X. 82
Figura 32- Micrografias MET do $Nb_2O_5.nH_2O$/ME2. 82
Figura 33- Cinética de adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu e (c) ME2. 85
Figura 34- Cinética de adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$ PSHc 85
Figura 35- Estudo do efeito do pH na capacidade de adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu, (c) ME2 e (d) PSHc. 87

Figura 36- Isoterma de Langmuir para adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu, (c) ME2 e (d) PSHc. 88
Figura 37- Isoterma de Freundlich para adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu, (c) ME2 e (d) PSHc. 89
Figura 38- Termodinâmica de adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu (c) ME2 e (d) PSHc. 91
Figura 39- Porcentagem de íons fosfato dessorvida nos materiais: (a) PC, PSHu e ME2 e (b) PSHc. 93
Figura 40- Espectro de absorção no infravermelho para o $Nb_2O_5.nH_2O$ antes e depois da adsorção: (a) PC, (b) PSHu, (c) PSHc e (d) ME2. 94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Exemplos de estruturas de alguns surfatantes. 24
Tabela 2- Levantamento da preparação de óxidos via microemulsão. 33
Tabela 3- Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química. 35
Tabela 4- Matriz padrão para o planejamento de experimento fatorial completo 2^3. 47
Tabela 5- Resultados observados para as microemulsões compostas por diferentes razões $NbOF_5^{-2}$/água. 57
Tabela 6- Espaçamento lamelar das amostras preparadas pelos métodos PC, PSHu e PSHc..... 60
Tabela 7- Diâmetro de partícula dos materiais preparados pelos métodos PC, PSHu e PSHc, calculados através da equação de Scherrer. 62
Tabela 8- Diâmetro de partícula dos materiais preparados pelo método ME, calculados através da equação de Scherrer. 62
Tabela 9- Variáveis utilizadas no planejamento de experimentos para preparação do óxido de nióbio hidratado e suas respectivas variáveis resposta. 63
Tabela 10- Análise de variância das variáveis em estudo para a resposta dp_m. 63
Tabela 11- Diâmetro de partícula dos materiais preparados pelos métodos PCc, PSHuc e PSHcc, calculados através da equação de Scherrer. 66
Tabela 12- Diâmetro de partícula dos materiais preparados pelo método ME após calcinação, calculados através da equação de Scherrer. 66
Tabela 13- Parâmetros obtidos das curvas termogravimétricas (TG) para os materiais preparados, com perda de massa (M_p), intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dM) e grau de hidratação (n). 70
Tabela 14- Resultado da área superficial específica (Sg_{BET}) dos óxidos PC, PSHu, PSHc e ME2. 73
Tabela 15- Resultados obtidos por EDS para a análise da composição elementar dos materiais preparados. 83
Tabela 16- Parâmetros cinéticos da reação de adsorção de fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$/PC. 86
Tabela 17- Parâmetros cinéticos da reação de adsorção de fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$/PSHu. 86
Tabela 18- Parâmetros cinéticos da reação de adsorção de fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$/ME2. 86
Tabela 19- Parâmetros cinéticos da reação de adsorção de fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$/PSHc. 86
Tabela 20- Parâmetros da isoterma de Langmuir e de Freundlich para a adsorção de PO_4^{-3} nos materiais preparados. 89
Tabela 21- Capacidade de adsorção máxima (Q_0) e área superficial específica (Sg_{BET}) de alguns adsorventes citados na literatura. 90
Tabela 22- Parâmetros termodinâmicos da adsorção de íons fosfato nos materiais preparados... 92

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

b- constante de Langmuir.

C_o- concentração inicial mais alta ($mg.L^{-1}$).

C_e- concentração de íons fosfato no equilíbrio.

CMC- concentração micelar crítica.

CTAB- Brometo de cetiltrimetilamônio.

C/S- razão entre butanol (co-surfatante) e CTAB (surfatante).

d_p- diâmetro de partícula.

DDAB- Brometo de di-n-dodecildimetilamônio.

DRX- difratômetria de raios X.

EDS- espectrômetria de energia dispersiva.

f- fator de empacotamento.

FTIR- espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier.

HTAB- Brometo de hexadeciltrimetilamônio.

k_1- constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem ($L.h^{-1}$).

k_2- constante da velocidade de adsorção pseudo 2ª ordem ($g.mg^{-1}.h$).

k_{dif}- constante da velocidade de difusão intrapartícula ($mg.g^{-1}.h^{-0,5}$).

K_c- constante de equilíbrio termodinâmica padrão.

K_F- constante relacionada com a capacidade de adsorção.

L- tamanho do cristal.

M- peso molecular do composto resultante da análise termogravimétrica.

ME- microemulsão inversa.

MEc- microemulsão inversa com calcinação.

MEV- microscopia eletrônica de varredura.

MEV/FEG- microscopia eletrônica de varredura com canhão por emissão de campo.

MET- microscopia eletrônica de transmissão.

MI- microemulsão composta de $NbOF_5^{-2}$/heptano/CTAB/butanol.

MII- microemulsão composta de NH_4OH/heptano/CTAB/butanol.

N- razão entre $NbOF_5^{-2}$ e água.

n- grau de hidratação.

$Nb_2O_5.nH_2O$/PC- óxido de nióbio hidratado preparado pelo método da precipitação convencional.

$Nb_2O_5.nH_2O$/PSHu- óxido de nióbio hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea utilizando uréia como agente precipitante.

$Nb_2O_5.nH_2O$/PSHc- óxido de nióbio hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea utilizando carbonato de amônio como agente precipitante.

$Nb_2O_5.nH_2O$/ME- óxido de nióbio hidratado preparado via microemulsão inversa.

NP5- poli(oxitileno)$_5$ nonil fenol éter.

NP9- poli(oxitileno)$_9$ nonil fenol éter.

O- ordem de adição.

P/P_o- pressão relativa.

PC- precipitação convencional.

PCc- precipitação convencional com calcinação.

PSH- precipitação em solução homogênea.

PSHc- precipitação em solução homogênea utilizando carbonato de amônio como agente precipitante.

PSHcc- precipitação em solução homogênea utilizando carbonato de amônio como agente precipitante com calcinação.

PSHu- precipitação em solução homogênea utilizando uréia como agente precipitante.

PSHuc- precipitação em solução homogênea utilizando uréia como agente precipitante com calcinação.

q_e- quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio.

q_t- quantidades adsorvidas no tempo t ($mg.g^{-1}$).

R- constante dos gases (8,314 J $mol^{-1}K^{-1}$).

Sg_{BET}- área superficial específica determinada segundo o método BET.

T- temperatura absoluta (K).

t- tempo de adsorção (h).

TG- termogravimetria.

X- porcentagem de massa de água perdida.

W- razão água/surfatante.

β- largura a meia altura do pico da amostra (rad).

ΔH^o- variação de entalpia.

ΔS^o- variação de entropia.

ΔG^o- variação de energia livre de Gibbs.

λ-comprimento de onda (1,5418 Å).

θ- ângulo de difração (rad).

1/n- constante de Freundilich.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO. 17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA. 18
2.1 NIÓBIO. 18
2.2 MICROEMULSÃO. 20
2.2.1 Principais componentes utilizados em uma microemulsão. 22
2.2.2 Dinâmica da microemulsão (teoria da formação). 26
2.2.3 Tipos de microemulsões. 29
2.2.4 Fatores que influenciam o comportamento das regiões da microemulsão. 29
2.2.5 Técnicas utilizadas para a determinação da estrutura da microemulsão. 30
2.2.6 Aplicações das microemulsões. 30
2.2.7 Síntese de metais e óxidos metálicos por microemulsão inversa. 30
2.3 ADSORÇÃO. 34
2.3.1 Tipos de adsorção. 34
2.3.2 Cinética de adsorção. 35
2.3.2.1 Cinética de pseudo 1ª ordem. 35
2.3.2.2 Cinética de pseudo 2ª ordem. 36
2.3.2.3 Cinética de difusão intrapartícula. 36
2.3.3 Termodinâmica de adsorção. 37
2.3.4 Isotermas de adsorção. 38
2.3.5 Adsorção de íons fosfato. 39
3 OBJETIVO 42
4 MATERIAIS E MÉTODOS. 43
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS. 43
4.1.1 Reagentes. 43
4.1.2 Soluções. 43
4.1.3 Equipamentos. 44
4.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE NIÓBIO (V) HIDRATADO. 45
4.2.1 Método da precipitação convencional (PC). 45
4.2.2 Método da precipitação em solução homogênea (PSH). 46
4.2.3 Síntese do óxido de nióbio (v) hidratado via microemulsão inversa (ME). 46
4.2.3.1 Estudo das variáveis de preparação do $Nb_2O_5.nH_2O$ via microemulsão inversa (ME). 46
4.2.3.2 Estudos prévios. 47

4.2.3.2.1 Diagrama de fases. 47
4.2.3.2.2 Determinação da razão $NbOF_5^{-2}$/água. 48
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS. 48
4.3.1 Difratometria de raios X (DRX). 48
4.3.2 Termogravimetria (TG). 49
4.3.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). 50
4.3.4 Análise de área superficial específica pelo método BET. 51
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). 51
4.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÍONS FOSFATO EM ÓXIDO DE NIÓBIO HIDRATADO. 52
4.4.1 Determinação das condições experimentais de adsorção. 52
4.4.1.1 Cinética de adsorção. 52
4.4.1.2 pH. 52
4.4.1.3 Isoterma de adsorção. 52
4.4.1.4 Termodinâmica de adsorção. 53
4.4.1.5 Dessorção de íons fosfato. 53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO. 54
5.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE NIÓBIO HIDRATADO VIA PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA (PSH). 54
5.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE NIÓBIO HIDRATADO VIA MICROEMULSÃO (ME). 54
5.2.1 Diagrama de fases. 54
5.2.2 Determinação da razão $NbOF_5^{-2}$/água. 56
5.2.3 Determinação da composição da microemulsão. 57
5.3 CARACTERIZAÇÃO. 59
5.3.1 Difratometria de raios X (DRX). 59
5.3.2 Termogravimetria (TG). 66
5.3.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). 71
5.3.4 Análise de área superficial específica pelo método BET. 73
5.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). 73
5.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÍONS FOSFATO EM ÓXIDO DE NIÓBIO HIDRATADO. 84
5.4.1 Cinética de adsorção. 84
5.4.2 Efeito de variação do pH. 87
5.4.3 Isoterma de adsorção. 88

5.4.4 Termodinâmica de adsorção. 90
5.4.5 Dessorção. 92
5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS APÓS A ADSORÇÃO. 93
5.5.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). 93
6 CONCLUSÃO. 95
REFERÊNCIAS. 97

1 INTRODUÇÃO.

Atualmente, o interesse em questões ambientais tem aumentado significativamente. Várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas para diminuir os impactos gerados pela poluição. Dentre os vários poluentes, os íons fosfato têm recebido atenção especial, visto que sua presença proporciona um nutriente adicional para os corpos de águas receptores. Como resultado, temos a proliferação de microorganismos, acidificação e eutrofização dos corpos de água, ocasionando a deterioração da qualidade dos mesmos. Atividades agrícolas, industriais e domésticas contribuem para liberação desses íons no meio ambiente aquático.

A técnica de adsorção tem provado ser eficiente e de baixo custo para a remoção de íons fosfato dos efluentes. Dentre os vários materiais adsorventes, os óxidos metálicos são materiais promissores na remoção desse ânion por possuírem elevada afinidade com os mesmos (ANTELO *et al.*, 2007). A capacidade de adsorção desses materiais está relacionada ao tamanho, forma e uniformidade das partículas, que estão diretamente ligadas à técnica de precipitação (SILVA *et al.*, 2001; PEIXOTO; SILVA; SILVA, 2006). Diversas técnicas têm sido utilizadas para a obtenção de materiais com um melhor controle de forma e distribuição de tamanho de partículas. Os principais métodos de preparação são: precipitação em solução homogênea, transformação de fases, reações com aerossóis e microemulsão.

Embora o método mais utilizado seja o da precipitação em solução homogênea (SILVA *et al.*, 2001; SILVA; SILVA; CAETANO, 2002; TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005; PEIXOTO; SILVA; SILVA, 2006), a estrutura dinâmica da microemulsão motivou a estratégia de se utilizar esses sistemas auto-organizados como um conjunto de microreatores dentro dos quais ocorre a formação de nanopartículas (FLOR; DAVOLOS; JAFELICCI JR., 2002). A rota da microemulsão é uma alternativa na busca de um material mais homogêneo, pois, conhecendo-se a relação da concentração de água e surfatante pode-se controlar o tamanho médio das gotículas de microemulsão e, portanto, a forma e o tamanho das partículas formadas (FERNANDES *et al.*, 2002), condições ideais para um bom desempenho dessas partículas como material adsorvente.

Com esta proposta, o presente trabalho visa a obtenção do óxido de nióbio hidratado preparado via microemulsão inversa para aplicação no processo de adsorção de íons fosfato, para posterior comparação com a matriz preparada pelos métodos convencionais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

2.1 NIÓBIO.

O nióbio foi descoberto em 1801 por um químico britânico chamado Charles Hatchett, que na época o denominou de colúmbio. O nome atual foi dado pelo químico alemão Heinrich Rose, que o separou do tântalo. Embora o nióbio tenha sido descoberto há 200 anos, somente ganhou notoriedade na indústria e na história depois que grandes depósitos no Canadá e no Brasil foram descobertos na metade de 1950. Atualmente, mais de 80% do fornecimento mundial de nióbio vêm das reservas minerais brasileiras (AGGARWAL; PARK; SMID, 2006).

O nióbio é um material refratário (AGGARWAL *et al.*, 2007) leve e dúctil que pode ser facilmente trabalhado e usinado se não contiver impurezas (AGGARWAL; PARK; SMID, 2006), pois quantidade traços de impurezas o torna duro e quebradiço (LEE, 1999). Este apresenta ótimas propriedades eletroquímicas, excelente resistência à corrosão e boa biocompatibilidade quando comparados a outros materiais utilizados como implantes (USTA, 2005; USTA et al, 2006; KAMADA; MUKAI; MATSUMOTO, 2004). Apesar de sua elevada resistência a corrosão, o nióbio metálico pode ser dissolvido em mistura ácida de HNO_3/HF (BAYOT; DEVILLERS, 2006).

O crescente interesse pelo nióbio está relacionado com seus múltiplos usos para produção de materiais de alta tecnologia. No campo da metalurgia, o Nb é utilizado na fabricação de ligas metálicas (BAYOT; DEVILLERS, 2006) e de supercondutores (ZAMIRI *et al.*, 2006). No campo catalítico é usado para modificar a fotosensibilidade, acidez ou redutibilidade dos materiais catalíticos (LEWANDOWSKA; BAÑARES, 2006).

O óxido de nióbio (Nb_2O_5) geralmente possui coordenação octaédrica, sendo branco, estável e insolúvel em água (SUN; AUROX; SHEN, 2006). Apresenta excelente estabilidade e resistência à corrosão tanto em meio ácido quanto em meio básico (AVELLANEDA; AEGERTER; PAWLICKA, 1998; LAI *et al.*, 2006), absorve na região do UV (LIRA-CANTU; KREBS, 2006), possui elevada atividade catalítica (SAIRRE; BRONZE-UHLE; DONATE, 2005, TANABE; OKAZAKI, 2003), bem como boas propriedades eletrônicas e fotocatalíticas (XU *et al.*, 2004). Por possuir banda de energia de 3,4 eV, supõe-se que ele tenha atividade fotocatalítica similar a do TiO_2 (banda de energia de 3,2 eV), material mais utilizado em processos fotocatalíticos (KOMINAMI *et al.*, 2001).

O óxido de nióbio tem sido usado para fabricação de materiais piezoelétricos, fibras óticas, materiais eletro-óticos, catalisadores, materiais biocompatíveis (CHOI *et al.*, 2006), compostos ferroelétricos (UEKAWA *et al.*, 2003), dispositivos eletrônicos e magnéticos (XU *et al.*, 2004).

O óxido de nióbio hidratado ($Nb_2O_5.nH_2O$, também denominado ácido nióbico) é branco, possui grau de hidratação indeterminado e é mais reativo que o óxido de nióbio anidro, podendo ser dissolvido em soluções de NaOH, ácido oxálico, ácido tartárico, entre outras (SANTOS *et al.*, 2002; LIU; XUE; LUO, 2006). Este material inorgânico de características poliméricas é de fácil preparação (SILVA *et al.*, 2001; TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005), possui estabilidade e seletividade para vários tipos de reação (TANABE; OKAZAKI, 1995; PRASETYOKO *et al.*, 2005), elevada força ácida ($H_0 \leq -5,6$; corresponde a 70% da acidez do H_2SO_4) (SUN; AUROUX; SHEN, 2006; CARNITI *et al.*, 2006; USHIKUBO *et al.*, 1996; SAIRRE; BRONZE-UHLE; DONATE., 2005, AHMAD *et al.*, 1999), cristaliza a 853K e perde sua forte propriedade ácida quando tratado a temperaturas superiores a 800K (USHIKUBO *et al.*, 1996).

O óxido de nióbio hidratado têm sido utilizado como trocador iônico (SILVA *et al.*, 2001; TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005; INOUE; YAMAZAKI; KIMURA, 1985; AHMAD *et al.*, 1999), como suporte para imobilização de enzimas (MIRANDA; SILVA; CASTRO, 2006) e como catalisador (MORAIS *et al.*, 1996; MORAES *et al.*, 1996; HIGASHIO; NAKAYAMA, 1996; CARLINI *et al.*, 1999; PEREIRA; LAUCHTER, 2004).

A composição, forma e tamanho dos óxidos de nióbio anidro e hidratado são fortemente dependentes de um grande número de fatores experimentais, tais como: concentração dos reagentes, pH, temperatura, tipo de agente precipitante e técnica de precipitação. Portanto, a característica físico-química de um material está diretamente relacionada com a forma de precipitação e com os fatores que as influenciam (SILVA; SILVA; MIGUEL, 2003; SILVA; SILVA; VILELA FILHO, 2002; TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005; SIGOLI; PIRES; STUCCHI, 2000, SILVA; SILVA; CAETANO, 2002). Sendo assim, diversas técnicas de precipitação têm sido usadas para a preparação do óxido de nióbio e do óxido de nióbio hidratado.

Silva *et al.* (2001) estudaram a preparação do óxido de nióbio hidratado pelos métodos da precipitação convencional (PC) e da precipitação em solução homogênea (PSH). Observou-se que o óxido obtido pelo método da precipitação em solução homogênea não apresenta bandas definidas nos difratogramas de raios X e possui menor grau de hidratação

que o óxido obtido pelo método da precipitação convencional, contribuindo para que a capacidade de troca iônica desses materiais fossem mais baixas.

Tagliaferro; Silva; Silva (2005) estudaram a influência do agente precipitante (uréia ou carbonato de amônio) na preparação do óxido de nióbio hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. Observou-se que o agente precipitante influencia nas propriedades físico-químicas dos óxidos, gerando materiais com cristalinidade, área superficial específica e grau de hidratação distintos, influenciando assim no comportamento de troca iônica.

Miranda; Silva; Castro (2006) prepararam o óxido de nióbio hidratado a partir da fusão alcalina do pentóxido de nióbio com carbonato de potássio. O óxido obtido foi utilizado como suporte para imobilização de enzimas.

Kominami *et al.* (2001) utilizaram o método solvotérmico para a produção do óxido de nióbio através da reação entre pentóxido de nióbio e tolueno a 573K. As reações foram conduzidas na presença de diferentes quantidades de água. Observou-se que a área superficial do material preparado decresce com o aumento da quantidade de água utilizada.

Uekawa *et al.* (2003) prepararam o óxido de nióbio hidratado a partir da hidrólise do pentacloreto de nióbio. O primeiro passo foi a dissolução da $NbClO_5$ em etanol. À solução resultante foi adicionada solução de hidróxido de amônio para a precipitação do material. Os autores notaram que com o aumento da concentração da solução de hidróxido de amônio houve uma redução no diâmetro das partículas formadas.

Ristic; Popovic; Music (2004) utilizaram o etóxido de nióbio como material de partida para precipitação do óxido de nióbio pelo método sol-gel. O etóxido dissolvido em etanol foi rapidamente hidrolisado pela adição de solução de hidróxido de amônio concentrada ou lentamente hidrolisado pela adição de peróxido de hidrogênio.

A rota da microemulsão é uma promessa na síntese do óxido de nióbio hidratado para obtenção de partículas mais uniformes quanto à forma e tamanho.

2.2 MICROEMULSÃO.

Em 1943 Hoar e Schulman notaram que certas combinações de água, óleo, surfatante e co-surfatante (álcool ou amina) produziam uma solução visivelmente homogênea e limpa, a qual Schulman denominou de “microemulsão”. A fase oleosa, neste caso, era composta por uma longa cadeia de hidrocarbonetos e o surfatante por uma longa cadeia de moléculas

orgânicas com uma cabeça hidrofílica (geralmente um sulfato iônico ou uma amina ternária) com uma cauda lipofílica (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004). Observaram através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), que as dispersões transparentes formadas eram constituídas de microglóbulos de óleo em água (O/A) ou de água em óleo (A/O) cercados por um filme interfacial misto de surfatante e co-surfatante (álcool). O tamanho dos glóbulos variou de 100 a 600 nm, significativamente menores que os da emulsão simples inicial, justificando seu aspecto transparente e o termo microemulsão (CUNHA JR *et al.*, 2003). O surfatante utilizado por Schulman foi o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), que ainda hoje é muito utilizado. A natureza anfifílica de surfatantes como o CTAB os tornam miscíveis em hidrocarbonetos e em água. Porém, a mistura resultante, embora opticamente isotrópica, não pode ser corretamente descrita como uma solução. Como observado por Schulman, a orientação das moléculas de surfatante não é aleatória. Preferencialmente, o surfatante possui interações ion-dipolo com o co-surfatante polar (ionico), formando agregados esféricos em que a extremidade polar (iônica) da molécula do surfatante é orientada para a água. O co-surfatante atua como um "espaçador" eletronegativo que minimiza a repulsão entre as cabeças positivamente carregadas do surfatante. A adição de água ao sistema faz com que os agregados expandam do centro, enquanto que as moléculas de água (novamente como resultado das interações ion-dipolo e dipolo-dipolo) permanecem no centro da esfera (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004).

Posteriormente, Friberg demonstrou através de uma série de experimentos que a orientação das moléculas na microemulsão minimizam a tensão interfacial entre os agregados, tornando as microemulsões termodinâmicamente estáveis. Esta estabilidade diferencia a microemulsão das tradicionais macroemulsões, que são, por definição, termodinamicamente instáveis (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004). Como os próprios nomes indicam, a maior diferença entre esses dois tipos de emulsão está no tamanho das gotículas presentes no sistema, sendo a estabilidade a segunda maior diferença. A estabilidade refere-se ao tempo anterior a degradação da emulsão (formação de gotículas maiores que as originais), usualmente notada pela separação macroscópica das fases da emulsão.

A macroemulsão é a que contém o maior tamanho de gotículas (1-100 μm) e estabilidade limitada a minutos. A separação de fase é rápida, a não ser que o sistema seja bem agitado. As gotículas colidem e coalescem continuamente, sendo quebradas pelo cisalhamento exercido no sistema. O tamanho da gotícula depende da composição do sistema e das características de agitação (tipo do impulsor e velocidade).

Por outro lado, a microemulsão é termodinamicamente estável e possui tamanho de gotículas de 1 a 100 nm (LOVELL; EL-AASER, 1999; SILVA *et al.*, 2002; NIEMANN *et al.,* 2006). Geralmente grandes quantidades de emulsificantes (surfatante e co-surfatante) são usadas para preparar essas emulsões (LOVELL; EL-AASER, 1999). Sendo assim, as microemulsões são definidas como dispersões termodinamicamente estáveis, isotrópicas e transparentes de dois líquidos imiscíveis estabilizadas por um surfatante (RAUSCHER; VEIT; SUNDMACHER, 2005; LI *et al.*, 2006; LIU; GUO; GUO, 2006; DESTRÉE; NAGY, 2006). Apesar da denominação "micro", o sistema envolve gotículas com tamanhos suficientemente pequenos para ser opticamente transparente. Por essa razão, outras denominações, como emulsão submicronica e nanoemulsão, têm sido utilizadas para designar esse sistema (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

2.2.1 Principais componentes utilizados em uma microemulsão.

Fase oleosa: os parâmetros relacionados com a escolha da fase oleosa a ser empregada no preparo de uma microemulsão estão associados, principalmente, à possibilidade de obtenção do próprio sistema. Assim os óleos de elevada cadeia carbônica não permitem a obtenção de uma microemulsão (CUNHA JR *et al.*, 2003).

Fase aquosa: a composição da fase aquosa pode variar de acordo com o emprego da microemulsão. Na síntese de metais e óxidos metálicos, por exemplo, duas microemulsões são preparadas: na primeira a fase aquosa é composta por uma solução do agente precursor e na segunda, a fase aquosa é composta por uma solução do agente precipitante. Algumas vezes, pode ser necessário o ajuste do pH da fase aquosa para a obtenção de um meio adequado à preparação do metal e do óxido metálico.

Surfatantes: são substâncias anfifílicas (ROCHA, 1999) caracterizadas pela presença de uma região polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica) em suas estruturas moleculares (CUNHA JR *et al.*, 2003). Podem formar microemulsões do tipo água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A), as quais são definidas, principalmente, pelo equilíbrio apresentado entre as partes polar e apolar do surfatante empregado, denominado tecnicamente de Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo (EHL). O Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo (EHL) é numericamente representado em uma escala com valores que vão de zero a vinte. Assim, valores de EHL baixos indicam predominância da parte apolar nessas moléculas, tornando-as adequadas ao preparo de microemulsões do tipo água em óleo (A/O). Enquanto que, valores altos apontam a

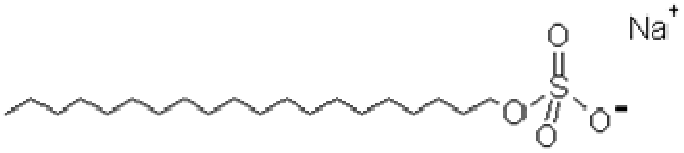
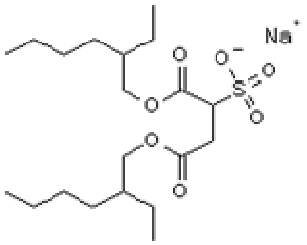
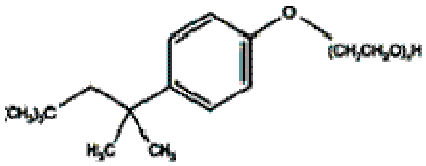
predominância da região polar e o emprego dessas substâncias na obtenção de microemulsões do tipo óleo em água (O/A) (CUNHA JR *et al.*, 2003).

Os métodos de determinação do EHL são classificados em três categorias (ZANIN *et al.*, 2002):

- ✓ Método teórico: relacionando o EHL do surfatante com sua estrutura molecular (tamanho da cadeia polar).
- ✓ Método direto: comparando visualmente o comportamento do surfatante com padrões de EHL já conhecidos.
- ✓ Métodos indiretos: relacionando componentes físico-químicos mensuráveis com o EHL dos compostos.

De acordo com o tipo de carga em sua região polar os surfatantes são classificados em aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros (ROCHA, 1999). Alguns exemplos de cada tipo são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Exemplos de estruturas de alguns surfatantes.

Ânionico	 dodecilsulfato de sódio (SDS)
	 bis (2-etil-hexil) sulfossuccinato de sódio (AOT)
Catiônico	 brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB)
	 brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)
Não-iônico	 éter dodecil-(4)-polioxietilênico (Brij-30)
	 éter (2,2,4-trimetilpentil) fenil- (9,5)- polioxietilênico (Triton X-100)
Anfótero	$CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_3)_2(CH_2)_3OSO_3^-$ 3-(dodecildimetil amônio) propano sulfato (SB-12)
	$CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_3)_2(CH_2)_3COO^-$ 4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)

Um surfatante catiônico possui em geral a formula $R_nX^+Y^-$, sendo que R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e

Y um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (MANIASSO, 2001).

Dentre os surfatantes aniônicos mais freqüentemente utilizados, estão aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos (graxos) monopróticos ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos; ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado (MANIASSO, 2001).

Os surfatantes não-iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou poliálcoois, ésteres de carboidratos, amidas de alcoóis graxos e óxidos de amidas graxas (MANIASSO, 2001).

Para os anfóteros (os quais possuem ambos os grupos aniônicos e catiônicos no meio hidrofóbico), dependendo do pH da solução e da estrutura pode prevalecer as espécies aniônicas, catiônicas ou neutras. Os surfatantes anfóteros mais comuns incluem N-alquil e C-alquil betaina e sultaina como também álcool amino fosfatidil e ácidos (MANIASSO, 2001).

Alguns fatores devem ser cuidadosamente avaliados na escolha do surfatante adequado, começando pelos reagentes e as condições de reação da microemulsão. O surfatante deve ser quimicamente inerte em relação a todos os outros reagentes da microemulsão, especialmente quando o sistema contém agentes oxidativos ou redutores. Neste aspecto, os surfatantes brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e bis (2-etil-hexil) sulfossuccinato de sódio (AOT) são estáveis em alguns agentes oxidativos, como H_2O_2 diluída e em alguns agentes redutores, como a hidrazina. Entretanto o uso desses surfatantes iônicos em reações contendo agentes redutores muito fortes pode ser problemático (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004).

Outro fator importante que deve ser avaliado na escolha do surfatante é a possibilidade de reação entre este e os outros reagentes da reação. Em uma reação envolvendo Ag^+, por exemplo, a dissociação do Br^- do CTAB pode causar imediata precipitação de AgBr. O Na^+ do AOT pode causar similar interferência em reações contendo MnF_3^-, promovendo a precipitação de $NaMnF_3$. Felizmente, neste último caso os íons Na^+ podem ser trocados por íons mais compatíveis com a síntese antes da incorporação na micela inversa (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004).

Co–surfatantes: os co-surfatantes são responsáveis pela redução adicional da tensão interfacial necessária para a formação e estabilidade termodinâmica das microemulsões, além de promoverem fluidificação do filme interfacial formado pelo surfatante, o que impede a

elevação significativa da viscosidade do sistema obtido (CUNHA JR *et al.*, 2003; ZANA, 1995).

Os principais co-surfatantes utilizados no preparo de microemulsões são alcoóis e aminas de baixa massa molecular e que apresentam uma cadeia carbônica entre dois e dez carbonos (CUNHA JR *et al.*, 2003).

2.2.2 Dinâmica da microemulsão (teoria da formação).

Moléculas de surfatante se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, denominados micelas. Abaixo da CMC, o surfatante está predominantemente na forma de monômeros; quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (Figura 1). A combinação destas propriedades distintas confere à molécula características únicas na dissolução aquosa. Em concentrações acima da CMC, as micelas possuem um diâmetro entre 3-6 mm o que representa de 30-200 monômeros. A CMC depende da estrutura do surfatante (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura, etc). As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reprodutíveis, porém são destruídas pela diluição com água quando a concentração do surfatante estiver abaixo da CMC (MANIASSO, 2001).

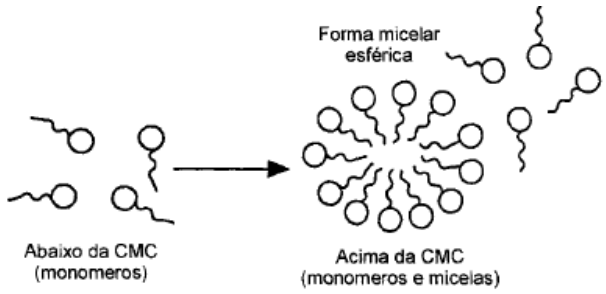


Figura 1- Formação do agregado micelar (MANIASSO, 2001).

O processo de formação dos agregados micelares ocorre num intervalo pequeno de concentrações e pode ser detectado pela variação brusca produzida em determinadas propriedades físico-químicas da solução (tensão superficial, pressão osmótica, condutividade, espalhamento de luz e viscosidade em função da concentração do tensoativo) (MANIASSO, 2001; MORAES; REZENDE, 2004).

A forma dos agregados micelares e a formação da microemulsão podem ser controladas e entendidas através do fator de empacotamento da molécula de surfatante na micela. Este valor é dado por f=v/a.l, sendo v, o volume da cadeia carbônica do surfatante; a, a área da cabeça polar; e l, o comprimento da cadeia do surfatante. Quando a razão de f=v/a.l for maior que uma unidade, a curvatura dos agregados micelares estará direcionada para a água. Isso corresponde a uma situação onde a cauda do surfatante (cadeias carbônicas) está voltada para a fase oleosa e a repulsão eletrostática é baixa. Quando a razão for menor que uma unidade, temos uma situação onde a repulsão eletrostática é alta e a cauda do surfatante está voltada para a fase oleosa (CAPEK, 2004). Micelas esféricas são formadas quando o fator de empacotamento da molécula de surfatante é menor que 1/3. Estruturas de micela inversa são formadas quando o fator de empacotamento é maior que 1. Quando 1/3<f<1/2 micelas cilíndricas são formadas e quando 1/2<f<1 estruturas lamelares são formadas (Figura 2) (SJÖBLOM; LINDBERG; FRIBERG, 1996).

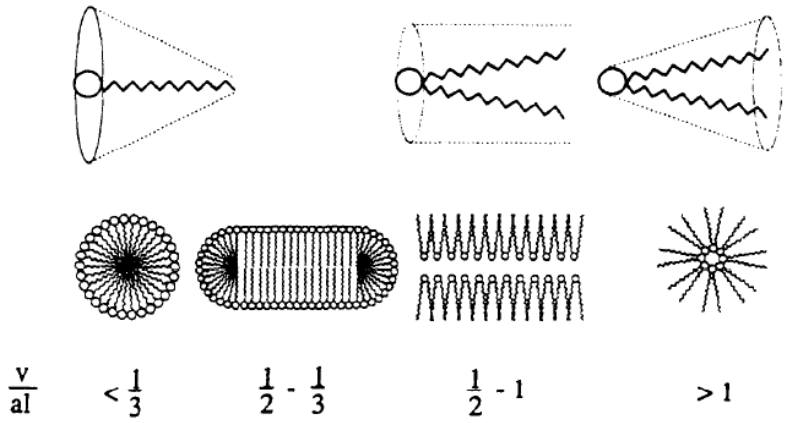


Figura 2- Possíveis estruturas formadas por surfatantes, de acordo com seu fator de empacotamento (SJÖBLOM; LINDBERG; FRIBERG, 1996).

O tamanho da micela inversa pode ser determinado pela razão molar (W) entre a água e o surfatante:

$$W = \frac{[H_2O]}{[\text{Surfatante}]} \qquad (1)$$

Para estabelecer a relação entre W e o raio micelar (R_M), deve-se primeiramente considerar o volume molar da micela (V_M) como:

$$V_M = \frac{4\pi R_M^3}{3} = n_s V_s + n_w V_w \qquad (2)$$

Sendo n_s e n_w o número de moles do surfatante e da água por micela e V_w o volume de água na micela. Assumindo que a área superficial da micela (Σ_M) é determinada somente pelo surfatante, temos:

$$\Sigma_M = 4\pi R_M^2 = n_s \Sigma_s \qquad (3)$$

Sendo Σ_s a área interfacial limite entre o surfatante e o óleo. Fixando-se o volume, temos:

$$W = \frac{[H_2O]}{[\text{Surfatante}]} = \frac{n_w}{n_s} \qquad (4)$$

Então:

$$R_M = \frac{3(V_s + V_w \omega_0)}{\Sigma_s} \qquad (5)$$

Experimentalmente, R_M varia linearmente em função da quantidade de água acima do Wcritico (cerca de 10), abaixo do qual V_s, V_w e Σ_s também aumentam com o aumento de W. Assim o tamanho das gotículas de água no núcleo da micela inversa pode ser controlado pelo ajuste da razão água/surfatante quando $W \geq 10$. Entretanto, controlar o tamanho da micela inversa é apenas o primeiro passo (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004), pois a mistura quaternária de óleo/água/surfatante/co-surfatante nem sempre conduzirá a um sistema disperso homogêneo, podendo coexistir diferentes estruturas (OLIVEIRA *et al.*, 2004). Um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a emulsão, a fase aquosa e a fase oleosa foi proposto por Winsor em 1948. Foram estabelecidos quatro tipos de sistemas: 1) *Winsor I*- É representado pelo equilíbrio entre a fase emulsionada com a fase oleosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da emulsão, a fase oleosa posiciona-se acima da emulsão; 2) *Winsor II*- Representa o equilíbrio entre a fase emulsionada e a fase aquosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da fase aquosa, a emulsão posiciona-se na parte superior à fase aquosa; 3) *Winsor III*- Existem três fases em equilíbrio, sendo o óleo a fase superior, a emulsão a fase intermediária e a água a fase inferior; 4) *Winsor IV*- É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema visualmente monofásico. A Figura 3 mostra detalhes do sistema de Winsor (FORMARIZ *et al.*, 2005).

Figura 3 - Representação da classificação de Winsor, da esquerda para a direita: Winsor I; Winsor II; Winsor III; Emulsão homogênea, Winsor IV.

2.2.3 Tipos de microemulsões.

As microemulsões podem ser de três tipos: A/O, O/A ou bicontínua (Figura 4). Geralmente os sistemas do tipo O/A são formados na presença de baixa concentração de fase oleosa e com surfatantes que apresentam equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL) na faixa de 8-18; os do tipo A/O são formados quando na presença de baixa concentração de fase aquosa e com surfatantes com EHL na faixa de 3-8; os do tipo bicontínua se formam quando as concentrações da fase aquosa e da fase oleosa são similares e tanto o óleo quanto a água existem como uma fase contínua (CUNHA-JR *et al.*, 2003).

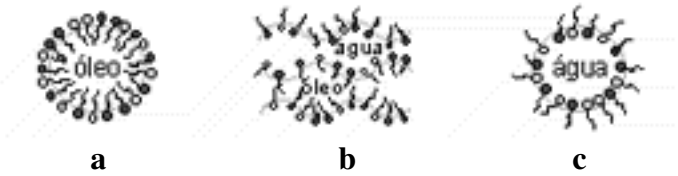


Figura 4- Micela do tipo: a) O/A, b) bicontínua, c) A/O (CUNHA-JR *et al.*, 2003).

2.2.4 Fatores que influenciam o comportamento das regiões da microemulsão.

Natureza do óleo: o aumento da cadeia carbônica do óleo provoca uma redução da região de microemulsão (CUNHA-JR *et al.*, 2003).

Natureza do co-surfatante: quanto maior a cadeia do co-surfatante menor a região de microemulsão (DANTAS *et al.*, 2003).

Razão entre o co-surfatante e o surfatante (C/S): normalmente um aumento na razão C/S gera um aumento na região de microemulsão (DANTAS *et al.*, 2003).

Salinidade: um aumento da salinidade causa uma diminuição da capacidade de solubilização da camada de surfatante e da região de microemulsão (DANTAS *et al.*, 2003; DARAB *et al.*, 1994).

2.2.5 Técnicas utilizadas para a determinação da estrutura da microemulsão.

A determinação da estrutura da microemulsão pode ser muito complexa, e sofisticadas técnicas são necessárias para este fim, dentre elas: espalhamento de luz (GODDEERIS *et al.*, 2006), espalhamento de raios X a baixo ângulo, espalhamento de nêutrons à baixo ângulo, microscopia eletrônica de transição, ressonância magnética nuclear e fluorescência (WATARAI, 1997; MOULIK; PAUL, 1998). Outras técnicas como: condutância, viscosidade, permeabilidade dielétrica, condutividade térmica, calorimetria e infravermelho também podem ser utilizadas (MOULIK; PAUL, 1998).

2.2.6 Aplicações das microemulsões.

As microemulsões possuem aplicações variadas. Elas podem ser utilizadas em:

- ✓ Liberação controlada de fármacos (FORMARIZ *et al.*, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2004; CUNHA-JR *et al.*, 2003, CHAN *et al.*, 2007).
- ✓ Combustíveis (LIF; HOLMBERG, 2006; DING; WANG, 2007).
- ✓ Extração de solventes (JIANG *et al.*, 2003).
- ✓ Extração de cátions metálicos (DANTAS *et al.*, 2003; HUANG; YATES, 2006).
- ✓ Síntese de semicondutores (KARANIKOLOS *et al.*, 2004).
- ✓ Reações de polimerização (LIU; CHU; YANG, 2006; CHEN; ZHANG, 2007; LIU, 2006).
- ✓ Sínteses inorgânicas (TARTIVEL *et al.*, 2007, LI *et al.*, 2006).

2.2.7 Síntese de metais e óxidos metálicos por microemulsão inversa.

Com a promessa de um melhor controle de tamanho, forma, morfologia e composição química da partícula, a preparação de materiais inorgânicos por microemulsão água em óleo (A/O) tem atraído muita atenção (ZHANG; CHAN, 2002). As microemulsões atuam como microreatores nos quais ocorrem reações químicas (LÓPEZ-QUINTELA, 2003).

A preparação de materiais inorgânicos como metais e óxidos metálicos por microemulsão inversa pode ser feita de três maneiras distintas:

1. Pela adição do agente precipitante em uma microemulsão contendo o precursor (ERIKSSON *et al.*, 2004).
2. Pela adição do agente precursor em uma microemulsão contendo o precipitante (ERIKSSON *et al.*, 2004).
3. Pela mistura de duas microemulsões de composições similares (microemulsão I e microemulsão II), onde estão dissolvidos o agente redutor e o agente precursor da reação, respectivamente (ZHOU *et al.*, 2006; ERIKSSON *et al.*; 2004). Após a mistura da microemulsão I e II, ocorre a colisão e a coalescência das gotículas das mesmas, proporcionando a reação entre o agente precursor e o agente redutor ocasionando a precipitação do metal ou óxido metálico desejado (CAPEK, 2004), como mostra a Figura 5.

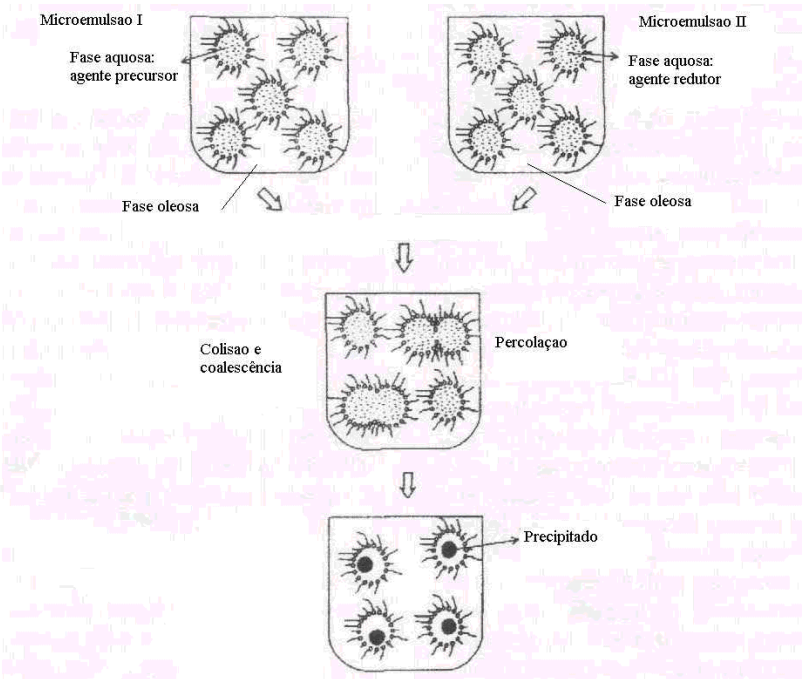


Figura 5- Representação esquemática da síntese de metais e óxidos metálicos por microemulsão.

Um problema encontrado na síntese de metais e óxidos metálicos por microemulsão é a separação e remoção dos solventes do material sintetizado. Neste aspecto, o uso do dióxido de carbono (CO_2) supercrítico como solvente oferece muitas vantagens em relação ao uso de solventes comuns (LÓPEZ-QUINTELA *et al.*, 2004). Entre essas vantagens podemos citar a rápida separação e a fácil remoção do solvente (CO_2) do material formado. Este método tem sido usado para síntese de Ag e Cu (OHDE; HUNT; WAI, 2001) e de CdS e ZnS (OHDE *et*

al., 2002). Recentemente, o perfluoropolieter (PFPE) tem sido muito usado como surfatante em microemulsões do tipo água/CO_2 (STALLINGS; LAMB, 2003; SUN; ATORNGITJAWAT; MEZIANI, 2001).

Pequenas variações durante a precipitação de metais e de óxidos metálicos via microemulsão inversa podem levar a mudanças no tamanho e na forma das partículas. Assim, os efeitos da variação da concentração do agente redutor, concentração do agente precursor, adição de co-surfatante e razão água/surfatante (W) têm sido estudados por alguns pesquisadores.

Em seu trabalho, Husein; Rodil; Vera (2003) estudaram a síntese do AgCl em água/cloreto de dodecil-dimetil-amônio/n-decanol/isooctano. Obteve-se partículas menores de AgCl com o aumento da concentração do agente precursor ($AgNO_3$).

A influência da concentração do agente redutor e do agente precursor no tamanho de partículas de Ni preparadas por microemulsões água/CTAB/n-hexanol foi estudada por Chen e Wu (2000). Neste estudo observou-se que o tamanho das partículas de Ni diminui com o aumento da concentração do agente redutor e aumenta com o aumento da concentração do agente precursor.

Bagwe e Khilar (1997) estudaram a síntese da Ag por microemulsões água/AOT/n-heptano. Observou-se que a adição de poli $(oxietileno)_5$ nonil fenol éter (NP-5), um co-surfatante não-iônico, resultou em uma redução no tamanho da Ag formada. Marchand *et al.* (2003) observaram resultados similares para a síntese do MoS_x.

Utilizando microemulsões de água/CTAB/n-octano/1-butanol para a obtenção de partículas de Au, Porta *et al.* (2002) observaram que o tamanho das partículas de Au diminuem com o aumento da concentração do co-surfatante.

Segundo Flor; Davolos; Jafelicci Jr. (2002), quanto maior a quantidade de água adicionada a uma microemulsão, maior o tamanho das partículas formadas. Isto se deve ao fato da água adicionada aumentar o tamanho das gotículas da microemulsão, que servem como moldes para o material a ser formado.

Atualmente, o método da microemulsão inversa tem sido muito utilizado na síntese de metais (ZHANG *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2006), ligas metálicas (CHEN; CHEN, 2002; ZHANG; CHAN, 2003; ZHANG *et al.*, 2007), óxidos metálicos (SONG; KIM, 2000; HONG *et al.*, 2003; MOHAPATRA; MISHRA; PARIDA, 2006), óxidos mistos (HUNGRIA *et al.*, 2003; RODRIGUEZ *et al.*, 2003), materiais recobertos (TAGO *et al.*, 2003; YU et al, 2003), carbonatos (SHEN *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2007), etc.

Na Tabela 2 são listados alguns trabalhos referentes à preparação de óxidos metálicos via microemulsão inversa.

Tabela 2- Levantamento da preparação de óxidos via microemulsão.

Óxido	Material de Partida	Surfatante	Agente precipitante	d_p (nm)	Técnica de medida	Referência
CeO_2	$Ce(NO_3)_3$	Triton X-100	NH_4OH	4-5	DRX	MALECKA; KEPINSKI; MISTA, 2008.
CeO_2	$Ce(NO_3)_3$	CTAB	NH_4OH	~3	DRX MET	MEI *et al.*, 2006.
CeO_2	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$	HTAB	NaOH	5,2	DRX	HADI; YAACOB, 2007.
CeO_2	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$	DDAB+Brij	NH_4OH	3-6	MET	BUMAJDAD *et al.*, 2007.
FeO	Fe(NO3)3·9H2O	DDAB+Brij	NH_4OH	3-6	MET	BUMAJDAD *et al.*, 2007.
FeO	$FeCl_2$	HTAB	NaOH	< 10	MET DRX	CHIN; YAACOB, 2007.
ZrO_2	$ZrO(NO_3)_2$	CTAB	H_2O	20-250	MET	TAI; HSIAO; CHIU, 2004.
ZrO_2	$ZrOCl_2.8H_2O$	Triton X-100	NH_4OH	30-40	MET DRX	MA *et al.*, 2004.
SnO_2	$SnCl_4$	AOT	NH_4OH	30-70	MEV	SONG; KIM, 2000.
$CoFe_2O_4$	$Co(NO_3)_2$ $Fe(NO_3)_3$	CTAB	NH_4OH	< 50	MET	PILLAI; SHAH, 2003.
NiO	$NiCl_2.6H_2O$	Triton X-100	NH_4OH	<100	MET	HAN *et al.*, 2004.
$Ce_xZr_{1-x}O_2$	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$ $ZrO(NO_3)_2$	Triton X-100	$C_4H_{12}NOH.5H_2O$	5,3	DRX	MARTINEZ-ARIAS *et al.*, 1999.
$PbZrO_3$	$ZrO(NO_3)_2$ $Pb(NO_3)_2$	NP5+NP9	Ácido oxálico	10-20	MET	FANG *et al.*, 1998.
TiO_2	$TiO(OCH(CH_3)_2)_4$	Triton X-100	H_2O	7-20	DRX	FERNÁNDEZ-GARCÍA *et al.*, 2007.
TiO_2	$TiO(OCH(CH_3)_2)_4$	CTAB	H_2O	9,2-15,1	DRX	MOHAPATHA; MISHRA; PARIDA, 2006.
ZnO	$ZnO(NO_3)_2.6H_2O$	PVP	NH_4OH	500-600	MEV	SUI *et al.*, 2006.
ZrO_2	$ZrO(NO_3)_2.nH_2O$	PFPE	NH_4OH	9,4-42,3	MET	LEE; LIN; THOMAS, 2006.
$BaFe_{12}O_{19}$	$Ba(NO_3)_2$ $Fe(NO_3)_3$	CTAB	$(NH_4)_2CO_3$ $NH_3.H_2O$	30	MET	XU; HAN; WANG, 2007.

Triton X-100- éter (2,2,4-trimetilpentil) fenil (9,5) polioxietilênico; CTAB- brometo de cetiltrimetilamônio; HTAB- brometo de hexadeciltrimetilamônio; PVP- polivinil-pirrolidona; AOT-bis (2-etil-hexil) sulfossuccinato de sódio; NP5- poli(oxietileno)$_5$ nonil fenol éter; NP9- poli(oxietileno)$_9$ nonil fenol éter; PFPE- perfluoropolieter; brij- éter dodecil-(4)-polioxietilênico; DDAB- brometo de di-n-dodecildimetilamônio; DRX- difratômetria de raios X; MEV- microscopia eletrônica de varredura; MET- microscopia eletrônica de transmissão.

2.3 ADSORÇÃO.

A adsorção é um processo de ligação ou retenção de moléculas ou íons nas superfícies de partículas sólidas. As moléculas que ficam retidas na superfície sólida são denominadas adsorvato e as moléculas que as retém adsorvente. O processo de remoção das partículas adsorvidas da superfície do adsorvente é denominado dessorção (MASEL, 1996).

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas (adsorção monomolecular) ou em diversas camadas (adsorção multimolecular) (DELIYANNI; PELEKA; LAZARIDIS, 2007).

Diversos tipos de forças químicas, como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals, são responsáveis por manter os compostos na superfície do adsorvente. Se a reação for reversível, as moléculas continuarão a se acumular até que as velocidades de reação se igualem nos dois sentidos, o que indicará a existência de equilíbrio, e não ocorrerá remoção adicional. A quantidade de substâncias que podem ser retidas em sua superfície é uma das principais características dos adsorventes (DI BERNARDO, 2003).

Dependendo do tipo de força envolvida o processo de adsorção pode ser classificado como um processo físico ou químico (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

2.3.1 Tipos de adsorção.

Adsorção física: a adsorção física, também denominada adsorção de van der Waals, é causada por forças de interação entre as moléculas.

Adsorção química: a adsorção química ou quimissorção envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorvato com energia quase tão alta quanto à de formação de ligações químicas (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

A Tabela 3 mostra as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção.

Tabela 3- Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção física	Adsorção química
Causada por forças de van der Waals.	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes.
Não há transferência de elétrons.	Há transferências de elétrons.
Calor de adsorção igual a 2-6 Kcal/mol.	Calor de adsorção igual a 10-200 Kcal/mol.
Fenômeno geral para qualquer espécie.	Fenômeno específico e seletivo.
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento acima da temperatura de adsorção.
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica.	Somente há formação de monocamadas.
Acontece somente abaixo da temperatura crítica.	Acontece também a altas temperaturas.
Adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente altamente modificado na superfície.
Lenta ou rápida.	Instantânea.

Fonte: TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001.

2.3.2 Cinética de adsorção.

Existem vários modelos para verificação do mecanismo ou da etapa limitante em cada processo adsortivo específico. Dentre os vários modelos cinéticos, podemos citar: cinética de pseudo 1ª ordem; cinética de pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula.

2.3.2.1 Cinética de pseudo 1ª ordem.

A equação de pseudo 1ª ordem é apresentada na equação 6 (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad (6)$$

Sendo: k_1- constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem ($L.h^{-1}$).

t- tempo de adsorção (h).

qe e qt- quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t ($mg.g^{-1}$).

Após a integração e aplicação das condições $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = qt$, $t = t$ tem-se a equação 7.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1.t}{2,303} \qquad (7)$$

Através da equação apresentada na forma linearizada pode-se através do gráfico de log (qe-qt) *vs* t encontrar os valores de q_e e k_1 (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007).

2.3.2.2 Cinética de pseudo 2ª ordem.

O modelo de pseudo 2ª ordem pode ser representado pela equação 8:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad (8)$$

Sendo: k_2- constante da velocidade de adsorção pseudo 2ª ordem ($g.mg^{-1}.h$).

t- tempo de adsorção (h).

qe e qt- quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t ($mg.g^{-1}$).

Integrando a equação e aplicando as condições iniciais tem-se a equação 9:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2.q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (9)$$

Através da equação, apresentada na forma linearizada, pode-se através do gráfico de t/q_t *vs* t encontrar os valores de q_e e k_2 (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007).

2.3.2.3 Cinética de difusão intrapartícula.

Quando a etapa limitante do processo de adsorção é conseqüência de um mecanismo de difusão intrapartícula, o modelo utilizado é dado pela equação 10 (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007):

$$q_t = k_{dif}.t^{0,5} + C \qquad (10)$$

Sendo: k_{dif}- constante da velocidade de difusão intrapartícula ($mg.g^{-1}.(h^{0,5})^{-1}$).

t- tempo de adsorção (h).

qt- quantidade adsorvida no tempo t ($mg.g^{-1}$).

C- valores que podem ser obtidos graficamente.

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida pela linearização da curva q_t *vs* $t^{0,5}$ (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007).

2.3.3 Termodinâmica de adsorção.

A distribuição do adsorvato entre a fase líquida e sólida é uma medida da posição de equilíbrio no processo de adsorção e o estado deste sistema pode ser definido por um conjunto de propriedades termodinâmicas (SOARES; ALLEONI; CASAGRANDE, 2005). Parâmetros termodinâmicos, tais como a variação de entalpia (ΔHº), variação de entropia (ΔSº) e variação da energia livre de Gibbs (ΔGº) fornecem informações sobre a espontaneidade da reação e se a mesma é exotérmica ou endotérmica.

Os parâmetros termodinâmicos ΔHº ($J.mol^{-1}$), ΔSº ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) e ΔGº ($J.mol^{-1}$) podem ser determinados pelas equações 11 e 12.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \qquad (11)$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T.\Delta S^o \qquad (12)$$

Sendo: R- constante dos gases (8,314 J mol^{-1} K^{-1}).

T- temperatura absoluta (K).

K_c- constante de equilíbrio termodinâmica padrão definida por q_e/C_e (mL/g).

Através do gráfico linear de $\ln K_c$ *vs* 1/T pode-se estimar os valores de ΔHº e ΔSº. A equação de reta obtida apresentará coeficiente angular correspondente a ΔHº/R e coeficiente linear correspondente a ΔSº/R (HAMEED; AHMAD; AZIZ, 2007).

2.3.4 Isotermas de adsorção.

No processo de adsorção normalmente são empregados os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para interpretar os dados experimentais de adsorção devido à facilidade de linearizar estas equações (KLUG *et al.*, 1998).

O modelo de isoterma de Langmuir considera que o adsorvente possui superfície com um número definido de sítios de adsorção, que todos os sítios são idênticos, que cada sítio retém apenas uma molécula do adsorvato, que a energia de adsorção não depende da quantidade de material adsorvida e que as espécies adsorvidas não reagem com o meio e nem entre si, sendo a adsorção restrita a uma monocamada (DELIYANNI; PELEKA; LAZARIDIS, 2007; GOMRI *et al.*, 2006; ORTIZ *et al.*, 2003; LIMOUSIN, *et al.*, 2007; SODRÉ; LENZI; COSTA, 2001).

A expressão linear de Langmuir é dada pela equação 13:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o} \qquad (13)$$

sendo: C_e - concentração da espécie estudada no equilíbrio ($mg.L^{-1}$).

q_e - quantidade adsorvida no equilíbrio ($mg.g^{-1}$).

Q_o - constante relacionada com a capacidade de adsorção máxima ($mg.g^{-1}$).

b - constante relacionada com a energia de adsorção ($L.mg^{-1}$).

O gráfico linear de C_e/q_e *vs* C_e confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo. A equação de reta obtida apresentará coeficiente angular correspondente a $1/Q_o$ e coeficiente linear correspondente a $1/Q_o$ b (FUNGARO; SILVA, 2002).

A característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio (equação 14):

$$R_L = \frac{1}{1+bC_o} \qquad (14)$$

Sendo: C_o- concentração inicial mais alta ($mg\ L^{-1}$).

b - constante de Langmuir.

Se $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável.

O modelo de isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas (DELIYANNI; PELEKA; LAZARIDIS, 2007).

A forma linear de Freundlich é dada pela equação 15:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (15)$$

Sendo: q_e- quantidade da espécie estudada adsorvida no equilíbrio ($mg.g^{-1}$).

C_e- concentração na fase líquida no equilíbrio ($mg.L^{-1}$).

K_F- constante relacionada com a capacidade de adsorção.

1/n- constante de Freundlich.

Se o valor de 1/n é menor do que 1 (adsorção favorável), a capacidade de adsorção aumenta e novos sítios são formados. Quando o valor de 1/n é maior que 1 (adsorção desfavorável), as ligações tornam-se fracas induzindo a uma redução na capacidade de adsorção (JUANG *et al.,*2007).

Os valores de K_f e 1/n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de log q_e *vs* log C_e (FUNGARO; SILVA, 2002).

2.3.5 Adsorção de íons fosfato.

Fosfatos são usados na fabricação de muitos produtos de consumo e em processos industriais que envolvem partículas de natureza coloidal. Eles são aplicados na fabricação de: fertilizantes, detergentes, formulação de pigmentos, tratamento de água e processos minerais (OZACAR, 2006).

Os íons fosfato são despejados no ambiente aquático através da lixiviação de rochas bem como por atividades agrícola, industrial e usos domésticos (DAS *et al.*, 2006; CHITRAKAR *et al.*, 2005). Estes são geralmente encontrados em águas de despejo com baixas concentrações na forma de fosfato orgânico, fosfato inorgânico, ortofosfato e polifosfato (DAS *et al.*, 2006). Embora seja um nutriente essencial, quando em excesso promove o crescimento de macro e microorganismos aquáticos que se transformam na

principal causa da eutrofização dos corpos de água receptores (KARACA *et al.*, 2004; GAO; MUCCI, 2003; DAS *et al.*, 2006; OZACAR, 2003; NAMASIVAYAM; SANGEETHA, 2004). O excesso de íons fosfato em efluentes também causa a acidificação e a degradação dos corpos de água, devido à alta demanda biológica de oxigênio, destruindo a vida aquática (GOLDER; SAMANTA, RAY, 2006; KARAGEORGIOU; PASCHALIS; ANASTASSAKIS, 2007). Para se obedecer aos padrões de qualidade dos efluentes, deve ser previamente realizada a remoção de íons fosfato dos mesmos para que sua concentração não ultrapasse o limite de 0,025 mg P/L (CONAMA nº 20/86).

Vários processos têm sido desenvolvidos para a remoção de íons fosfato de efluentes, incluindo a precipitação química, a remoção biológica de fósforo, a cristalização, a adsorção e a troca iônica. O método mais utilizado atualmente é a precipitação química (CHUBAR *et al.*, 2005, SPINELLI *et al.*, 2005). Contudo, essa técnica tradicional é inadequada para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo íons fosfato em baixas concentrações (CHITRAKAR *et al.*, 2005), e estão sujeitos a custos e problemas de manipulação do precipitado, sua eliminação e neutralização do efluente (OZACAR, 2003). Sendo assim, métodos alternativos vêm sendo investigados como, por exemplo, eletrodiálise, osmose reversa, ultrafiltração e adsorção (OZACAR, 2003, SPINELLI *et al.*, 2005). Alguns métodos físicos mostram-se muito caros, como no caso da osmose reversa e eletrodiálise, ou ineficientes, removendo apenas cerca de 10% do total de íons fosfato. O tratamento biológico pode remover mais que 97% do total de íons fosfato, mas este processo pode ser variável devido às dificuldades operacionais encontradas (KARACA *et al.*, 2004). A adsorção tem sido usada como uma alternativa para a remoção de íons fosfato desde 1960 (KARACA *et al.*, 2004, 2006), destacando-se como um dos métodos mais eficientes para remoção desse ânion de efluentes, sendo este adsorvido na superfície do sólido adsorvente.

A quantidade de íons fosfato removidos vai depender da capacidade de adsorção do adsorvente (OZACAR, 2006), da afinidade dos íons com a superfície do adsorvente, da concentração dos íons fosfato e do pH da solução (CHITRAKAR *et al.*, 2006a). A vantagem dessa técnica sobre as outras é a baixa formação de resíduos, a possibilidade de regeneração dos adsorventes (SPINELLI *et al.*, 2005) e a aplicação de materiais de baixo custo no tratamento de efluentes (YE *et al.*, 2006).

Nos últimos anos têm sido desenvolvidos vários adsorventes para a remoção de íons fosfato, tais como: hidróxidos duplos lamelares (CHITRAKAR *et al.*, 2005), óxidos metálicos hidratados (CHUBAR *et al.*, 2005), lama vermelha (PRADHAN *et al.*, 1998), dolomita (KARACA *et al.*, 2004, 2006), sulfato de alumínio (YANG *et al.*, 2006), hidróxidos metálicos

(GOLDER; SAMANTA; RAY, 2006; CHITRAKAR *et al.*, 2006b), goethite (ANTELO *et al.*, 2005, 2007; GAO; MUCCI, 2003; CHITRAKAR *et al.*, 2006a; LUENGO *et al.*, 2006) e diferentes tipos de solos (FALCÃO; SILVA, 2004; VALLADARES; PEREIRA; ANJOS, 2003; CAMARGO *et al.*, 1997; ALMEIDA; TORRENT, BARRÓN, 2003; SILVA *et al.*, 1997). Dentre estes materiais, os óxidos metálicos são materiais promissores para a remoção de íons fosfato por possuírem elevada afinidade pelos mesmos (ANTELO *et al.*, 2007).

3 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi o estudo das variáveis de preparação do óxido de nióbio (V) via microemulsão inversa. Para isso, foram estudados os seguintes fatores: concentração do agente precipitante, ordem de adição das microemulsões e razão água/surfatante (W). A caracterização do óxido metálico foi determinada por difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectrômetria de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise de área superficial específica pelo método BET. Posteriormente, foi realizado o estudo da adsorção de íons fosfato na matriz inorgânica. O óxido de níobio (V) também foi preparado pelos métodos da precipitação convencional e da precipitação em solução homogênea, a fim de compará-los com o óxido de nióbio (V) via microemulsão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.

4.1.1 Reagentes.

- ✓ Ácido ascórbico (Vetec-P.A).
- ✓ Ácido bórico (U.S.P).
- ✓ Ácido clorídrico (Synth-P.A).
- ✓ Ácido fluorídrico 40% (Nuclear-P.A).
- ✓ Ácido nítrico 65% (Synth-P.A).
- ✓ Ácido sulfúrico (Synth – P. A.).
- ✓ Álcool etílico absoluto (Colleman- P.A).
- ✓ Brometo de cetiltrimetilamônio (Vetec, 98%).
- ✓ Butanol (Tedia-P.A).
- ✓ Carbonato de amônio (Ecibra-P.A).
- ✓ Fosfato de potássio monobásico (Synth - P. A.).
- ✓ Heptano (Mallinckrodt-HPLC).
- ✓ Hidróxido de amônio (Synth – P. A.).
- ✓ Hidróxido de sódio (Ecibra-P.A).
- ✓ Molibdato de amônio (Vetec – P. A.).
- ✓ Nióbio metálico- (EEL/USP).
- ✓ Tartarato de antimônio e potássio (Vetec- P.A.).
- ✓ Uréia (grau técnico).

4.1.2 Soluções.

- ✓ Solução de NH_4OH (1:3): diluiu-se 10 mL de NH_4OH em 30 mL de água deionizada em uma proveta de 100 mL.
- ✓ Solução de HCl 0,1 $mol.L^{-1}$: diluiu-se 8,33 mL de HCl em um balão volumétrico de 1 L, avolumando-se com água deionizada.
- ✓ Solução de NaOH 0,1 $mol.L^{-1}$: dissolveu-se 4,0 gramas de hidróxido de sódio em um balão volumétrico de 1 L, avolumando-se com água deionizada previamente fervida.

- ✓ Solução de H_2SO_4: diluiu-se 70 mL de H_2SO_4 em um balão volumétrico de 500 mL, avolumando-se com água deionizada
- ✓ Solução de $C_4H_4KO_7Sb_{.}$ $1/2H_2O$: dissolveu-se 2,7 g de $C_4H_4KO_7Sb_{.}$ $1/2H_2O$ em um balão volumétrico de 1 L, avolumando-se com água deionizada.
- ✓ Solução de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$: dissolveu-se 40 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ em um balão volumétrico de 1 L, avolumando-se com água deionizada.
- ✓ Solução de $C_6H_8O_6$: dissolveu-se 1,76 g de $C_6H_8O_6$ em um balão volumétrico de 100 mL, avolumando-se com água deionizada.
- ✓ Solução de KH_2PO_4 100 $mg.L^{-1}$: dissolveu-se 439 mg de KH_2PO_4 em um balão volumétrico de 1L, avolumando-se com água deionizada.
- ✓ Solução preparada: adicionou-se 100 mL da solução de H_2SO_4, 10 mL da solução de $C_4H_4KO_7Sb_{.}$ $1/2H_2O$, 30 mL da solução de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ e 60 mL da solução de $C_6H_8O_6$ em um balão de 250 mL, avolumando-se com água deionizada.

4.1.3 Equipamentos.

- ✓ Agitador magnético com aquecimento IKA, modelo RET BASIC.
- ✓ Analisador de adsorção gasosa Quantachrome, modelo NOVA-1200.
- ✓ Balança analítica CHYO BALANCE CORPORATION, modelo JK-200.
- ✓ Banho de ultra-som UNIQUE, modelo USC 700.
- ✓ Banho maria com agitação DUBNOFF, modelo M.A-096.
- ✓ Centrífuga eletrônica EXCELSA FANEM, modelo 206 BL.
- ✓ Difratômetro de raios X SHIMADZU, modelo XRD-6000.
- ✓ Espectrofotômetro UV-vísivel FEMTO, modelo 600.
- ✓ Espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrun One.
- ✓ Espectrômetro de dispersão de energia Oxford, modelo INCA Energy.
- ✓ Estufa elétrica FANEN, modelo 315-SE.
- ✓ Filtros descartáveis Millex 0,22 μm (Millipore ®).
- ✓ Medidor digital de pH DIGIMED, modelo DM-20.
- ✓ Microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo JEM 1010.
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura LEO, modelo 1450 VP.
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30-FEG.
- ✓ Mufla elétrica QUIMIS, modelo Q 318-24.
- ✓ Pipetador ajustável Kacil.

- ✓ Sistema de microfiltração da marca MFS.
- ✓ Termobalança SHIMADZU, modelo TGA-50, com análise simultânea de TG-DTG.

4.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE NIÓBIO (V) HIDRATADO.

O fluxograma da síntese do $Nb_2O_5.nH_2O$ pelo método da precipitação convencional (PC), da precipitação em solução homogênea (PSH) e da microemulsão inversa está representado na Figura 6.

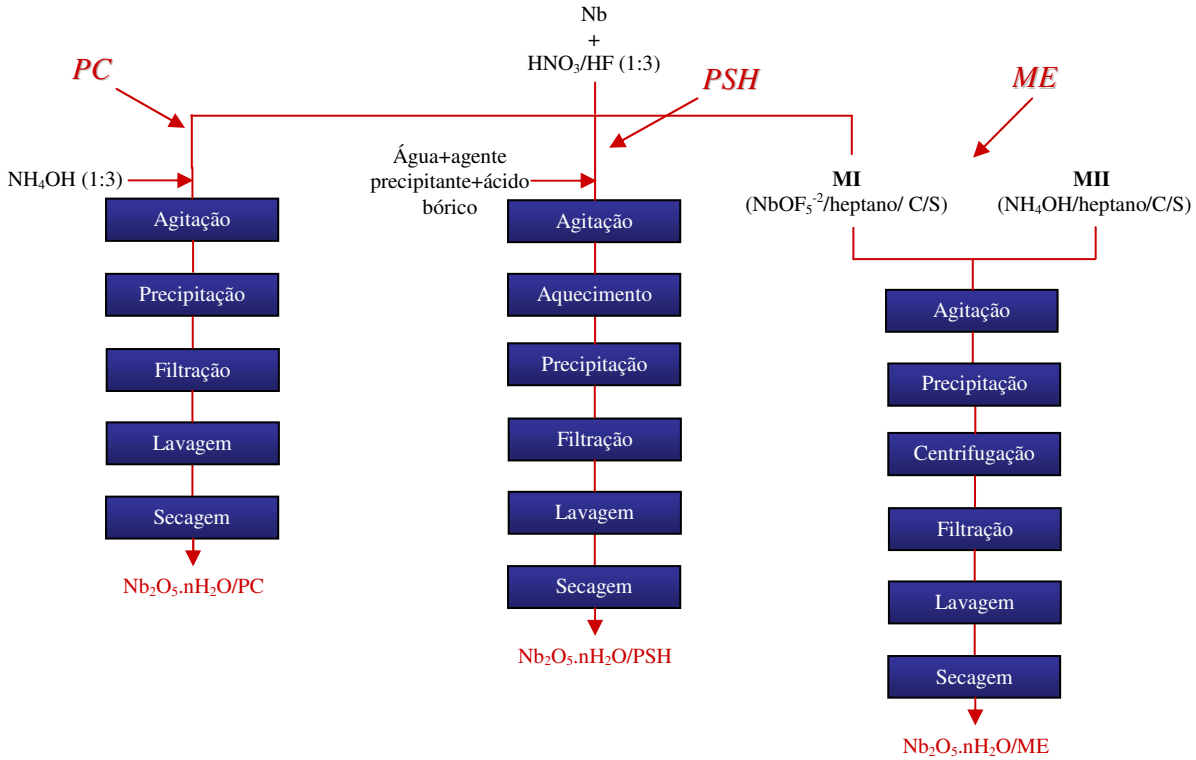


Figura 6- Fluxograma do óxido de nióbio hidratado obtido pelos métodos PC, PSH e ME.

4.2.1 Método da precipitação convencional (PC).

O óxido de nióbio (V) hidratado foi preparado pela dissolução de 3g de nióbio metálico em mistura ácida de HNO_3 (65%)/HF (40%) na relação molar 1:3. Depois de todo o material solubilizado, adicionou-se excesso de solução de NH_4OH (1:3), sob agitação, até precipitação do óxido metálico hidratado. Em seguida os materiais foram filtrados, lavados com água deionizada até pH~7 e secos em estufa a 50°C até massa constante.

4.2.2 Método da precipitação em solução homogênea (PSH).

O óxido de nióbio (V) hidratado foi preparado pela dissolução de 3g de Nb em mistura ácida de HNO_3 (65%)/HF (40%) na relação molar 1:3. Depois de todo o material solubilizado, adicionou-se 50 mL de água deionizada, agente precipitante (35g uréia ou 46g carbonato de amônio) e 20 g de ácido bórico. A solução foi agitada e aquecida a 85-90°C para proporcionar a decomposição do precipitante, gerando "in situ" as hidroxilas necessárias para a formação do óxido de nióbio hidratado. Em seguida os materiais foram filtrados, lavados com água deionizada até pH~7 e secos em estufa a 50°C até massa constante.

4.2.3 Síntese do óxido de nióbio (v) hidratado via microemulsão inversa (ME).

Para a síntese do óxido de nióbio (V) hidratado duas microemulsões do tipo água/heptano/butanol/CTAB foram preparadas: a primeira (MI) contendo nióbio metálico solubilizado com uma mistura ácida de HNO_3 (65%)/HF (40%) na relação molar 1:3, a segunda (MII) contendo hidróxido de amônio. Em seguida as duas microemulsões, MI e MII, foram misturadas e vigorosamente agitadas em agitador magnético viabilizando a coalescência das gotículas e a mistura das soluções precursoras com a conseqüente reação de co-precipitação do respectivo óxido metálico. O material sintetizado foi centrifugado, filtrado em sistema de microfiltração, lavado com água deionizada e etanol e seco em estufa a 50°C até massa constante.

4.2.3.1 Estudo das variáveis de preparação do $Nb_2O_5.nH_2O$ via microemulsão inversa (ME).

O estudo das variáveis de preparação do óxido de nióbio hidratado via microemulsão inversa foi realizado através de um planejamento fatorial completo 2^3. Os fatores estudados foram: razão $NbOF_5^{-2}/H_2O$ (N), ordem de adição das microemulsões (O) e razão água/surfatante (W), sendo o tamanho de partículas a variável resposta. A matriz padrão para o planejamento de experimento fatorial completo 2^3 está descrita na Tabela 4.

Tabela 4- Matriz padrão para o planejamento de experimento fatorial completo 2^3.

Experimento	Variáveis		
	O	**N**	**W**
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Os valores dos níveis utilizados no planejamento experimental foram determinados em estudos prévios.

4.2.3.2 Estudos prévios.

4.2.3.2.1 Diagrama de fases.

Para obtenção do diagrama de fases do sistema água/heptano/(C/S), foram utilizadas misturas iniciais de butanol/CTAB (razão mássica, 8:1) e heptano (fase oleosa), nas seguintes proporções mássicas: 95:5, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30, 65:35, 60:40, 55:45, 50:50, 45:55, 40:60, 35:65, 30:70, 25:75, 20:80, 15:85, 10:90 e 5:95.

Para a determinação da região de microemulsão, cada amostra foi titulada com a fase aquosa (água deionizada) com o auxílio de um pipetador ajustável, sob agitação magnética em béqueres de 50 mL. A cada alíquota de água adicionada, foram calculadas as porcentagens em massa de cada constituinte da mistura e detectada mudanças nas características das diferentes amostras, como transição de sistemas microemulsionados para sistemas translúcidos, sistemas emulsionados ou separação de fases. As regiões foram detectadas visualmente, contra fundo negro. Com os pontos obtidos, plotou-se um gráfico para a obtenção do diagrama e, conseqüentemente da região de microemulsão.

Os diagramas dos sistemas NH_4OH/heptano/(C/S) e $NbOF_5^{-2}$/ heptano/(C/S) foram construídos da mesma forma que o diagrama do sistema água/heptano/(C/S).

4.2.3.2.2 Determinação da razão $NbOF_5^{-2}$/água.

Determinada a região de microemulsão do sistema água/heptano/(C/S), escolheu-se, aleatoriamente, uma das composições encontradas para o estudo da concentração de íons $NbOF_5^{-2}$ a ser utilizada na síntese do óxido de nióbio hidratado via microemulsão inversa. Desta vez, a fase aquosa de cada microemulsão foi composta de misturas de $NbOF_5^{-2}$ e água deionizada, nas seguintes razões volumétricas: 1:8, 2:8, 3:8 e 4:8. A cada amostra preparada, adicionou-se uma microemulsão de mesma composição, porém, neste caso, utilizou-se NH_4OH como fase aquosa. Após a mistura, observou-se a formação, ou não, de precipitado.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.

Os materiais preparados foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), análise de área superficial específica pelo método BET, espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectrômetria de energia dispersiva (EDS) e termogravimetria (TG).

4.3.1 Difratometria de raios X (DRX).

A espectroscopia de difração de raios X é um método de identificação das fases presentes em um material. Nesta análise, os materiais com arranjo cristalino ordenado e repetitivo, apresentam difratogramas contendo picos e reflexões bem definidas. Por outro lado, os materiais amorfos, por não possuírem um arranjo cristalino regular, não apresentam difratogramas com reflexões definidas. Para obtenção dos difratogramas usou-se um difratômetro de raios X da marca Shimadzu modelo XRD-6000, com fonte de radiação CuKα, 30 kV, 40 mA, varredura 0,05 (2θ/5s) para valores de 2θ entre 10 e 70º.

Pode-se calcular o tamanho das partículas formadas pela equação de Scherrer (Mei *et al.*, 2006). Esta fórmula relaciona o alargamento existente entre as linhas de difração à espessura da partícula e é dada pela equação (16).

$$L = \frac{0{,}89\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (16)$$

Sendo: L- tamanho de partícula (Å).

λ - comprimento de onda (1,5418 Å).

β - largura a meia altura do pico da amostra (rad).

θ - ângulo de difração (rad).

Considerando que o perfil de difração corresponde à função gaussiana, a deconvolução do perfil experimental, devido ao efeito do alargamento instrumental, pode ser expresso

$$B^2 = \beta^2 + b^2 \qquad (17)$$

como:

Sendo: B- largura a meia altura do pico medida.

β- largura a meia altura do pico relacionada à amostra.

b- largura a meia altura do pico relacionada ao fator instrumental.

4.3.2 Termogravimetria (TG).

Na análise termogravimétrica, a variação de massa resultante em função da temperatura fornece informações sobre a composição e estabilidade térmica da amostra.

A termogravimetria (TG/DTG) foi realizada em um equipamento marca SHIMADZU modelo TGA-50. Esta técnica possibilita a determinação da estabilidade térmica, do grau de hidratação e da estequiometria da matriz inorgânica.

Pode-se determinar o grau de hidratação do material através da expressão matemática (18) (TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005).

$$18.n = \frac{X.(M + 18.n)}{100} \qquad (18)$$

Sendo: M- peso molecular do composto resultante da análise.

X- porcentagem de massa de água perdida.

n - número de moléculas de água.

A análise termogravimétrica derivativa (DTG) é utilizada para determinar a maior velocidade de perda de massa ocorrida num intervalo de tempo determinado.

A termogravimetria dos materiais foi efetuada em cadinho de platina aberto, com razão de aquecimento de 20 ºC.min^{-1} em fluxo de nitrogênio numa faixa de temperatura entre 25 e 900ºC.

4.3.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A espectroscopia no infravermelho baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem freqüências de vibrações específicas, as quais correspondem aos níveis vibracionais das moléculas. Tais freqüências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico.

Para absorver radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como conseqüência do movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. O momento dipolar é determinado pela magnitude da diferença de carga e distância entre os dois centros de carga. Se a freqüência da radiação coincidir exatamente com a freqüência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia efetiva e resulta em uma variação da amplitude da vibração molecular, sendo a absorção da radiação uma conseqüência. Do mesmo modo, a rotação de moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa resulta em uma variação periódica do dipolo que pode interagir com a radiação.

As vibrações caem na categoria de estiramentos (envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos) e de deformações angulares (caracterizadas pela variação do ângulo entre duas ligações) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

As análises foram conduzidas em um espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrun One, na região de 4000 a 500 cm^{-1}. Para a análise as amostras foram prensadas em pastilhas com KBr e para cada análise foram realizadas 32 varreduras.

4.3.4 Análise de área superficial específica pelo método BET.

Na determinação da área superficial específica empregou-se a técnica de adsorção física de nitrogênio $N_{2(g)}$ a diversas pressões e a temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77 K). A técnica consiste na passagem de $N_{2\,(g)}$ sobre a amostra do sólido a pressões relativas (P/P_0). O nitrogênio adsorvido fisicamente a cada pressão parcial causa alteração na composição do gás de saída, detectada por condutividade térmica, cujo sinal é registrado e integrado para determinar a quantidade adsorvida.

Após a adsorção, o $N_{2(g)}$ é dessorvido pelo aquecimento da amostra, provocado pela retirada do frasco contendo o nitrogênio líquido. Os picos de adsorção e dessorção são registrados com sinais contrários, porém com a mesma linha base que corresponde à posição de equilíbrio da amostra.

A medida da área superficial específica dos materiais preparados foi realizada em um Analisador de Adsorção Gasosa (Gas Sorption Analiser), NOVA-1200 da Quantachrome Corporation, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 $mL.min^{-1}$ e o método aplicado as amostras foi o de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Antes das análises as amostras passaram por pré-tratamento térmico a 50°C sob vácuo, por 16 horas.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).

A morfologia e o tamanho médio de partículas das amostras foram observados através de imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

As imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura LEO1450 VP, utilizando elétrons secundários. Para tanto, as amostras foram fixadas sobre um porta-amostra com fita de carbono autocolante de dupla face e recobertas com ouro, a fim de evitar o seu carregamento.

Imagens com maior ampliação foram obtidas em um microscópio Philips XL30-FEG, utilizando elétrons secundários. Neste caso, as amostras foram dispersas em álcool etílico, com auxílio de um banho de ultra-som, e depositadas sobre um porta-amostra de cobre previamente polido e limpo. Após evaporação de todo o álcool, as amostras foram recobertas com ouro.

As imagens por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo JEM 1010. Para tanto, as amostras

foram dispersas em água, com auxílio de um banho de ultra-som, e depositadas em grades de cobre revestidas com carbono.

A análise da composição elementar de cada amostra foi obtida em um espectrômetro de dispersão de energia Oxford, modelo INCA Energy acoplado ao microscópio eletrônico de varredura LEO 1450 VP.

4.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÍONS FOSFATO EM ÓXIDO DE NIÓBIO HIDRATADO.

4.4.1 Determinação das condições experimentais de adsorção.

4.4.1.1 Cinética de adsorção.

Para esta determinação os experimentos foram conduzidos em processo batelada à temperatura ambiente, sendo 0,1 g de óxido de nióbio hidratado adicionado em frascos de polietileno, com 50 mL de solução de íons fosfato de concentração conhecida, para tempos de agitação de 0-10 h em um banho termostatizado com agitação orbital da marca DUBNOFF. Ao final de cada período as amostras foram filtradas em filtros descartáveis de 0,22 μm e analisadas pelo método baseado no emprego do complexo fosfomolíbdico usando ácido ascórbico como redutor (RADOJEVIC; BASHKIN, 1999).

4.4.1.2 pH.

Para esta determinação os experimentos foram conduzidos em processo batelada à temperatura ambiente, sendo 0,1 g de óxido de nióbio hidratado adicionado em frascos de polietileno, com 50 mL de solução de íons fosfato, alterando os valores de pH na faixa entre 2-10. Para a correção do pH adicionou-se soluções de NaOH e HCl 0,1 N.

Os frascos foram fechados para evitar contaminação e então agitados pelo mesmo tempo estipulado no estudo anterior. Ao final desse período as amostras foram filtradas em filtros descartáveis de 0,22 μm e analisadas pelo método baseado no emprego do complexo fosfomolíbdico usando ácido ascórbico como redutor (RADOJEVIC; BASHKIN, 1999).

4.4.1.3 Isoterma de adsorção.

A adsorção de íons fosfato sobre o óxido de nióbio (V) hidratado foi realizada em processo batelada à temperatura ambiente, com tempo e pH pré-determinados. Agitou-se 0,1 g do óxido de nióbio hidratado com soluções de KH_2PO_4 de diferentes concentrações. Após o período de agitação, a solução foi filtrada. Em seguida, alíquotas da solução foram utilizadas para a determinação de íons fosfato pelo método proposto por Radojevic e Bashkin (1999).

4.4.1.4 Termodinâmica de adsorção.

Estudou-se a termodinâmica de adsorção de íons fosfato sobre o óxido de nióbio (V) hidratado em processo batelada. Adicionou-se 0,1 g de óxido de nióbio hidratado em frascos de polietileno, com 50 mL de solução de íons fosfato, variando-se a temperatura do processo de 298 a 358K. Agitando-se os frascos por tempo pré-determinado. Ao final desse período as amostras foram filtradas e analisadas conforme o método proposto por Radojevic e Bashkin (1999).

4.4.1.5 Dessorção de íons fosfato.

Para os experimentos de dessorção o material utilizado na adsorção de íons fosfato foi filtrado, lavado com água deionizada para remoção dos íons não adsorvidos e transferido para frascos de polietileno com 50 mL de água deionizada. Os testes de dessorção foram realizados em pH 5 e 12, para correção do pH utilizou-se soluções de NaOH e HCl 0,1 N. Os frascos foram agitados pelo mesmo tempo utilizado na adsorção. Ao final desse período as amostras foram filtradas e analisadas conforme o método proposto por Radojevic e Bashkin (1999).

Pode-se determinar a porcentagem de íons fosfato dessorvida dos materiais preparados através da equação (19):

$$\%\text{dessorvida} = \left(\frac{A_{des}}{q_e} \right) \times 100 \qquad (19)$$

Sendo: A_{des}- quantidade de íons fosfato dessorvida ($mg.g^{-1}$)

q_e- quantidade de íons fosfato adsorvida no equilíbrio ($mg.g^{-1}$)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE NIÓBIO HIDRATADO VIA PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA (PSH).

Em trabalhos realizados anteriormente (TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005; PEIXOTO; SILVA; SILVA, 2006), observou-se que a presença de ácido fluorídrico impede a hidrólise do fluoreto metálico, impedindo a formação do precipitado. Sendo assim, adicionou-se ácido bórico para a eliminação do excesso de íons fluoreto presentes no sistema, promovendo a formação de complexos boro-flúor, o que permitiu a geração do precipitado.

As hidroxilas necessárias para a formação do material foram geradas pela decomposição, lenta e gradual, do agente precipitante (carbonato de amônio ou uréia) (SILVA; SILVA; CAETANO, 2002; TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005). Embora a temperatura de decomposição do carbonato de amônio (45ºC) seja inferior à da uréia (90ºC), as reações foram conduzidas à mesma temperatura (90ºC) para efeito de comparação.

Na etapa de filtração dos materiais, observou-se que o precipitado do PSHu é mais gelatinoso que o precipitado do PSHc. Após a secagem, observou-se que o material preparado com carbonato de amônio apresentou maior volume se comparado com a mesma massa do material preparado com uréia. Essa visível diferença entre o tamanho do precipitado formado deve-se ao fato de que nos precipitados gelatinosos os núcleos, formados na etapa de nucleação, não são estáveis e crescem somente até o tamanho das partículas coloidais, enquanto que nos precipitados cristalinos os núcleos continuam a crescer até se formarem grandes cristais (BACCAN *et al.*, 1994). Dessa forma, a diferença observada no volume desses materiais é concordante com a literatura.

5.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE NIÓBIO HIDRATADO VIA MICROEMULSÃO (ME).

5.2.1 Diagrama de fases.

Para construção do diagrama de fases utilizou-se o método da titulação, pela possibilidade de se estudar um grande número de pontos em um curto período de tempo, visto a rapidez com que o equilíbrio é encontrado. Para isso, foi necessária a preparação de amostras de diferentes composições para a definição completa da região de microemulsão.

Após cada adição de água, foi calculada a porcentagem em massa de cada constituinte da mistura e detectada, visualmente, a formação da fase microemulsionada.

Através desses pontos, plotou-se um gráfico (diagrama ternário) para obtenção do diagrama de fases (Figura 7).

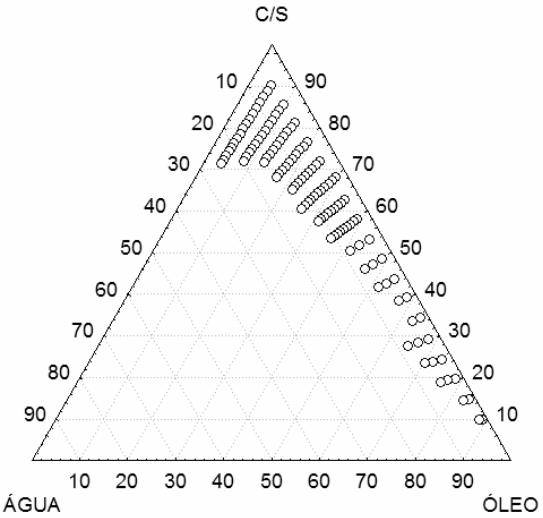


Figura 7- Diagrama de fase pontual do sistema água (fase aquosa), C/S (co-surfatante/surfatante) e heptano (fase oleosa); (o) fase microemulsionada.

Pode-se observar que com o aumento da proporção da fase oleosa da mistura inicial houve redução na região microemulsionada. Estes dados sugerem que com o aumento da proporção oleosa, a mistura C/S vai se tornando cada vez mais ineficaz na diminuição da tensão interfacial, o que faz com que o tamanho das gotículas aumente até proporções inerentes as das emulsões (FRANZINI, 2006).

Figura 8– Amostras preparadas a partir de misturas iniciais de heptano e C/S nas proporções 95:5 até 55:45, respectivamente, logo após a preparação do sistema água/heptano/butanol/CTAB.

Figura 9– Amostras preparadas a partir de misturas iniciais de heptano e C/S nas proporções 50:50 até 5:95, respectivamente, logo após a preparação do sistema água/heptano/butanol/CTAB.

De acordo com as fotografias registradas (Figuras 8 e 9) após a preparação das amostras, foi possível observar que a amostra cuja mistura inicial é composta de fase oleosa e surfatante na proporção de 95:5 apresenta-se translúcida com tamanho de gotículas maiores, enquanto que as demais amostras apresentam-se transparentes caracterizando sistemas microemulsionados.

5.2.2 Determinação da razão $NbOF_5^{-2}$/água.

Após a determinação do diagrama de fases, selecionou-se uma formulação para o estudo da razão $NbOF_5^{-2}$/água a ser utilizada no planejamento fatorial. A formulação escolhida é composta de 31,28% heptano, 58,09% de butanol/CTAB (razão mássica, 8:1), 10,63% de fase aquosa e está ilustrada no diagrama de fases apresentado na Figura 10.

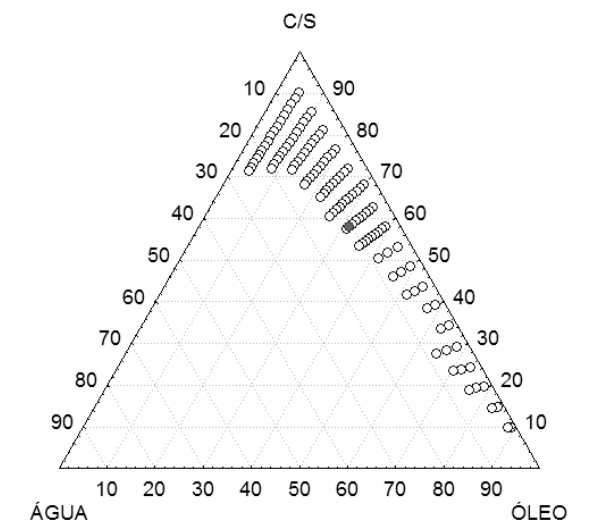


Figura 10- Diagrama ilustrando a composição da formulação escolhida (●) para o estudo da razão $NbOF_5^{-2}$/água a ser utilizada no planejamento fatorial.

Para este estudo, preparou-se uma série de microemulsões compostas de 31,28% heptano, 58,09% de butanol/CTAB (razão mássica, 8:1), 10,63% de solução de $NbOF_5^{-2}$ diluída com água deionizada, nas seguintes razões volumétricas: 5:8, 4:8, 3:8, 2:8 e 1:8. A

cada amostra preparada adicionou-se uma microemulsão composta de 31,28%, heptano, 58,09% de butanol/CTAB (razão mássica, 8:1), 10,63% de NH_4OH. Após a mistura, observou-se a formação, ou não, de precipitado (Tabela 5).

Tabela 5- Resultados observados para as microemulsões compostas por diferentes razões $NbOF_5^{-2}$/água.

$NbOF_5^{-2}$/água	Formação de precipitado
5:8	Não
4:8	Sim
3:8	Sim
2:8	Sim
1:8	Traços

As soluções de $NbOF_5^{-2}$ 4:8 e 2:8 foram escolhidas para serem utilizadas como níveis da matriz fatorial. Para esta escolha, considerou-se a quantidade de material formado.

5.2.3 Determinação da composição da microemulsão.

Para a determinação da melhor formulação a ser empregada na síntese do óxido de nióbio hidratado, foram construídos diagramas dos sistemas NH_4OH/heptano/(C/S), $NbOF_5^{-2}$ (2:8)/heptano/(C/S) e $NbOF_5^{-2}$ (4:8)/heptano/(C/S). A Figura 11 mostra o diagrama de fases do sistema NH_4OH/heptano/(C/S).

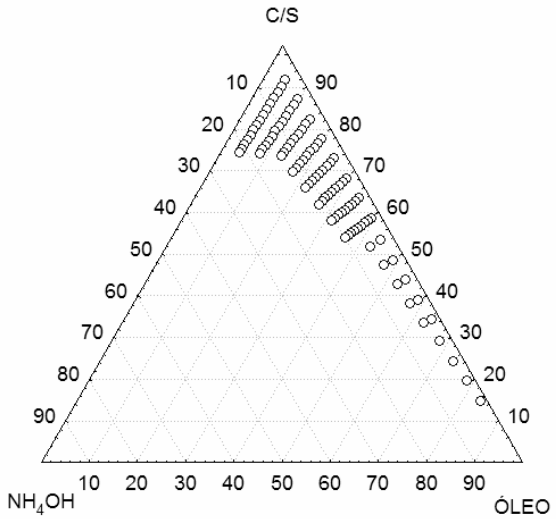


Figura 11- Diagrama de fase pontual do sistema NH_4OH (fase aquosa), C/S (co-surfatante/surfatante) e heptano (fase oleosa); (o) fase microemulsionada.

Figura 12– amostras preparadas a partir de misturas iniciais de heptano e C/S nas proporções 95:5 até 55:45, respectivamente, logo após a preparação do sistema NH_4OH/heptano/butanol/CTAB.

Figura 13– amostras preparadas a partir de misturas iniciais de heptano e C/S nas proporções 50:50 até 5:95, respectivamente, logo após a preparação do sistema NH_4OH/heptano/butanol/CTAB.

De acordo com as fotografias registradas (Figuras 12 e 13) após a preparação das amostras compostas por NH_4OH/heptano/butanol/CTAB, foi possível observar que as amostras cujas misturas iniciais são compostas de fase oleosa e surfatante na proporção de 95:5 e 90:10, apresentam-se translúcidas, com tamanho de gotículas maiores que as demais amostras preparadas.

Os diagramas de fase dos sistemas $NbOF_5^{-2}$ (2:8)/heptano/(C/S) e $NbOF_5^{-2}$ (4:8)/heptano/(C/S) são mostrados nas Figuras 14 e 15.

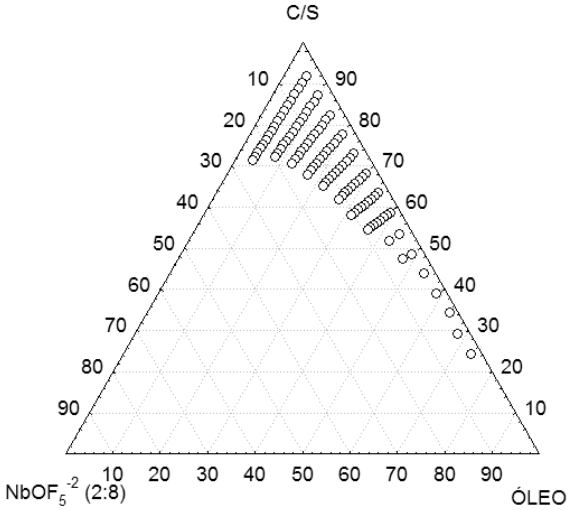


Figura 14- Diagrama de fase pontual do sistema $NbOF_5^{-2}$ 2:8 (fase aquosa), C/S (co-surfatante/surfatante) e heptano (fase oleosa); (o) fase microemulsionada.

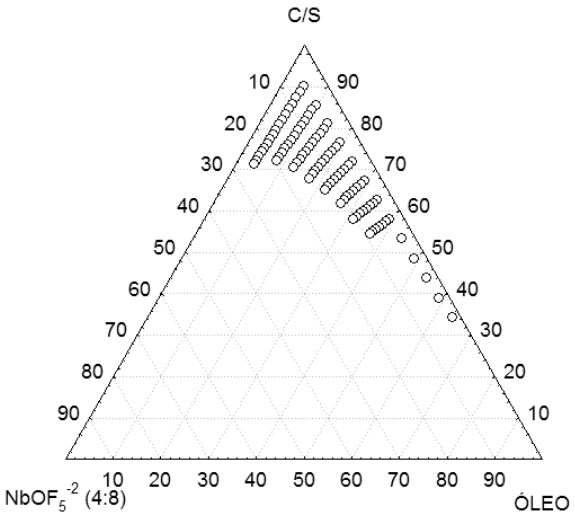


Figura 15- Diagrama de fase pontual do sistema $NbOF_5^{-2}$ 4:8 (fase aquosa), C/S (co-surfatante/surfatante) e heptano (fase oleosa); (o) fase microemulsionada.

Os diagramas (Figuras 11, 14 e 15) mostram redução na região de microemulsão quando a fase aquosa foi composta de solução NH_4OH ou de solução $NbOF_5^{-2}$. Esta redução foi maior para o sistema cuja fase aquosa é composta de $NbOF_5^{-2}$, indicando uma maior perturbação desse sistema. Isto sugere que o aumento da proporção oleosa juntamente com o aumento da força iônica causada pela solução de $NbOF_5^{-2}$, torna a mistura C/S cada vez mais ineficaz na diminuição da tensão interfacial, o que faz com que o tamanho das gotículas aumente até proporções inerentes as das emulsões. Porém, o aumento da diluição da solução de $NbOF_5^{-2}$ ocasiona um aumento da estabilidade do sistema, devido à diminuição da força iônica exercida no mesmo (FRANZINI, 2006).

As microemulsões utilizadas na síntese do óxido de nióbio hidratado serão preparadas a partir de misturas iniciais de heptano e C/S na proporção mássica de 35:65, uma vez que misturas iniciais com mais de 40% em heptano em suas composições permitem a adição de uma pequena porção de fase aquosa, gerando uma região estreita de microemulsão (Figura 15). As razões W escolhidas para serem utilizadas como níveis da matriz fatorial, foram W=16,66 e W=33,33. Para esta escolha, considerou-se a quantidade do material formado.

5.3 CARACTERIZAÇÃO.

5.3.1 Difratometria de raios X (DRX).

Os difratogramas de raios X dos materiais preparados pelo método da precipitação convencional e da precipitação em solução homogênea (Figura 16) apresentam picos definidos juntamente com áreas amorfas, como observado na Literatura (TAGLIAFERRO;

SILVA; SILVA, 2005; PEIXOTO; SILVA; SILVA, 2006). Estes também apresentam picos abaixo de 20º, indicando a existência de molécula de água entre as lamelas, o que causa expansão basal, possibilitando a quantificação do espaçamento lamelar do óxido hidratado (Tabela 6).

Tabela 6- Espaçamento lamelar das amostras preparadas pelos métodos PC, PSHu e PSHc.

Amostra	Espaçamento basal (Å)
$Nb_2O_5.nH_2O$/PC	6,19
$Nb_2O_5.nH_2O$/PSHu	6,18
$Nb_2O_5.nH_2O$/PSHc	6,18

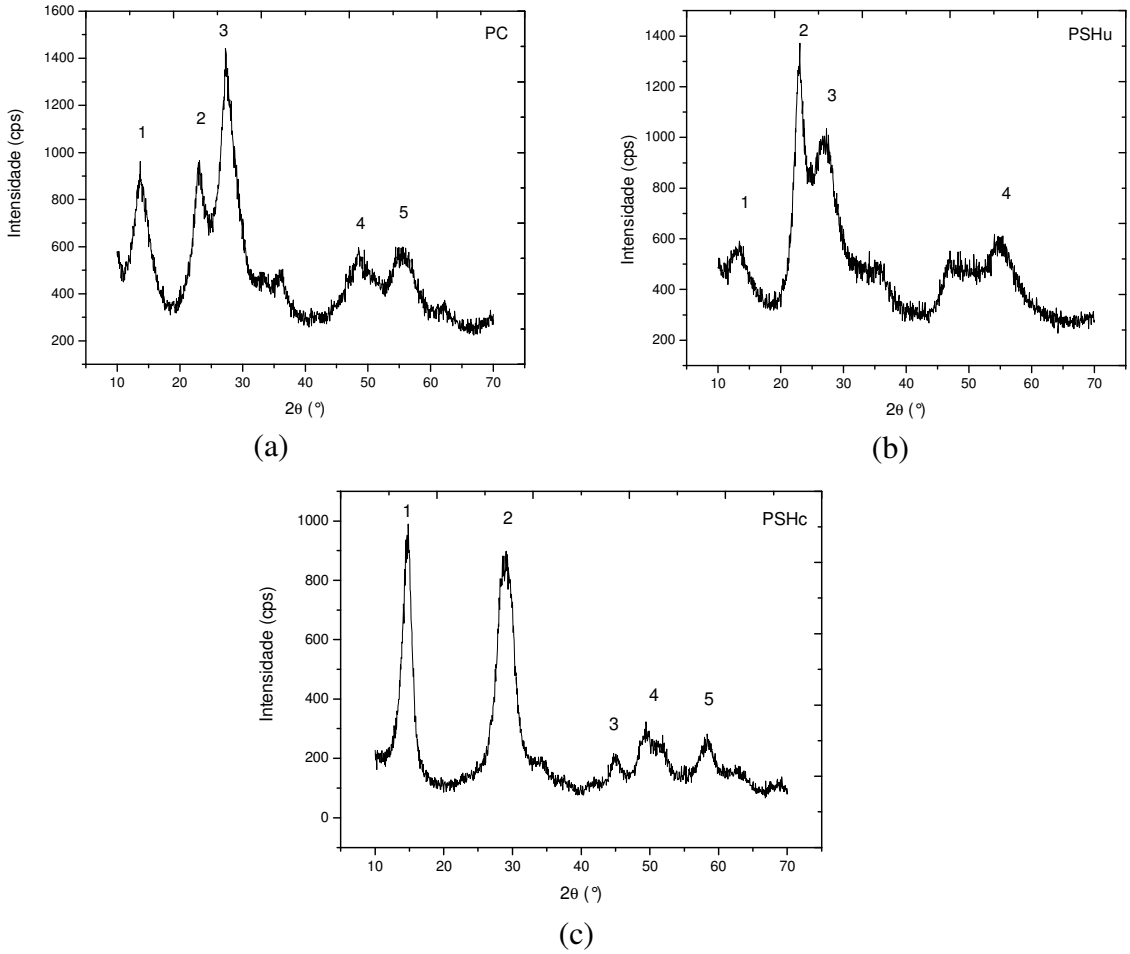


Figura 16- Difratograma de raios X do $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu e (c) PSHc.

A Figura 17 mostra os difratogramas dos materiais preparados via microemulsão inversa. Verifica-se a presença de picos menos intensos e mais largos que os dos materiais preparados pelas técnicas convencionais (PC e PSH). De acordo com a equação de Scherrer

(Equação 16) a largura à meia altura e o tamanho de partícula são grandezas inversamente proporcionais, indicando que os materiais preparados via microemulsão inversa possuem cristais com menor dimensão que os preparados pelos métodos PC e PSH.

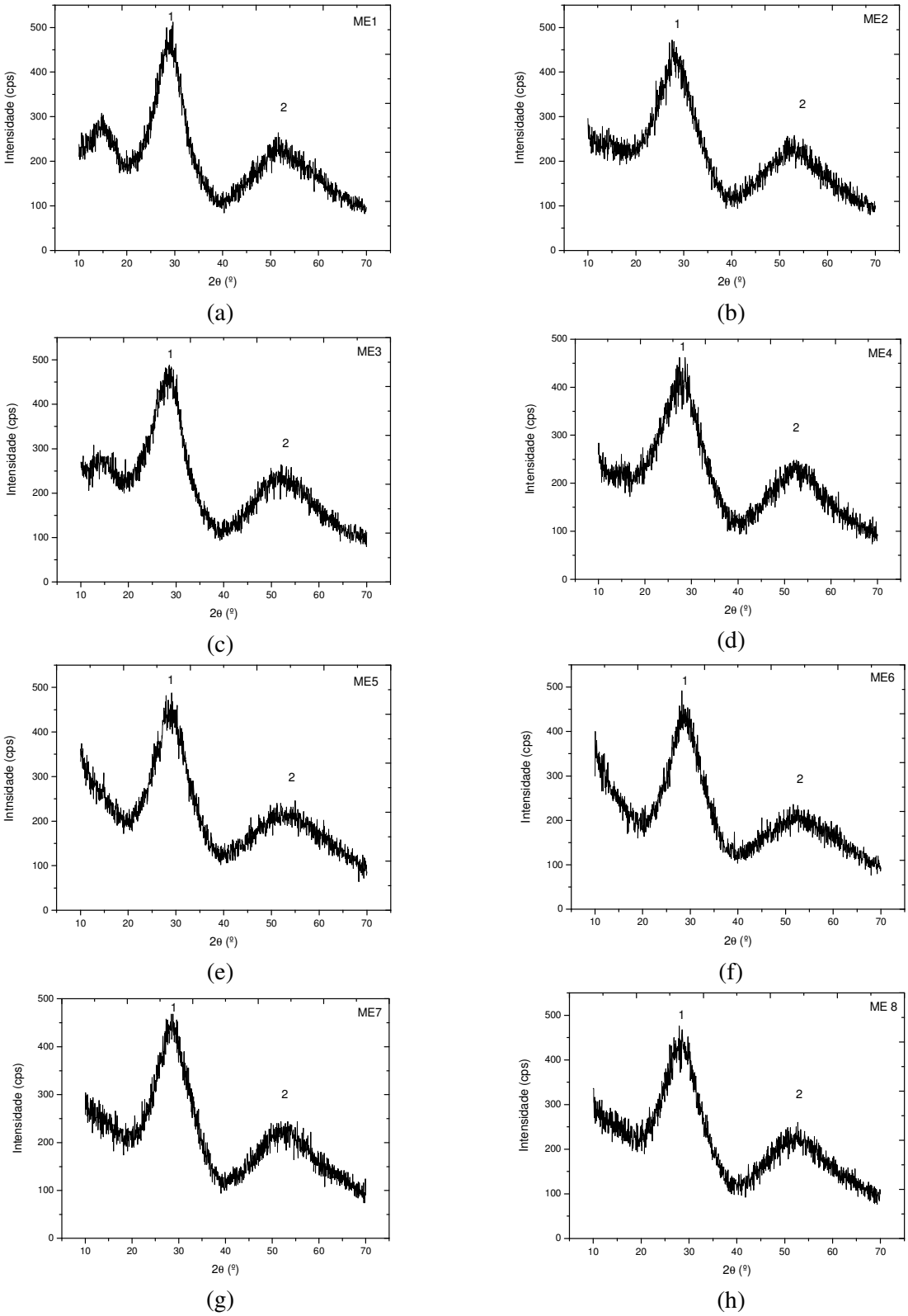


Figura 17- Difratograma de raios X do $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) ME1, (b) ME2, (c) ME3, (d) ME4, (e) ME5, (f) ME6, (g) ME7 e (h) ME8.

As Tabelas 7 e 8 mostram o diâmetro de partícula, calculado através da equação de Scherrer (Equação 16), dos materiais preparados pelos métodos PC, PSH e ME.

Tabela 7- Diâmetro de partícula dos materiais preparados pelos métodos PC, PSHu e PSHc, calculados através da equação de Scherrer.

Posição	**Diâmetro de partículas (nm)**		
	PC	**PSHu**	**PSHc**
1	3,52	3,04	5,15
2	5,36	5,88	3,00
3	4,19	2,86	7,14
4	3,06	2,42	1,78
5	2,54	—	4,60
Média	3,73	3,55	4,33

Tabela 8- Diâmetro de partícula dos materiais preparados pelo método ME, calculados através da equação de Scherrer.

Posição	**Diâmetro de partículas (nm)**								
	ME1	**ME2**	**ME3**	**ME4**	**ME5**	**ME6**	**ME7**	**ME8**	**ME9**
1	1,20	0,93	1,17	0,92	1,08	1,15	1,08	1,05	1,17
2	0,67	0,62	0,74	0,68	0,61	0,60	0,69	0,75	0,65
Média	0,94	0,78	0,96	0,80	0,85	0,88	0,89	0,90	0,91

Pode-se observar através das Tabelas 7 e 8 que os materiais preparados pelo método da microemulsão inversa possuem partículas com menor diâmetro que os materiais preparados pelos métodos PC e PSH.

Determinado o diâmetro de partícula dos materiais ME, montou-se a matriz de planejamento fatorial completo 2^3, com as devidas variáveis em estudo e os resultados da variável resposta (diâmetro de partícula) de cada ensaio (Tabela 9).

Tabela 9- Variáveis utilizadas no planejamento de experimentos para preparação do óxido de nióbio hidratado e suas respectivas variáveis resposta.

Experimento	Variáveis			Resposta
	O	N	W	dp_m (nm)
1	MII+MI	4:8	33,33	0,94
2	MI+MII	4:8	33,33	0,78
3	MII+MI	2:8	33,33	0,96
4	MI+MII	2:8	33,33	0,80
5	MII+MI	4:8	16,66	0,85
6	MI+MII	4:8	16,66	0,88
7	MII+MI	2:8	16,66	0,89
8	MI+MII	2:8	16,66	0,90

O- ordem de adição; N- razão $NbOF_5^{-2}$/água; W- razão água/surfatante; dp- diâmetro de partículas.

Com os dados obtidos da Tabela 9, utilizou-se o software Statistica, a fim de se avaliar a significância dos fatores experimentais.

As estimativas dos efeitos para a resposta do dp_m obtidas nos experimentos são apresentadas na Tabela 10 e na Figura 18.

Tabela 10- Análise de variância das variáveis em estudo para a resposta dp_m.

Fator	SQ	Gl	SMQ	F
O	0,0098	1	0,0098	196
N	0,00125	1	0,00125	25
W	0,0002	1	0,0002	4
ON	5E-05	1	5E-05	1
OW	0,0162	1	0,0162	324
NW	5E-05	1	5E-05	1
Erro	5E-05	1	5E-05	
Total	0,0276	7		

SQ-Soma quadrática dos fatores; gl- graus de liberdade; SMQ- Soma quadrática média

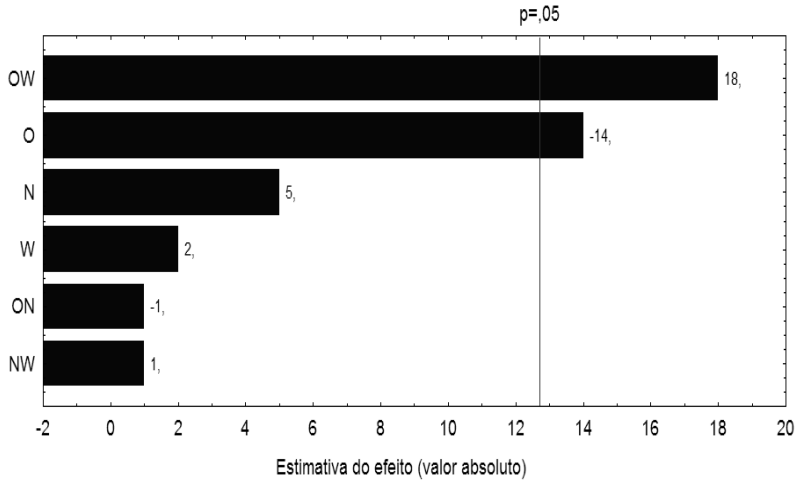


Figura 18- Gráfico Pareto para a resposta dp_m.

O efeito da interação OW mostrou-se significativo, evidenciando que a interação entre as variáveis O e W influenciam no dp_m dos materiais preparados via ME.

Pode-se observar através da Tabela 10 e da Figura 18 que o efeito da variável O é significativo. O valor negativo indica que a ordem de adição MII+MI é a mais indicada para o processo de preparação do $Nb_2O_5.nH_2O$. Por outro lado, os fatores N e W não foram significativos.

Com base nos dados obtidos no planejamento experimental, pode-se observar que a melhor forma de preparação do óxido de nióbio hidratado via ME foi a utilizada no experimento 2.

Comparou-se os difratogramas obtidos com o padrão JCPDS. Como não foram encontradas fichas para o óxido de nióbio hidratado, realizou-se um tratamento térmico em todos os materiais a 550ºC por 6h, para eliminação de toda água de hidratação. Os difratogramas dos óxidos metálicos anidros (PCc, PSHcc, PSHuc e MEc) correspondem à ficha JCPDS nº 28-317 do óxido de nióbio (Figura 19).

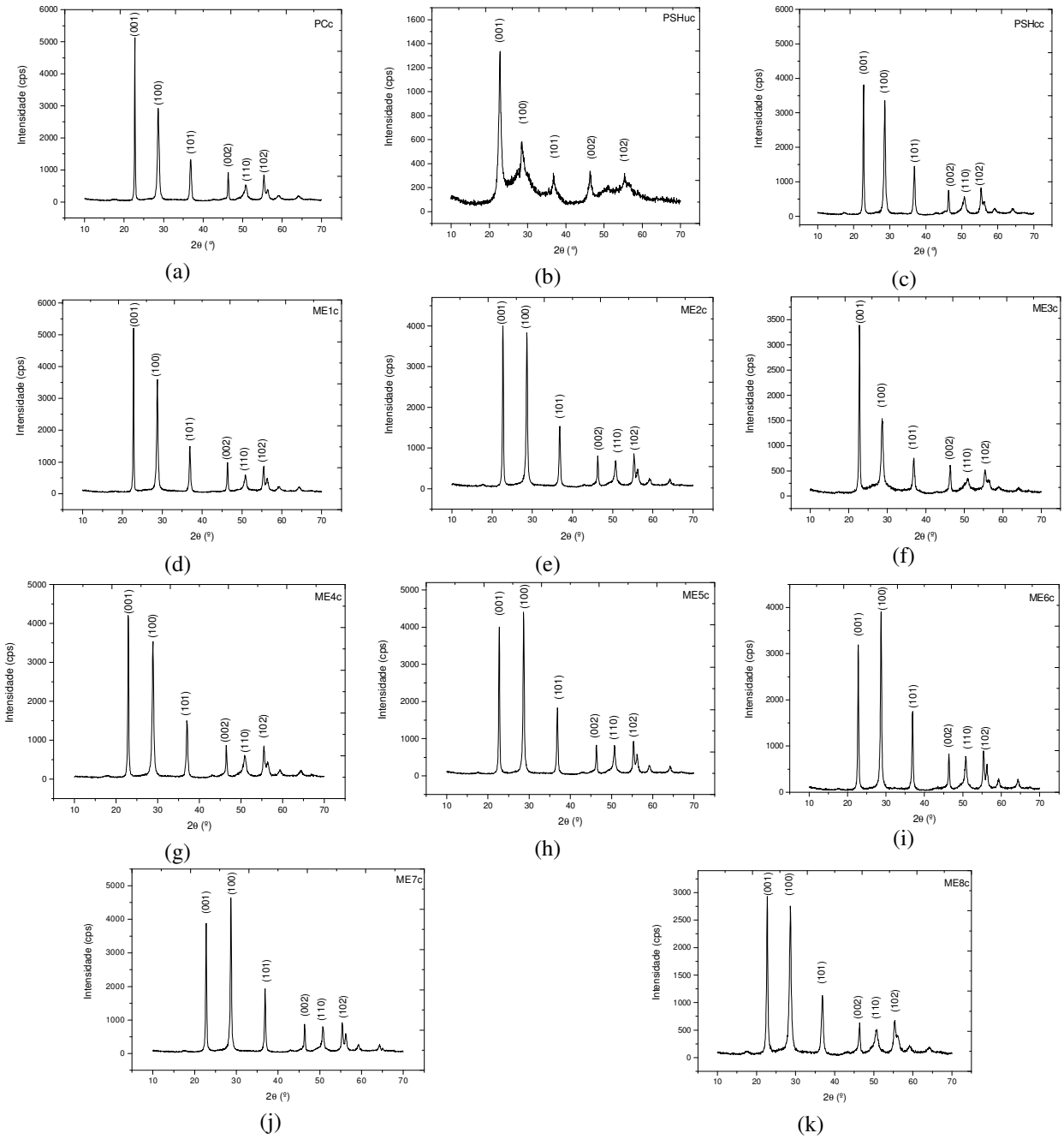


Figura 19- Difratograma de raios X do $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu, (c) PSHc, (d) ME1, (e) ME2, (f) ME3, (g) ME4, (h) ME5, (i) ME6, (j) ME7 e (k) ME8 tratados a 550ºC por 6h.

Analisando-se os difratogramas dos materiais tratados termicamente, observou-se que o material preparado pelo método PSHu apresenta-se menos cristalino se comparado aos demais, demonstrando menor ordenamento dos planos.

Para os materiais que apresentaram pico abaixo de 20º (PC, PSHu e PSHc), após tratamento térmico houve o desaparecimento dos mesmos pela condensação de moléculas de água existentes entre as lamelas, eliminando a distância basal existente (TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005).

As Tabelas 11 e 12 mostram o diâmetro de partícula, calculado através da equação de Scherrer (Equação 16), para os materiais calcinados.

Tabela 11- Diâmetro de partícula dos materiais preparados pelos métodos PCc, PSHuc e PSHcc, calculados através da equação de Scherrer.

Posição hkl	Diâmetro de partículas (nm)		
	PCc	**PSHuc**	**PSHcc**
001	72,92	12,64	37,77
100	16,44	8,46	19,77
101	19,39	15,72	20,78
002	34,46	18,98	25,62
110	11,38	———	12,07
102	23,60	44,11	24,15

PCc- $Nb_2O_5.nH_2O$ preparado pelo método PC calcinado à 550ºC; PSHuc- $Nb_2O_5.nH_2O$ preparado pelo método PSHu calcinado à 550ºC; PSHcc- $Nb_2O_5.nH_2O$ preparado pelo método PSHc calcinado à 550ºC

Tabela 12- Diâmetro de partícula dos materiais preparados pelo método ME após calcinação, calculados através da equação de Scherrer.

Posição hkl	Diâmetro de partículas (nm)							
	ME1c	**ME2c**	**ME3c**	**ME4c**	**ME5c**	**ME6c**	**ME7c**	**ME8c**
001	42,81	36,91	33,09	39,14	38,20	32,62	36,71	27,60
100	23,25	24,55	14,59	20,20	26,59	24,39	28,15	16,23
101	23,38	25,15	18,61	23,38	27,16	27,16	30,42	15,69
002	34,30	32,48	23,68	31,54	30,74	28,77	34,96	23,27
110	14,06	18,28	8,19	11,08	20,16	16,88	18,45	9,34
102	25,44	27,31	22,64	26,18	30,21	25,51	25,04	20,98

MEc- $Nb_2O_5.nH_2O$ preparado pelo método ME calcinado à 550ºC

Pode-se observar um crescimento do d_p dos materiais após a calcinação devido à coalescência dos grãos durante este processo (HADI; YAACOB, 2007).

5.3.2 Termogravimetria (TG).

A termogravimetria foi utilizada para determinação do grau de hidratação (n) dos materiais preparados. Este estudo é importante, porque o grau de hidratação corresponde aos sítios ativos de troca iônica do óxido de nióbio hidratado e, conseqüentemente, pode influenciar na sua capacidade de adsorção (TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005).

A Figura 20 mostra as curvas termogravimétricas dos materiais preparados pelos métodos PC, PSHu e PSHc, respectivamente.

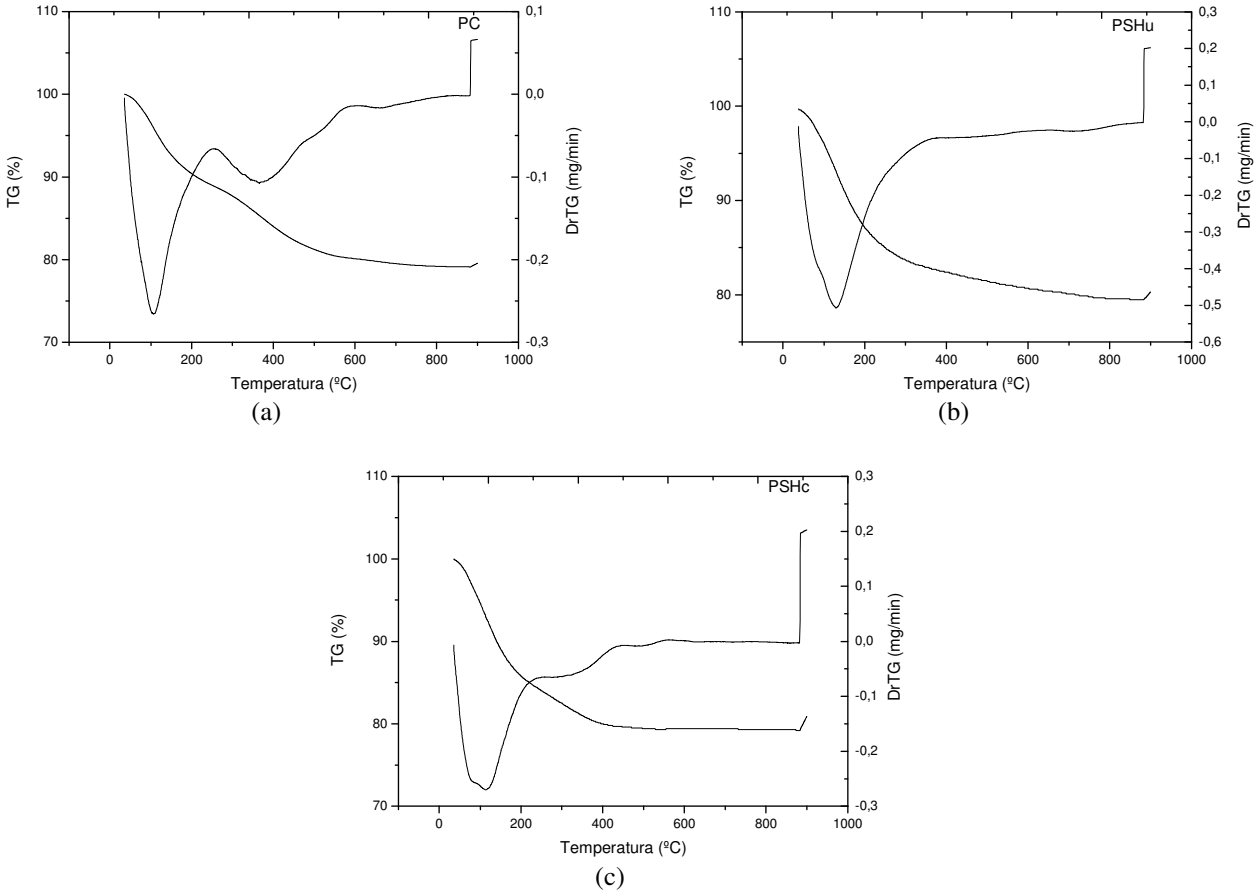


Figura 20- Curva termogravimétrica do $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu e (c) PSHc.

A curva termogravimétrica do material preparado pelo método PC e PSHc apresentam perda de massa ocorrendo em duas etapas distintas na faixa de temperatura de 25 a 800°C. Para o $Nb_2O_5.nH_2O$/PC observou-se perda de massa de 9,0% na primeira etapa, entre as temperaturas de 25 a 250º C, decorrente da eliminação das moléculas de água mais fracamente ligadas à matriz, enquanto que na segunda etapa, entre 250 e 800ºC, observou-se perda de massa de 11,6%, devido à eliminação das moléculas de água que estavam mais fortemente ligadas a matriz (TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005). A curva DTG mostra que as primeiras águas saem em 107ºC e as últimas em 367ºC, totalizando uma perda de massa de 20,6%. O $Nb_2O_5.nH_2O$/PSHc apresenta perda de massa total de 20%, próxima a apresentada pelo material preparado pelo método PC, porém a maior perda ocorreu na primeira etapa (15,9%). A curva DTG deste material mostra que as primeiras águas saem a 115º, 8ºC acima da temperatura observada para o material $Nb_2O_5.nH_2O$/PC; enquanto que as últimas saem a uma temperatura de 90ºC menor. O óxido de nióbio hidratado preparado pelo método PSHu apresenta perda de massa igual a 19,8% ocorrendo em uma única etapa, como também observado por Silva *et al.* (2001) (Tabela 13).

As curvas termograviméticas dos materiais preparados pelo método da microemulsão inversa estão mostradas na Figura 21.

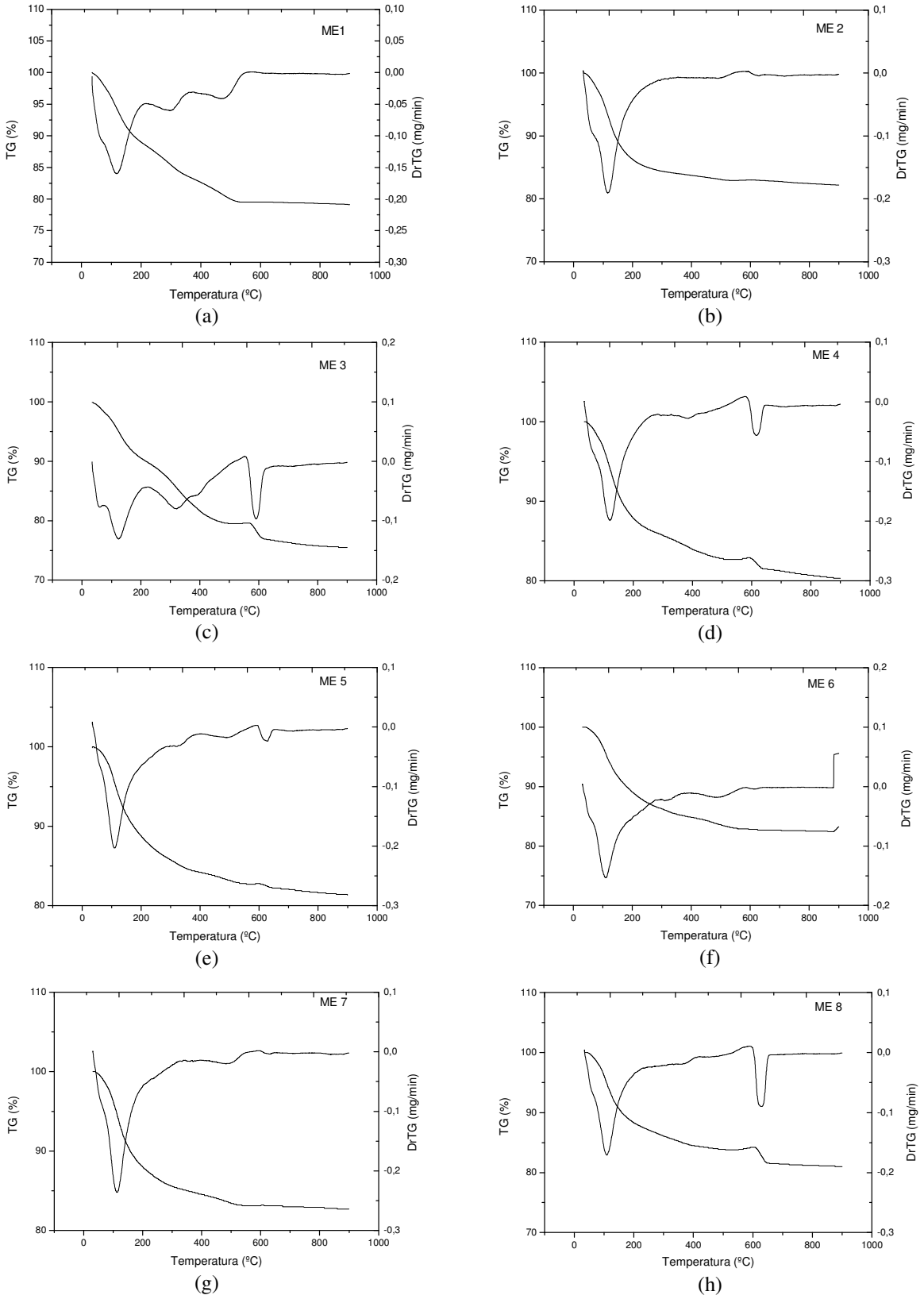


Figura 21- Curva termogravimétrica do $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) ME1, (b) ME2, (c) ME3, (d) ME4, (e) ME5, (f) ME6, (g) ME7 e (h) ME8.

As curvas TG dos materiais ME1, ME3 e ME4 (Figura 21a, 21c e 21d) apresentam perda de massa ocorrendo em três etapas distintas, entre 25 e 800ºC. Na primeira etapa, entre 25 e 250ºC, ocorreu perda de águas ligadas quimicamente à matriz. Na segunda etapa, entre 250 e 500ºC, ocorreu condensação dos grupos hidroxilas ligados à matriz (PEIXOTO; SILVA; SILVA, 2006). Na terceira etapa, entre 500 e 800ºC, referente à eliminação de impurezas, com exceção do material ME1, no qual a perda de massa nesta etapa foi, provavelmente, decorrente da eliminação de água interlamelar. O óxido ME2 apresenta perda de massa igual a 17,8% ocorrendo em uma única etapa. Os materiais ME5, ME6, ME7 e ME8 apresentam perda de massa ocorrendo em duas etapas distintas, entre 25 e 800ºC. Para o ME5 e ME8, houve eliminação de águas fracamente ligadas à matriz na primeira etapa (25-250º) e eliminação de impurezas na segunda etapa (250-800ºC), enquanto que para os materiais ME6 e ME7 a perda de massa referente à segunda etapa foi decorrente da condensação dos grupos hidroxilas (Tabela 13).

Utilizando a equação (18), calculou-se a quantidade de água total de cada material preparado, obtendo-se assim o grau de hidratação de cada material e, conseqüentemente, a sua fórmula estequiométrica. Estes resultados encontram-se na Tabela 13, juntamente com os dados obtidos pelas curvas termogravimétricas.

Tabela 13- Parâmetros obtidos das curvas termogravimétricas (TG) para os materiais preparados, com perda de massa (M_p), intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dM) e grau de hidratação (n).

Material	ΔT (ºC)	dM (°C)	M_p (%)	n
$Nb_2O_5.nH_2O$/PC	25-250 250-800	107 367	9,0 11,6 ∑=20,6	3,8
$Nb_2O_5.nH_2O$/PSHu	25-800	133	∑=19,8	3,7
$Nb_2O_5.nH_2O$/PSHc	25-250 250-800	115 277	15,9 4,1 ∑=20,0	3,7
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME1	25-250 250-400 400-800	119 297 476	11,9 4,7 3,8 ∑=20,4	3,8
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME2	25-800	118	∑=17,8	3,2
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME3	25-250 250-500 500-800	124 321 591	10,2 7,7 6,4 ∑=24,3	____
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME4	25-250 250-500 500-800	122 380 617	14,0 3,4 2,1 ∑=19,5	____
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME5	25-250 250-800	111 629	12,5 6,0 ∑=18,5	____
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME6	25-250 250-800	111 488	12,3 5,0 ∑=17,3	3,1
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME7	25-250 250-800	114 483	14,1 2,9 ∑=17,0	3,0
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME8	25-250 250-800	110 630	12,9 5,9 ∑=18,8	____

A Tabela 13 mostra a porcentagem de perda de massa ocorrida para cada intervalo mencionado. Houve uma maior porcentagem de perda massa entre as temperaturas de 25-250ºC, com exceção do material $Nb_2O_5.nH_2O$/PC, no qual a maior perda de massa ocorreu na

segunda etapa. Isso pode evidenciar que os materiais em estudo têm maior porcentagem de águas ligadas quimicamente do que grupos hidroxilas ligados à matriz. Pode-se observar que a relação entre as águas ligadas quimicamente e grupos hidroxilas ligados à matriz varia para cada material, assim como suas respectivas temperaturas onde ocorreu a velocidade máxima de perda de massa na curva DTG.

Com os valores de n obtidos, pode-se determinar a fórmula estequiométrica de cada material preparado:

- ✓ $Nb_2O_5.3,8H_2O$ para o material PC.
- ✓ $Nb_2O_5.3,7H_2O$ para o material PSHu.
- ✓ $Nb_2O_5.3,7H_2O$ para o material PSHc.
- ✓ $Nb_2O_5.3,8H_2O$ para o material ME1.
- ✓ $Nb_2O_5.3,2H_2O$ para o material ME2.
- ✓ $Nb_2O_5.3,1H_2O$ para o material ME6.
- ✓ $Nb_2O_5.3,0H_2O$ para o material ME7.

Não foi possível calcular o valor de n para os materiais ME3, ME4, ME5 e ME8, uma vez que estes materiais apresentaram contaminantes, sendo necessária a utilização de outra técnica para a caracterização do tipo de impureza presente.

5.3.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A espectroscopia de infravermelho foi a técnica empregada para a caracterização dos materiais contaminados (ME3, ME4, ME5 e ME8), já que não foi possível a identificação dos contaminantes pelas outras técnicas empregadas.

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os materiais ME3, ME4, ME5 e ME8 (Figura 22) apresentam bandas na região de 500-900 cm^{-1} atribuída à vibração Nb=O (DROBOT *et al.,* 2008), na região de 1380 cm^{-1} referente à vibração O-H das hidroxilas ligadas ao óxido metálico hidratado (LIU *et al.*, 2008), uma banda estreita em 1640 cm^{-1} atribuída à deformação da água ligada quimicamente à matriz (DROBOT *et al.,* 2008), uma banda larga na região de 3200-3600 cm^{-1} devido ao estiramento dos grupos OH^- ligados à matriz (MUNGASAVALLI; VIRARAGHAVAN; JIN, 2007) e duas bandas à 2920 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} decorrentes do estiramento assimétrico e simétrico do $-CH_2-$ proveniente da cadeia

carbônica do surfatante, respectivamente (DOBSON; RODDICK-LANZILOTTA; MCQUILLAN, 2000).

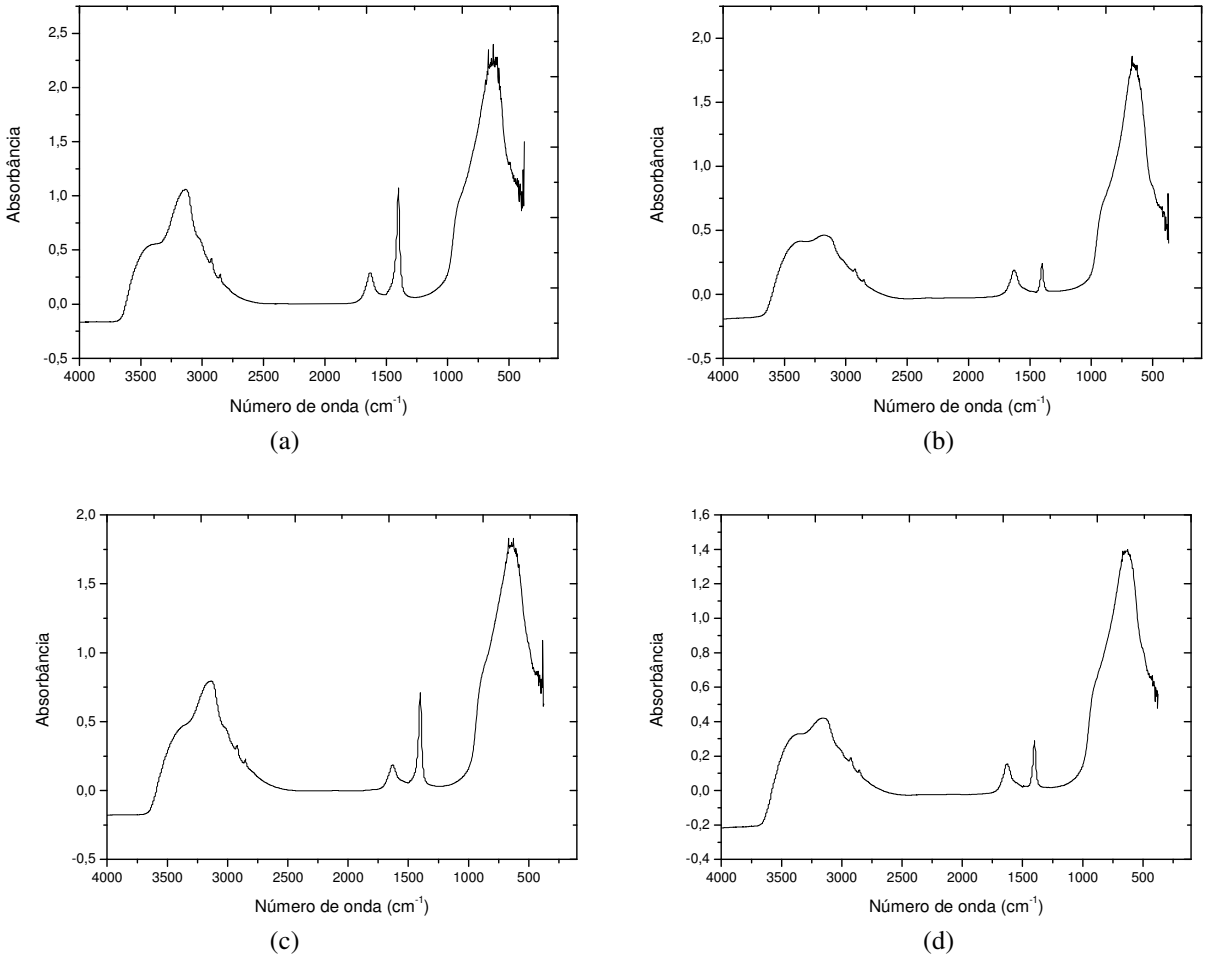


Figura 22- Espectro de absorção no infravermelho para o $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) ME3, (b) ME4, (c) ME5 e (d) ME8.

Desta forma, foi comprovada a contaminação dos materiais ME3, ME4, ME5 e ME8 pelo surfatante CTAB, originalmente presente nas microemulsões utilizadas na síntese desses materiais e que não foi retirado totalmente na lavagem dos mesmos com água destilada e etanol.

Com estes dados foi possível determinar o n dessas amostras. Para estes cálculos foi descontada a perda de massa referente à eliminação do CTAB. Com os valores de n obtidos, pode-se determinar a fórmula estequiométrica de cada material preparado:

- ✓ $Nb_2O_5.3,2H_2O$ para o material ME3.
- ✓ $Nb_2O_5.3,1H_2O$ para o material ME4.
- ✓ $Nb_2O_5.2,1H_2O$ para o material ME5.
- ✓ $Nb_2O_5.2,2H_2O$ para o material ME8.

5.3.4 Análise de área superficial específica pelo método BET.

A área superficial específica está diretamente relacionada ao sítio ativo da superfície do substrato, que no caso dos óxidos metálicos hidratados, são as hidroxilas. Desta forma, a área superficial também influencia na capacidade de adsorção do material, pois quanto maior a área superficial específica, maior a quantidade de sítios na superfície do material e, conseqüentemente, maior a capacidade de adsorção do mesmo. Na Tabela 14 estão os resultados da área superficial específica para os materiais preparados pelo método PC, PSH e para o material preparado pelo método ME que apresentou o menor diâmetro de partícula (ME2).

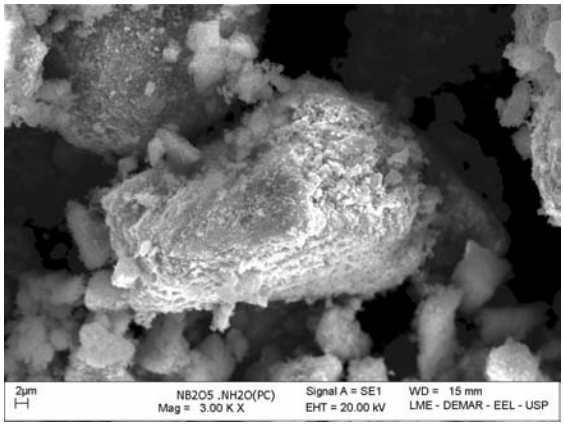
Tabela 14- Resultado da área superficial específica (Sg_{BET}) dos óxidos PC, PSHu, PSHc e ME2.

Materiais	**Sg_{BET} ($m^2.g^{-1}$)**
$Nb_2O_5.nH_2O$/PC	16
$Nb_2O_5.nH_2O$/PSHu	46
$Nb_2O_5.nH_2O$/PSHc	0
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME2	60

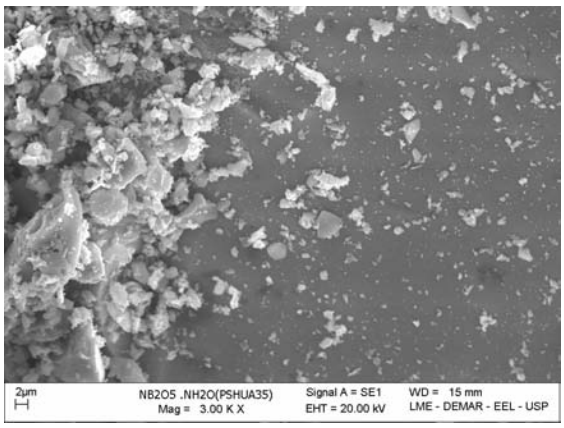
Pode-se observar que o material ME2 apresenta maior área superficial específica que os materiais preparados pelo método PC e PSH. Dentre os materiais preparados pelo método PSH, o material PSHu apresenta maior área superficial específica que o material PSHc como observado na literatura (TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005).

5.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).

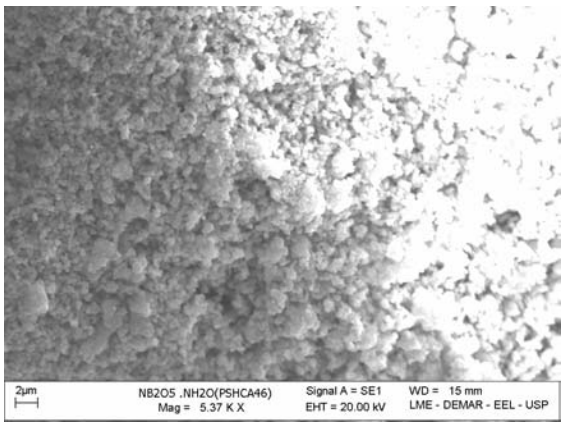
A partir das micrografias MEV (Figuras 23 e 24) pode ser visualizado que as nanopartículas dos materiais preparados formam redes aglomeradas da ordem de micrômetros. Os aglomerados dos materiais preparados pelo método PSHc e ME apresentam-se mais uniformemente distribuídos que os aglomerados dos meteriais preparados pelo método PC e PSHu, sugerindo melhor homogeneidade das nanopartículas desses materiais.



(a)

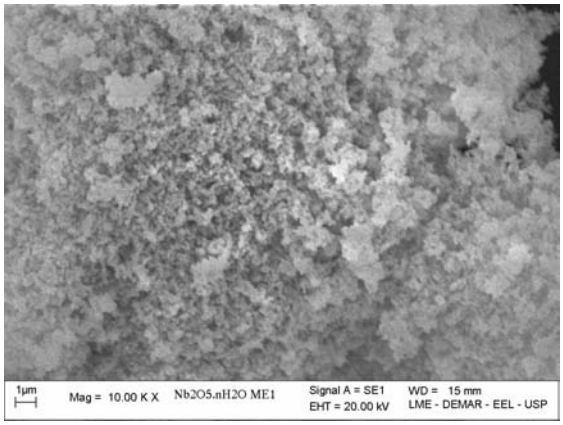


(b)

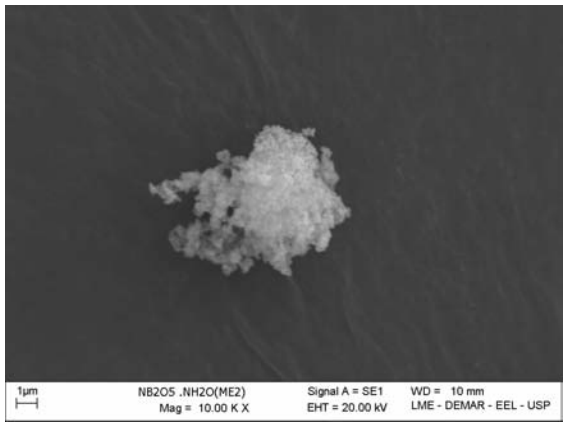


(c)

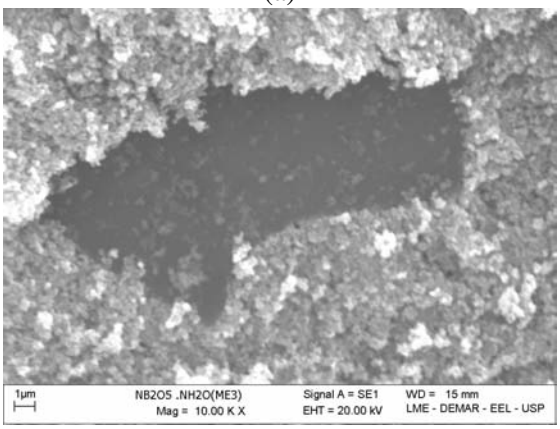
Figura 23- Micrografias MEV do $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu, (c) PSHc.



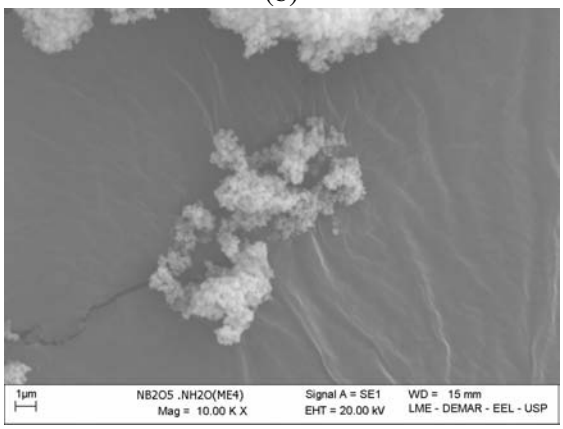
(a)



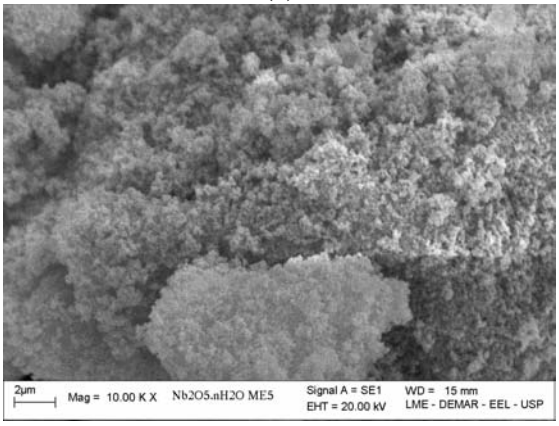
(b)



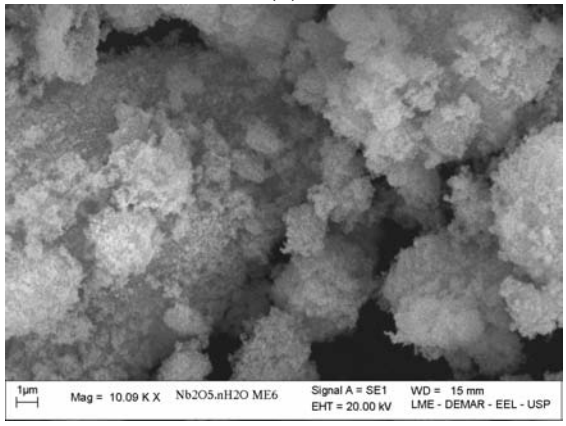
(c)



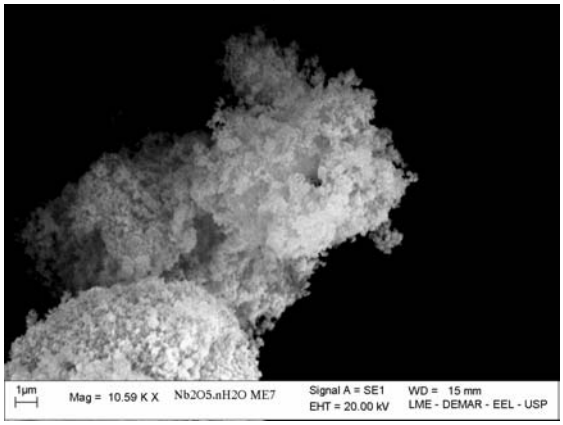
(d)



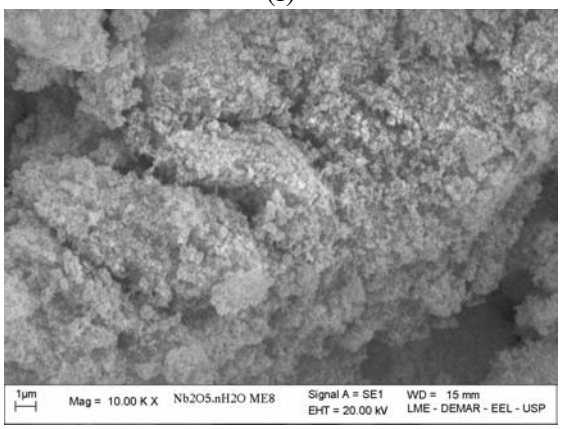
(e)



(f)



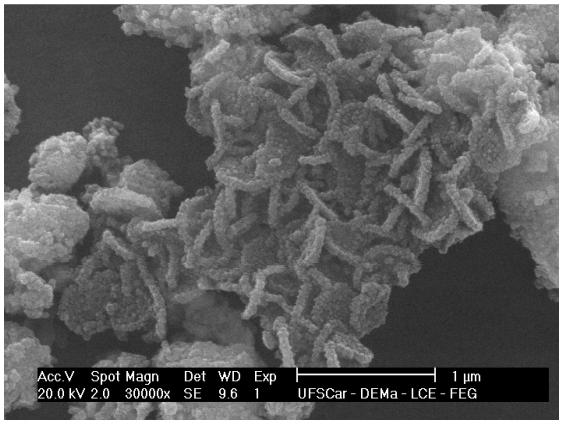
(g)



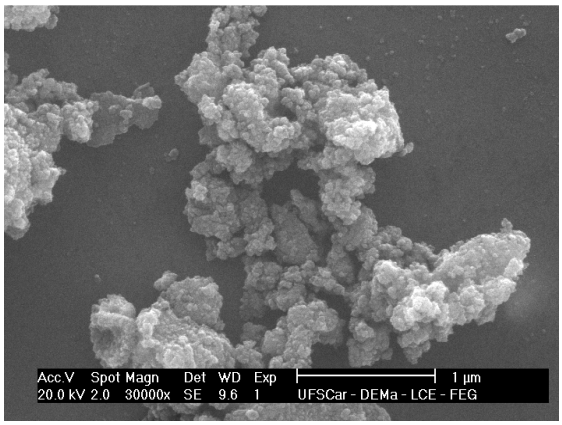
(h)

Figura 24- Micrografias MEV do $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) ME1, (b) ME2, (c) ME3, (d) ME4, (e) ME5, (f) ME6, (g) ME7 e (h) ME8.

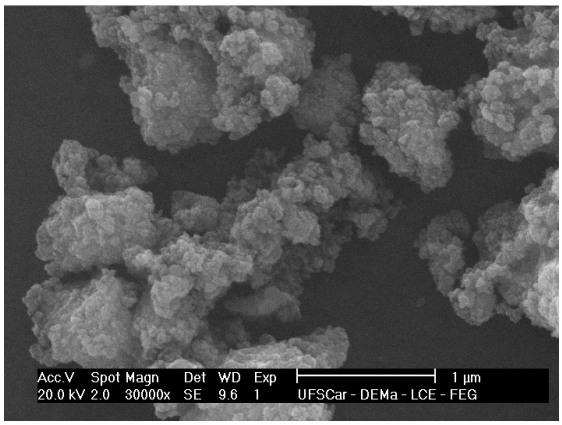
Não foi possível determinar o tamanho e a forma das partículas dos materiais preparados devido à resolução do microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado. Dessa forma foram realizadas novas imagens em um microscópio eletrônico de varredura com canhão por emissão de campo (MEV/FEG). As Figuras de 25 a 30 mostram as micrografias MEV/FEG dos materiais preparados.



(a)

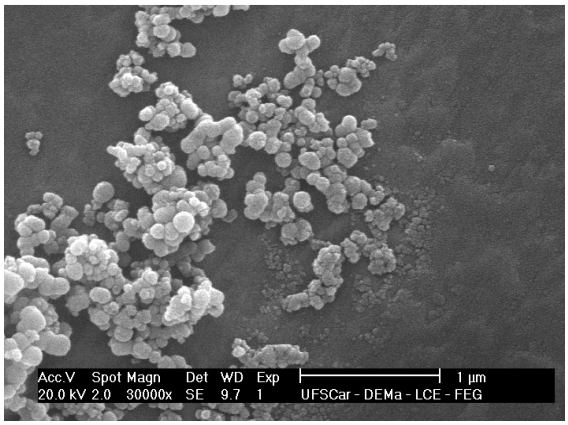


(b)

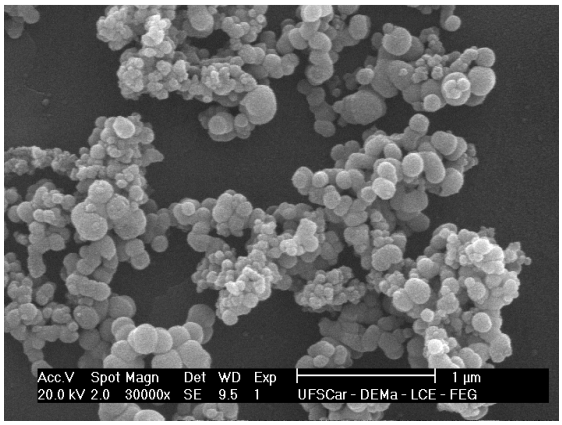


(c)

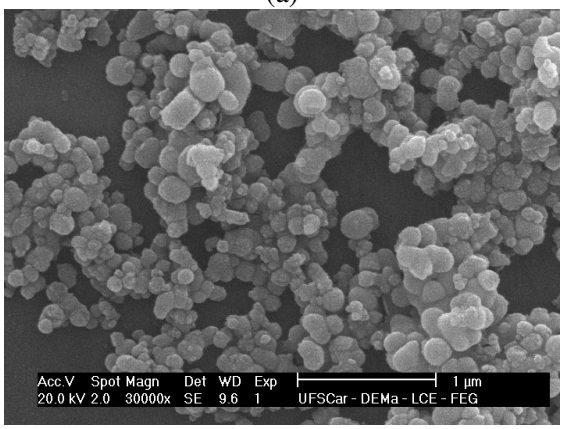
Figura 25- Micrografias MEV/FEG do $Nb_2O_5.nH_2O$ com ampliação de 30000X: (a) PC, (b) PSHu, (c) PSHc.



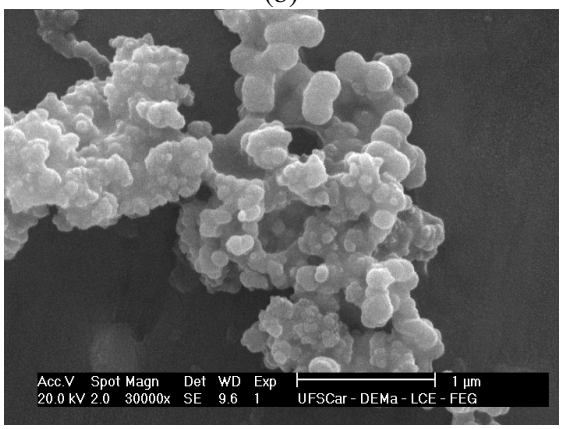
(a)



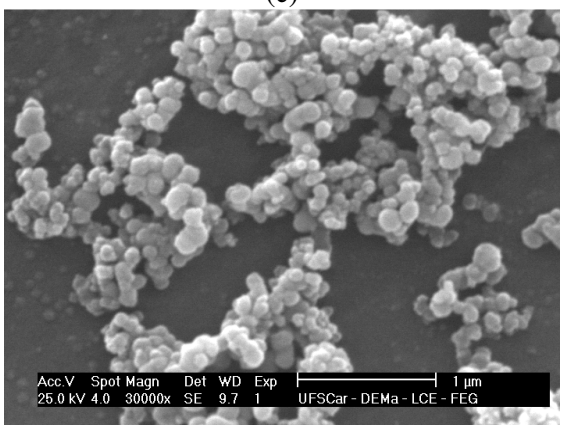
(b)



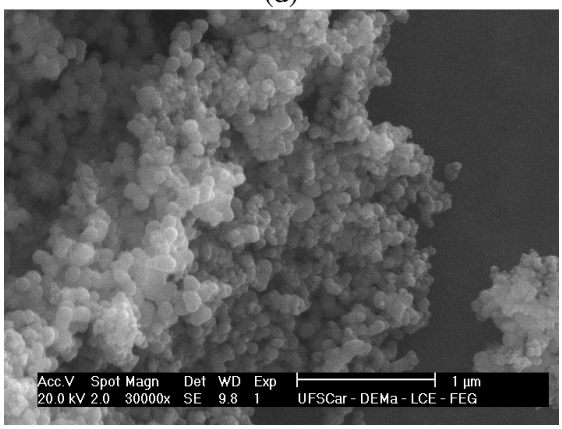
(c)



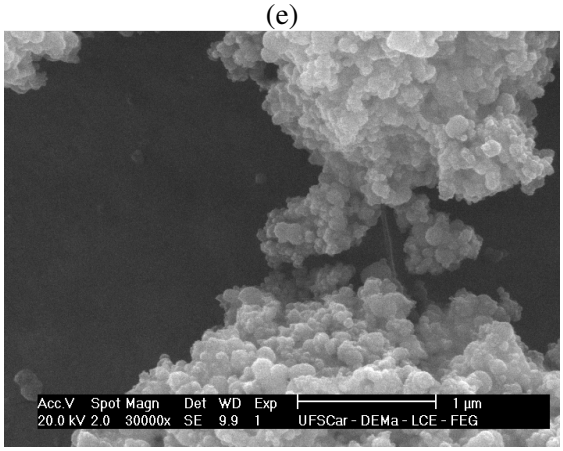
(d)



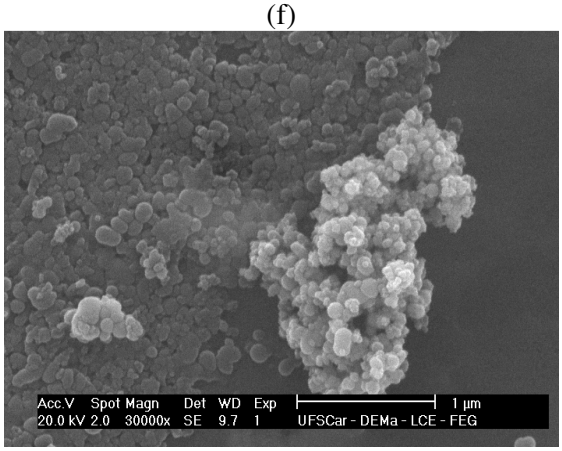
(e)



(f)

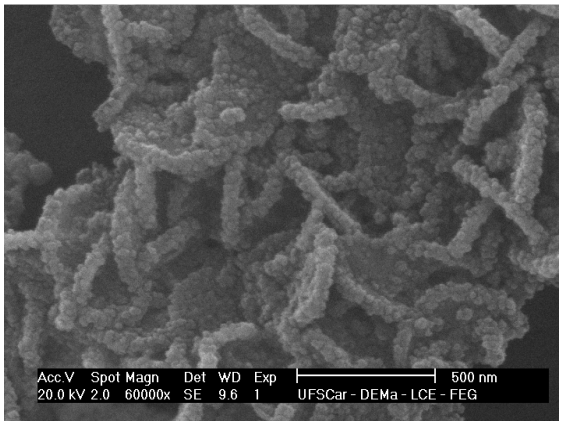


(g)

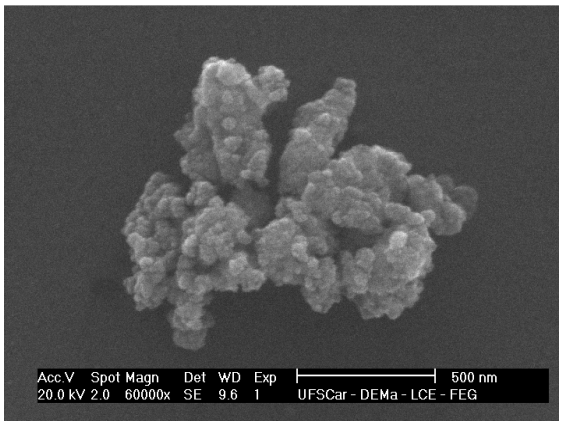


(h)

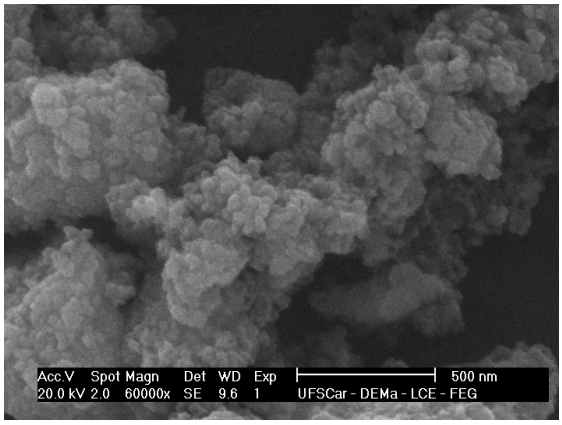
Figura 26- Micrografias MEV/FEG do $Nb_2O_5.nH_2O$ com ampliação de 30000X: (a) ME1, (b) ME2, (c) ME3, (d) ME4, (e) ME5, (f) ME6, (g) ME7 e (h) ME8.



(a)



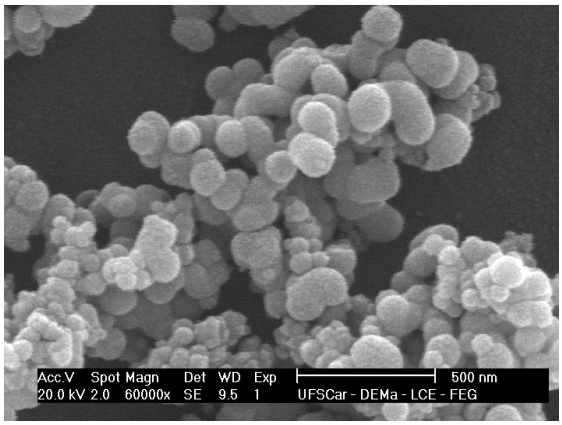
(b)



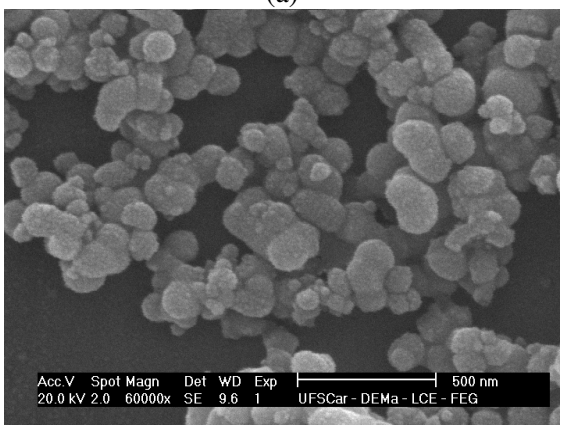
(c)

Figura 27- Micrografias MEV/FEG do $Nb_2O_5.nH_2O$ com ampliação de 60000X: (a) PC, (b) PSHu, (c) PSHc.

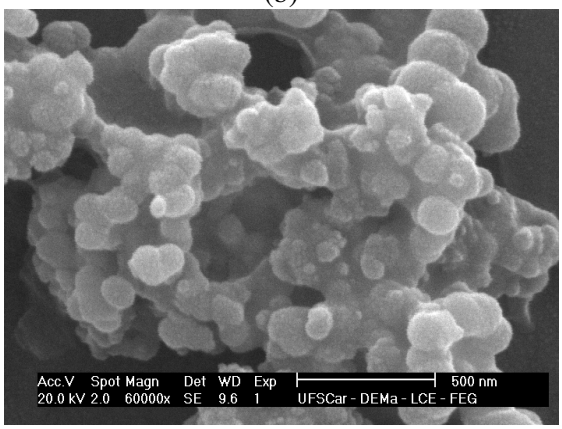
(a)



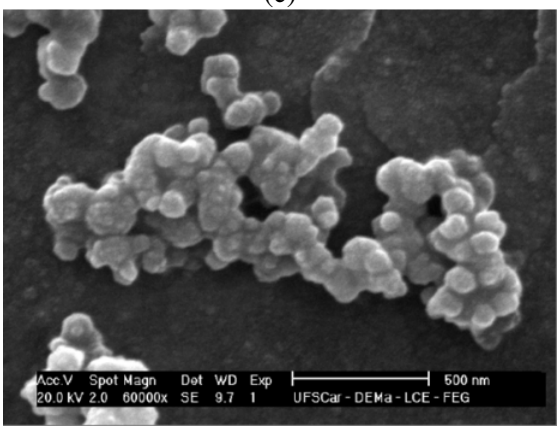
(b)



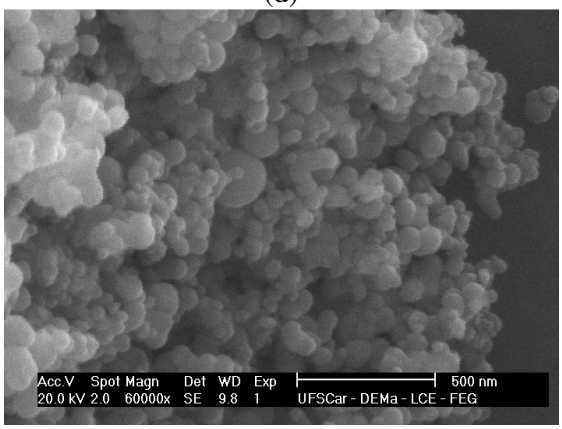
(c)



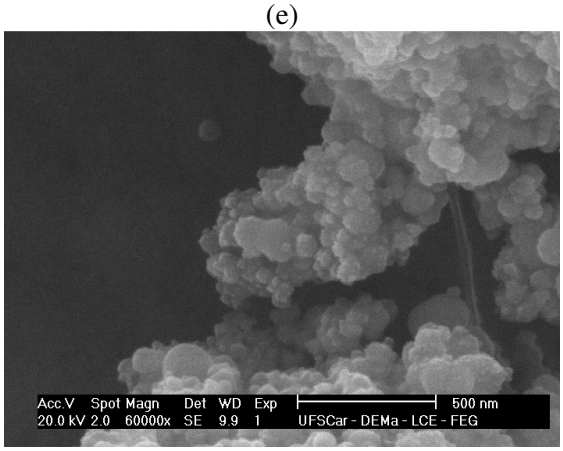
(d)



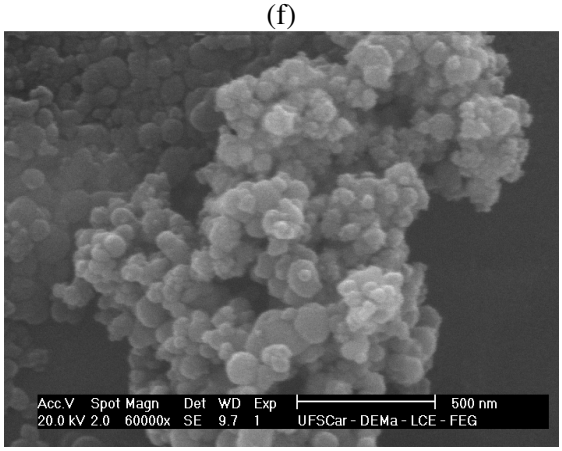
(e)



(f)

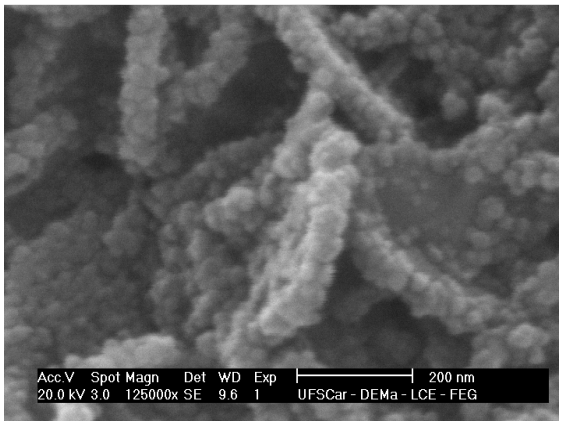


(g)

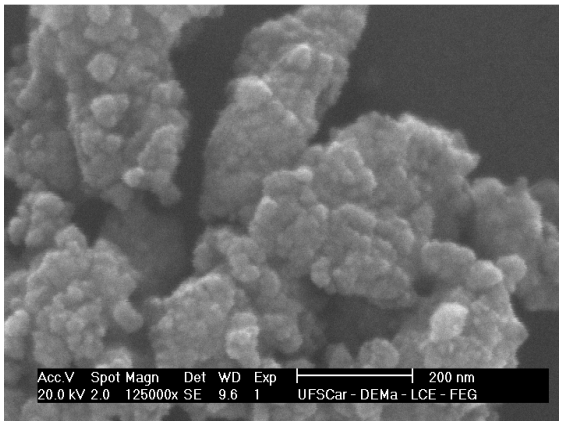


(h)

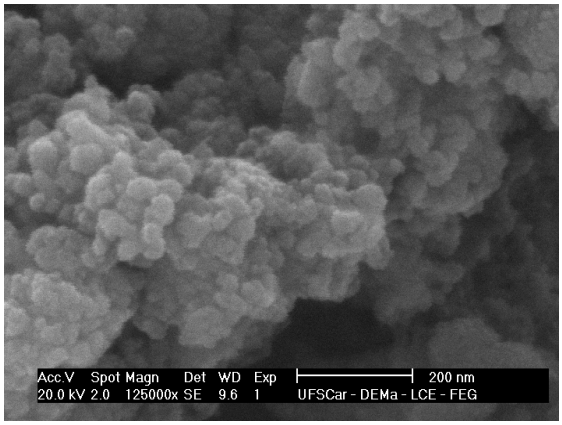
Figura 28- Micrografias MEV/FEG do $Nb_2O_5.nH_2O$ com ampliação de 60000X: (a) ME1, (b) ME2, (c) ME3, (d) ME4, (e) ME5, (f) ME6, (g) ME7 e (h) ME8.



(a)

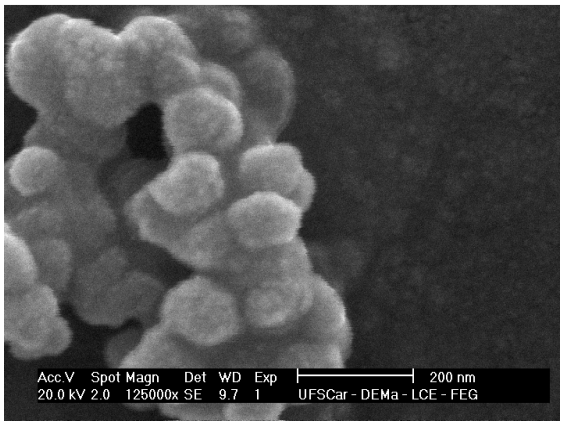


(b)

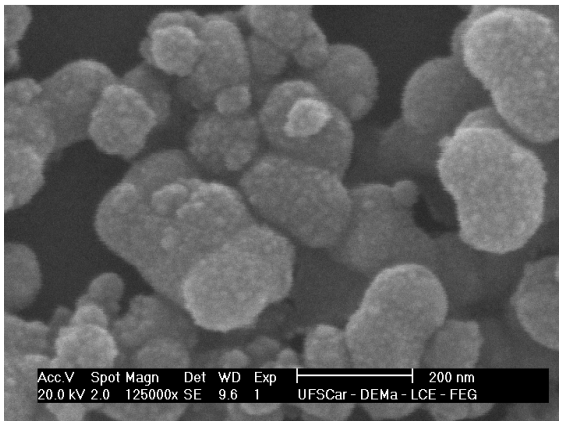


(c)

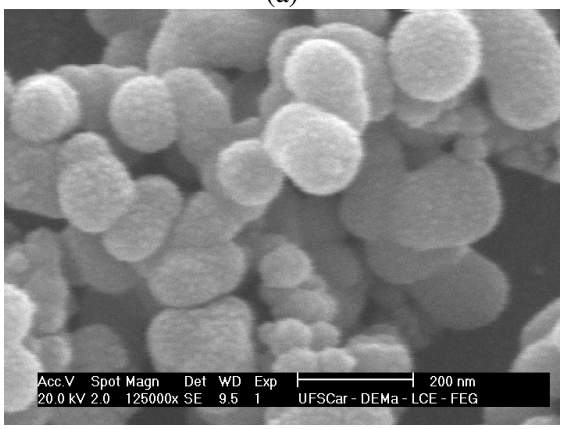
Figura 29- Micrografias MEV/FEG do $Nb_2O_5.nH_2O$ com ampliação de 125000X: (a) PC, (b) PSHu, (c) PSHc.



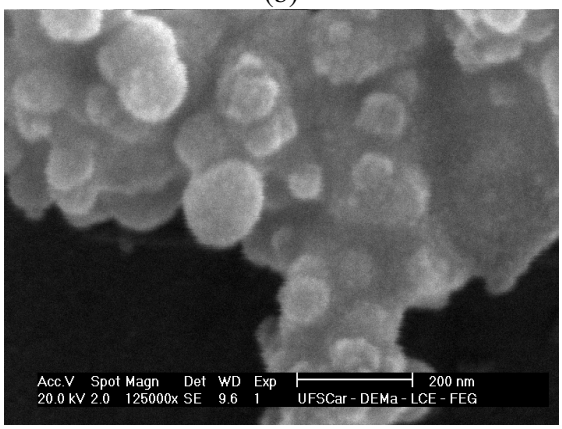
(a)



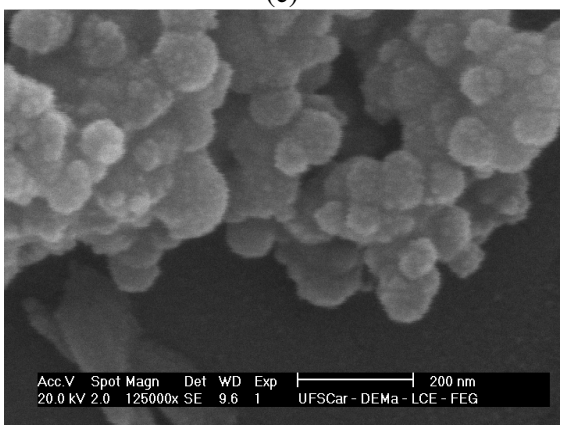
(b)



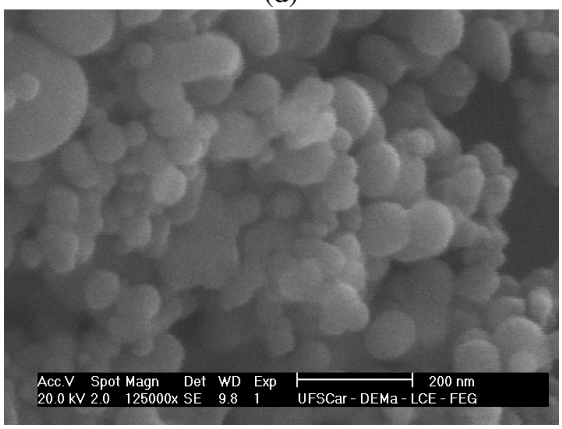
(c)



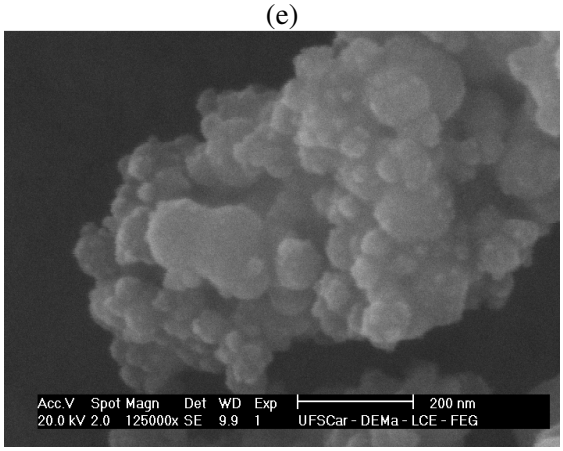
(d)



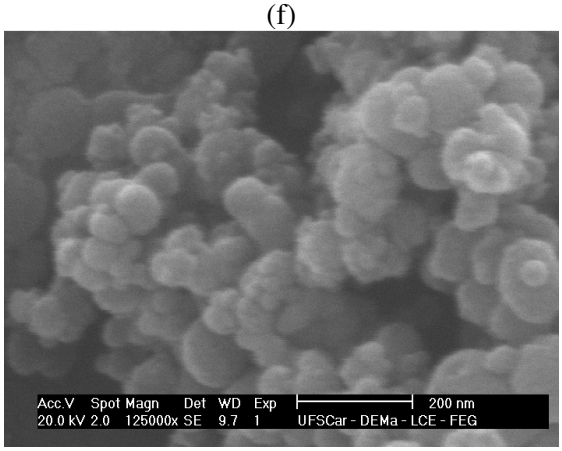
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 30- Micrografias MEV/FEG do $Nb_2O_5.nH_2O$ com ampliação de 125000X: (a) ME1, (b) ME2, (c) ME3, (d) ME4, (e) ME5, (f) ME6, (g) ME7 e (h) ME8.

As micrografias MEV-FEG apresentadas nas Figuras de 25 a 30 confirmam a maior uniformidade dos aglomerados de partículas dos materiais preparados pelo método PSHc e ME em relação aos preparados pelo método PC e PSHu. O material preparado pelo método PC apresenta dois tipos de aglomerados, um com formato de bastonetes e outro com formato altamente heterogêneo. Pode-se observar que os materiais preparados pelo método ME, apresentam-se como aglomerados com tendência as esfericidade.

A Figura 31 mostra a micrografia MEV/FEG de um aglomerado correspondente à amostra ME2. Devido à resolução do equipamento, não foi possível diferenciar nitidamente as nanopartículas que compõe o aglomerado.

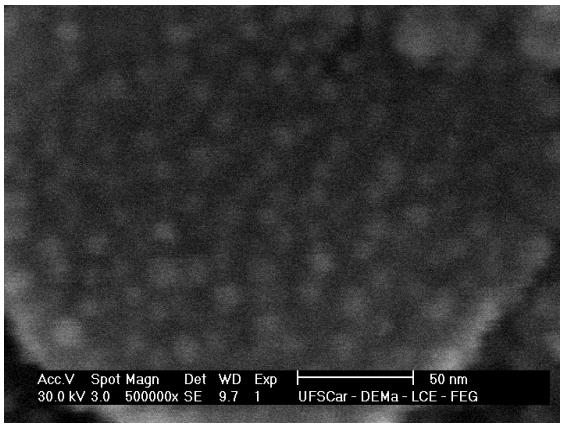
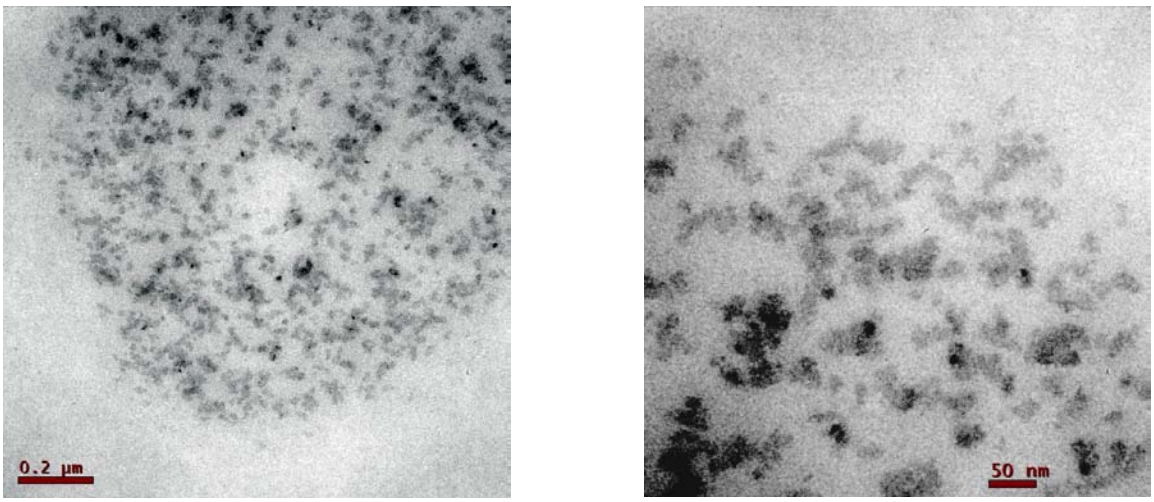


Figura 31- Micrografia MEV/FEG do $Nb_2O_5.nH_2O$/ME2 com ampliação de 500000X.

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para a caracterização da amostra ME2, material que apresenta menor diâmetro de partícula calculado pela equação de Scherrer (0,78 nm).



(a) (b)

Figura 32- Micrografias MET do $Nb_2O_5.nH_2O$/ME2.

As micrografias MET do material ME2 (Figuras 32a e 32b) não permitem a identificação de uma única partícula, porém foi possível a identificação de aglomerados menores que 50 nm.

As análises de EDS foram realizadas para a determinação da composição química dos materiais preparados e os resultados encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15- Resultados obtidos por EDS para a análise da composição elementar dos materiais preparados**.**

	Elemento	% Peso	% Atômica
$Nb_2O_5.nH_2O$/PC	O	14.77	50.15
	Nb	85.23	49.85
$Nb_2O_5.nH_2O$/PSHu	O	25.11	66.07
	Nb	74.89	33.93
$Nb_2O_5.nH_2O$/PSHc	O	36.98	77.31
	Nb	63.02	22.69
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME1	O	16.55	53.53
	Nb	83.45	46.47
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME2	O	40.25	79.64
	Nb	59.75	20.36
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME3	O	23.06	51.75
	Nb	12.31	23.26
	F	64.64	24.99
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME4	O	20.20	59.51
	Nb	79.80	40.49
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME5	O	17,67	55,48
	Nb	82,23	44,52
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME6	O	26,36	67,51
	Nb	73,64	32,49
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME7	O	23,36	63,90
	Nb	74,64	36,10
$Nb_2O_5.nH_2O$/ME8	O	30,07	71,41
	Nb	69,93	28,59

Os resultados das análises por EDS (Tabela 15) mostram que os materiais apresentam picos dos elementos oxigênio e nióbio. O material ME3 apresenta, além dos picos já mencionados, pico do elemento Flúor, oriundo do processo de preparação no qual se utiliza ácido fluorídrico para a solubilização do nióbio metálico, que não foi retirado totalmente na lavagem do mesmo com água destilada. Foram observadas variações na composição atômica e elementar desses materiais, as quais são decorrentes do processo de preparação.

De acordo com a Tabela 15, o material que apresenta maior porcentagem atômica de oxigênio em sua composição é o ME2 (79,64%), enquanto que o material que apresenta a menor porcentagem atômica de oxigênio é o PC (50,15%). A porcentagem atômica de

oxigênio na composição dos materiais preparados via microemulsão inversa varia de acordo com a ordem de adição das microemulsões. Comparando-se os materiais ME1 e ME2, ME3 e ME4, ME5 e ME6 ME7 e ME8, pode-se observar que os materiais preparados pela adição da MI na MII (ME2, ME4, ME6 e ME8) apresentam maior porcentagem atômica de oxigênio. Dentre os materiais preparados pelo método da precipitação em solução homogênea, o que apresentou maior porcentagem atômica de oxigênio foi o material preparado com carbonato de amônio como agente precipitante, como observado na literatura (TAGLIAFERRO, 2003).

5.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÍONS FOSFATO EM ÓXIDO DE NIÓBIO HIDRATADO.

5.4.1 Cinética de adsorção.

Os experimentos cinéticos foram realizados em batelada, num período de 12 horas, com concentrações iniciais de íons fosfato de 10,00 e 50,00 $mg.L^{-1}$ para os materiais PC, PSHu e ME2 e de 0,25; 0,50 e 1,00 $mg.L^{-1}$ para o material PSHc, pois para este material (PSHc) não houve adsorção apreciável na faixa de concentração de 10 a 50 $mg.L^{-1}$. O objetivo do estudo cinético foi avaliar o tempo necessário para que o equilíbrio termodinâmico da adsorção fosse alcançado. Os resultados dos experimentos cinéticos são mostrados através dos perfis dos adsorventes (curvas q_e *vs* t), que demonstram de um modo geral a capacidade de adsorção.

A Figura 33 apresenta os resultados cinéticos, onde se observa a capacidade de remoção de íons fosfato em função do tempo para os adsorventes ME2, PSHu e PC.

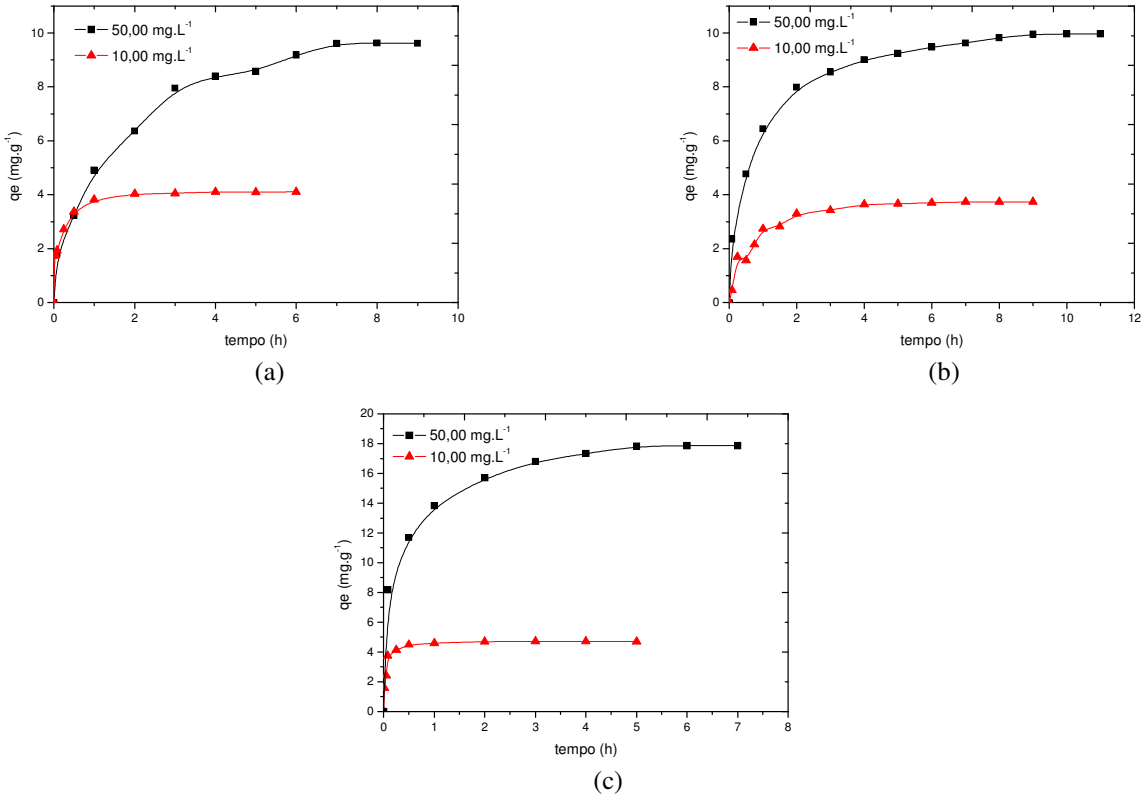


Figura 33- Cinética de adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu e (c) ME2.

A partir da Figura 33, pode-se observar que um aumento na concentração inicial de fosfato faz com que seja necessário um tempo maior para que o equilíbrio seja alcançado. O material ME2 apresenta cinética mais rápida (5h), sendo seguido pelo PC e PSHu que precisam de tempos mais longos para atingir o equilíbrio (7 e 9h, respectivamente). Portanto, para a realização dos estudos posteriores (pH, equilíbrio, termodinâmica e dessorção) utilizou-se um tempo de contato de 5h para o óxido ME2, de 7h para o PC e de 9h para o PSHu.

A Figura 34 mostra a cinética de adsorção de íons fosfato em óxido PSHc.

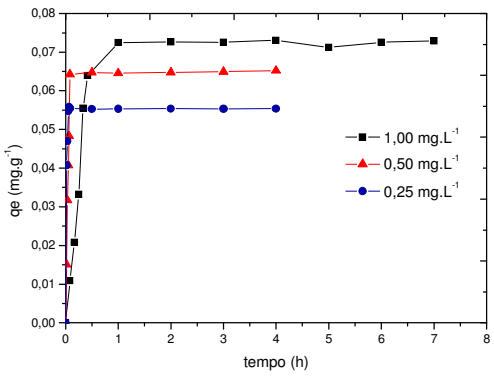


Figura 34- Cinética de adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$ (PSHc).

Observa-se que um aumento na concentração inicial de fosfato faz com que seja necessário um tempo de contato maior (30 min) para que se atinja o equilíbrio. Portanto utilizou-se esse tempo de contato para a realização dos estudos posteriores (pH, equilíbrio, termodinâmica e dessorção).

Os parâmetros cinéticos da reação de adsorção de fosfato nos materiais PC, PSHu, ME2 e PSHc calculados pelos três modelos propostos (1ª ordem, 2ª ordem e difusão) são apresentados nas Tabelas de 16 a 19.

Tabela 16- Parâmetros cinéticos da reação de adsorção de fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$/PC.

Co	1ª ordem			2ª ordem			Difusão	
(mg/L)	k_1	qe_1	r	k_2	qe_2	r	k_{in}	r
50	0,38	7,73	0,98	0,09	10,73	0,99	3,74	0,94
10	1,36	1,91	0,92	2,82	4,17	1,00	2,66	0,97

Tabela 17- Parâmetros cinéticos da reação de adsorção de fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$/PSHu.

Co	1ª ordem			2ª ordem			Difusão	
(mg/L)	k_1	qe_1	r	k_2	qe_2	r	k_{in}	R
50	0,44	6,10	0,98	0,17	10,47	1,00	1,27	0,97
10	0,75	2,66	0,98	0,46	4,01	1,00	1,99	0,88

Tabela 18- Parâmetros cinéticos da reação de adsorção de fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$/ME2.

Co	1ª ordem			2ª ordem			Difusão	
(mg/L)	k_1	qe_1	r	k_2	qe_2	r	k_{in}	r
50	0,97	12,31	0,91	0,20	18,57	1,00	5,29	0,94
10	3,12	1,87	0,82	6,71	4,75	1,00	1,22	0,87

Tabela 19- Parâmetros cinéticos da reação de adsorção de fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$/PSHc.

Co	1ª ordem			2ª ordem			Difusão	
(mg/L)	k_1	qe_1	R	k_2	qe_2	R	k_{in}	r
1,00	5,92	0,13	0,90	64,04	0,08	1,00	0,16	0,96
0,50	21,50	0,07	1,00	600,58	0,07	1,00	0,29	0,97
0,25	60,55	0,05	0,84	3668,41	0,06	1,00	0,13	0,94

O modelo cinético de pseudo 2ª ordem é um modelo empírico e não apresenta um significado físico, mas é muito citado na literatura por diversos autores aplicando-se muito bem aos materiais preparados. Para este modelo, a constante diminui com o aumento da concentração inicial. Portanto, a constante é totalmente dependente da concentração inicial de íons fosfato. Um aumento na concentração inicial resulta em um significativo aumento no qe_2.

5.4.2 Efeito da variação do pH.

A Figura 35 mostra a capacidade de adsorção dos materiais preparados, com relação aos diferentes pHs. A concentração inicial de íons fosfato utilizada nos experimentos foi de 50,00 mg.L^{-1} para os materiais PC, PSHu e ME2 e de 1,00 mg.L^{-1} para o PSHc.

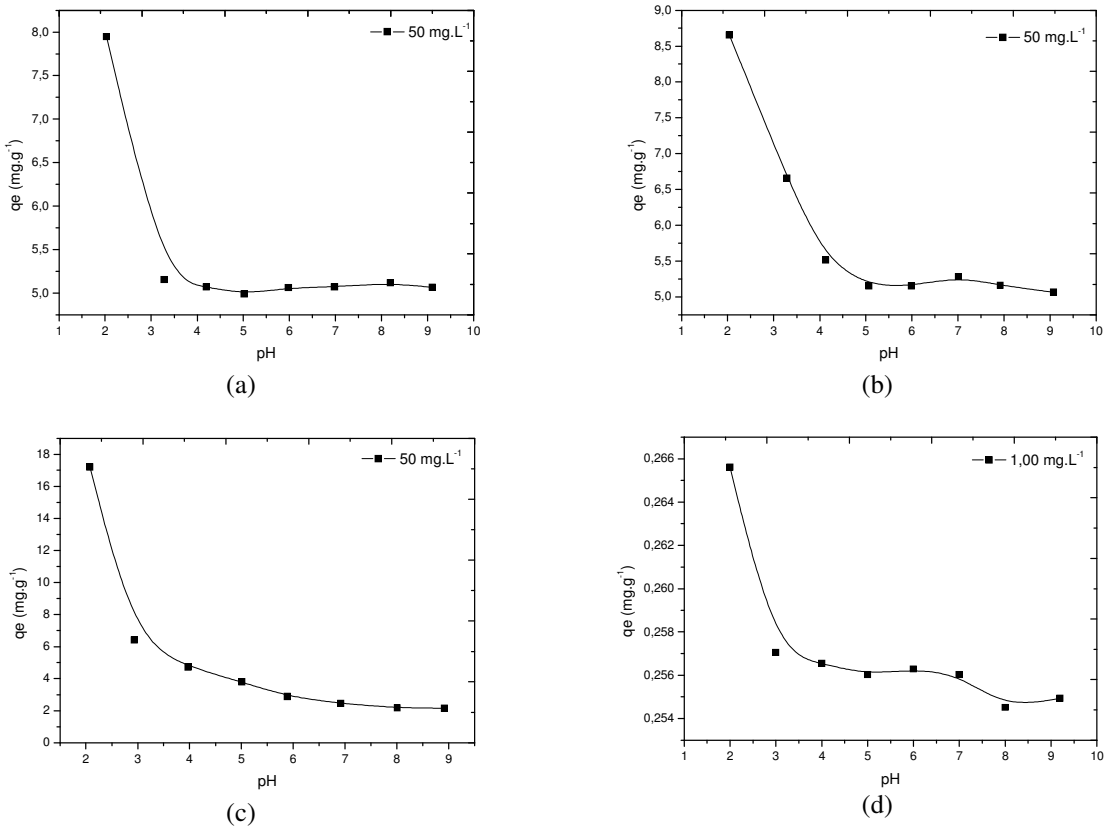


Figura 35- Estudo do efeito do pH na capacidade de adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu, (c) ME2 e (d) PSHc.

O $Nb_2O_5.nH_2O$ é um óxido metálico anfótero com ponto de carga zero em pH igual a 3,5 (INOUE *et al.*, 1988), adsorvendo cátions em pH elevado e ânions em pH baixo. A capacidade de troca aniônica é fortemente influenciada pelo pH da solução, pela espécie iônica do fosfato e pela superfície do adsorvente. A Figura 35 mostra que a quantidade de íons adsorvidos nos materiais preparados diminui com o aumento do pH da solução inicial. Dependendo do pH da solução podem existir 3 diferentes espécies iônicas de fosfato: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{-2} e PO_4^{-3} (pK_1=2,15, pK_2=7,20 e pK_3=12,33) (CHITRAKAR *et al.*, 2006a). O aumento na quantidade de fosfato adsorvida com a diminuição do pH da solução pode ser atribuída ao fato da superfície do $Nb_2O_5.nH_2O$ estar mais positivamente carregada em meio ácido, com isso os íons $H_2PO_4^-$ (espécie predominante em pH<4) são mais fortemente atraídos em função do aumento da atração eletrostática (BISWAS *et al.*, 2007). Analogamente, em meio básico a

superfície do $Nb_2O_5.nH_2O$ está mais negativamente carregada, repelindo assim os ânions da solução, o que leva à um decréscimo na quantidade adsorvida. Similar dependência do pH também foi observada na adsorção de íons fosfato em $ZrO(OH)_2.(Na_2O)_{0,05}.1,5H_2O$ (CHITRAKAR *et al.*, 2006a). Sendo assim, o pH 2 foi o escolhido para conduzir os experimentos por ser o pH ótimo para a adsorção (Figura 35).

5.4.3 Isoterma de adsorção.

Os dados de adsorção foram ajustados pelo modelo de Langmuir e de Freundlich que são os mais utilizados para o estudo de adsorção de íons fosfato (GOLDER; SAMANTA; RAY, 2006; CHUBAR *et al.*, 2005). A faixa de concentração estudada foi de 10,00 a 50,00 $mg.L^{-1}$ para os materais PC, PSHu e ME2 e de 0,10 a 1,00 $mg.L^{-1}$ para o PSHc. As isotermas de Langmuir e Freundlich são mostradas nas Figuras 36 e 37, respectivamente.

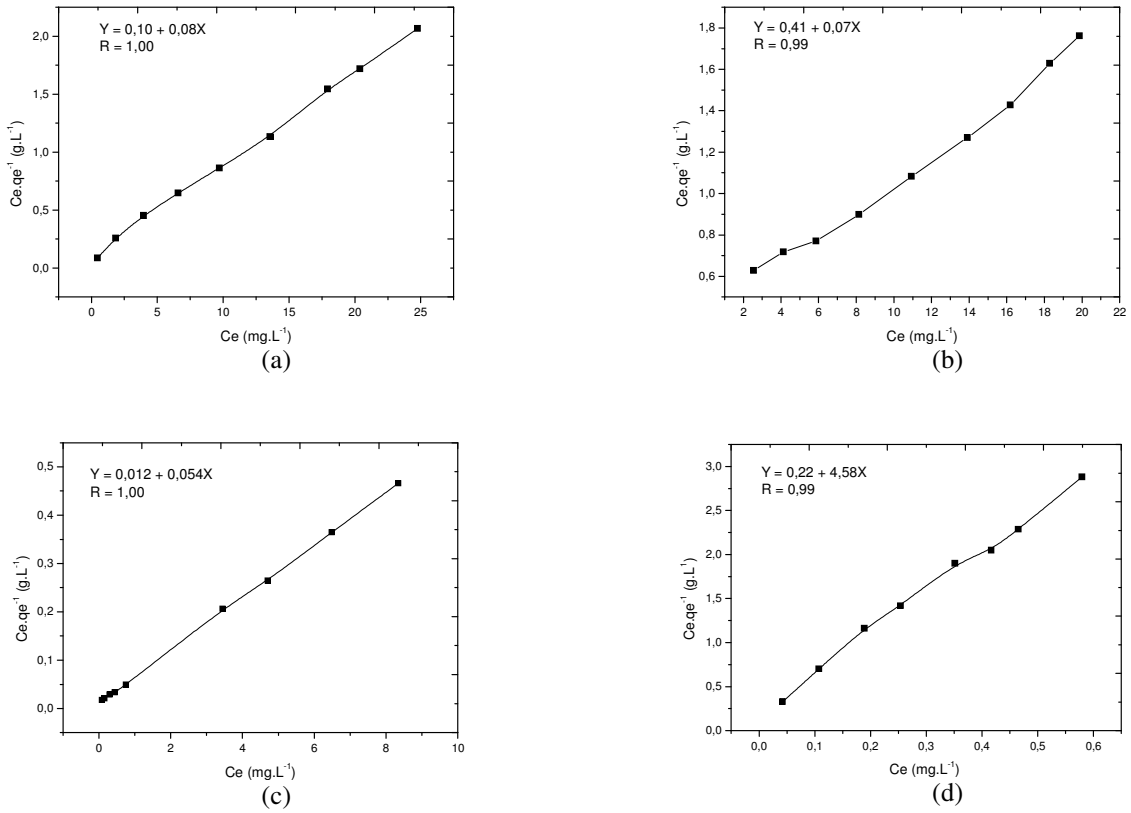


Figura 36- Isoterma de Langmuir para adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu, (c) ME2 e (d) PSHc.

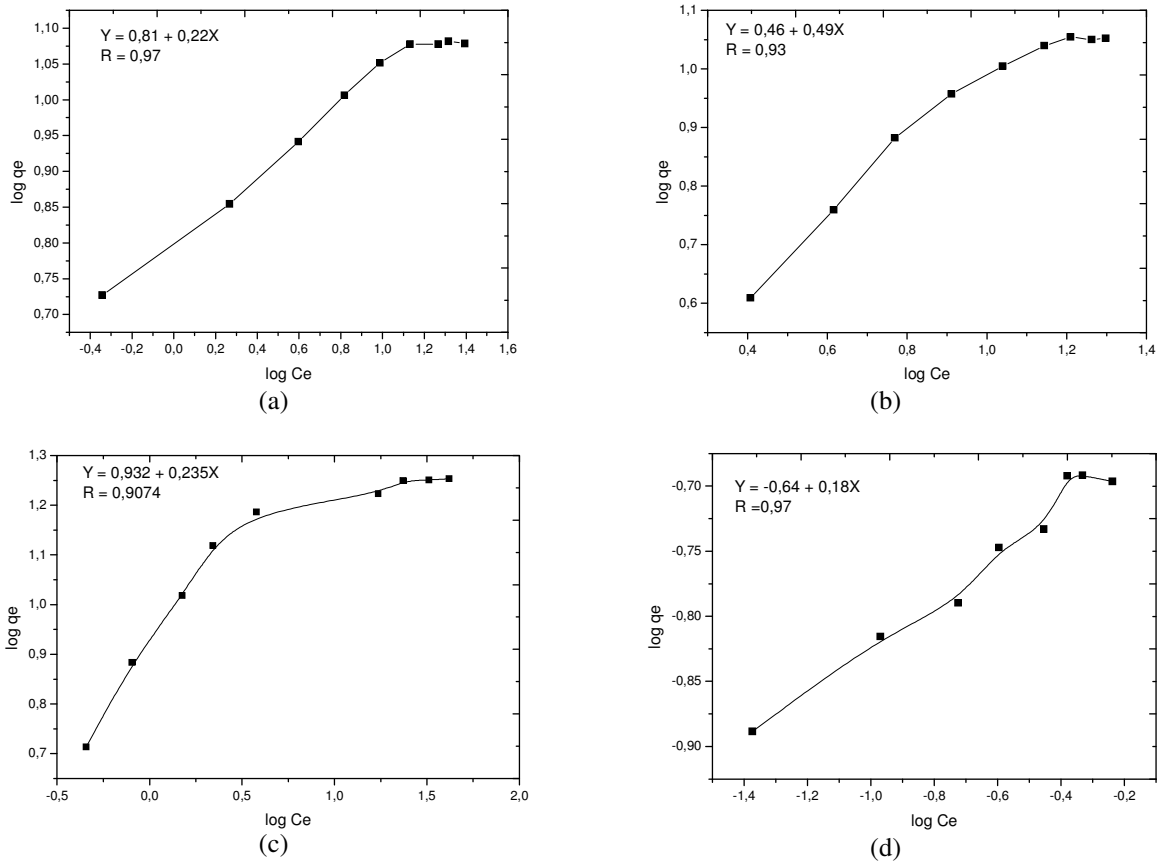


Figura 37- Isoterma de Freundlich para adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu, (c) ME2 e (d) PSHc.

As constantes de Langmuir e de Freundlich foram determinadas pela regressão linear das equações linearizadas e estão listadas na Tabela 20.

Tabela 20- Parâmetros da isoterma de Langmuir e de Freundlich para a adsorção de PO_4^{-3} nos materiais preparados.

Material	Parâmetros de Langmuir				Parâmetros de Freundlich		
	Q_o (mg.g^{-1})	b (L.mg^{-1})	R_L	r	K_f	1/n	R
PC	12,58	0,81	0,05	1,00	6,45	0,22	0,97
PSHu	15,41	0,16	0,24	0,99	2,90	0,49	0,93
ME2	18,36	4,71	0,03	1,00	8,56	0,24	0,91
PSHc	0,22	21,30	0,08	0,99	0,22	0,18	0,97

Os valores dos coeficientes de correlação das retas mostram que o modelo de Langmuir descreve melhor os dados da adsorção e os valores de R_L indicam que a adsorção é um processo favorável na faixa de concentração estudada para todos os materiais preparados. Através da constante Q_0, observa-se a seguinte ordem para a capacidade de adsorção: ME2>PSHu>PC>PSHc. Este comportamento está diretamente relacionado com a área superficial específica dos materiais, pois quanto maior a área superficial específica maior a

quantidade de íons ou moléculas adsorvidos. O óxido PSHc apresentou capacidade de adsorção bem inferior aos demais (Tabela 20), devido à sua baixa área superficial (0 $m^2.g^{-1}$).

Na Tabela 21 estão listados alguns adsorventes encontrados na literatura com suas respectivas área superficial específica e capacidade de adsorção máxima para íons fosfato.

Tabela 21- Capacidade de adsorção máxima (Q_o)e área superficial específica (Sg_{BET})de alguns adsorventes citados na literatura.

Adsorvente	Sg_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Q_o ($mg.g^{-1}$)	Referências
$WO_3.nH_2O/\Delta$	____	0,08	RODRIGUES; SILVA, 2008
$WO_3.nH_2O$	____	0,09	RODRIGUES; SILVA, 2008
Paligorsquita	206	3,73	YE *et al.*, 2006
$ZnCl_2$ ativado	____	5,10	NAMASIVAYAM; SANGEETHA, 2004
Escória de aço	2	5,30	XIONG *et al.*, 2008
AlOOH	166	13,59	XIAOFANG *et al.*, 2007
α- Al_2O_3	89	9,41	XIAOFANG *et al.*, 2007
Hidróxido duplo lamelar de Mg^{+2} e Al^{+3}	210	19,07	DAS *et al.*, 2006
$Fe_2O_3.2Al_2O_3.nH_2O$	388	20,80	CHUBAR *et al.*, 2005
$Fe_2O_3.Al_2O_3.nH_2O$	396	22,90	CHUBAR *et al.*, 2005
ZrO_2	232	29,71	LIU *et al.*, 2008

Através das Tabelas 20 e 21, pode-se observar que o $Nb_2O_5.nH_2O$/ME2 possui capacidade de adsorção máxima próxima à dos adsorventes com maior capacidade de adsorção citados na literatura. Observa-se também que o material PSHc possui capacidade de adsorção muito baixa, com capacidade superior apenas à dos adsorventes estudados por RODRIGUES; SILVA (2008). Os materiais PC e PSHu também demonstraram ser bons materiais adsorventes. Todos os materiais preparados apresentam menor área superficial específica quando comparados aos materiais apresentados na Tabela 21, sendo essa diferença ainda mais significante para o $Nb_2O_5.nH_2O$/PSHc.

5.4.4 Termodinâmica de adsorção.

Os experimentos termodinâmicos foram realizados em batelada com concentração inicial de íons fosfato de 50,00 $mg.L^{-1}$ para os materiais PC, PSHu e ME2 e de 1,00 $mg.L^{-1}$ para o material PSHc. A Figura 38 apresenta os resultados termodinâmicos, onde se observa a capacidade de remoção de íons fosfato em função da temperatura para os adsorventes estudados.

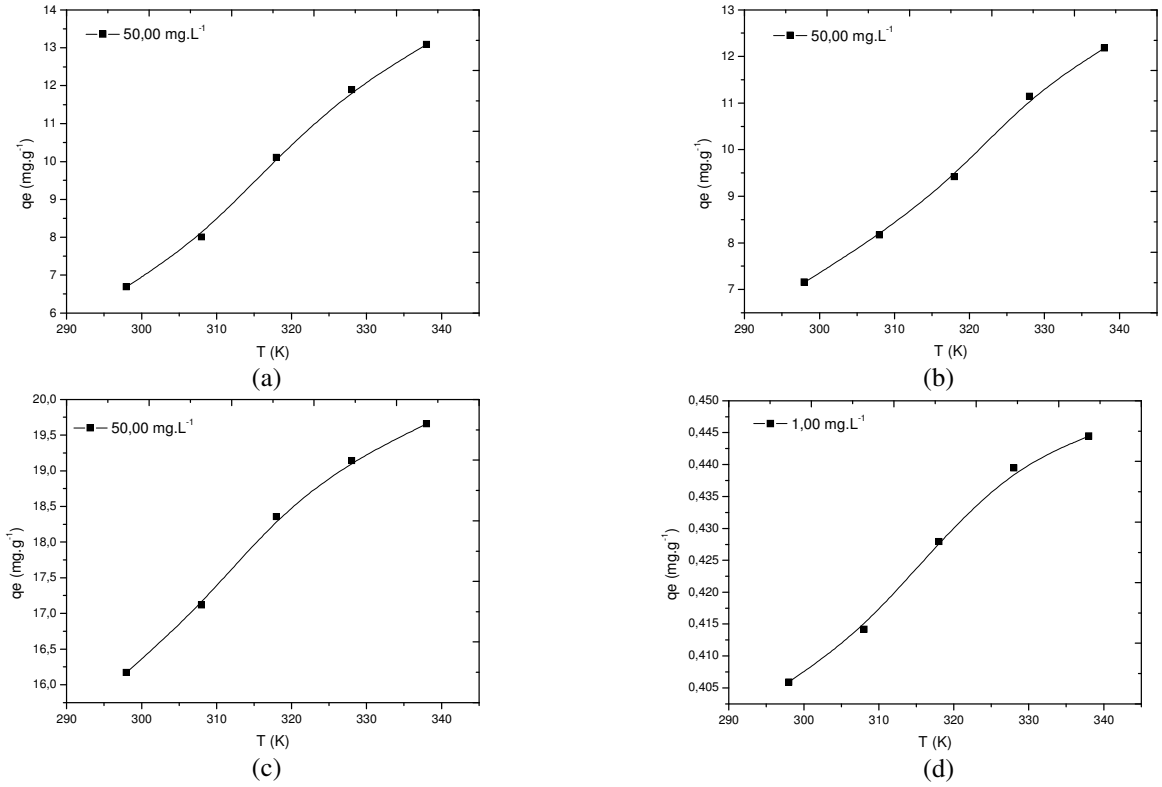


Figura 38- Termodinâmica de adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$: (a) PC, (b) PSHu (c) ME2 e (d) PSHc.

Os resultados mostram (Figura 38) um aumento na quantidade de íons fosfato adsorvidos com o aumento da temperatura, indicando que o processo de adsorção de íons fosfato nos materiais preparados é endotérmico (SOARES; ALLEONI; CASAGRANDE, 2005).

A distribuição dos íons fosfato entre a fase líquida e sólida é uma medida da posição de equilíbrio do processo de adsorção e o estado deste sistema pode ser definido por um conjunto de propriedades termodinâmicas que podem servir como medidas da extensão da reação de adsorção (SOARES; ALLEONI; CASAGRANDE, 2005). A variação de entalpia (ΔH^o), a variação de entropia (ΔS^o) e a variação da energia livre de Gibbs (ΔG^o) calculada através das equações 11 e 12 são apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22- Parâmetros termodinâmicos da adsorção de íons fosfato nos materiais preparados.

Material	Temperatura (K)	ΔGº (kJ.mol^{-1})	ΔHº (kJ.mol^{-1})	ΔSº (J.mol^{-1}.K^{-1})
PC	298	-13,61	28,78	142,25
	308	-15,04		
	318	-16,46		
	328	-17,88		
	338	-19,30		
PSHu	298	-13,83	22,51	121,97
	308	-15,05		
	318	-16,27		
	328	-17,49		
	338	-18,71		
ME	298	-17,70	22,30	134,25
	308	-19,05		
	318	-20,39		
	328	-21,73		
	338	-23,07		
PSHc	298	-18,55	11,43	100,60
	308	-19,55		
	318	-20,56		
	328	-21,57		
	338	-22,57		

Os valores positivos de ΔHº e ΔSº (Tabela 22) confirmam a natureza endotérmica da adsorção e o aumento da aleatoriedade da interface sólido/solução durante a adsorção de fosfato nas matrizes (Tabela 22). Os valores de ΔHº encontrados para os materiais PC, PSHu, PSHc e ME2, todos menores que 40 kJ.mol^{-1}, indicam adsorção física (DEBNATH; GHOSH, 2008). Os valores negativos de ΔGº indicam a espontaneidade da reação de adsorção. Com o aumento da temperatura o valor de ΔGº torna-se mais negativo, indicando aumento da eficiência da adsorção com o aumento da temperatura (NAMASIVAYAM; SANGEETHA, 2004).

5.4.5 Dessorção.

A Figura 39 mostra a porcentagem de íons fosfato dessovidos calculada pela equação (19). O estudo da dessorção foi realizado após a adsorção de 1,00 mg.L^{-1} de íons fosfato para o óxido PSHc e de 50 mg.L^{-1} para os óxidos PC, PSHu e ME2.

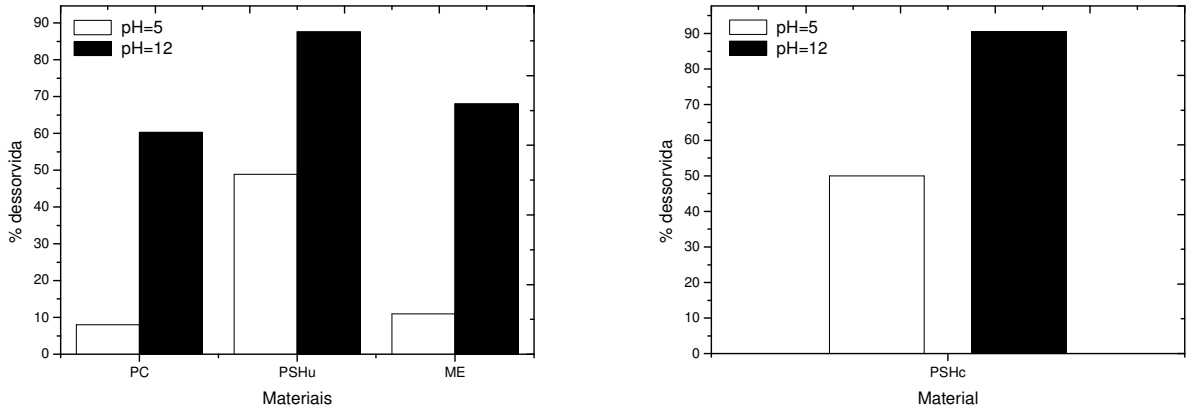


Figura 39- Porcentagem de íons fosfato dessorvida nos materiais: (a) PC, PSHu e ME2 e (b) PSHc.

A Figura 39 (a) mostra que a porcentagem de íons fosfato dessorvidos nos óxidos PC e ME2 em pH 5 não é significativa (8,00 e 10,99%, respectivamente), porém em pH 12 há um aumento significativo da mesma (60,25 e 68,00%, respectivamente). A dessorção de íons fosfato foi de 87,58% em pH 12 e de 48,92% em pH 5 para o $Nb_2O_5.nH_2O$/PSHu (Figura 39a). Para o $Nb_2O_5.nH_2O$/PSHc (Figura 39b) a porcentagem de íons fosfato dessorvidos foi de 90,48% em pH 12 e de 50% em pH 5. Para os materiais PSHc e PSHu a dessorção de fosfato foi significativa nos dois pHs estudados. Estes dados indicam que a adsorção é parcialmente reversível e que os íons fosfato podem ser dessorvidos da superfície do $Nb_2O_5.nH_2O$ através do ajuste do pH da solução. O aumento da porcentagem de íons fosfato dessorvidos com o aumento do pH da solução pode estar relacionado com a competição dos íons OH^- pelos sítios de adsorção (NAMASIVAYAM; SANGEETHA, 2004).

Os estudos de pH e de dessorção mostram que o processo de adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado envolve mecanismos de quimissorção, fisissorção e troca iônica. Os íons removidos pela formação de complexos nióbio-fosfato (adsorção química) não são dessorvidos, sendo dessorvidos apenas os íons removidos por fisissorção e por troca iônica (NAMASIVAYAM; SANGEETHA, 2004).

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS APÓS A ADSORÇÃO.

5.5.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A espectroscopia de infravermelho foi a técnica empregada para a caracterização dos materiais (PC, PSHu, PSHc e ME2) antes e depois da adsorção de íons fosfato (Figura 40).

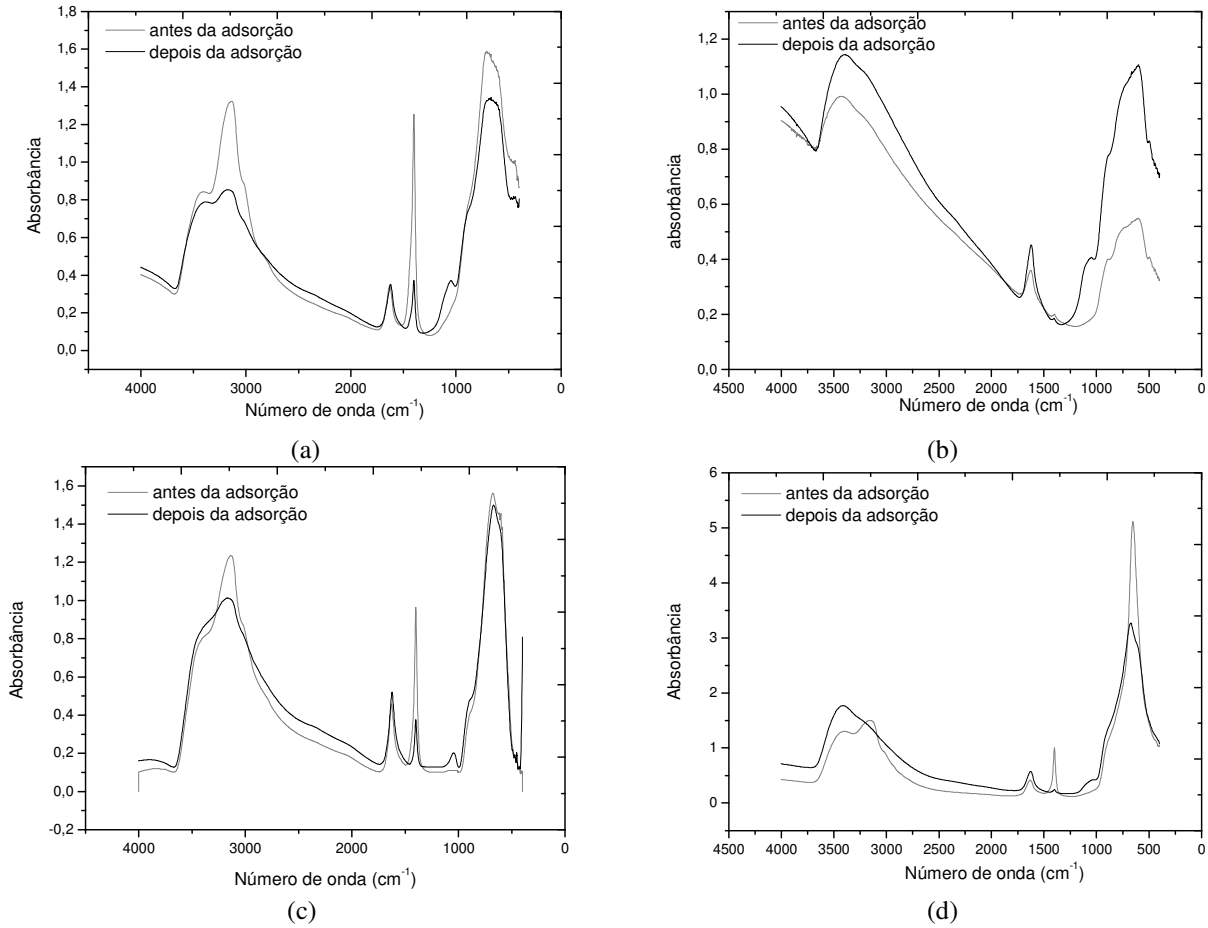


Figura 40- Espectro de absorção no infravermelho para o $Nb_2O_5.nH_2O$ antes e depois da adsorção: (a) PC, (b) PSHu, (c) PSHc e (d) ME2.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais PC, PSHu, PSHc e ME2 (Figura 40) apresentam bandas na região de 500-900 cm^{-1} atribuída à vibração Nb=O (DROBOT *et al.,* 2008), na região de 1380 cm^{-1} referente à vibração O-H das hidroxilas ligadas ao óxido metálico hidratado (LIU *et al.*, 2008), uma banda estreita em 1640 cm^{-1} atribuída à deformação da água ligada quimicamente à matriz (DROBOT *et al.,* 2008) e uma banda larga na região de 3200-3600 cm^{-1} devido ao estiramento dos grupos OH^- ligados à matriz (MUNGASAVALLI; VIRARAGHAVAN; JIN, 2007). Pode-se observar uma redução do pico a 1380 cm^{-1} após a adsorção de fosfato. A diminuição desse pico indica que grande parte das hidroxilas ligadas ao óxido de nióbio hidratado foram substituídas por íons fosfato (LIU *et al.*, 2008). O pico que aparece a 1050 cm^{-1} (após a adsorção) é decorrente da vibração do fosfato adsorvido (LIU *et al.*, 2008). Desta forma, foi comprovada a adsorção de íons fosfato nos materiais estudados.

6 CONCLUSÃO.

A partir da contrução dos diagramas de fases dos sistemas água/C/S/heptano, NH_4OH/C/S/heptano e $NbOF_5^{-2}$/C/S/heptano, foi possível observar que o aumento da proporção da fase oleosa e o aumento da força iônica causada pelas soluções de $NbOF_5^{-2}$ e NH_4OH, torna a mistura C/S cada vez mais ineficaz na diminuição da tensão interfacial, fazendo com que o tamanho das gotículas aumente até proporções inerentes as das emulsões.

Um aumento na diluição da solução $NbOF_5^{-2}$ ocasiona uma redução na força iônica exercida sobre o sistema $NbOF_5^{-2}$/C/S/heptano, aumentando a estabilidade do mesmo.

Os resultados de DRX mostram que os materiais preparados via ME possuem partículas com menores dimensões que os preparados pelos métodos PC e PSH.

Com base nos dados obtidos no planejamento experimental, pode-se observar que a melhor forma de preparação do $Nb_2O_5.nH_2O$ via ME foi a utilizada no experimento 2.

As análises TG mostram que os materiais em estudo, com exceção do $Nb_2O_5.nH_2O$/PC, possuem maior porcentagem de águas ligadas quimicamente à matriz do que grupos hidroxilas.

Os dados de FTIR comprovaram a contaminação dos materiais ME3, ME4, ME5 e ME8 pelo surfatante CTAB.

Os resultados de adsorção/dessorção de N_2 mostraram que o material preparado pelo método ME2 apresenta maior área superficial específica quando comparado aos materiais preparados pelos métodos PSH e PC.

As micrografias dos materiais preparados mostram que os materiais preparados pelo método ME possuem partículas esféricas menores que as dos materiais preparados pelos métodos PC e PSH.

Os resultados das análises por EDS mostram que a porcentagem atômica de oxigênio na composição dos materiais preparados via ME varia de acordo com a ordem de adição das microemulsões.

Dos modelos cinéticos estudados, o que melhor se ajustou aos dados experimentais de adsorção de íons fosfato no $Nb_2O_5.nH_2O$ foi o de pseudo 2ª ordem.

A adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$ diminui com o aumento do pH da solução.

O modelo de isoterma de Langmuir simulou adequadamente os resultados de equilíbrio obtidos, sendo observada a seguinte ordem de capacidade de adsorção: ME2>PSHu>PC>PSHc.

A reação de adsorção de íons fosfato em $Nb_2O_5.nH_2O$ é de natureza espontânea e endotérmica.

A adsorção é reversível, os íons fosfatos podem ser dessorvidos da superfície do $Nb_2O_5.nH_2O$ através do ajuste do pH da solução.

A adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado envolve mecanismos de quimissorção, fisissorção e troca iônica

Os dados de FTIR comprovaram a adsorção de íons fosfato nos materiais PC, PSHu, PSHc e ME2.

REFERÊNCIAS.

AGGARWAL, G.; PARK, S. J.; SMID, I. Development of niobium powder injection molding: Part I. Feedstock and injection molding. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 24, p. 253-262, 2006.

AGGARWAL, G.; SMID, I.; PARK, S. J.; GERMAN, R. M. Development of niobium powder injection molding. Part II: Debinding and sintering. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 25, p. 226-236, 2007.

AHMAD, I.; DINES, T. J.; ANDERSON, J. A.; ROCHESTER, C. H. Fourier-transform infrared study of the adsorption of acetophenones on niobic acid. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 55, p.397-409, 1999.

ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em latossolos desenvolvidos de basalto do extremo-sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** v. 27, p. 985-1002, 2003.

ANTELO, J. ; ARCE, F. ; AVENA, M.; FIOL, S.; LÓPEZ, R.; MACÍAS, F. Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate. **Geoderma**, v. 138, p. 12-19, 2007.

ANTELO, J.; AVENA, M.; FIOL, S.; LÓPEZ, R.; ARCE, F. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.285, p.476-486, 2005.

AVELLANEDA, C. O.; AEGERTER, M. A.; PAWLICKA, A. Caracterização de filmes finos de Nb_2O_5 com propriedades eletrocrômicas. **Química Nova**, v.21, p.365-367, 1998.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Lda, 1994.

BAGWE, R. P; KHILAR, K. C. Effects of the intermicellar exchange rate and cations on the size of silver chloride nanoparticles formed in reverse micelles of AOT. **Langmuir**, v. 13, p. 6432-6438, 1997.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances: I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society,** v. 73, p. 373-380, 1951.

BAYOT, D.; DEVILLERS, M. Peroxo complexes of niobium (V) and tantalum(V). **Coordination Chemistry Reviews***,* v. 250, p.2610-2626, 2006.

BISWAS, B. K.; INOUE, K.; GHIMIRE, K. N.; OHTA, S.; HARADA, H.; OHTO, K.; KAWAKITA; H. The adsorption of phosphate from an aquatic environment using metal-loaded orange waste. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 312, p. 214-223, 2007.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society***,* v. 60, p. 309, 1938.

BUMAJDAD, A.; EASTOE, J.; ZAKI, M. I.; HEENAN, R. K.; PASUPULETY, L. Generation of metal oxide nanoparticles in optimised microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 312, p. 68-75, 2007.

CAMARGO, O. A.; CASTRO, O. M.; VIEIRA, S. R; Alteração de atributos químicos do horizonte superficial de um latossolo e um podzólico com a calagem. **Scientia Agrícola**, v. 54, p.1-8, 1997.

CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science***,* v. 110, p. 49-74, 2004.

CARLINI, C.; GIUTTARI, M.; GALLETTI, A. M. R.; SBRANA, G.; ARMAROLI, T.; BUSCA, G. Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.183, p.295-302, 1999.

CARNITI, P.; GERVASINI, A.; BIELLA, S.; AUROUX, A. Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction. **Catalysis Today**, v.118, p.373-378, 2006.

CHAN, J.; EL MAGHRABY, G. M. M.; CRAIG, J. P.; ALANY, R. D. Phase transition water-in-oil microemulsions as ocular drug delivery systems: In vitro and in vivo evaluation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 328, p.65-71, 2007.

CHEN, D. H; CHEN, C. J. Formation and characterization of Au-Ag bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 1557-1562, 2002.

CHEN, D. H; WU, S. H. S ynthesis of nickel nanoparticles in water in oil microemulsions. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 1354-1360, 2000.

CHEN, M.; FENG, Y.; WANG, L.; ZHANG, L.; ZHANG, J.-Y. Study of palladium nanoparticles prepared from water-in-oil microemulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.281, p.119-124, 2006.

CHEN, J.; ZHANG, Z. High monomer content batch microemulsion polymerization of butyl acrylate initiated with gamma ray. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, p. 852-856, 2007.

CHIN, A. B.; YAACOB, I. I. Synthesis and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles via w/o microemulsion and Massart's procedure. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 191, p. 235-237, 2007.

CHITRAKAR, R.; TEZUKA, S.; SONODA, A.; SAKANE, K.; OOI, K.; HIROTSU, T. Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.290, p.45-51, 2005.

CHITRAKAR, R.; TEZUKA, S.; SONODA, A.; SAKANE, K.; OOI, K.; HIROTSU, T. Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.297, p.426-433, 2006a.

CHITRAKAR, R.; TEZUKA, S.; SONODA, A.; SAKANE, K.; OOI, K.; HIROTSU, T. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.298, p.602-608, 2006b.

CHOI, J.; LIM, J. H.; LEE, S. C.; CHANG, J. H.; KIM, K. J.; CHO, M. A. Porous niobium oxide films prepared by anodization in HF/H_3PO_4. **Electrochimica Acta**, v. 51, p.5502-5507, 2006.

CHUBAR, N. I. ; KANIBOLOTSKYY, V. A. ; STRELKO, V. V.; GALLIOS, G. G.; SAMANIDOU, V. F.; SHAPOSHNIKOVA, T. O.; MILGRANDT, V. G. ; ZHURAVLEV, I. Z. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.255, p.55-63, 2005.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução 20/86.

CUNHA JR, A. S.; FIALHO, S. L.; CARNEIRO, L. B.; ORÉFICE, F. Microemulsões como veículo de drogas para administração ocular tópica. **Arquivos Brasileiros de Oftalmologia**, v. 66, p. 385-391, 2003.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews** , v.104, p 3893-3946, 2004.

DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A. ; BARROS NETO, E. L.; FORTE, K. R.; LEITE, R. H. L. Heavy metals extraction by microemulsions. **Water Research**, v.37, p.2709-2717, 2003.

DARAB, J. G.; FULTON, J. L. ; PFUND, D.M.; LINEHAN, J. C.; CAPEL, M.; MA, Y. Characterization of a Water-in-Oil Microemulsion Containing a Concentrated Ferric Ion Aqueous Phase. **Langmuir**, v.10, p.135-141, 1994.

DAS, J.; PATRA, B. S.; BALIARSINGH, N.; PARIDA, K. M. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v.32, p.252-260, 2006.

DEBNATH, S; GHOSH, U. C.; Kinetics, isotherm and thermodynamics for Cr (III) and Cr(VI) adsorption from aqueous solutions by crystalline hydrous titanium oxide. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.40*,* p.67-77, 2008.

DELIYANNI, E. A.; PELEKA, E. N.; LAZARIDIS, N. K. Comparative study of phosphates removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganéite and hybrid surfactant-akaganéite. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 478-486, 2007.

DESTRÉE, C.; NAGY, J. B. Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science***,* v.123-126, p.353-367, 2006.

DI BERNARDO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. 1. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2003.

DING, Z.; HAO, A.; WANG, Z. Water-in-gasoline microemulsions stabilized by polyglycerol esters. **Fuel***,* v.86, p.597-602, 2007.

DOBSON, K. D.; RODDICK-LANZILOTTA, A. D.; MCQUILLAN, A. J., An in situ infrared spectroscopic investigation of adsorption of sodium dodecylsulfate and of cetyltrimethylammonium bromide surfactants to TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3 and Ta_2O_5 particle films from aqueous solutions. **Vibrational Spectroscopy,** v.24, p.287-295, 2000.

DROBOT, D.; NIKISHINA, E.; LEBEDEVA, E.; NOVOSELOV, A.; YOSHIKAWA, A. Synthesis of complex oxide phases by using of low hydrated niobium and tantalum hydroxides. **Materials Research Bulletin**, v.43, p.1232-1238, 2008.

ERIKSSON, S.; NYLÉN, U.; ROJAS, S.; BOUTONNET, M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General***,* v.265, p.207-219, 2004.

FALCÃO, N. P. S. ; SILVA, J. R. A. Características de adsorção de fósforo em alguns solos da Amazônia Central. **Acta Amazonica**, v. 34, p .337-342, 2004.

FANG, J.; WANG, J.; N. G, SC; GAN, L. M.; QUEK, C. H.; CHEW,C. H. Synthesis of lead zirconate powders via a polyaniline mediated microemulsion processing route. **Materials Letters**, v. 36, p. 179-185, 1998.

FERNANDES, L.; JAFELICCI JR, M.; GODOI, R. H. M.; ZOREL JR, H. E. Obtenção da fase peroviskita via microemulsão. **Eclética Química**, v. 27, p. 125-139, 2002.

FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; WANG, X.; BELVER, C.; HANSON, J. C.; RODRIGUEZ, J. A. Anatase-TiO_2 nanomaterials: morphological/size dependence of the crystallization and phase behavior phenomena. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 674-682, 2007.

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JR, M. Estudo de alguns efeitos na precipitação de partículas esféricas de sílica via microemulsão inversa. **Eclética Química**, v. 27, p. 329-351, 2002.

FORMARIZ, T. P.; WANCZINSKI, B.J.; JÚNIOR-SILVA, A. A.; SCARPA, M. V.; OLIVEIRA, A. G. Biotecnologia de sistemas coloidais aplicável na otimização do efeito terapêutico de fármacos usados no tratamento do câncer. **Infarma**, v.16, p.44-57, 2004.

FORMARIZ, T. P.; URBAN, M. C. C.; SILVA JÚNIOR, A. A.; GREMIÃO, M. P. D.; OLIVEIRA, A.G. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 41, p.301-313, 2005.

FRANZINI, C. M. **Estudo de microemulsões e subemulsões contendo Anfotericina B para administração oral**. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara-SP, 2006.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. Use of zeolite from coal bottom ash as adsorbent of metals from water. **Química Nova**, v.25, p.1081-1085, 2002.

GAO, Y.; MUCCI, A. Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater. **Chemical Geology**, v.199, p.91-109, 2003.

GODDEERIS, C.; CUPPO, F.; REYNAERS, H.; BOUWMAN, W. G.; VAN DEN MOOTER, G. Light scattering measurements on microemulsions: Estimation of droplet sizes. **International Journal of Pharmaceutics**, v.312, p.187-195 , 2006.

GOLDER, A. K. ; SAMANTA, A. N.; RAY, S. Removal of phosphate from aqueous solutions using calcined metal hydroxides sludge waste generated from electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v.52, p.102-109, 2006.

GOMRI, S.; SEGUIN, J.-L; GUERIN, J.; AGUIR, A. Adsorption–desorption noise in gas sensors: Modelling using Langmuir and Wolkenstein models for adsorption. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 114, p. 451-459, 2006.

HADI, A.; YAACOB, I. I. Novel synthesis of nanocrystalline CeO_2 by mechanochemical and water-in-oil microemulsion methods. **Materials Letters**, v.61, p.93-96, 2007.

HAMEED, B. H; AHMAD, A. A.; AZIZ, N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**,v. 133, p. 195-203, 2007.

HAN, D. Y.; YANG, H. Y. ; SHEN, C. B. ; ZHOU, X. ; WANG, F. H. Synthesis and size control of NiO nanoparticles by water-in-oil microemulsion. **Powder Technology**, v. 147, p. 113-116, 2004.

HIGASHIO, Y., NAKAYAMA, T. One-step synthesis of methyl isobutyl ketone catalyzed by palladium supported on niobic acid. **Catalysis Today**, v.28, p. 127- I31, 1996.

HONG, S.-S.; LEE, M. S.; LEE, G.-D.; LIM, K.T.; HA, B.-J. Synthesis of titanium dioxides in water-in-carbon dioxide microemulsion and their photocatalytic activity. **Materials Letters**, v.57, p.2975-2979, 2003.

HUANG, Y.-J. ; YATES, M. Z. Copper etching by water-in-oil microemulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.281, p.215-220, 2006.

HUNGRIA, A. B; MARTÍNEZ-ARIES, A; FERNANDEZ-GARCIA, M; IGLESIAS-JUEZ, A; GUERRERO-RUIZ, A; CALVINO, C. C; CONESA, J. C; SORIA, J. Structural, morphological, and oxygen handling properties of nanosized cerium-terbium mixed oxides prepared by microemulsions. **Chemistry of Materials**, v.15, p. 4309-16, 2003.

HUSEIN, M; RODIL, E.; VERA, J. Formation of silverchloride nanoparticles in microemulsions by direct precipitation of with the surfactant counterion. **Langmuir**, v. 19, p. 8467-84674, 2003.

INOUE, Y.; TOCHIYAMA, O.; YAMAZAKI, H.; SAKURADA, A. Mechanism of metal-ion sorption on hydrous metal oxides. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 124, p. 361-382, 1988.

INOUE, Y.; YAMAZAKI, H.; KIMURA, Y. Studies on the Hydrous Niobium (V) Oxide Ion Exchanger. I. A method for synthesis and some properties. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**,v.58, p.2481-2486, 1985.

JIANG, J.; LI, W.; GAO, H.; WU, J. Extraction of inorganic acids with neutral phosphorus extractants based on a reverse micelle/ microemulsion mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 268, p. 208-214, 2003.

JUANG, L-C; WANG, C-C; LEE, C-K; HSU, T-C. Dyes adsorption onto organoclay and MCM-41. **Journal of Environmental Engineering Manage,** v. 17, p. 29-38, 2007.

KAMADA, K.; MUKAI, M.; MATSUMOTO, Y. Anodic dissolution of tantalum and niobium in acetone solvent with halogen additives for electrochemical synthesis of Ta_2O_5 and Nb_2O_5 thin films. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 321-327, 2004.

KARACA, S.; GÜRSES, A.; EJDER, M.; AÇIKYILDIZ, M. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.277, p. 257-263, 2004.

KARACA, S.; GÜRSES, A.; EJDER, M.; AÇIKYILDIZ, M. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite. **Journal of Hazardous Materials**, v.128, p.273-279, 2006.

KARAGEORGIOU, K.; PASCHALIS, M.; ANASTASSAKIS, G. N. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, p. 447-452, 2007.

KARANIKOLOS, G. N.; ALEXANDRIDIS, P.; ITSKOS, G.; PETROU, A.; MOUNTZIARIS, T. J. Synthesis and size control of luminescent ZnSe nanocrystals by a microemulsion: Gas contacting technique. **Langmuir**, v. 20, p. 550-553, 2004.

KLUG, M; SANCHES, M. N. M.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela N-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana empregando o método da regressão não linear. **Química Nova**, v.21, p.410-413, 1998.

KOMINAMI, H.; OKI, K.; KOHNO, M.; ONOUE, S.; KERA, Y.; OHTANI, B. Novel solvothermal synthesis of niobium(V) oxide powders and their photocatalytic activity in aqueous suspensions. **Journal of Materials Chemistry**, v.11, p.604 -609, 2001.

LAI, F.; LIN, L.; HUANG, Z.; GAI, R.; QU, Y. Effect of thickness on the structure, morphology and optical properties of sputter deposited Nb_2O_5 films. **Applied Surface Science**,v.253, p.1801-1805, 2006.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 5. Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

LEE, M-H; LIN, H-Y; THOMAS, J. L. A novel supercritical CO2 synthesis of amorphous hydrous zirconia nanoparticles, and their calcination to zirconia. **Journal American Ceramic Society**, v. 89, p. 3624-3630, 2006.

LEWANDOWSKA, A. E.; BAÑARES, M. A. *In situ* TPR/TPO-Raman studies of dispersed and nano-scaled mixed V-Nb oxides on alumina. **Catalysis Today**, v.118, p. 323-33, 2006.

LI, D.; WU, H.; LI, Z.; CONG, X.; SUN, J.; REN, Z.; LIU, L.; LI, Y.; FAN, D.; HAO, J. Multi-phase equilibrium microemulsions-based routes to synthesize nanoscale $BaWO_4$ spheres, cylinders and rods. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.274, p.18-23, 2006.

LIF, A.; HOLMBERG, K. Water-in-diesel emulsions and related systems. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.123-126, p.231-239, 2006.

LIMOUSIN, G; GAUDET, J.-P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 249-275, 2007.

LIRA-CANTU, M.; KREBS, F. C. Hybrid solar cells based on MEH-PPV and thin film semiconductor oxides (TiO_2, Nb_2O_5, ZnO, CeO_2 and CeO_2–TiO_2): Performance improvement during long-time irradiation. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.90, p.2076-2086, 2006.

LIU, Y.; GUO, R.; GUO, X. Location of phenothiazine in sodium dodecyl sulfate/n-pentanol/water microemulsions. **Journal of Physical Chemistry** , v. 110, p. 784-790, 2006.

LIU, Y.; CHU, Y.; YANG, L. Adjusting the inner-structure of polypyrrole nanoparticles through microemulsion polymerization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 98, p.304-308, 2006.

LIU, P. Facile preparation of monodispersed core/shell zinc oxide@polystyrene (ZnO@PS) nanoparticles via soapless seeded microemulsion polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.291, p.155-161, 2006.

LIU, L.; FAN, D.; MAO, H.; FANG, X.; HAO, J. Multi-phase equilibrium microemulsions and synthesis of hierarchically structured calcium carbonate through microemulsion-based routes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.306, p.154-160, 2007.

LIU, M.; XUE, D.; LUO, C. Wet chemical synthesis of pure $LiNbO_3$ powders from simple niobium oxide Nb_2O_5. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 426, p. 118-122, 2006.

LIU, H.; SUN, X.; YIN, C.; HU, C. Removal of phosphate by mesoporous ZrO_2. **Journal of Hazardous Materials,** v. 151, p. 616-622, 2008.

LÓPEZ-QUINTELA, M. A. Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control. **Current Opinion in Colloid & Interface Science***,* v.8, p.137-144, 2003.

LÓPEZ-QUINTELA, M. A.;TOJO, C.; BLANCO, M. C.; GARCIA RIO, L.; LEIS, J.R. Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 9, p. 264–278, 2004.

LOVELL, P. A.; EL-AASER. M. S. **Emulsion polymerization and emulsion polymers**. New York, Jhon Wiley and Sons, 1999.

LUENGO, C.; BRIGANTE, M; ANTELO, J.; AVENA, M. Kinetics of phosphate adsorption on goethite: Comparing batch adsorption and ATR-IR measurements. **Journal of Colloid and Interface Science***,* v.300, p. 511-518, 2006.

MA, T.; HUANG, Y.; YANG, J.; HE, J.; ZHAO, L. Preparation of spherical zirconia powder in microemulsion system and its densification behavior. **Materials & Design***,* v.25, p.515-519, 2004.

MALECKA, M. A.; KEPINSKI, L.; MISTA, W. Synthesis, structure and morphology of CeO_2 and CeLnOx mixed oxides (Ln = Pr, Tb, Lu) prepared by microemulsion method. **Journal of Alloys and Compounds***,* v.451, p.567-570, 2008.

MANIASSO, N; Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova***,* v. 24, p. 87-93, 2001.

MARCHAND, K. E; TARRET, M; LECHAIRE, J. P; NORMAND, L; KASZTELAN, S; CSERI, T. Investigation of AOT-based microemulsions for the controlled synthesis of MoS_x nanoparticles: an electron microscopy study. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 214, p. 239-48, 2003.

MARTINEZ-ARIAS, A.; FERNANDEZ-GARCIA, M.; BALLESTEROS, V.; SALAMANCA, L. N.; CONESA, J. C.; OTERO, C.; SORIA, J. Characterization of high surface area Zr-Ce (1:1) mixed oxide prepared by a microemulsion method. **Langmuir**, v. 15, p. 4796-4802, 1999.

MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces**. New York: John Wiley, 1996.

MEI, Y; HAN, Y; LI, Y.; WANG, W.; NIE, N. Measurement of microemulsion zone and preparation of monodispersed cerium oxide nanoparticles by W/O microemulsion method. **Materials Letters**, v. 60, p. 3068-3072, 2006.

MIRANDA, M.; SILVA, M. L. C. P.; CASTRO, H. F. Optimised immobilization of microbial lipase on hydrous niobium oxide. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.81, p.566-572, 2006.

MOHAPATRA, P.; MISHRA, T.; PARIDA, K. M. Effect of microemulsion composition on textural and photocatalytic activity of titania nanomaterial. **Applied Catalysis A: General**, v. 310, p.183-189, 2006.

MORAIS, M; TORRES, E. F.; CARMO, L. M. P. M.; PASTURA, N. M. R.; GONZALEZ, W. A.; SANTOS, A. C. B.; LACHTER, E. R. Benzylation of toluene and anisole by benzyl alcohol catalysed by niobic acid. **Catalysis Today**, v.28, p.17-21, 1996.

MORAES, M.; PINTO, W. S. F.; GONZALEZ, W. A.; CARMO, L. M. P. M.; PASTURA, N.M.R.; LACHTER, E. R. Benzylation of toluene and anisole by benzyl alcohol catalyzed by niobic acid: influence of pretreatment temperature in the catalytic activity of niobic acid. **Applied Catalysis A: General**, v.138, p. L7-L12, 1996.

MORAES, S. L.; REZENDE, M. O. O. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. **Química Nova**, v.27, p.701-705, 2004.

MOULIK, S. P.; PAUL, B. K. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.78, p.99-195, 1998.

MUNGASAVALLI, D. P.; VIRARAGHAVAN, T.; JIN, Y-C. Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus niger*: Batch and column studies. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v.301, p.214-223, 2007.

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto $ZnCl_2$ activated coir pith carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.280, p.359-365, 2004.

NIEMANN, B.; RAUSCHER, F.; ADITYAWARMAN, D.; VOIGT, A.; SUNDMACHER, K. Microemulsion-assisted precipitation of particles: Experimental and model-based process analysis. **Chemical Engineering and Processing**, v.45, p.917-935, 2006.

OHDE, H.; HUNT, F.; WAI, C. M. Synthesis of silver and copper nanoparticles in a water-in-supercritical-carbon dioxide microemulsion. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 4130-5, 2001.

OHDE, H.; OHDE, M.; BAILEY, F.; KIM, H.; WAI, C. M. Water-in-oil microemulsions as nanoreactors for synthesizing CdS and ZnS nanoparticles in supercritical CO_2. **Nano Letters**, v. 2, p. 721-4, 2002.

OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistemas de liberação de fármacos. **Química Nova**, v. 27, p. 131-138, 2004.

ORTIZ, N.; SUSCA, C.; OLIVEIRA, K. M. R.; BRESSIANI, J. C. Estudo da estabilidade química da magnetita utilizada como adsorvedor na remoção de compostos orgânicos de soluções. **Cerâmica,** v.49**,** p. 216-222, 2003.

OZACAR, M. Contact time optimization of two-stage batch adsorber design using second-order kinetic model for the adsorption of phosphate onto alunite. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.218-225, 2006.

OZACAR, M. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite. **Chemosphere**, v.51, p.321-327, 2003.

PEIXOTO, A. L. C.; SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P. Efeito da temperatura na síntese de óxidos hidratados de nióbio e zircônio e adsorção de íons Ag^{+} e Pb^{2+}. **Cerâmica**, v. 52, p. 249-254, 2006.

PEREIRA, C. C. M.; LACHTER, E. R. Alkylation of toluene and anisole with 1-octen-3-ol over niobium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.266, p.67-72, 2004.

PILLAI, V.; SHAH, D. O. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 163, p. 243-248, 2003.

PORTA, F; PRATI, L; ROSSI, M; SCARI, G. Synthesis of Au(0) nanoparticles from W/O microemulsions. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, p. 43-8, 2002.

PRADHAN, J.; DAS, J.; DAS, S.; THAKUR, R. S. Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution Using Activated Red Mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.204, p.169-172 , 1998.

PRASETYOKO, D.; RAMLI, Z.; ENDUD, S.; NUR, H. Preparation and characterization of bifunctional oxidative and acidic catalysts Nb2O5/TS-1 for synthesis of diols. **Materials Chemistry and Physics**, v.93, p.443-449, 2005.

RADOJEVIC, M.; BASHKIN, V. N. **Pratical Enviromental Analysis**. Bodmin, Cornwal, Uk: MPG Books, 1999.

RAUSCHER, F.; VEIT, P.; SUNDMACHER, K. Analysis of a technical-grade w/o-microemulsion and its application for the precipitation of calcium carbonate nanoparticles. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 254, p. 183-191, 2005.

RISTIC, M.; POPOVIC, S., MUSIC, S. Sol–gel synthesis and characterization of Nb_2O_5 powders. **Materials Letters**,v.58, p.2658-2663, 2004.

ROCHA, J. M. S. Aplicações de agentes tensoativos em biotecnologia. **Boletim de biotecnologia**, n. 64, 1999.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da adsorção de íons fosfato em matriz inorgânica. **Cerâmica,** v.54, p.92-96, 2008.

RODRIGUEZ, J. A; HANSON, J. C; KIM, J.Y; LIU, G. Properties of CeO_2 and Ce_{1-x} Zr_xO_2 nanoparticles: X-ray absorption near-edge spectroscopy, density functional and time-resolved X-ray diffraction studies. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 3535-43, 2003.

SAIRRE, M. I.; BRONZE-UHLE, E. S.; DONATE, P. M. Niobium(V) oxide: a new and efficient catalyst for the transesterification of β-keto esters. **Tetrahedron Letters**, v.46, p.2705-2708, 2005.

SANTOS, I. C. M. S.; LOUREIRO, L. H.; SILVA, M. F. P. CAVALEIRO, A. M. V. Studies on the hydrothermal synthesis of niobium oxides. **Polyhedron**, v.21, p.2009-2015, 2002.

SHEN, Y.; XIE, A.; CHEN, Z.; XU, W.; YAO, H.; LI, S.; HUANG, L.; WU, Z.; KONG, X. Controlled synthesis of calcium carbonate nanocrystals with multi-morphologies in different bicontinuous microemulsions. **Materials Science and Engineering: A,** v. 443, p.95-100, 2007.

SIGOLI, F. A.; PIRES, A. M.; STUCCHI, E. B. Morphology and crystallinity of zinc hydroxide carbonate obtained from homogeneous precipitation: influence of chloride and nitrate anions. **Química Nova**, v. 23, p. 627-631, 2000.

SILVA, C.; RIBEIRO, A.; FERREIRA, D.; VEIGA, F. Administração oral de peptídeos e proteínas: I. Estratégia gerais para aumento da biodisponibilidade oral. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 38, p.125-140, 2002.

SILVA, M. L. C. P.; SILVA, G. L. J. P.; MIGUEL, I. M. Thermal characterization of hydrous tungsten oxides and their behavior as ion exchanger. **Journal of Thermal Analysis And Calorimetry**, v. 71, p. 493-500, 2003.

SILVA, M. L. C. P.; SILVA, G. L. J. P.; VILLELA FILHO, D. N. Hydrous Tantalum Phosphates for Ion Exchange Purposes. A Systematic Study. **Materials Research**, v. 5, p. 71-75, 2002.

SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P.; CAETANO, T. Preparation and characterization of hydrous zirconium oxide formed by homogeneous precipitation. **Materials Research**, v. 5, p. 149-153, 2002.

SILVA, M. L. C. P.; SILVA, L. J. P.; PEREZ, E. A. C.; TAGLIAFERRO, G. V. Estudo comparativo dos óxidos de nióbio hidratado obtidos pela precipitação convencional e em solução homogênea. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 50, p. 83-87, 2001.

SILVA, M. L. N.; CURI, N.; BLANCANEAUX, P.; LIMA, J. M.; CARVALHO, A. M. Rotação adubo verde-milho e adsorção de fósforo em Latossolo Vermelho-Escuro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 32, p. 649-654, 1997.

SJÖBLOM, J.; LINDBERG, R.; FRIBERG, S. E Microemulsions-phase equilibria characterization, structures, applications and chemical reactions. **Advances in Colloid and Interface Science**,v.65, p.125-287, 1996.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental.** 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais altamente intemperizados. **Química Nova**, v.28, p.1014-1022, 2005.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, p. 324-330, 2001.

SONG, K. C.; KIM, J. H. Synthesis of high surface area tin oxide powders via water-in-oil microemulsions. **Powder Technology**, v.107, p.268-272, 2000.

SPINELLI, V. A., LARANJEIRA, M. C. M., FAVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e Equilíbrio de Adsorção dos Oxiânions Cr (VI), Mo(VI) e Se (VI) pelo Sal de Amônio Quaternário de Quitosana. **Polímeros,** v.15, p.218-223, 2005.

STALLINGS, W. E.; LAMB, H. H. Synthesis of nanostructured titania powders via hydrolysis of titanium isopropoxide in supercritical carbon dioxide. **Langmuir**, v. 19, p. 2989-2994, 2003.

SUN, Y.; ATORNGITJAWAT, P.; MEZIANI, M. J. Preparation of silver nanoparticles via rapid expansion of water in carbon dioxide microemulsion into reductant solution. **Langmuir**, v. 17, p. 5707-5710, 2001.

SUI, W.; LIU, Y; SHAO, C.; LIU, Y.; XU, C. Structural and photoluminescent properties of ZNO hexagonal nanoprisms synthesized by microemulsion with polyvinyl pyrrolidone served as surfactant and passivant. **Chemical Physics Letters**, v. 424, p. 340-344, 2006.

SUN, Q.; AUROUX, A.; SHEN, J. Surface acidity of niobium phosphate and steam reforming of dimethoxymethane over $CuZnO/Al_2O_3$–NbP complex catalysts. **Journal of Catalysis**, v.244, p.1-9, 2006.

TAGLIAFERRO, G. V.; SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P. Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (v) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v 28, p.250-254, 2005.

TAGLIAFERRO, G. V. **Estudo das variáveis de preparação do óxido de nióbio (V) hidratado para utilização em troca iônica**. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena-SP, 2003.

TAGO, T; TASHIRO, S; HASHIMOTO, Y; WAKABAYASHI, K; KISHIDA, M. Synthesis and optical properties of SiO_2-coated CeO_2 nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 5, p. 55-60, 2003.

TAI, C. Y.; HSIAO, B-Y; CHIU, H-Y. Preparation of spherical hydrous-zirconia nanoparticles by low temperature hydrolysis in a reverse microemulsion. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 237, p. 105-111, 2004.

TANABE, K; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Applied Catalysis A: General,** v.133, p.191-218, 1995.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v.78, p.65-77, 2003.

TARTIVEL, R.; REYNAUD, E.; GRASSET, F.; SANGLEBOEUF, J.-C; ROUXEL, T. Superscratch-resistant glass by means of a transparent nanostructured inorganic coating. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.353, p.108-110, 2007.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.

UEKAWA, N.; KUDO, T.; MORI, F.; WU, Y.J.; KAKEGAWA, K. Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.264, p.378-384, 2003.

USHIKUBO, T.; KOIKE, Y.; WADA, K.; XIE, L.; WANG, D.; GUO, X. Study of the structure of niobium oxide by X-ray absorption fine structure and surface science techniques. **Catalysis Today**,v. 28, p. 59-69, 1996.

USTA, M. The characterization of borided pure niobium. **Surface and Coatings Technology**, v.194, p.251-255, 2005.

USTA, M.; OZBEK, I.; BINDAL, C.; UCISIK, A. H.; INGOLE, S.; LIANG, H. A comparative study of borided pure niobium, tungsten and chromium. **Vacuum**,v. 80, p.1321-1325, 2006.

VALLADARES, G. S; PEREIRA M. G.; ANJOS, L. H. C. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, v.62, p.111-118, 2003.

WATARAI, H. Microemulsions in separation sciences. **Journal of Chromatography A**, v.780, p.93-102, 1997.

XIAOFANG, Y.; DONGSHENG, W.; ZHONGXI, S.; HONGXIAO, T. Adsorption of phosphate at the aluminum (hydr)oxides–water interface: Role of the surface acid–base properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v.297, p.84-90, 2007.

XIONG, J.; HE, Z.; MAHMOOD, Q.; LIU, D.; YANG, X.; ISLAM, E. Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation. **Journal of Hazardous Materials**, v.152, p. 211-215, 2008.

XU, X.; TIAN, B.; ZHANG, S.; KONG, J.; ZHAO, D.; LIU, B. Electrochemistry and biosensing reactivity of heme proteins adsorbed on the structure-tailored mesoporous Nb_2O_5 matrix. **Analytica Chimica Acta**, v.519, p.31-38, 2004.

XU, P.; HAN, X.; WANG, M. Synthesis and magnetic properties of $BaFe_{12}O_{19}$ hexaferrite nanoparticles by a reverse microemulsion technique. **Journal of Physical Chemistry** , v. 111, p. 5866-5870, 2007.

YANG, Y. ; ZHAO, Y. Q.; BABATUNDE, A. O; WANG, L. ; REN, Y. X. ; HAN, Y. Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption on dewatered alum sludge. **Separation and Purification Technology**, v.51, p.193-200, 2006.

YE, H.; CHEN, F.; SHENG, Y.; SHENG, G.; FU, G. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites. **Separation and Purification Technology**, v. 50, p.283-290, 2006.

YU, K. M. K; YEUNG, C. M. Y; THOMPSETT, D.; TSANG, S. C. Aerogel-coated metal nanoparticle colloid as novel entities for the synthesis of defined supported metal catalysis. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 4515-4526, 2003.

ZAMIRI, A.; POURBOGHRAT, F. ; JIANG, H. ; BIELER, T.R.; BARLAT, F. ; BREM, J.; COMPTON, C.; GRIMM, T.L. On mechanical properties of the superconducting niobium. **Materials Science and Engineering: A**, v.435-436, p.658-665, 2006.

ZANA, R. Aqueous surfactant-alcohol systems: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.57, p.1-64, 1995.

ZANIN, S. M. W.; MIGUEL, M. D.; CHIMELLI, M. C.; OLIVEIRA, A. B. Determinação do Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo (EHL) de óleos de origem vegetal. **Visão Acadêmica**, v.3, p.13-18, 2002.

ZHANG, X.; CHAN, K. Y. Water-in-oil microemulsions synthesis of platinum–ruthenium nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties. **Chemistry of Materials**, v. 15, p.451-459, 2003.

ZHANG, X; CHAN, K. Y. Microemulsion synthesis and electrocatalytic properties of platinum –cobalt nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 1203-1206, 2002.

ZHANG, X.; ZHANG, F.; GUAN, R.-F; CHAN, K.-Y. Preparation of Pt-Ru-Ni ternary nanoparticles by microemulsion and electrocatalytic activity for methanol oxidation. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 327-333, 2007.

ZHANG, W.; QIAO, X.; CHEN, J.; WANG, H. Preparation of silver nanoparticles in water-in-oil AOT reverse micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.302, p.370-373, 2006.

ZHOU, H.; PENG, C.; JIAO, S.; ZENG, W.; CHEN, J.; KUANG, Y. Electrodeposition of nanoscaled nickel in a reverse microemulsion. **Electrochemistry Communications**, v.8, p.1142-1146, 2006.