719 - ADSORÇÃO DE FLUORETO EM ÓXIDO DE NIÓBIO HIDRATADO DE FONTE ALTERNATIVA: ENSAIOS PRELIMINARES PARA APLICAÇÃO NA RECICLAGEM DE BATERIAS DE ÍON-LÍTIO

Isabel Pereira da Silva[(1)]
Engenheira de Bioprocessos e mestre Engenharia Química (UFSJ). Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (UFMG) com doutorado sanduíche na Universidade de Tecnologia de Lappeenranta-Lahti (LUT) na Finlândia. Realizou estágio pós-doutoral em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas (UFMG). Trabalhou como professora substituta (UFSJ). É bolsista de pós-doutorado da FINEP (UFMG).
Giovanni Souza Casella[(2)]
Engenheiro Químico (PUC-MG). Mestre e doutorando em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (UFMG). É bolsista de doutorado da CAPES (UFMG).
Cássia Ribeiro[(3)]
Engenheira Química (UFSJ). Mestre em Engenharia Química e doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas (UFMG), com doutorado sanduíche no Instituto Real de Tecnologia (KTH) na Suécia.
Gabriela Cordeiro Silva[(4)]
Física (UFMG). Mestre e doutora em Engenharia Metalúrgica e de Minas (UFMG). Realizou estágio pós-doutoral em Engenharia Metalúrgica (UFMG), em Engenharia Civil (UFOP), em Engenharia de Materiais (CEFET-MG) e em Engenharia de Minas (UFMG). Foi pesquisadora no CDTN. Trabalhou como professora substituta/temporária no CEFET-MG, UFMG, UFOP e PUC-MG. É bolsista de pós-doutorado sênior do CNPq (UFMG).
Sônia Denise Ferreira Rocha[(5)]
Engenheira Química (UFMG). Mestre e doutora em Engenharia Metalúrgica e de Minas (UFMG). Pós-doutora em Processamento Aquoso pela McGill University do Canadá. É professora titular do departamento de Engenharia de Minas da UFMG e bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq - Nível 1C.

Endereço[(1)]**:** Rua Noraldino de Lima, 405 Apt 204/2 - Aeroporto - Belo Horizonte - Minas Gerais - 31270-650 - Brasil - Tel: +55 (31) 99476-9002 - e-mail: **belpereirasilva@gmail.com**

RESUMO

A adsorção é um processo amplamente estudado para a remoção de contaminantes em matrizes aquosas, sendo influenciado por parâmetros como pH da solução e dosagem do adsorvente, que afetam diretamente a disponibilidade de sítios ativos e as interações iônicas na superfície do material adsorvente. Este estudo avaliou a adsorção de íons fluoreto (F^-) em óxido de nióbio hidratado ($Nb_2O_5.nH_2O$), demonstrando que a capacidade adsortiva é maior em meio ácido. Tal resultado se deve à protonação da superfície do adsorvente, favorecendo a atração eletrostática dos ânions fluoreto, enquanto em pH alcalino a competição com íons hidroxila reduz a eficiência do processo. A dosagem do adsorvente também se mostrou um fator crítico, pois concentrações insuficientes não forneceram sítios ativos adequados, enquanto aumentos excessivos indicaram um ponto de saturação, sem ganhos expressivos na remoção do contaminante. A modelagem quadrática e a análise fatorial evidenciaram a presença de curvatura no modelo, reforçando a relação não linear entre as variáveis estudadas e a adsorção, com valores de p inferiores a 0,05, indicando significância estatística a um nível de confiança de 95%. No entanto, os valores de remoção obtidos pela adsorção isolada não atingiram o limite de 10 mg/L de F^- estabelecido pela legislação ambiental brasileira para corpos d'água receptores, tornando necessária a complementação do processo com uma etapa prévia de precipitação química com $Ca(OH)_2$, o que possibilitou a obtenção dos padrões ambientais exigidos. Assim, os resultados demonstram que a adsorção em $Nb_2O_5.nH_2O$ é uma alternativa promissora para a remoção de fluoreto, especialmente quando combinada à precipitação química.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrólito, Hexafluorofosfato, Ácido nióbico, Adsorvente, Flúor

INTRODUÇÃO

A evolução das baterias de íons de lítio (LIB) tem impulsionado a transição global para veículos elétricos, representando um marco tecnológico que une inovação e desafios no contexto do desenvolvimento sustentável e da gestão de recursos. De acordo com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030, é crucial o desenvolvimento de soluções voltadas para a reciclagem eficiente das LIBs, alinhadas ao conceito de economia circular (CHIGBU, 2024).

No entanto, na reciclagem hidrometalúrgica das LIBs, o tratamento de águas residuárias contendo hexafluorofosfato de lítio ($LiPF_6$), utilizado como eletrólito, representa um dos principais desafios. Devido à sua elevada estabilidade em meio aquoso, a decomposição do PF_6^- e a subsequente recuperação de seus subprodutos, como o fluoreto (F^-), é complexa. Em estudos recentes, Miyashita *et al.* (2024) demonstraram que a decomposição do PF_6^- em condições otimizadas alcança 90% de eficiência, resultando em concentrações de 60 mM de F^- em solução. Já a remoção desse F^- do meio aquoso por precipitação química deu origem a soluções com concentrações residuais de F^- de 13 mM (pH 4,3) e 0,77 mM (pH 10,6), dependendo das condições aplicadas. No Brasil, a legislação ambiental estipula limite máximo de 10 mg/L (~ 0,53 mM) para íons F^- em corpos d'água receptores (BRASIL, 2011). Dessa forma, para a mitigação de impactos ambientais e a recuperação de F^-, o desenvolvimento de métodos eficientes é essencial.

Neste trabalho, foi proposto o uso da adsorção como técnica para a remoção de íons F- em soluções aquosas, empregando óxido de nióbio hidratado (ácido nióbico, $Nb_2O_5.nH_2O$). O óxido de nióbio hidratado foi obtido por precipitação ácida de uma solução de niobato de potássio, este cristalizado a partir de um licor alcalino da lixiviação de finos de liga Fe-Nb, em condições amenas de temperatura e pressão atmosférica (SOUZA *et al.*, 2024). Reconhecido como recurso estratégico para o Brasil, detentor de 98,5% das reservas globais, o nióbio destaca-se pelas propriedades adsortivas promissoras, já testadas na remoção de diversos poluentes (BRUZIQUESI *et al.*, 2019; TAHER *et al.*, 2021).

Visando contribuir para a sustentabilidade da reciclagem das LIBs, ensaios preliminares avaliaram os efeitos do pH e da dosagem do $Nb_2O_5.nH_2O$ sobre a adsorção de F^- em soluções sintéticas (60 mM). O $Nb_2O_5.nH_2O$ também foi avaliado nas melhores condições de pH e dosagem testadas para a remoção de F^- residual (13 mM e 0,77 mM).

OBJETIVOS

Investigar a eficiência do óxido de nióbio hidratado ($Nb_2O_5.nH_2O$), obtido de fonte alternativa, como adsorvente para a remoção de íons fluoreto (F^-) de soluções aquosas geradas na reciclagem de baterias de íons de lítio, com e sem a realização de uma hipotética etapa prévia de precipitação química.

METODOLOGIA UTILIZADA

Um delineamento composto central rotacional (DCCR) de experimentos foi utilizado para avaliar os efeitos das variáveis pH da solução e dosagem de adsorvente na capacidade adsortiva (q_0) e na eficiência de remoção (R%) do F^- da solução 60 mM pelo $Nb_2O_5.nH_2O$. O DCCR foi realizado em 2 níveis e 2 fatores (2^2), gerando um total de 11 testes, divididos em 3 pontos centrais (nível 0), 4 pontos cúbicos (níveis -1 e +1) e 4 pontos axiais (níveis -α e +α). Cada teste foi realizado em triplicata e as condições de pH e dosagem aplicadas são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições experimentais de pH e dosagem nos pontos axial, cúbico e central do DCCR

Variáveis Independentes	Níveis				
	-α	-1	0	+1	+α
pH	2,0	3,5	7,0	10,5	12,0
Dosagem **(g/L)**	0,5	1,2	2,8	4,3	5,0

Para todos os ensaios de adsorção, soluções sintéticas de F- foram preparadas utilizando fluoreto de sódio (NaF) e água destilada. Uma dosagem de $Nb_2O_5.nH_2O$ e 10 mL da solução de F^- com pH ajustado foram agitados a 200 rpm em shaker por 24 horas à temperatura ambiente. Soluções de NaOH/HCl 0,5 M foram utilizadas para ajustar o pH. Após alcançar o equilíbrio, cada suspensão foi filtrada em papel de filtro faixa

azul, e as concentrações finais de F- foram determinadas por eletrodo de íon específico e solução TISAB II. Por fim, q_0 e R% foram calculadas usando as Equações (1-2), respectivamente.

$$q_0 = [(C_0 - C_e)*V]/m \quad \text{Equação (1)}$$

$$R\% = [(C_0 - C_e)/C_0]*100 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde q_0 é a capacidade adsortiva (mg/g), C_0 e C_e são as concentrações inicial e de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (mg/L), V é o volume da fase líquida (L), m é a massa do adsorvente (g), e R% é a eficiência de remoção do adsorvato (%).

A análise ANOVA foi conduzida para avaliar a adequação do modelo obtido para a q_0, com intervalo de confiança de 95%, e os dados experimentais foram analisados pelo método de superfície de resposta (MSR) usando o Minitab18®.

Após a determinação das melhores condições de pH e dosagem, realizaram-se 4 ensaios complementares de adsorção para remoção de F^- residual, considerando uma hipotética etapa prévia de precipitação química. Foram aplicadas soluções sintéticas com 13 mM e 0,77 mM de F^-, ajustando o pH para 4,3, 10,6 e para o valor ótimo previamente estabelecido, utilizando a melhor dosagem de adsorvente obtida. Os testes foram conduzidos em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de capacidade adsortiva (q_0) e eficiência de remoção (R%) obtidos no delineamento experimental são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Condições experimentais de pH e dosagem nos pontos axial, cúbico e central do DCCR

Ensaio	Fatores		Respostas	
	pH	Dosagem (g/L)	q_0 (mg/g $Nb_2O_5.nH_2O$)	R% (%)
1	3,5	1,2	0,0	0,0
2	10,5	1,2	0,0	0,0
3	3,5	4,3	54,5	20,7
4	10,5	4,3	16,0	6,1
5	2,1	2,8	73,7	17,9
6	11,9	2,8	14,6	3,7
7	7,0	0,5	0,0	0,0
8	7,0	5,0	24,0	10,5
9	7,0	2,8	36,4	8,9
10	7,0	2,8	30,8	7,0
11	7,0	2,8	33,8	8,3

Nos ensaios 1, 2 e 7, com as menores dosagens de adsorvente (1,2 g/L, 1,2 g/L e 0,5 g/L, respectivamente), a capacidade adsortiva foi nula, evidenciando a necessidade de dosagens adequadas para garantir a adsorção eficiente. A ausência de adsorção, mesmo em diferentes pH (ácido: 3,5; básico: 10,5; neutro: 7,0), indica que a quantidade de adsorvente influencia diretamente a disponibilidade de área superficial e sítios ativos, sendo a dosagem um fator determinante para a resposta do sistema.

Em pH 3,5 e 2,0 e dosagens de 4,3 g/L e 2,8 g/L, nos ensaios 3 e 5, respectivamente, observaram-se as maiores capacidades adsortivas, 54,5 mg/g e 73,7 mg/g, evidenciando que condições ácidas favorecem a adsorção de F^- em $Nb_2O_5.nH_2O$, devido à protonação da superfície do adsorvente, favorecendo a atração eletrostática dos ânions fluoreto, enquanto em pH alcalino a competição com íons hidroxila reduz a eficiência do processo. Em contraste, no ensaio 1, com pH 3,5 e menor dosagem (1,2 g/L), a capacidade adsortiva foi nula, provavelmente devido à limitação de sítios ativos, reforçando a influência da dosagem na eficiência de adsorção.

Nos ensaios 4 e 6, em pH elevado (10,5 e 12) e dosagens de 4,3 g/L e 2,8 g/L, as capacidades adsortivas foram de 16,0 e 14,6 mg/g, respectivamente. Já no ensaio 2, também com pH 10,5, mas menor dosagem (1,2 g/L), a capacidade adsortiva foi nula. Os resultados sugerem que as maiores dosagens nos ensaios 4 e 6 compensaram parcialmente o pH desfavorável, permitindo uma capacidade mínima de adsorção.

Os maiores valores de remoção, 20,7% e 17,9%, foram observados nos ensaios 3 (pH 3,5; 4,3 g/L) e 5 (pH 2,0; 2,8 g/L), respectivamente, evidenciando que o ambiente ácido favorece a adsorção, em concordância com as capacidades adsortivas obtidas. Assim, as condições do ensaio 3 (pH 3,5; 4,3 g/L) podem ser consideradas as melhores dentre as avaliadas neste estudo. Por outro lado, no ensaio 8 (pH 7,0; 5,0 g/L), a remoção foi de apenas 10,5%, indicando que a alta dosagem e a elevada disponibilidade de sítios ativos não compensa os efeitos do pH neutro.

Uma análise fatorial, considerando os níveis cúbico e central (-1, 0 e +1), revelou a presença de curvatura no modelo, evidenciada por um p-valor igual a 0,017 para um intervalo de confiança de 95%. Isso sugere que pelo menos um dos fatores apresenta uma reação não linear com q_0, tornando a MSR aplicável. O gráfico de efeitos principais (Figura 1) confirma essa curvatura, uma vez que o ponto central (0) se encontra deslocado em relação às linhas de efeito traçadas pelos pontos cúbicos (-1 e +1) para pH e dosagem.

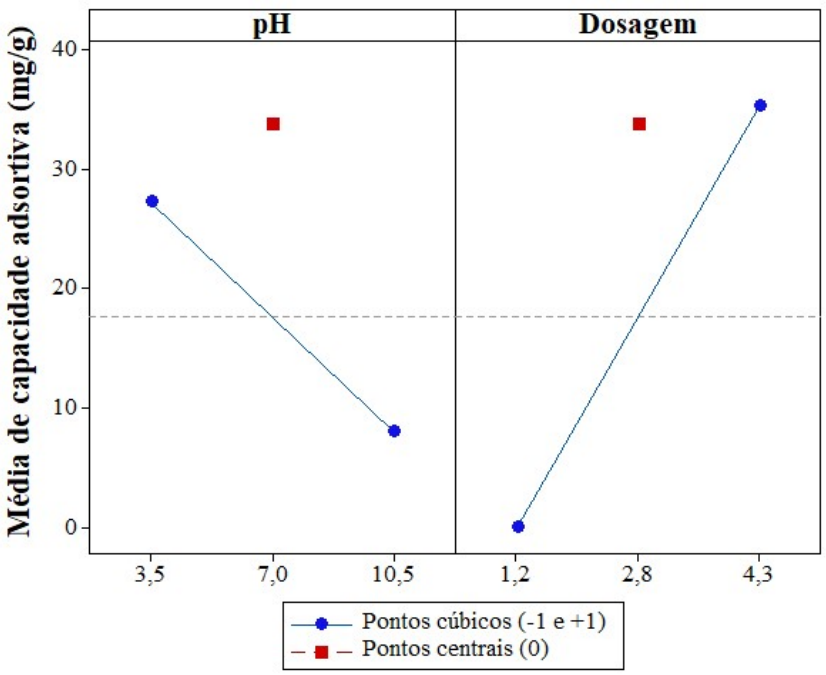

Figura 1: Efeitos principais do pH e dosagem na capacidade adsortiva na análise fatorial
Fonte: Autoria própria

A modelagem dos dados experimentais resultou em um modelo quadrático (Equação 3) com coeficiente de determinação (R^2) de 0,8741, indicando que 87,4% da variabilidade da capacidade adsortiva pode ser explicada pelo modelo.

$$q_0 = -22,9 - 2,36*pH + 49,8*D + 0,206*pH*pH - 5,30*D*D - 1,77*pH*D \quad \text{Equação (3)}$$

Onde q_0 é a capacidade adsortiva (mg/g) e D é a dosagem (g/L).

A Tabela 3 apresenta os coeficientes de regressão e os resultados das validações estatísticas do modelo. O coeficiente negativo do termo pH indica que a q_0 tende a diminuir com o aumento desse fator. Em contraste, o coeficiente positivo do termo dosagem sugere que a q_0 aumenta conforme a dosagem do adsorvente é incrementada. O nível de significância dos dois fatores é semelhante, conforme indicado pelos valores dos coeficientes de regressão próximos, em módulo.

Tabela 3: Coeficientes de regressão e validações estatísticas do modelo

Termo	Coeficiente	t-valor	p-valor
pH	-15,26	-3,65	0,015
Dosagem	12,82	3,11	0,026
pH*pH	2,52	0,50	0,635
Dosagem*Dosagem	-12,73	-2,67	0,045
pH*Dosagem	-9,63	-1,63	0,164

Os valores de p inferiores a 0,05 e os valores de t acima do t-crítico calculado, apresentados na Tabela 3 e ilustrados no diagrama de Pareto (Figura 2), tanto para o pH quanto para a dosagem indicam que ambos os fatores influenciam significativamente a q_0, com um nível de confiança de 95%. Dessa forma, a análise estatística reforça a significância dos efeitos do pH e da dosagem sobre capacidade adsortiva nas condições avaliadas.

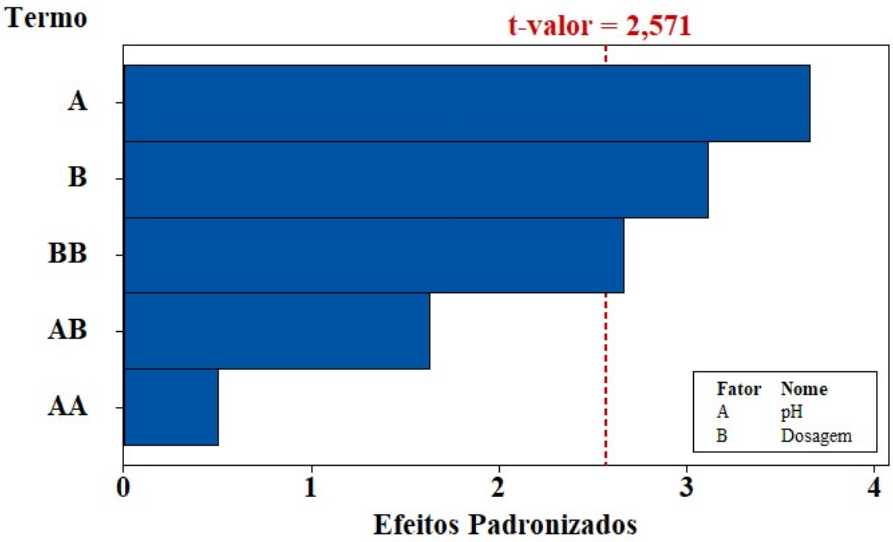

Figura 2: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados dos termos do modelo na capacidade adsortiva
Fonte: Autoria própria

A Figura 3 mostra o gráfico da Superfície de Resposta da capacidade adsortiva por pH e dosagem. A existência de uma região de capacidade adsortiva máxima corrobora as análises de que em pH mais baixos e dosagens mais altas, um melhor desempenho da adsorção foi alcançado, em termos de capacidade adsortiva.

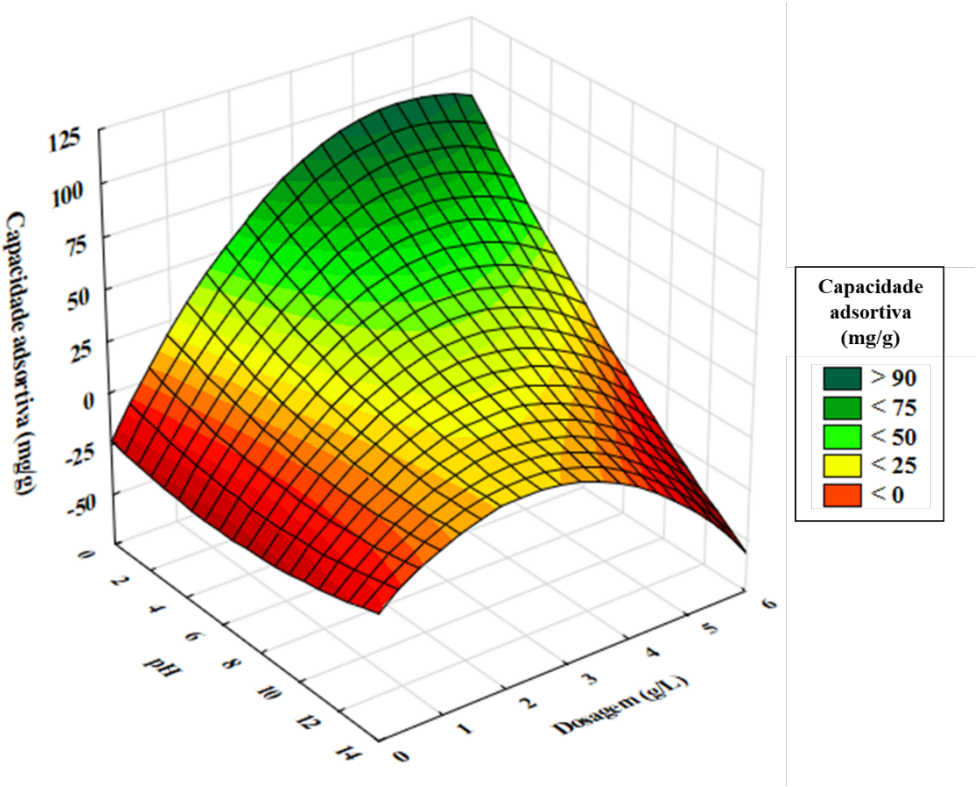

Figura 3: Superfície de Resposta da capacidade adsortiva
Fonte: Autoria própria

Os resultados de q_0 e R% obtidos nos ensaios complementares, considerando uma hipotética etapa prévia de precipitação química, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Fatores e respostas dos ensaios complementares

Ensaio	Condições operacionais			Respostas	
	Concentração inicial de F^- (mM)	pH	Dosagem (g/L)	q_0 (mg/g $Nb_2O_5.nH_2O$)	R% (%)
A	13,0	4,3	4,3	4,0	6,6
B	13,0	3,5		19,8	31,5
C	0,77	10,6		0,5	13,7
D	0,77	3,5		1,2	37,3

Nos ensaios complementares, os resultados confirmaram que condições de pH ácido favoreceram a adsorção do F^-. Apenas no ensaio D, com concentração inicial de 0,77 mM e pH 3,5, foi alcançada uma concentração final de F- abaixo do limite legal (0,47 mM, em média). No ensaio B, embora aplicado pH 3,5, a alta concentração inicial impediu o cumprimento do limite legislativo, possivelmente devido à insuficiência de sítios ativos disponíveis para a adsorção.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A adsorção de F^- em $Nb_2O_5.nH_2O$ é fortemente influenciada pela dosagem do adsorvente e pelas condições de pH. A ausência de remoção significativa em baixas dosagens destaca a necessidade de uma quantidade adequada de material para garantir uma área superficial e um número suficiente de sítios ativos. O ambiente ácido mostrou-se mais favorável, resultando em maior capacidade adsortiva e eficiência de remoção, enquanto valores elevados de pH limitaram a adsorção, mesmo com o aumento da dosagem, evidenciando o impacto crítico desse parâmetro na eficiência do processo.

A adsorção de íons F^- em $Nb_2O_5.nH_2O$ apresentou potencial, principalmente para recuperação de subproduto. No entanto, os valores alcançados não atendem ao limite de 10 mg/L (~0,53 mM), conforme exigido pela

legislação ambiental brasileira para corpos d'água receptores. Para superar essa limitação, e considerando a aplicabilidade da adsorção como etapa de polimento, mais eficaz em concentrações iniciais menores, foi considerada uma etapa prévia de precipitação química.

Com concentrações iniciais menores, a combinação da precipitação química utilizando $Ca(OH)_2$ 400 mM e adsorção em $Nb_2O_5.nH_2O$ em pH 3,5 e dosagem 4,3 g/L, possibilitou uma concentração final média de 0,47 mM de F^-, dentro dos limites legais. Essa abordagem permite a recuperação teórica de 1,13 g de F^- por litro de eletrólito $LiPF_6$ das LIBs.

De forma a compreender de maneira mais aprofundada os mecanismos de adsorção envolvidos, ensaios adicionais de cinética (tempo de contato), isoterma (concentração inicial) e termodinâmica (temperatura), devem ser realizados. Além disso, o aprimoramento desse adsorvente por meio de ativações e da síntese de compósitos, é uma área ainda não explorada. Por fim, em alinhamento com o conceito de mineração urbana, técnicas de dessorção do fluoreto retido no adsorvente também deverão ser exploradas para a recuperação do metal, em combinação com a etapa prévia de precipitação química.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Resolução CONAMA n° 430 de 13 de maio de 2011. *Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes*. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasília. 2011.

BRUZIQUESI, C. G.; BALENA, J. G.; PEREIRA, M. C.; SILVA, A. C.; OLIVEIRA, L. C. Niobium: A strategic chemical element for Brazil. *Química Nova*, 42, 1184-1188. 2020.

CHIGBU, B. I. Advancing sustainable development through circular economy and skill development in EV lithium-ion battery recycling: a comprehensive review. *Frontiers in Sustainability*, v. 5, p. 1409498. 2024.

MIYASHITA, T.; YASUDA, K.; UDA, T. Removal of phosphorus and fluorine from wastewater containing PF6- via accelerated decomposition by Al3+ and chemical precipitation for hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries. *Environmental Science: Water Research & Technology*, v. 10, n. 5, p. 1245-1255. 2024.

SOUZA, C. R.; DA SILVA, L. M.; PENHA, F. M.; ROCHA, S. D. F. Crystallization-based recovery of niobium compounds from alkaline liquor. *Separation and Purification Technology*, p. 131085, 2024.

TAHER, T., YOSHIDA, A., LESBANI, A., KURNIA, I., GUAN, G., ABUDULA, A., UEDA, W. Adsorptive removal and photocatalytic decomposition of cationic dyes on niobium oxide with deformed orthorhombic structure. *Journal of Hazardous Materials*, v. 415, p. 125635. 2021.